

# Sr<sub>2</sub>Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>5</sub>O<sub>21</sub> 陶瓷的介电性能研究

王玲续<sup>1</sup>, 郭晓东<sup>2</sup>, 张丰庆<sup>3</sup>, 孙华君<sup>4</sup>, 范素华<sup>2</sup>

(1. 济南大学, 山东 济南 250022)

(2. 山东女子学院, 山东 济南 250300)

(3. 山东建筑大学, 山东 济南 250101)

(4. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 采用溶胶凝胶法制备了 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>5</sub>O<sub>21</sub> (SBFTi) 陶瓷, 测试了 SBFTi 陶瓷室温~500 °C 范围内的介电谱、交流阻抗以及交流电导率, 对其进行了分析。结果表明: SBFTi 陶瓷的介电常数比 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> 高, 频率稳定性好, 具有弥散型铁电体的特征; SBFTi 陶瓷的电学结构比较均匀, 宏观电阻具有负温度系数特征并主要来源于晶粒的作用; 在 200~480 °C 温度范围内, SBFTi 陶瓷的电导激活能为 0.6 eV, 氧空位为 SBFTi 陶瓷的主要载流子。

**关键词:** Sr<sub>2</sub>Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>5</sub>O<sub>21</sub>; 介电性能; 溶胶凝胶法

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-415-05

铋层状铁电材料 (bismuth layer-structured ferroelectrics, BLSFs) 因其较低的介电损耗、较高的居里温度等电性能, 成为目前存储器领域研究中最为热门的材料之一<sup>[1-3]</sup>, 其化学通式为 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (A<sub>m-1</sub>B<sub>m</sub>O<sub>3m+1</sub>)<sup>2-</sup>, *m* 代表类钙钛矿层数, 晶体结构为上下 2 个 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层, 中间为钙钛矿层, 这为铋层状铁电材料与钙钛矿材料形成固溶体提供了结构基础。

SrBi<sub>5</sub>FeTi<sub>4</sub>O<sub>18</sub> (SBFTi<sub>4</sub>) 陶瓷是由 *m*=4 的 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (SBTi) 与 BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 复合形成 *m*=5 的铋层状铁电材料<sup>[4-6]</sup>, 是二者形成的固溶体。研究发现: SBFTi<sub>4</sub> 固溶体中, 低价的 Sr<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 分别取代了高价的 Bi<sup>3+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup>, 由于电荷补偿作用产生氧空位, 而离子和氧空位的组合 (Fe<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub><sup>·</sup>、Fe<sup>2+</sup>-V<sub>O</sub><sup>·</sup>) 导致弛豫产生<sup>[4]</sup>, Fe<sup>3+</sup>-V<sub>O</sub><sup>·</sup> 等偶极子的分散也使该材料在室温下表现出弱铁磁性。Do 等人<sup>[5,6]</sup> 制备了 SBFTi<sub>4</sub> 薄膜, 并发现 SBFTi<sub>4</sub> 薄膜的晶体结构与 SBFTi<sub>4</sub> 陶瓷相同, 在 100 kV/cm 电场下, SBFTi<sub>4</sub> 薄膜的漏电流密度为 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>, 在经过 1.44×10<sup>10</sup> 次循环反转后, 剩余极化值仅下降了 15%, 呈现出良好的抗疲劳性能<sup>[4]</sup>, 在存储器方面具有巨大的应用潜力。

本研究用溶胶凝胶法将 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (*m*=5) 与 BFO 进行再复合, 制备出了 Sr<sub>2</sub>Bi<sub>5</sub>FeTi<sub>5</sub>O<sub>21</sub> (*m*=6, SBFTi) 固溶体陶瓷, 并对其介电性能进行探讨分析。

## 1 实验

利用溶胶-凝胶法 (sol-gel) 制备 SBFTi 陶瓷, 详细制备工艺见文献[7,8]。

采用德国 Novocontrol 公司 Concept80 宽频介电阻抗测量系统, 在 1 Hz~1 MHz 频率范围内测试 SBFTi 陶瓷的常温介电性能; 采用美国安捷伦公司的 E4980A 精密 LCP 测试仪, 搭配西安交通大学的高温介电测试系统, 在 20 Hz~2 MHz 频率范围内, 测量 SBFTi 陶瓷室温~500 °C 范围内的介电谱、交流阻抗以及交流电导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SBFTi 铁电陶瓷的常温介电特性

