

稀土离子 Tb^{3+} 掺杂 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷 结构及介电储能性能*

陈铃¹⁾ 刘兴博²⁾ 郭旭¹⁾ 李龙³⁾ 白旭春²⁾ 刘少辉^{1)4)†}

1) (河南工程学院材料工程学院, 河南省电子陶瓷材料与应用重点实验室, 郑州 451191)

2) (森霸传感科技股份有限公司, 南阳 473300)

3) (郑州深澜动力科技有限公司, 郑州 450047)

4) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2025 年 12 月 5 日收到; 2026 年 1 月 13 日收到修改稿)

随着脉冲功率器件向轻量化、微型化与集成化方向快速发展, 对兼具高功率密度与高能量密度的介电玻璃陶瓷材料提出了迫切需求. 本研究通过高温熔融与可控晶化工艺, 成功制备了系列 Tb^{3+} 掺杂浓度的 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷, 并系统探究其对材料微观结构、晶相演变及介电储能性能的影响机制. 结果表明, Tb^{3+} 引入并未明显改变基体的主晶相组成, 但可有效促进结晶过程, 诱导钨青铜结构 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ 相的选择性析出, 进而显著提高材料的相对介电常数. 同时, 掺杂样品表现出优异的温度稳定性与较低的介电损耗. 此外, Tb^{3+} 的引入有助于优化微观结构与晶粒尺寸, 降低界面活化能, 进而增强材料的击穿场强. 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 3% 时, 玻璃陶瓷的介电常数达到 106.1, 击穿场强提升至 1364 kV/cm, 最大储能密度达 $9.87 J/cm^3$, 较未掺杂样品提高约 2.29 倍. 该研究为高性能玻璃陶瓷储能介质的设计与开发提供了有效的实验依据.

关键词: $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷, 储能性能, 介电性能, 稀土离子 Tb^{3+} 掺杂

DOI: 10.7498/aps.75.20251666

CSTR: 32037.14.aps.75.20251666

1 引言

由于具备极快的充放电响应速度、优异的功率密度和极小的能量损耗, 介电电容器已在新能源汽车、5G 通信基础设施以及智能电网中的交直流转换系统等领域得到广泛应用^[1-3]. 然而, 相较于超级电容器和锂离子电池等电化学储能器件, 其能量存储能力仍然相对不足. 现阶段商业化的介电电容器储能密度仅维持在 $1-2 J/cm^3$ 水平. 随着电力电子设备工作负载持续增大, 以及设备向高度集成化与小型化方向发展, 市场对同时实现高效能量释放与高容量储能的介电电容器需求日益迫切, 因此,

开发具有优异储能特性的新型介电材料已成为研究热点^[4-6].

介电材料的储能能力主要取决于其介电常数和耐击穿场强这两个核心参数. 理想的高性能介电物质应兼具高介电常数与优异的耐击穿场强^[7-9]. 近年来, 玻璃陶瓷因其独特的复合结构受到广泛关注, 其由非晶态玻璃基体与原位析出的陶瓷晶相共同构成, 通过高温熔融结合可控结晶工艺, 可实现陶瓷相在基体中的均匀分散. 该类材料通常具有低孔隙率、晶粒尺寸均一及高致密性等优势, 这些特征有助于抑制电场集中效应, 从而显著提升其耐击穿性能. 此外, 通过对析晶过程的精确调控, 可以调控陶瓷晶相的析晶比例, 进而优化材料的介电特

* 河南省科技攻关计划项目 (批准号: 252102231014, 262102231004)、河南省大学生创新训练计划项目 (批准号: 202511517015) 和河南省高等学校重点科研项目 (批准号: 26A430004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qqliushaohui@163.com

性,并有效降低介电损耗.目前,钛酸盐基和铌酸盐基玻璃陶瓷是储能领域研究最为广泛的两类体系.例如,Zhai等^[10]系统研究了(BaO, K₂O)-Nb₂O₅-SiO₂体系中Ba/K比例对微观结构与介电行为的影响,结果表明该比例显著影响材料性能.当Ba/K比为3:7时,样品表现出最佳综合性能:(3BaO, 7K₂O)-Nb₂O₅-SiO₂玻璃陶瓷的耐击穿场强高达1973 kV/cm,在-50—100 °C温度范围内,介电常数稳定维持在75左右,理论储能密度达12.06 J/cm³.尽管如此,高储能密度玻璃陶瓷的发展仍面临诸多挑战.热处理温度、保温时间、升温或降温速率是影响玻璃陶瓷化学相组成、微观形貌和性能的重要因素.研究人员已研究了热处理温度、保温时间等因素对玻璃陶瓷储能性能的影响^[11-14].在热处理析晶过程中,容易生成大量非预期的低介电常数硅酸盐相;同时,晶粒团聚现象也较为常见.上述缺陷会破坏材料内部结构的均匀性,导致局部电场畸变,进而削弱耐压能力和储能效率^[15].因此,如何合理设计玻璃陶瓷组分,调控其析晶行为以优化微观形貌,实现介电常数与耐击穿场强之间的协同增强,已成为当前高性能介电玻璃陶瓷材料研发的关键.

为提升玻璃陶瓷材料的储能性能,近年来研究者普遍采用引入稀土氧化物的策略,通过调控其微观结构和相组成来提升其介电性能与耐击穿场强.在钛酸铌基玻璃陶瓷中添加成核剂La₂O₃不仅能促进晶相的析出,还可以提升玻璃基体与晶相界面处引发空间电荷极化,从而有效提高材料的介电常数^[16].Zhou等^[17]系统研究了Gd₂O₃掺杂对BaO-Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂体系玻璃陶瓷相组成及介电性能的影响.结果表明,Gd³⁺可成功固溶于钨青铜型铌酸钡钠晶格中,在掺杂摩尔分数为1%、烧结温度为900 °C的条件下,材料展现出最优性能:介电常数达到349的峰值,同时击穿场强提升至561.6 kV/cm,表现出优异的综合介电表现.另一方面,Tian等^[18]探讨了Lu₂O₃对铌酸盐玻璃陶瓷的改性作用.当掺杂摩尔分数超过1%时,体系中开始析出LuNbO₄杂相.尽管该杂相会抑制材料介电常数的提升,但材料的耐击穿能力仍随掺杂摩尔分数增大而持续改善,并在掺杂摩尔分数为3%时达到最大值472 kV/cm.这一现象表明,适量引入Lu₂O₃能有效优化玻璃陶瓷的绝缘性能,有利于高场下电荷输运稳定性的提升.此外,Xue等^[19]

的研究表明,稀土元素掺杂显著增强了BaO-Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂玻璃陶瓷的介电常数与耐击穿强度,最终实现高达8.4 J/cm³的储能密度,进一步验证了稀土元素在调控介电材料功能特性方面的潜力.

近年来,高储能性能电介质玻璃陶瓷的研究取得了显著进展^[20,21],材料的介电常数和击穿场强持续提升.目前研究人员已对轻稀土La³⁺、中稀土Gd³⁺和重稀土Lu³⁺等离子对玻璃陶瓷性能的影响进行了研究.但Tb³⁺为典型的稀土离子,具有特征性的4f电子结构和较大的离子半径,配位能力较强,具有丰富的亚稳态能级.稀土Tb³⁺元素掺杂在调节玻璃陶瓷组分、微观结构及介电储能性能方面展现出潜在价值,然而,其微观结构与宏观储能性能之间的构效关系仍缺乏深入理解,尤其是在稀土离子调控机制方面,尚存在诸多未解问题^[11,19,22,23].研究人员^[12-14]研究了析晶温度、不同的玻璃组分等因素对铌酸盐玻璃陶瓷性能的影响,经过多次优化后得到了20SrO-20BaO-20Nb₂O₅-30SiO₂-5Al₂O₃-1.5B₂O₃-3.5ZrO₂(BaO-SrO-Nb₂O₅)玻璃陶瓷体系,具有较高的耐击穿场强和较大的介电常数.为此,本研究采用高温熔融法结合控温晶化工艺,制备了一系列不同摩尔分数的Tb³⁺掺杂BaO-SrO-Nb₂O₅基玻璃陶瓷,研究稀土Tb³⁺元素掺杂对玻璃陶瓷析晶、晶粒尺寸的影响,系统揭示稀土元素Tb³⁺掺杂浓度影响BaO-SrO-Nb₂O₅玻璃陶瓷体系的组分、微观结构、介电性能、耐击穿场强与储能性能的微观机制,为设计高性能介电玻璃陶瓷提供理论依据与技术支撑.

