

文章编号:1674-2869(2018)03-0288-04

# Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>陶瓷的制备及其介电性研究

骆建国<sup>1,2</sup>,朱 蒙<sup>1,2</sup>,龙春艳<sup>1,2</sup>,徐 军<sup>\*1,2</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;

2. 等离子化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

**摘 要:**为研究铋层状钙钛矿结构(Aurivillius相)铁电陶瓷居里温度( $T_c$ )及介电性能,采用传统固相反应法在1 100 ℃烧结5 h制备了不同价态元素K<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Y<sup>3+</sup>协同置换A位Sr元素的Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>陶瓷,利用X射线衍射仪表征不同置换量陶瓷的物相,结果表明制备的陶瓷均为Aurivillius相,无杂相产生。采用精密阻抗分析仪测量了陶瓷在不同频率下的介电温谱,结果表明,所有陶瓷样品均表现出铁电相变,随替换量增多,陶瓷的居里温度 $T_c$ 由518.2 ℃降低到514.5 ℃, $T_c$ 处的介电常数极大值由2 350下降到2 000。研究表明,表征结构失稳性的容忍因子参数对Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>陶瓷铁电相变有重要影响。

**关键词:**铁电陶瓷;元素置换;居里温度;Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>;介电性能

中图分类号:TM282 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.03.011

## Preparation and Dielectric Properties of Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Ceramics

LUO Jianguo<sup>1,2</sup>, ZHU Meng<sup>1,2</sup>, LONG Chunyan<sup>1,2</sup>, XU Jun<sup>\*1,2</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

**Abstract:** To study the impacting factors of the ferroelectric Curie temperature( $T_c$ ) and dielectric properties of bismuth layered perovskite-type ferroelectric ceramics, K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Y<sup>3+</sup> co-substituted SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics (Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>) were synthesized by conventional solid state reaction at 1 100 ℃ for 5 h. X-ray diffraction results showed that all the ceramics were single phase without impurity. The dielectric temperature spectrum measured by precision impedance analyzer showed a ferroelectric transition for all samples,  $T_c$  decreasing from 518.2 ℃ to 514.5 ℃ and the dielectric constant at  $T_c$  decreasing from 2 350 to 2 000 as the amount of elemental substitution ( $x$ ) increased. The tolerance factor characterizing structural instability of bismuth layered perovskite structure plays an important role in the ferroelectric phase transition in the Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics.

**Keywords:** ferroelectric ceramics; elemental substitution; Curie temperature; Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>; dielectric properties

铁电材料是一种在一定温度范围内具有自发极化且自发极化可以随外电场变化而改变的功能材料,铁电材料除了具有铁电性外,还具有压电性、热释电性、介电性和电光效应等一系列物理性质,广泛应用于各类电子器件中<sup>[1-2]</sup>。锆钛酸铅

(PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>)是目前使用最广的铁电材料,它是由钛酸铅和锆酸铅组成的固溶体,具有很高的介电常数(dielectric constant,  $\epsilon$ ),工作温度在250 ℃以下<sup>[3]</sup>。随着环保要求逐渐严格,含铅材料的存在空间越来越小,亟需开发出性能优良的无

收稿日期:2018-01-31

基金项目:武汉工程大学第八届研究生教育创新基金(CX2016022)

作者简介:骆建国,硕士研究生。E-mail:1344638832@qq.com

\*通讯作者:徐 军,博士,教授。E-mail:junxu@wit.edu.cn

引文格式:骆建国,朱蒙,龙春艳,等. Sr<sub>1-x</sub>(YK)<sub>0.25x</sub>Ba<sub>0.5x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>陶瓷的制备及其介电性研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018,40(3):288-291.