图 1 是 SBFTi 铁电陶瓷样品室温下的介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 和介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 随频率 (*f*) 变化曲线, 测试频率为 100 Hz~1 MHz。从图中看出, 在测试频率范围内所制备的 SBFTi 陶瓷的介电常数变化不大 (<9%), 频率稳定性较好。随着 *f* 升高,  $\epsilon_r$  稍有减小,  $\tan\delta$  稍有增大, 其变化规律符合 Maxwell-Wagner 模型<sup>[9]</sup> 对应的变化规律。 $\epsilon_r$  随 *f* 升高稍有减小, 这主要是由于随着 *f* 升高, 电场变化较快, 偶极子的反转速度无法跟上导致  $\epsilon_r$  稍有下降<sup>[5,10]</sup>。在所测试频率范围内 SBFTi 陶瓷的  $\tan\delta$  在 0.01~0.038 之间, 介电稳定性较好。

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51272142); 山东省高等学校科技发展计划 (J15LA05)

作者简介: 王玲续, 女, 1985 年生, 硕士, 讲师, 济南大学土木建筑学院, 山东 济南 250022, E-mail: wanglingxu@163.com

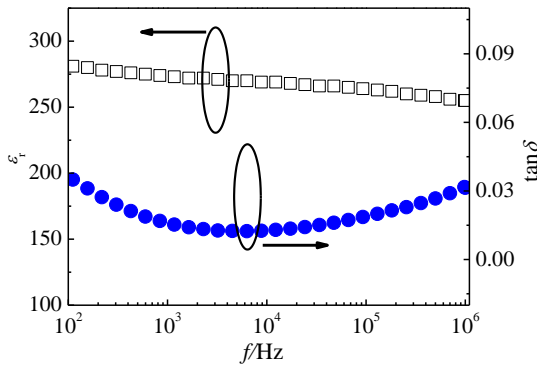


图 1 SBFTi 陶瓷室温下  $\epsilon_r$  和  $\tan\delta$  随  $f$  变化曲线

Fig.1 Frequency dependence of dielectric constant  $\epsilon_r$  and loss  $\tan\delta$  of SBFTi ceramic at room temperature

### 2.2 SBFTi 铁电陶瓷的介温谱特性

图 2 为 SBFTi 铁电陶瓷在不同频率 ( $f$ ) 下介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 与介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 随温度 ( $T$ ) 变化曲线。从图中可以看出 SBFTi 陶瓷的铁电-顺电相变的温度 (居里温度) 在 300 °C 以上, 稍高于文献中报道的 SBTi 陶瓷的居里点 283 °C<sup>[11,12]</sup>。这主要是由于 SBFTi 陶瓷相比较于 SBTi 陶瓷具有较大的结构畸变, 发生铁电-顺电相变的温度也随之提高<sup>[13,14]</sup>, 即居里温度随之提高。

由图 2 可以看出, 与 SBTi 陶瓷相比, SBFTi 陶瓷的居里峰对应温度区间变化较大, 且随测试频率的提高呈现降低趋势, 符合弥散铁电体的变化特征。

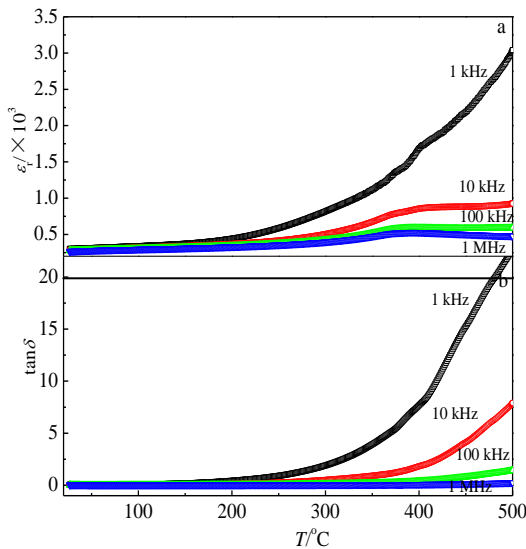


图 2 不同频率下 SBFTi 陶瓷的介温谱

Fig.2 Temperature dependence of dielectric constant  $\epsilon_r$  (a) and loss  $\tan\delta$  (b) at different frequencies of SBFTi ceramic