2 实验过程

不同摩尔分数Tb³⁺掺杂的BaO-SrO-Nb₂O₅基玻璃陶瓷按以下工艺制备:以组成为20SrO-20BaO-20Nb₂O₅-30SiO₂-5Al₂O₃-1.5B₂O₃-3.5ZrO₂(摩尔比)的基础玻璃体系为基体,分别引入摩尔分数为0, 1%, 3%和5%的Tb³⁺进行掺杂.根据化学计量比精确称量分析纯原料后,采用球磨法在无水乙醇介质中充分混合,确保组分均匀.充分混合的粉体原料置入高温熔融炉中,于1550 °C下熔融并保温2.5 h.随后,迅速倾倒熔体至预热的不锈钢模具内成型,获得块状玻璃前驱体,并在650 °C下退火3 h以释放内部残余应力.将退火后的透明玻璃样品切割成尺寸约为6 mm×6 mm×

1 mm 的薄片, 用于后续晶化处理. 随后将其置于程序控温炉中, 在 1000 °C 恒温晶化 3 h, 自然冷却至室温, 最终获得不同 Tb³⁺掺杂浓度的玻璃陶瓷样品.

玻璃陶瓷的物相组成及晶体结构通过 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行表征; 微观形貌与晶粒分布特征则利用 XL30-FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察. 在 SEM 观察前对玻璃陶瓷样品进行精细抛光处理, 并使用稀氢氟酸 (HF) 腐蚀去除玻璃基体, 显现出晶粒的分布状态. 介电性能测试采用 E4980A 型 LCR 阻抗分析仪, 测定玻璃陶瓷在宽温范围内的介电常数与介电损耗随温度的变化关系. 击穿场强测试在室温下进行, 采用 ET2671B 型耐压测试仪. 样品经双面研磨并抛光至厚度约 70 μm 后, 在其表面通过磁控溅射沉积圆形金电极, 电压升速率设定为 200 V/s. 此外, 利用 Premier-II 型铁电测试系统测量样品在室温下的电滞回线 (*P-E* 曲线), 以评估其极化行为与储能特性.

3 实验结果与分析

图 1 是不同浓度稀土 Tb³⁺掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷在升温速度为 10 °C/min 的 DSC 曲线. 所有的 Tb³⁺掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷都有一个相近的玻璃化转变温度 $T_g \approx 750$ °C, 研究中采用了 650 °C 保温 3 h 的热处理方式消除玻璃中的应力. 随着温度的进一步升高,

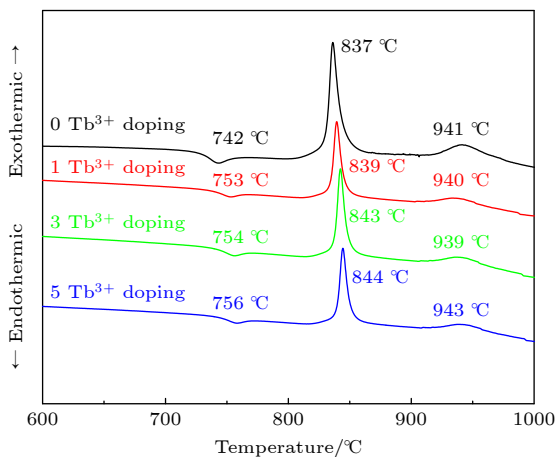


图 1 不同浓度稀土 Tb³⁺掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷 DSC 测试结果

Fig. 1. DSC curves of BaO-SrO-Nb₂O₅ glass ceramics with various Tb³⁺ doping mole fractions.

观察到两个放热峰, 它们与 Tb³⁺掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃基体中介电相的结晶有关, 最大强度分别位于 840 °C 和 940 °C 附近. 通过多次的重复试验我们将析晶温度为 1000 °C、析晶时间为 3 h 作为此体系玻璃陶瓷的析晶热处理方式.

图 2(a) 为不同摩尔浓度 Tb³⁺掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的 XRD 图谱. 从图中可见, 所有样品均呈现出典型的钨青铜结构 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 为主晶相, 并检测到少量钡长石相 BaAl₂Si₂O₈ 的衍射峰, 未观察到其他明显的杂峰, 表明玻璃陶瓷在所选掺杂范围内相组成相对稳定. 随着 Tb³⁺掺杂摩尔分数由 0 增至 5%, 主晶相衍射峰未发生变化, 说明稀土离子引入并未诱导新晶相生成. 然而, 各主衍射峰随掺杂浓度升高逐渐向高衍射角方向偏移, 表明晶体结构发生了微小收缩. 为更清晰展示这一趋势, 图 2(b) 给出了 (330), (311) 晶面附近区域的局部放大图, 可明显看出该晶面对应的衍射峰随 Tb³⁺含量增大持续右移. 根据布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 可知, 当衍射角 θ 增大时, 晶面间距 d 相应减小, 引起陶瓷相晶胞参数减小. 结合离子半径数据: Tb³⁺(0.985 Å) 小于 Ba²⁺(1.42 Å) 和 Sr²⁺(1.26 Å), 推测 Tb³⁺可能部分取代 Ba²⁺/Sr²⁺, 由于其较小的离子尺寸导致晶格收缩, 从而引起衍射峰的向高衍射角方向偏移 [7,24,25]. 为进一步验证上述推断, 采用 Jade 软件对 XRD 数据进行全谱拟合, 计算了不同掺杂条件下钨青铜相的晶胞体积, 结果见图 2(c). 结果显示, 随着 Tb³⁺掺杂摩尔分数上升, 晶胞体积从 0.606 nm³ 逐步降低至 0.598 nm³, 与衍射峰位移动趋势一致, 进一步支持 Tb³⁺进入晶格并占据 Ba²⁺/Sr²⁺位置的观点. 尤其在低掺杂区间, Tb³⁺易于溶入钨青铜结构, 有效调控晶格参数. 此外, 通过积分晶相与非晶相衍射峰面积, 利用公式: 结晶度 = (晶相总面积/总衍射峰面积) × 100%, 计算得到各样品的结晶度. 结果表明, 结晶度随 Tb³⁺掺杂浓度呈先升后降趋势: 未掺杂样品的结晶度为 67.1%, 当掺杂摩尔分数达到 3% 时, 结晶度提升至最高值 75.7%. 这说明适量 Tb³⁺可作为成核促进剂, 有效提升玻璃体系的析晶能力. 考虑到晶相种类及相对含量对介电性能具有重要影响, 对玻璃陶瓷样品 (Tb³⁺掺杂摩尔分数为 1.0%) 开展了全谱拟合精修, 结果如图 2(d) 所示, 相关参数汇总于表 1. 精修结果显示, 随着 Tb³⁺浓度增大, 主晶相 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 的相对含量呈现先升高后

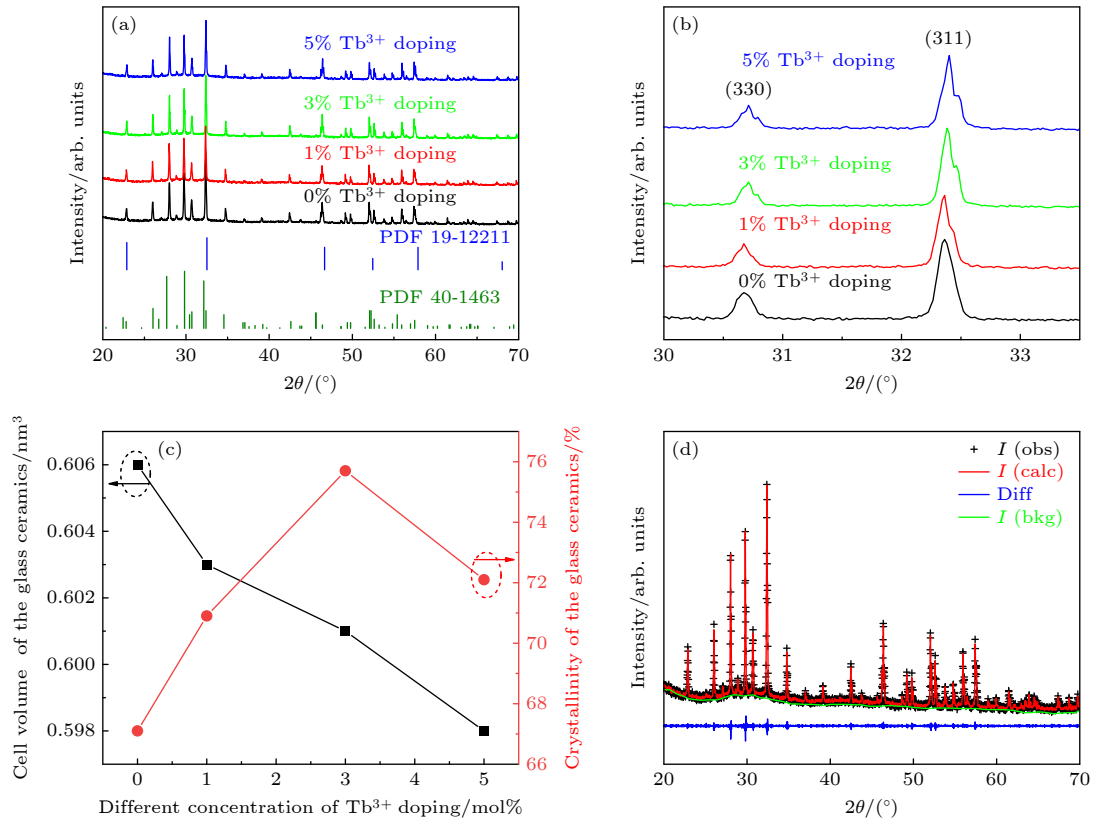


图 2 (a) 不同 Tb^{3+} 掺杂浓度 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷的 XRD 图; (b) 玻璃陶瓷局部 XRD 放大图; (c) 玻璃陶瓷的晶胞参数和结晶度; (d) Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 3% 时, $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷 XRD 精修结果图

Fig. 2. (a) XRD patterns of $BaO-SrO-Nb_2O_5$ glass-ceramics with various Tb^{3+} doping mole fraction; (b) localized XRD magnified image of the glass-ceramics; (c) cell parameters and crystallinity of the glass-ceramics; (d) refined XRD results of $BaO-SrO-Nb_2O_5$ glass-ceramics with a Tb^{3+} doping mole fraction of 3%.

表 1 不同浓度稀土 Tb^{3+} 掺杂 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 基玻璃陶瓷的晶体结构对比表

Table 1. Comparison of crystal structures of $BaO-SrO-Nb_2O_5$ -based glass-ceramics doped with various mole fraction of Tb^{3+} .

Different concentration of Tb^{3+} doping mole fraction/%	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ /%	$BaAl_2Si_2O_8$ /%	R_p /%
0	73	27	13.25
1	77	23	13.43
3	83	17	12.64
5	80	20	11.37

下降的趋势, 而杂相 $BaAl_2Si_2O_8$ 的比例先减少后增大, 表明 Tb^{3+} 不仅影响晶格结构, 也可能抑制杂相形成, 进而优化整体微结构均匀性。

玻璃陶瓷的晶粒尺寸、形貌特征及微观结构均匀性是影响其介电性能与击穿强度的关键因素^[20,21]。图 3(a), (b) 为未经氢氟酸腐蚀的不同 Tb^{3+} 掺杂浓度 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷截面 SEM 图, 可以看出, 典型的玻璃陶瓷微观结构, 分不清陶瓷相与玻璃相, 与 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷相比, Tb^{3+} 掺杂后的 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷截面气孔较少, 致密性较高, 表明适量的 Tb^{3+} 掺杂可以改

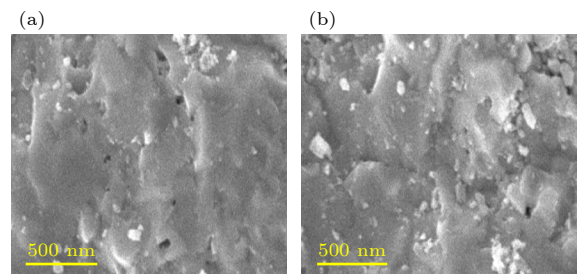


图 3 未经氢氟酸腐蚀的不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷截面 SEM 图 (a) 0%; (b) 3%

Fig. 3. Cross-sections SEM images of $BaO-SrO-Nb_2O_5$ glass ceramics with different Tb^{3+} doping mole fraction without HF etching: (a) 0%; (b) 3%.

善玻璃陶瓷的致密性.

图 4 为经氢氟酸腐蚀后不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷的表面 SEM 图像. 从图中可见, 未掺杂样品存在明显的晶粒团聚现象, 微

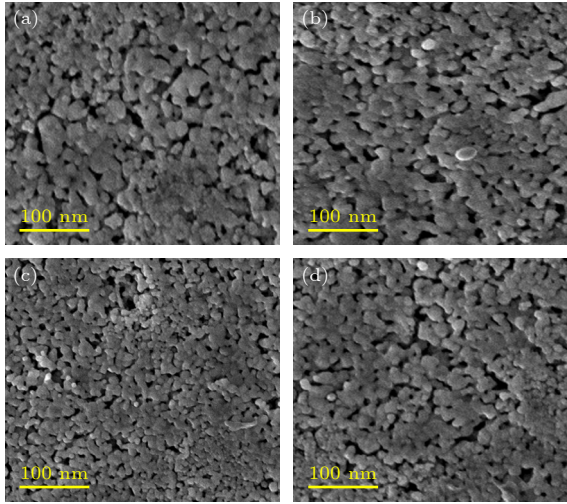


图 4 氢氟酸腐蚀后不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷 SEM 图 (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%

Fig. 4. SEM of $BaO-SrO-Nb_2O_5$ glass ceramics with various mole fraction of Tb^{3+} doping with HF etching: (a) 0%; (b) 1%; (c) 3%; (d) 5%.

观结构呈现致密区与疏松区域共存的非均质特征, 反映出析晶过程中的不完全均匀化. 随着 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数从 0 增至 3%, 晶粒分布逐渐趋于均匀, 颗粒边界清晰且排列紧密, 表明材料的致密度显著提高. 这一变化说明适量稀土离子的引入有助于调控结晶行为. 然而, 当掺杂摩尔分数进一步增至 5% 时, 材料内部重新出现晶粒聚集, 并伴随多孔结构和局部疏松区域的生成, 表明过量 Tb^{3+} 可能破坏结构稳定性. 为定量分析晶粒尺寸的演化规律, 利用 Nano Measurer 软件对 SEM 图像进行统计处理, 结果如图 5 所示. 统计结果表明: 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数分别为 0, 1%, 3% 和 5% 时, 平均晶粒尺寸依次为 24.03 nm, 22.38 nm, 12.59 nm 和 20.76 nm. 可见, 在低掺杂摩尔分数范围 (1%—3%) 内, 适量 Tb^{3+} 掺杂可通过抑制晶粒生长, 实现微结构的优化; 但当掺杂摩尔分数过高时, 可能导致 Tb^{3+} 偏聚于晶界, 进而引发晶粒团聚与孔隙形成.