分析原因, SBFTi 陶瓷相当于 A、B 位共掺的 SBTi 陶瓷,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  进入晶格导致成分和结构起伏, 形成微区或微畴, 它们的相变温度也不尽相同, 使得居里相变温度由温度点变为温度区间<sup>[10]</sup>, 这与其它钙钛矿结构的固溶体陶瓷中的报道是一致的<sup>[15,16]</sup>。

由修正后的居里-外斯定律:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{rm}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\epsilon_{rm}\delta^2} \quad (1)$$

式中,  $\epsilon_{rm}$  为介电常数的峰值;  $\delta$  为相变的弥散度;  $\gamma$  为弥散系数;  $T_m$  为居里温度。 $\gamma=1$  时为正常铁电体,  $\gamma=2$  时为完全弥散铁电体, 而  $\gamma$  介于 1 和 2 之间时, 则称之为弥散铁电体。

对图 2 中 1 MHz 频率下的  $\epsilon_r$ - $T$  曲线对应的数据在  $T(\epsilon_{rm}) < T < T(2/3\epsilon_{rm})$  范围内进行拟合, 如图 3 所示, 可看出  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$  和  $\ln(T - T_m)$  呈线性关系,  $\gamma=1.37$ , 即为弥散型铁电体, 这与上述分析相吻合。

### 2.3 SBFTi 铁电陶瓷的交流阻抗

图 4a 为 SBFTi 陶瓷的交流阻抗谱 (测试温度: 200~480 °C, 测试频率: 20 Hz~2 MHz), 阻抗曲线为一圆心在横轴以下的圆弧。从图 4 可以看出, 随着测试温度的升高, SBFTi 陶瓷的宏观电阻逐渐减小, 这是由于随着温度升高, 载流子密度增大和运动加剧所致<sup>[10,17]</sup>。

值得一提的是, 电模数  $M^*$  也是在进行交流阻抗谱分析时不可忽视的物理量, 其与复阻抗  $Z^*$  关系为:

$$M^* = jZ^* C_0 \omega \quad (2)$$

式中,  $C_0$  为真空电容。由式 (2) 计算得到 SBFTi 陶瓷的电模数虚部 ( $M''$ ) 及阻抗虚部 ( $-Z''$ ) 随频率 ( $f$ ) 的变化曲线如图 4b, 4c 所示。由此看出, 同一温度下, SBFTi 陶瓷的阻抗和电模数虚部随频率变化都仅有一个类德拜峰  $Z''_{max}$ 。受空间电荷极化过程<sup>[5,18-21]</sup>的影响,

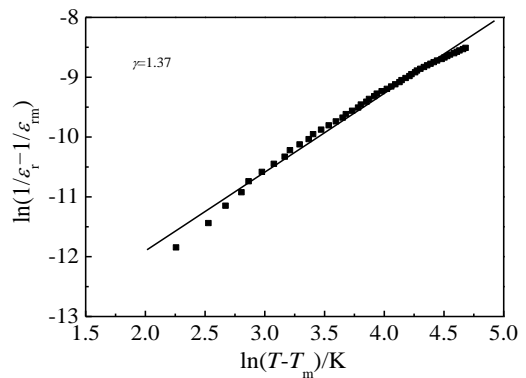


图 3 1 MHz 下 SBFTi 陶瓷的  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm}) - \ln(T - T_m)$  拟合曲线  
Fig.3 Fitting curve of  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{rm})$  vs  $\ln(T - T_m)$  for SBFTi ceramic at 1 MHz