图 6 给出了 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷在 $-80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内、10 kHz 测试频率下, 不同 Tb^{3+} 掺杂浓度 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷的介电常数与介电损耗随温度的变化曲线. 在整个测试温区内,

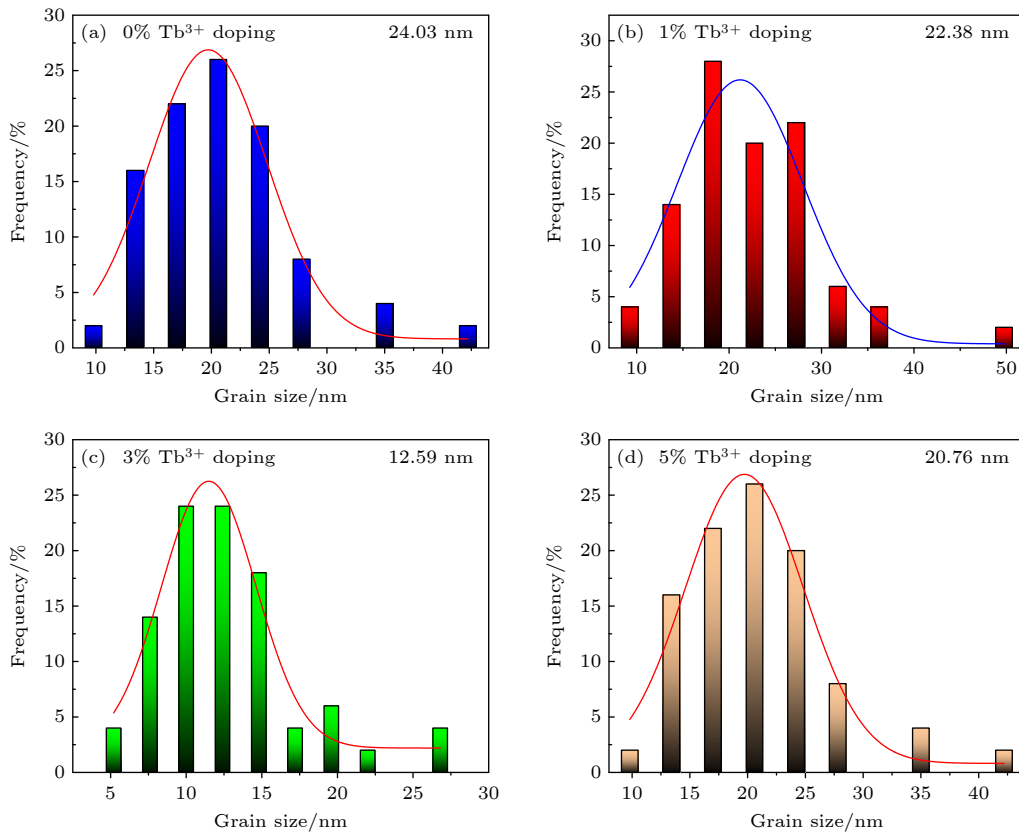


图 5 不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷晶粒尺寸分布统计图

Fig. 5. Grain size distribution of $BaO-SrO-Nb_2O_5$ glass ceramics doped with Tb^{3+} at various mole fractions.

所有 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷均表现出优异的介电稳定性, 介电常数波动较小, 且损耗值维持在较低水平. 该现象可归因于 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的居里温度为-52 °C, 而传统钨青铜型 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 陶瓷的居里温度为 82 °C^[26], 实验中测试得到的玻璃陶瓷居里温度比文献^[26]报道的铌酸锶钡陶瓷的居里温度低 132 °C. 居里温度降低的成因常被归结于多种外部因素, 例如稀土元素掺杂、化学计量比偏差、晶粒尺寸分布存在. 铌酸锶钡相变温度向低温方向偏移的现象不仅在铌酸锶钡薄膜中被观测到^[27]. 因此在所测温度范围内, 材料始终处于顺电态, 从而呈现出稳定的介电常数. 当 Tb³⁺ 掺杂摩尔分数分别为 0, 1%, 3% 和 5% 时, 对应的室温介电常数依次为 81.2, 94.3, 106.1 和 101.2. 玻璃陶瓷的介电常数随着 Tb³⁺ 掺杂摩尔分数增大呈现出先上升后下降的趋势, 在掺杂摩尔分数为 3% 时达到最大值. 玻璃陶瓷介电性能的提升可归因于以下两方面作用机制. 一方面, 低摩尔分数 Tb³⁺ (≤3%) 能够部分取代钨青铜结构中的 Ba²⁺ 和 Sr²⁺ 离子. Tb³⁺ 的引入增强了晶格畸变并提升了偶极取向极化的响应程度^[4], 从而有助于提高材料的整体介电常数. 另一方面, 介电常数提升归因于 Tb³⁺ 掺杂提升了玻璃陶瓷结晶度, Tb³⁺ 掺杂对玻璃陶瓷的析晶产生显著影响: 随着掺杂摩尔分数从 0 增至 3%, 玻璃陶瓷的结晶度由 67.1% 提升至 75.7%, 特别是高介电常数的 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 相含量从 73% 提升至 83%, 而中低介电常数的 BaAl₂Si₂O₈ 相含量从 27% 下降至 17%, 表明适量稀土 Tb³⁺ 离子掺杂有利于高介电常数的 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 晶相均匀析出. 已有研究表明, 较高的结晶度通常对应更多的高介电晶相含量, 进而提升整体介电性能^[28]. 因此, 玻璃陶瓷的介电性能提高主要归因于 Tb³⁺ 掺杂导致的玻璃陶瓷结晶度的提升的贡献, 而 Tb³⁺ 掺杂导致的玻璃陶瓷晶粒细化引起的界面极化对玻璃陶瓷介电性能的提升较小. 从图 6 中同时可以看到室温到 100 °C 的温度范围内, Tb³⁺ 掺杂前后玻璃陶瓷的介电损耗变化较小, Tb³⁺ 掺杂浓度 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的介电损耗一直保持在较低水平, 均低于 0.01, 这可能归因于 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃基体本身内部孔洞较少、结构致密均匀.

为探究玻璃陶瓷介电性能的组成依赖性, 采用 Lichtenecker 模型对实测介电常数进行理论拟

合^[15]. 该模型可表示为

$$\log \varepsilon = V_1 \log \varepsilon_1 + V_2 \log \varepsilon_2 + V_3 \log \varepsilon_3,$$

其中, V_1 , V_2 和 V_3 分别代表 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 主晶相、BaAl₂Si₂O₈ 次晶相及玻璃相的体积分数; ε_1 , ε_2 和 ε_3 为其对应的介电常数值. 在拟合过程中, 参考文献与典型材料参数, 设定 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 的介电常数为 1400^[29], BaAl₂Si₂O₈ 为 7^[30], 非晶玻璃基体为 5.5^[31]. 图 7 给出了实验测得介电常数与 Lichtenecker 模型预测值的对比结果. 可以看出, 模拟曲线与实验数据在整体变化趋势上具有良好一致性, 说明该混合模型能够有效反映多相体系中各组分对宏观介电响应的贡献. 然而, 模拟值与实测值之间仍存在一定偏差. 这一差异主要源于模型的理想化假设未能完全涵盖实际微观结构的

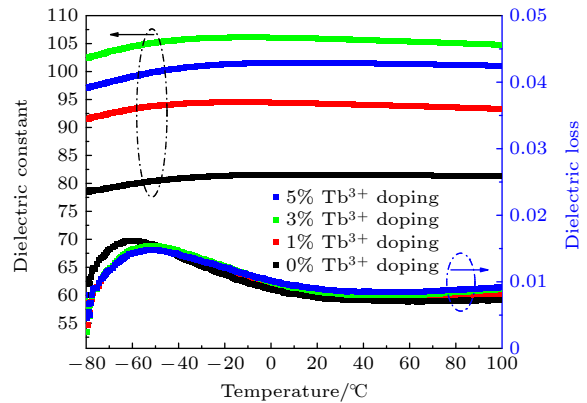


图 6 不同 Tb³⁺ 掺杂浓度下 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷介电常数与损耗的变温特性

Fig. 6. Temperature-dependent dielectric constant and loss of Tb³⁺-doped BaO-SrO-Nb₂O₅-based glass ceramics at varying molar mole fractions.

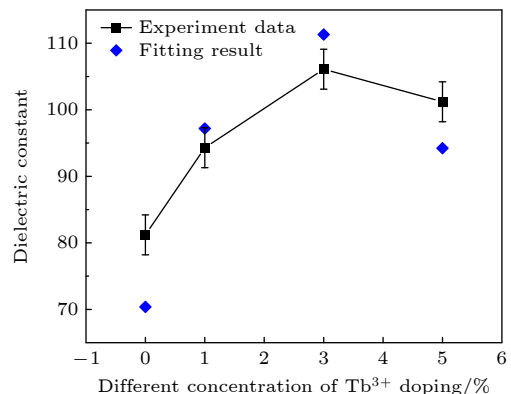


图 7 室温下不同 Tb³⁺ 掺杂浓度 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷在 100 kHz 时的介电常数及模拟结果

Fig. 7. Measured and simulated dielectric constant of Tb³⁺-doped BaO-SrO-Nb₂O₅-based glass ceramics at 100 kHz under room temperature.

复杂性. Lichtenecker 模型核心物理基础是假设复合材料由介电性质均匀、各向同性且界面效应不显著的两相以理想方式混合. 该模型预测的介电常数仅取决于两相的本征介电常数及其体积分数. 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 0% 和 5% 时, 将玻璃陶瓷简化为纯陶瓷晶相与纯玻璃相, 忽略了晶界/界面相的独立贡献, 因此介电常数实验测量值高于模型预测值. 而当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 1% 和 3% 时, 忽略了晶粒细化抑制自身的介电常数因素, 导致介电常数测量值低于仅考虑两相简单混合的模型预测值.

由于单次击穿场强测试易受局部缺陷、样品不均匀性和测量随机性影响, 导致数据偶然性较大, 因此采用 Weibull 统计分布对稀土 Tb^{3+} 掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的介电击穿行为进行可靠性分析. 图 8 给出了不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下样品击穿强度的 Weibull 分布曲线. 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 0, 1%, 3% 及 5% 时, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的 Weibull 形状参数 β 值分别为 13.53, 15.54, 26.70 及 21.93, 均远大于 8, 表明所有 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷样品具有较高的击穿一致性及良好的稳定性. 根据 Weibull 分析, 未掺杂玻璃陶瓷的耐击穿场强为 1031 kV/cm. 随着 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数从 1 mol% 增至 3 mol%, 特征击穿强度逐步提升, 分别达到 1126 kV/cm 和 1364 kV/cm, 显著高于未掺杂玻璃陶瓷, 然而, 当掺杂摩尔分数进一步增至 5% 时, 击穿场强下降至 1218 kV/cm. 这一增强主要归因于 Tb^{3+} 掺杂替代 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} , 引

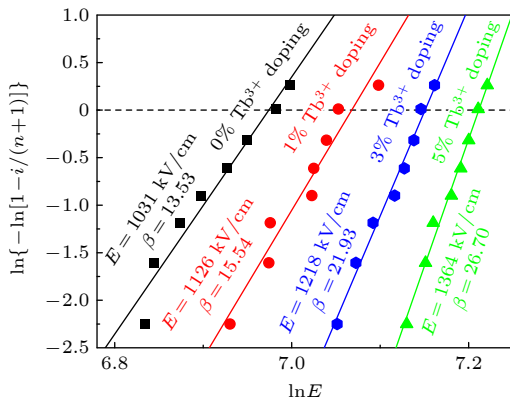


图 8 Tb^{3+} 掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷击穿场强的 Weibull 分布

Fig. 8. Weibull distribution of breakdown strength for Tb^{3+} doped BaO-SrO-Nb₂O₅-based glass ceramics at room temperature.

起钽酸钡钠晶胞收缩, 导致初始晶核密度明显增大, 同时晶胞收缩引起的内应力场是玻璃陶瓷晶界迁移的主要障碍, 而晶粒生长速率与晶界迁移率成正比, 迁移率受应力场强烈抑制, 促进了玻璃陶瓷致密化过程. 上述两种作用使得 Tb^{3+} 掺杂实现玻璃陶瓷晶粒细化与致密. 而强电场下晶粒细化与气孔/微裂纹的减少降低了局部电场畸变, 迫使电击穿路径更为曲折, 同时, 均匀的主晶相析出避免了弱界面形成, 从而延缓电击穿路径的发展 [32].

同时玻璃陶瓷的击穿场强通常与其内部界面极化行为密切相关. 在 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷体系中, 高介电常数的晶相 (如 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆) 与低介电常数、低电导率的非晶玻璃基体之间存在显著的物理性质差异. 在外加强电场作用下, 两相的极化程度不同, 空间电荷在界面处积聚并极化以平衡极化差, 造成局域电场的畸变. 因此, 界面区域的空间电荷分布被认为是影响玻璃陶瓷绝缘性能的关键因素之一 [20,21,33,34]. Xue 等 [11,35] 利用复阻抗等方法计算了玻璃陶瓷的界面弛豫激活能. 玻璃陶瓷的耐击穿场强与其界面激活能 E_a 密切相关. 其反映了界面电荷的迁移率. 一般来说, E_a 越小, 空间电荷所需要的能量较小更容易迁移, 且不易在界面处团聚. 相反, E_a 越大, 空间电荷需要较多的能量才能完成电荷的迁移, 迁移的速率较慢, 容易造成空间电荷的集聚, 从而导致玻璃陶瓷击穿的发生. 为探究界面行为对击穿性能的影响机制, 本研究通过高温阻抗谱分析法计算了不同 Tb^{3+} 掺杂浓度 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的界面激活能. 实验在 430—490 °C 范围内以每 20 °C 为间隔进行升温测量, 获得一系列 Cole-Cole 图. 图 9(a) 展示了 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 3% 时, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的阻抗谱曲线, 呈现出由多个半圆组成. 值得注意的是, 在测试温度低于 430 °C 时, 由于 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷整体电阻较高, 未能形成半圆弧; 随着温度升高, 电导率上升, 导致 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷阻抗半圆半径逐渐减小, 反映出载流子迁移能力随温度提升而增强. 该弛豫行为主要源于玻璃相与析出晶相之间大量界面所引起的 Maxwell-Wagner-Sillars 型介电弛豫效应. 图 9(b) 为 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 3% 时, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷在不同温度下阻抗虚部 (Z'') 与测试频率的关系图. 可以看出随着测试温度的逐渐升高, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷阻抗虚部峰值的频率值

向高频方向移动. 高温下, 不同相间介电响应时间尺度分离明显, 使得界面极化过程在阻抗谱中得以显现. 根据弛豫峰对应的特征弛豫时间 τ , 结合 Arrhenius 关系式^[36]:

$$\ln \tau = E_a / (k_B T) + \ln \tau_0,$$

式中, E_a 表示界面相关弛豫过程的激活能, τ 为特征弛豫时间, k_B 为玻尔兹曼常数. 如图所示, $\ln \tau$ 与 $1/T$ 呈良好的线性关系, 表明该弛豫行为符合 Arrhenius 热激活机制. 根据上述公式, 通过拟合直线斜率可计算出不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的界面激活能 E_a . 测试结果如图 9(c) 所示: 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数分别为 0%, 1%, 3% 和 5% 时, 对应的 E_a 值依次为 1.29, 1.26, 1.21 和 1.23 eV. 随着 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数增大, E_a 先减小后增大, 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 3% 时, 玻璃陶瓷界面激活能 E_a 最小. 图 9(d) 为不同 Tb^{3+} 掺杂浓度下 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷耐击穿场

强、激活能 E_a 之间的关系图. 界面激活能 E_a 直接反映空间电荷在玻璃相与晶相之间迁移所需克服的能量势垒. 较低的 E_a 意味着空间电荷需要的能量较小更容易迁移, 减少空间电荷在局部区域的积累. 因此较小的 E_a 有助于缓解界面电荷集聚, 提升玻璃陶瓷耐击穿性能.