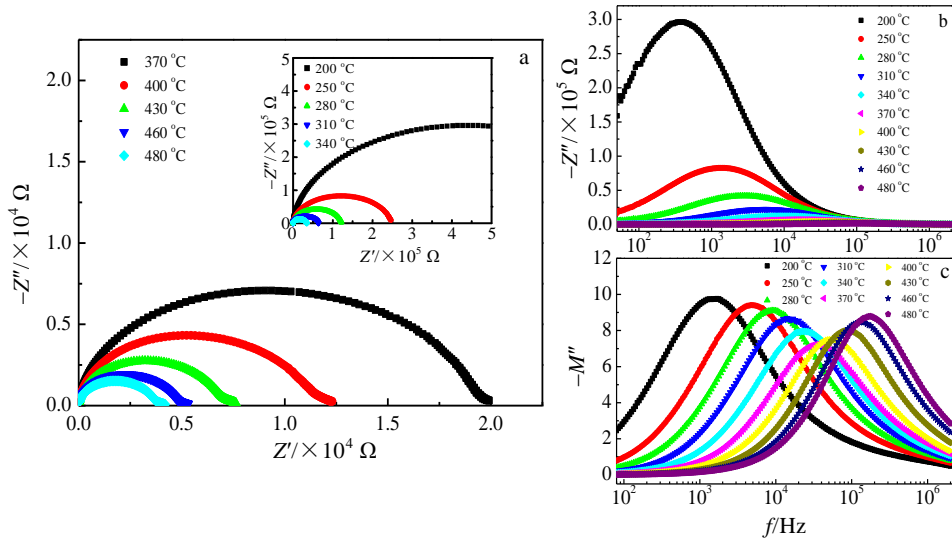


图 4 SBFTi 陶瓷不同温度下交流阻抗谱及阻抗虚部  $-Z''$  和电模数虚部  $M''$  随频率变化曲线

Fig.4 AC impedance spectra (a) and frequency dependence of  $-Z''$  (b) and  $M''$  (c) of SBFTi ceramic at different temperatures

随温度的升高  $Z''_{\max}$  逐渐降低的同时向高频移动, 这种变化表明 SBFTi 陶瓷内部存在混合弛豫<sup>[18-21]</sup>, 这也与材料的居里峰宽化是一致的。

同一温度下, 陶瓷的电模数虚部 ( $M''$ ) 随频率变化的峰值  $M''_{\max}$  的大小与陶瓷材料的晶粒或晶界电容  $C$  的关系为:

$$M''_{\max} = \frac{C_0}{2C} \quad (3)$$

式中,  $C_0$  为真空电容。由式 (3) 可得到电容值  $C$  随  $M''_{\max}$  和温度  $T$  变化情况, 如图 5 所示。

由图 5 看出, 随着温度升高, SBFTi 陶瓷电容先增大后减小, 在 350 °C 附近达到最大。因为陶瓷材料的铁电-顺电相变温度附近, 电容值会出现异常现象, 而这来源于晶粒的作用<sup>[10]</sup>。由此证明, 从电模数虚部

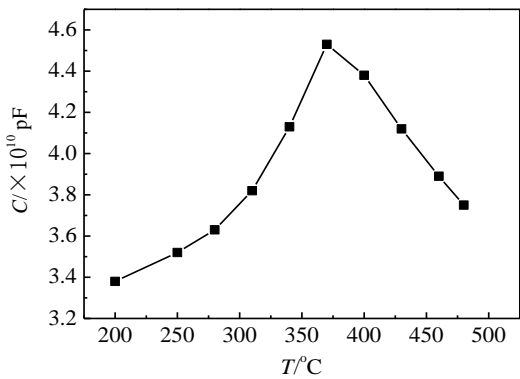


图 5 电模数虚部所得 SBFTi 陶瓷的电容  $C$  随温度变化曲线

Fig.5 Capacitance variation derived from  $M''_{\max}$  of SBFTi ceramic with different temperatures