图 10 展示了不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷在室温条件下的 $P-E$ 曲线. 测试结果表明, 所有样品的电滞回线均呈现良好的线性响应, 闭合环面积小, 剩余极化几乎可忽略, 反映出该体系在常温下具有典型的线性介电特性. 该行为与前述介电常数随温度的变化趋势相符, 进一步佐证了 Tb^{3+} 掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷室温为顺电相. 基于 $P-E$ 回线所反映的极化-电场关系, 采用储能密度计算公式对各组玻璃陶瓷的储能密度进行计算. 结果表明: 当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数分别为 1%, 3% 和 5% 时, 对应的储能密度依次为

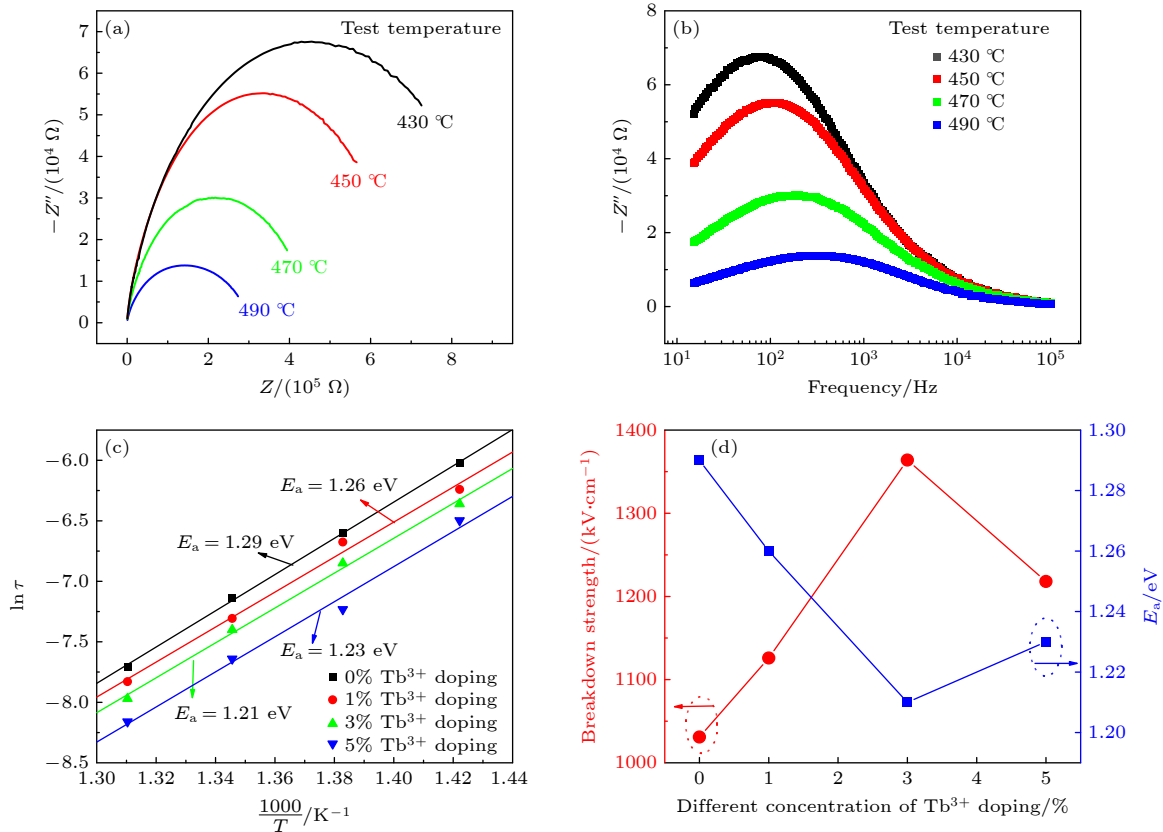


图 9 (a) Tb^{3+} 掺杂摩尔分数为 3%, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷不同温度下的复阻抗谱; (b) 玻璃陶瓷阻抗虚部随频率变化曲线; (c) 不同 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数下玻璃陶瓷的界面激活能; (d) BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷界面激活能与耐击穿场强的关系

Fig. 9. (a) Frequency dependence of the imaginary part of impedance for the 3% Tb^{3+} -doped sample at various temperatures; (b) complex impedance spectra; (c) interfacial activation energy as a function of Tb^{3+} mole fraction; (d) correlation between interfacial activation energy and breakdown strength.

5.69, 9.87 和 7.05 J/cm³. 其中, Tb³⁺掺杂摩尔分数为 3% 时, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的介电常数达 106.1, 而耐击穿场强为 1364 kV/cm, 储能密度达 9.87 J/cm³, 相较未掺杂玻璃陶瓷 (4.30 J/cm³) 储能性能提升 2.29 倍. 玻璃陶瓷储能性能提升主要归因于以下几点协同作用: 首先, 适量 Tb³⁺掺杂有效调控了玻璃陶瓷的析晶度, 促进主晶相均匀析出, 提高了材料致密度并抑制了气孔等缺陷形成; 其次, Tb³⁺引入降低了玻璃相与晶相之间的界面激活能, 增强了界面电荷迁移能力, 减少了空间电荷积聚引发的局部电场畸变, 二者协同作用从而提升了玻璃陶瓷的储能密度.

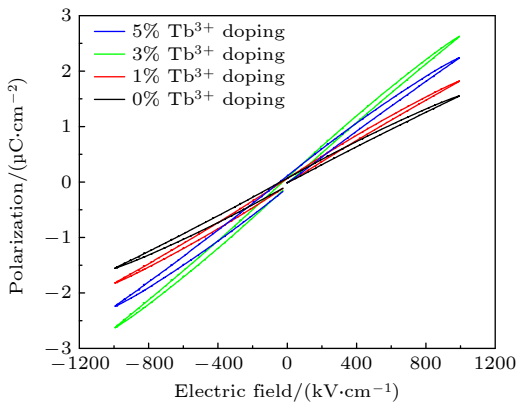


图 10 不同 Tb³⁺掺杂摩尔分数下 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷的 *P-E* 回线

Fig. 10. *P-E* loops of BaO-SrO-Nb₂O₅-based glass ceramics with varying Tb³⁺ doping levels.

为评估本研究中 Tb³⁺掺杂 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的储能性能在现有材料体系中的相对水平, 表 2 详细对比了其已与报道的玻璃陶瓷在储能密度、介电性能和耐击穿电场等电学性能. 值得注意的是, 当 Tb³⁺掺杂摩尔分数为 3% 时, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷在 1364 kV/cm 电场下, 储能密度达 9.87 J/cm³, 其储能密度超过大多数工作钛

酸盐玻璃陶瓷储能密度 [32,33]. 例如, Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 玻璃陶瓷虽然具有较高耐击穿场强, 但介电常数较低, 导致其储能密度分别仅为 1.13 和 4.89 J/cm³. 相较于其他铌酸盐玻璃陶瓷 [12,20,34], 本研究中的 BaO-SrO-Nb₂O₅ 薄膜也具有更优异的储能密度. 这些结果表明, Tb 掺杂的 BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷同时实现了高介电常数、优异耐击穿场强和储能密度的协同提升.

4 结 论

本研究采用高温熔融-快速淬冷法, 并结合后续受控热处理工艺, 成功制备了一系列 Tb³⁺掺杂的 BaO-SrO-Nb₂O₅ 基玻璃陶瓷. 通过系统调控 Tb³⁺掺杂摩尔分数, 深入探究其对玻璃陶瓷相组成、显微形貌及介电-储能性能的影响机制. XRD 及显微结构分析表明, Tb³⁺离子的引入未引起主晶相结构的明显改变, 仍以钨青铜型 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 相为主导结晶相. 然而, 适量 Tb³⁺掺杂有效提高了玻璃基体的结晶度, 增强了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ 相的相对含量. 同时, 抑制了玻璃陶瓷的晶粒尺寸, 改善了微观结构. 介电与耐击穿特性测试结果显示, 随着 Tb³⁺掺杂摩尔分数的增加, BaO-SrO-Nb₂O₅ 玻璃陶瓷的介电常数和耐击穿场强呈现先升高后下降的趋势; 当 Tb³⁺掺杂摩尔分数为 3% 时, 玻璃陶瓷的介电常数为 106.1, 耐击穿场强高达 1364 kV/cm, 由此最大储能密度达 9.87 J/cm³, 约为未掺杂样品 (4.30 J/cm³) 的 2.29 倍. 该性能提升主要归因于两个协同效应: 一方面, 低浓度 Tb³⁺作为成核促进剂, 优化了玻璃陶瓷的析晶, 提升了微结构均一性; 另一方面, Tb³⁺掺杂降低了界面电荷激活能, 抑制了空间电荷积聚与局部电场畸变, 从而显著提高了玻璃陶瓷的耐击穿场强.

表 2 本研究与文献报道玻璃陶瓷储能密度对比

Table 2. Comparison of energy storage density between this work and previously reported glass ceramics.

Glass ceramic components	Dielectric constant	Breakdown strength/(kV·cm ⁻¹)	<i>U</i> /(J·cm ⁻³)	References
Barium strontium titanate glass-ceramics	31.4	900	1.13	[37]
Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃ glass ceramics	27	1637	4.89	[38]
(BaO, Na ₂ O)-Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ glass-ceramics	155	864	5.12	[39]
Gd ₂ O ₃ doped BaO-SrO-Nb ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	136	1075	6.94	[12]
SrO-BaO-Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ glass-ceramics	52.9	1817	7.73	[40]
Tb ³⁺ doped BaO-SrO-Nb ₂ O ₅ glass-ceramics	106.1	1364	9.87	This work

参考文献

- [1] Fu T T, Qian J, Xie S F, Liu C S, Shen B, Zhai J W 2023 *Ceram. Int.* **49** 21443
- [2] Zheng S, Xie J H, Zhao X C, Sun S L 2023 *Langmuir* **39** 3710
- [3] Zeng M S, Liu J S, Li H Q, Zhang S R 2022 *J. Alloys. Compd* **907** 164336
- [4] Bellanger B, Correr W, Veron E, Genevois C, Ledemi Y, Allix M, Messaddeq Y 2023 *J. Alloys. Compd.* **960** 170715
- [5] Zhao M J, Xia W M, Liang Y N, Zhang X F, Lu D F, Feng Y 2022 *J. Mater. Sci. Mater. El.* **33** 21702
- [6] Zhang B, Chen X M, Wu W W, Khesro A, Liu P, Mao M M, Song K X, Sun R, Wang D W 2022 *Chem. Eng. J.* **446** 136926
- [7] Liu S H, Shen B, Hao H S, Zhai J W 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 15118
- [8] Xie S F, Liu C S, Bai H R, Fu T T, Shen B, Zhai J W 2022 *J. Alloys. Compd* **910** 164923
- [9] Benyounoussy S, Bih L, Munoz F, Rubio-Marcos F, Naji M, El Bouari A 2021 *Phase Transit.* **94** 634
- [10] Chen K K, Bai H R, Yan F, He X, Liu C S, Xie S F, Shen B, Zhai J W 2021 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **13** 4236
- [11] Xue S X, Zhai J W, Xiao S, Xiu S M, Shen B 2017 *Mater. Lett.* **190** 154
- [12] Song J, Chen G H 2014 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **25** 349
- [13] Chen G H, Song J, Kang X L, Yuan C L, Zhou C R 2014 *Mater. Lett.* **136** 302
- [14] Tang L J, Wang W, Shen B, Zhai J W, Kong L B 2015 *J. Electron. Mater.* **44** 227
- [15] Wang X W, Zhang B H, Shi Y C, Li Y Y, Manikandan M, Shang S Y, Shang J, Hu Y C, Yin S Q 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 074103
- [16] Zhou Y, Zhang Q M, Luo J, Tang Q, Du J 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 372
- [17] Zhou Y, Zhang Q M, Luo J, Tang Q, Du J 2012 *Rare Met.* **31** 281
- [18] Tian Y M, Yi Z, Du J 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 2353
- [19] Xue S X, Xiao S, Zhai J W 2018 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **29** 16758
- [20] Wang J, Liu S H, Chen C Q, Hao H S, Zhai J W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 218101 (in Chinese) [王娇, 刘少辉, 陈长青, 郝好山, 翟继卫 2020 物理学报 **69** 218101]
- [21] Dong J F, Deng X L, Niu Y J, Pan Z Z, Wang H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217701 (in Chinese) [董久锋, 邓星磊, 牛玉娟, 潘子钊, 汪宏 2020 物理学报 **69** 217701]
- [22] Li Y D, Zhen Y H, Wang W X, Fang Z Q, Jia Z L, Zhang J Y, Zhong H, Wu J G, Yan Y G, Xue Q Z, Zhu F Y 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 2357
- [23] Shen Z Y, Wang Y, Tang Y, Yu Y, Luo W Q, Wang X, Li Y, Wang Z, Song F 2019 *J. Materiomics* **5** 641
- [24] Liu L L, Chu B K, Li P, Fu P, Du J, Hao J G, Li W, Zeng H R 2022 *Chem. Eng. J.* **429** 132548
- [25] Jiang Y, Luo Z M, Huang Y, Shen M, Huang H T, Jiang S L, He Y B, Zhang Q F 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 18950
- [26] Tang H, Tang X G, Jiang Y P, Liu Q X, Li W H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 227701 (in Chinese) [汤卉, 唐新桂, 蒋艳平, 刘秋香, 李文华 2019 物理学报 **68** 227701]
- [27] Tang L P, Ning W Z, Wu S, Xie J M, Hu C Z, Liu L J, Fang L 2025 *J. Alloys. Compd* **1015** 178902
- [28] Ma J C, Zhang Y B, Zhang Y, Zhang L Q, Zhang S X, Jiang X C, Liu H 2022 *J. Energy Chem.* **68** 195
- [29] Kakimoto K I, Kakemoto H, Baba A, Fujita S, Masuda Y 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 3045
- [30] Zhu H, Deng S H, Zhang Y, Song T X, Li C 2021 *J. Chin. Ceramic. Soc.* **49** 1928 (in Chinese) [朱惠, 丁士华, 张云, 宋天秀, 李超 2021 硅酸盐学报 **49** 1928]
- [31] Zhong B A, Zhao W L, Li W G, Xu S F, Zeng Y H, Qian Q 2023 *Glass* **50** 1 (in Chinese) [钟报安, 赵文略, 林文桂, 徐少锋, 曾云浩, 钱奇 2023 玻璃 **50** 1]
- [32] Fu T T, Xie S F, Liu C S, Bai H R, Shen B, Zhai J W 2022 *Scripta Mater.* **221** 114993
- [33] Zhuo J T, Lin M H, Zhang Q Y, Huang S W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 177701 (in Chinese) [卓俊添, 林铭浩, 张齐艳, 黄双武 2024 物理学报 **73** 177701]
- [34] Du J H, Li Y, Sun N N, Zhao Y, Hao X H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127703 (in Chinese) [杜金花, 李雍, 孙宁宁, 赵焯, 郝喜红 2020 物理学报 **69** 127703]
- [35] Huang J J, Zhang Y, Ma T, Li H T, Zhang L W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 042902
- [36] Xiong X Y, Shen D, Zhang Q L, Yang H, Wen J Y, Zhou Z 2021 *Compos. Commun.* **25** 100682
- [37] Wang J W, Tang L J, Shen B, Zhai J W 2014 *J. Mater. Res.* **29** 288
- [38] Xue S X, Wang J W, Liu S H, Zhang W Q, Tang L J, Shen B, Zhai J W 2014 *Ceram. Int.* **40** 7495
- [39] Zhang W Q, Wang J W, Xue S X, Liu S H, Shen B, Zhai J W 2014 *J. Mater. Sci-mater. El.* **25** 4145
- [40] Liu J H, Wang H T, Shen B, Zhai J W, Li P, Pan Z B 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 506