频谱中获得的电容主要来自晶粒, 并非晶界, 即, SBFTi 陶瓷的介电常数来源于晶粒。

#### 2.4 SBFTi 铁电陶瓷的交流电导率

图 6 为不同温度下 SBFTi 陶瓷的交流电导率 ( $\sigma_{ac}$ ) 随频率 ( $f$ ) 变化图。可以看出, 温度较低时, 低频下 SBFTi 陶瓷的  $\sigma_{ac}$  近似与频率无关;  $\sigma_{ac}$  发生明显变化时对应的频率称之为跳跃频率  $\omega_p$ , 由图看出,  $\omega_p$  随温度的升高逐渐向高频移动, 所以, 随着温度的升高,  $\sigma_{ac}$  与频率无关的范围逐渐扩大。分析原因, 在低温时,  $\sigma_{ac}$  主要源于弱束缚电荷<sup>[19]</sup>; 而在高温时,  $\sigma_{ac}$  则主要来源于漏导的迅速增加<sup>[21]</sup>。

由图 6 可以看出, 20 Hz 频率时, SBFTi 陶瓷的电导随温度变化极小, 因此, 我们可以用 20 Hz 下所得的交流电导率数值来代替直流电导率  $\sigma_{dc}$ 。

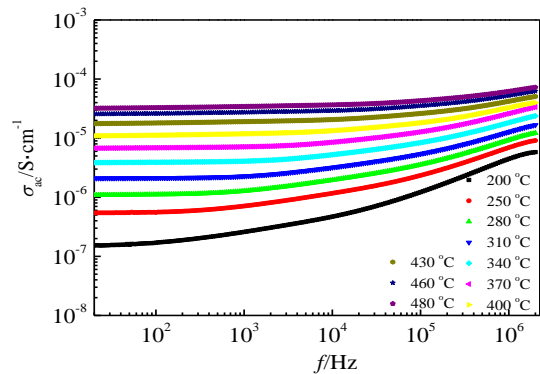


图 6 不同温度下 SBFTi 陶瓷的交流电导率随频率变化

Fig.6 Frequency dependence of  $\sigma_{ac}$  conductivity for SBFTi ceramic at different temperatures

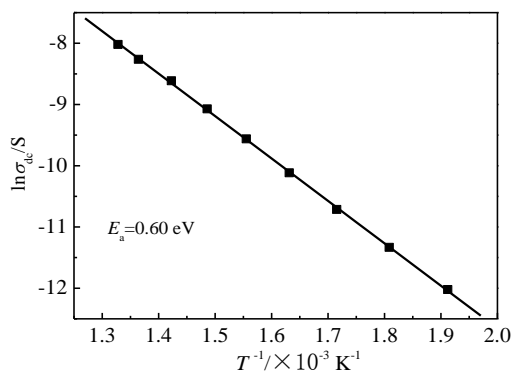


图 7 SBFTi 陶瓷  $\ln\sigma_{dc}$  与  $T^{-1}$  关系拟合曲线

Fig.7 Fitting curve for  $\ln\sigma_{dc}$  and  $T^{-1}$  of SBFTi ceramic

图 7 为 SBFTi 陶瓷  $\ln\sigma_{dc}$  与  $T^{-1}$  关系拟合曲线。可以看出两者满足良好的线性关系，满足阿伦尼乌斯公式，通过线性拟合得到 SBFTi 陶瓷在 200~480 °C 温度范围内的激活能  $E_a=0.6$  eV。与钙钛矿型结构陶瓷中氧空位的二级电离激活能 0.7 eV<sup>[22]</sup> 相近。因此判断，氧空位为 SBFTi 陶瓷的主要载流子。

### 3 结 论

1) SBFTi 陶瓷在室温下的介电常数表现出良好的频率稳定性，介电常数随频率的变化关系符合 Maxwell-Wagner 模型对应的变化规律，其铁电-顺电转变峰跨越较宽的温度区间，呈现出弥散铁电体的特征，且损耗较小，因而，具有较好的应用价值。

2) SBFTi 陶瓷的宏观电阻具有负温度系数特征，材料的介电性能主要来源于晶粒的作用，在 200~480 °C 温度范围内，其电导激活能为 0.6 eV，说明了氧空位是 SBFTi 陶瓷的主要载流子。

#### 参考文献 References

[1] Lu Wangping(卢网平), Zhu Jun(朱 骏), Hui Rong(惠 荣) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2003, 34(5): 562  
 [2] White G S, Raynes A S, Vaudin M D *et al. J Am Ceram Soc*[J], 1994, 77(10): 2603