Structure and dielectric energy storage performance of Tb³⁺ doped BaO-SrO-Nb₂O₅ glass ceramics*

CHEN Ling¹⁾ LIU Xingbo²⁾ GUO Xu¹⁾ LI Long³⁾
 BAI Xuchun²⁾ LIU Shaohui^{1)4)†}

1) (*Henan Key Laboratory of Electronic Ceramic Materials and Application, College of Materials Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China*)

2) (*Senba Sensing Technology Co., Ltd., Nanyang 473300, China*)

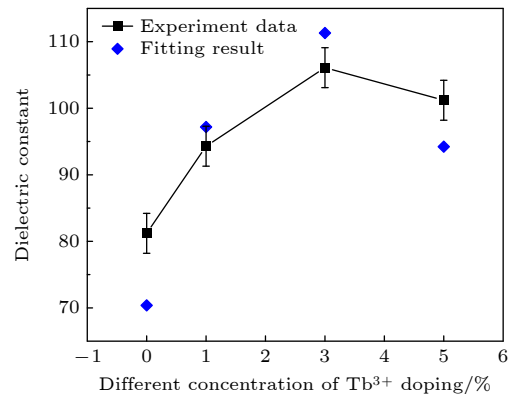
3) (*Zhengzhou Shenlan Power Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450047, China*)

4) (*School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 5 December 2025; revised manuscript received 13 January 2026)

Abstract

Dielectric capacitors are increasingly utilized in applications such as electric vehicles, 5G communication infrastructure, and AC-DC conversion systems in smart grids, owing to their rapid charge-discharge response, excellent power density, and minimal energy loss. Despite these advantages, their energy storage capacity remains relatively limited compared to electrochemical energy storage devices like supercapacitors and lithium-ion batteries. Glass-ceramics, which consist of an amorphous glass matrix and in-situ crystallized ceramic phases, offer a promising solution for enhancing dielectric performance. Through high-temperature melting combined with a controlled crystallization process, the uniform dispersion of ceramic phases within the glass matrix can be achieved. These materials typically exhibit several advantageous properties, including low porosity, uniform grain size, and high density, all of which help suppress electric field concentration effects, thereby significantly improving their breakdown resistance. Furthermore, precise control over the crystallization process allows for the modulation of ceramic phase proportions, optimizing dielectric properties and reducing dielectric losses. As pulsed power devices continue to evolve toward greater miniaturization, integration, and lightweight designs, there is a growing need for dielectric glass-ceramics that simultaneously offer high power density and high energy density. In this study, a series of Tb³⁺-doped BaO-SrO-Nb₂O₅-based glass-ceramics with varying Tb³⁺ molar fractions were synthesized using a high-temperature melting method, coupled with a controlled crystallization process. The influence of Tb³⁺ doping on the crystallization behavior and grain size of the glass-ceramics was thoroughly examined. This study also systematically investigates how the mole fraction of Tb³⁺ affects the composition, microstructure, dielectric properties, breakdown strength, and energy storage performance of the BaO-Na₂O-Nb₂O₅ glass-ceramic system. X-ray diffraction and microstructural analyses indicated that the incorporation of Tb³⁺ ions did not significantly alter the dominant crystal phase, which remained the tungsten bronze-type Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb₂O₆ phase. However, appropriate Tb³⁺ doping significantly enhanced the crystallinity of the glass matrix and increased the relative abundance of



* Project supported by the Science and Technology Research Program of Henan Province, China (Grant Nos. 252102231014, 262102231004), the Innovation Training Program for College Students in Henan Province, China (Grant No. 202511517015) and the Key Scientific Research Program of Colleges and Universities of Henan Province, China (Grant No. 26A430004).

† Corresponding author. E-mail: qqliushaohui@163.com

the $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ phase. Concurrently, the doping process effectively inhibited grain growth in the glass-ceramics, leading to improved microstructural uniformity. Dielectric and breakdown strength tests revealed that, as the mole fraction of Tb^{3+} increased, both the dielectric constant and breakdown strength of the BaO-SrO- Nb_2O_5 glass-ceramics initially rose and then decreased. At a Tb^{3+} doping mole fraction of 3 mol%, the dielectric constant reached 106.1, while the breakdown strength peaked at 1364 kV/cm. Consequently, the maximum energy storage density achieved was 9.87 J/cm³, approximately 2.29 times that of the undoped sample (4.30 J/cm³). The observed performance enhancement can be attributed to two synergistic effects. First, low mole fractions of Tb^{3+} serve as nucleation promoters, optimizing the crystallization process and improving the uniformity of the microstructure. Second, Tb^{3+} doping reduces the activation energy for interface charge, suppresses space charge accumulation, and mitigates local electric field distortions, thus significantly improving the breakdown strength. These findings provide valuable experimental insights for the design and development of high-performance glass-ceramic materials for energy storage applications.

Keywords: BaO-SrO- Nb_2O_5 glass ceramics, energy storage performance, dielectric properties, Tb^{3+} doping

DOI: [10.7498/aps.75.20251666](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251666)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251666](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251666)

稀土离子 Tb^{3+} 掺杂 $BaO-SrO-Nb_2O_5$ 玻璃陶瓷结构及介电储能性能

陈铃 刘兴博 郭旭 李龙 白旭春 刘少辉

Structure and dielectric energy storage performance of Tb^{3+} doped $BaO-SrO-Nb_2O_5$ glass ceramics

CHEN Ling LIU Xingbo GUO Xu LI Long BAI Xuchun LIU Shaohui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 100701 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251666

CSTR: 32037.14.aps.75.20251666

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251666>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Dy^{3+} 掺杂 $BaO-Na_2O-Nb_2O_5$ 基玻璃陶瓷介电与储能性能

Dielectric and energy-storage performance of Dy^{3+} doped $BaO-Na_2O-Nb_2O_5$ based glass ceramics

物理学报. 2025, 74(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250815>

$(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 掺杂对 $[0.93NaNbO_3-0.07Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O_3]$ 陶瓷结构与电学性能的影响

Influence of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ doping on structure and electrical properties of $[0.93NaNbO_3-0.07Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O_3]$ ceramics

物理学报. 2025, 74(1): 017702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240833>

Sm^{3+} 掺杂 $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ 无机多功能陶瓷的储能行为和光致发光性质

Energy storage and photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ multifunctional ceramics

物理学报. 2023, 72(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230685>

高可调低损耗电介质薄膜的制备及性能

Fabrication and characterization of pulsed laser deposited high-tunability, low-loss $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films

物理学报. 2025, 74(19): 197702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250938>

稀土掺杂 $Gd_2Te_4O_{11}$ 亚碲酸盐荧光粉的合成及其发光性能

Synthesis and luminescent properties of rare earths doped $Gd_2Te_4O_{11}$ tellurite phosphors

物理学报. 2023, 72(1): 017801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221341>

$0.7BiFeO_3-0.3BaTiO_3$ 陶瓷中极化翻转产生的巨电卡效应增加及 Mn^{4+} 离子掺杂对其介电、铁电性能的影响

Giant electrocaloric effect enhancement due to the polarization flip and influence of Mn^{4+} doping on the dielectric, ferroelectric properties in $0.7BiFeO_3-0.3BaTiO_3$ ceramics

物理学报. 2022, 71(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220280>