[3] Zhao Ying(赵 莹), Zhao Keliang(赵科良), Kou Yujuan(寇玉娟) *et al. Electronic Science & Technology*(电子科学技术)[J], 2015, 2(1): 18  
 [4] James A R, Bhimasankaram T. *Mod Phys Lett*[J], 1988, 12(19): 785  
 [5] Do D, Kim J W, Kim S S *et al. Integrated Ferroelectrics*[J], 2009, 105(1): 66  
 [6] Almodovar N S, Portelles J. *J Appl Phys*[J], 2007, 102(12): 124 105  
 [7] Fan Suhua(范素华), Guo Xiaodong(郭晓东), Zhang Fengqing(张丰庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 5  
 [8] Guo Xiaodong(郭晓东), Zhang Fengqing(张丰庆), Wang Cuijuan(王翠娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 9  
 [9] Huo S X, Yuan S L, Qiu Y *et al. Mater Lett*[J], 2012, 68: 8  
 [10] Guo Xiaodong(郭晓东). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Jinan: Shangdong Jianzhu University, 2016  
 [11] Srinivas K, James A R. *J Appl Phys*[J], 1999, 86(7): 3885  
 [12] Zhang Zengping(张增平), Lu Wangping(卢网平), Chen Xiaobing(陈小兵). *Journal of Yangzhou University*(扬州大学学报)[J], 2005, 8(2): 28  
 [13] Suarez D Y, Reaney I M, Lee W E. *J Mater Res*[J], 2001, 16(11): 3139  
 [14] Wang W, Shan D, Sun J B *et al. J Appl Phys*[J], 2008, 103(4): 044 102  
 [15] Gao X S, Chen X Y, Yin J *et al. J Mater Sci*[J], 2000, 35(21): 5421  
 [16] Ananta S, Thomas N W. *J Eur Ceram Soc*[J], 1999, 19(2): 155  
 [17] Sinclair D C, West A R. *J Mater Sci*[J], 1994, 29(23): 6061  
 [18] Ramana E V, Suryanarayana S V, Sankaram T B. *Materials Research Bulletin*[J], 2006, 41(6): 1077  
 [19] Nayak P, Mohapatra S R, Kumar P *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(8): 9361  
 [10] Ihrig H, Hennings D. *Phys Rev B*[J], 1978, 17(12): 4593  
 [21] Chen Jianguo(陈建国). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2010  
 [22] Ang C, Yu Z, Cross L E. *Phys Rev B*[J], 2000, 62(1): 228

## Dielectric Properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_5\text{FeTi}_5\text{O}_{21}$ Ceramic

Wang Lingxu<sup>1</sup>, Guo Xiaodong<sup>2</sup>, Zhang Fengqing<sup>3</sup>, Sun Hua jun<sup>4</sup>, Fan Suhua<sup>2</sup>

(1. University of Jinan, Jinan 250022, China)

(2. Shandong Women's University, Jinan 250300, China)

(3. Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

(4. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:**  $\text{Sr}_2\text{Bi}_5\text{FeTi}_5\text{O}_{21}$  (SBFTi) ceramic was prepared by a sol-gel method. The dielectric constant-temperatures from room temperature to 500 °C, AC impedance and AC conductivity of SBFTi ceramic were tested and analyzed. The results show that SBFTi ceramic exhibits high dielectric constant, good frequency stability and high Curie temperature compared with  $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (SBTi) ceramic and it also exhibits the characteristics of diffuse ferroelectrics. The electrical structure of SBFTi ceramics is relatively uniform and the macro resistance, which is attributed to the grain shows a negative coefficient characteristic with temperature. The activation energy for conductivity is 0.6 eV and the oxygen vacancy is the main carrier of the SBFTi ceramic at 200~480 °C.

**Key words:**  $\text{Sr}_2\text{Bi}_5\text{FeTi}_5\text{O}_{21}$ ; dielectric properties; sol-gel method

---

Corresponding author: Fan Suhua, Ph. D., Professor, Shandong Women's University, Jinan 250300, P. R. China, Tel: 0086-531-86526688, E-mail: fsuhua@126.com