铅替代材料。当前研究较多的无铅铁电材料主要有:钛酸铋钠( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ )<sup>[4]</sup>、钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )<sup>[5]</sup>和二钛酸钡( $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ )<sup>[6]</sup>以及铋层状钙钛矿结构(Aurivillius相)化合物<sup>[7-9]</sup>等。Aurivillius相由于具有多层结构及较大的固溶度,在多层制备、元素置换等方面得到广泛研究,其通式为 $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ ,由铋氧层和钙钛矿结构交替组成, $n$ 代表两相邻铋氧层之间 $\text{BO}_6$ 八面体数目。A位一般由 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 等大半径的离子占据,B位一般由 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 等小半径的离子占据。 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 是一种典型的4层 Aurivillius 相铁电材料,其居里温度(Curie temperature,  $T_c$ )约为 520 ℃<sup>[10]</sup>。 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 材料的制备方法主要有水热法<sup>[11]</sup>、机械化学辅助法<sup>[12]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>和固相反应法<sup>[14]</sup>等,不同方法制备的陶瓷介电性略有差异。单一 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 材料的性能达不到实用化要求,很多学者对其进行元素置换改性研究,其中Nayak等对 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷A、B位元素置换做了大量研究,如使用 $\text{La}^{3+}$ 替代A位 $\text{Bi}^{3+}$ <sup>[15]</sup>,使用 $\text{Zr}^{4+}$ 替代B位的 $\text{Ti}^{4+}$ <sup>[16]</sup>。而多种元素协同置换的研究相对较少,随着置换元素种类增加,由离子价态和半径的差异引起的晶格局部畸变更加复杂,在保持元素置换后化合物总化学价态不变的情况下,本文采用 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 三种不同价态、不同半径离子协同置换A位 $\text{Sr}^{2+}$ ,研究多种元素置换时不同替换量对 $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的 $T_c$ 及介电性能的影响。

# 1 实验部分

## 1.1 主要原料

碳酸钡、碳酸锶、碳酸钾、氧化钇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氧化钛、氧化铋:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

## 1.2 $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的制备

采用传统固相法制备陶瓷,根据元素摩尔比按置换量分别为 $x=0.03$ 、 $0.06$ 、 $0.10$ 、 $0.15$ 称取相应质量的原料放入玛瑙球磨罐中,加入若干大小不等的球磨珠,以无水乙醇为球磨介质,密封后放入行星式球磨机中球磨3 h,使原料充分混合细化。干燥后在800 ℃预烧5 h,自然冷却后进行2次球磨,将干燥后的粉末加入适量粘合剂聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)在无水乙醇中反复研磨几次,充分干燥后压制成直径约10 mm、厚度约1 mm的圆形陶瓷胚体。在马弗炉中按5 min/℃的速率升温至530 ℃保温5 h,使PVA从陶瓷胚体中排除,

然后升温至1 100 ℃,保温5 h烧结成致密的陶瓷片。将烧结好的陶瓷片表面打磨抛光后均匀地涂覆一层高温银浆,于160 ℃放置20 min后,在830 ℃保温15 min,制得银电极用于介电性能测试。

## 1.3 表征方法

采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(Bruker D8 Advance型)分析样品的相纯度,X射线源为Cu  $K\alpha_1$ ,波长为0.154 18 nm,扫描范围10°~70°。采用精密阻抗仪(Wayne Kerr 6500B型)测试样品的介电性能(1 kHz~5 MHz),测量温度范围为100 ℃~600 ℃,测试速率为2 ℃/min。

# 2 结果与讨论

## 2.1 XRD表征

图1是在同一条件下制备的不同置换比例的 $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的XRD图,与 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的标准卡片(JCPDS: NO.043-0973)相符,表明制备的不同置换量的陶瓷均为 Aurivillius 相。说明A位替代元素Y、K、Ba成功置换A位Sr元素。插图是不同置换量的陶瓷在 $2\theta$ 为47°~48°范围的高角度衍射峰的放大图,从图中可以明显观察到,随着置换量的增加,衍射峰向高角度偏移。这是由于A位 $\text{Ba}^{2+}$ ( $r=1.42\times10^{-10}$  m)、 $\text{Y}^{3+}$ ( $r=1.019\times10^{-10}$  m)、 $\text{K}^+$ ( $r=1.51\times10^{-10}$  m)离子置换 $\text{Sr}^{2+}$ ( $r=1.26\times10^{-10}$  m)离子后,A位离子平均尺寸增大(A位替代离子平均半径 $1.34\times10^{-10}$  m),导致晶格参数增大,对应的晶面间距增大,根据X射线衍射的布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知,衍射角 $\theta$ 减小,在XRD图谱上表现为随置换量增多,衍射峰向低角度偏移。这进一步证明了Y、K、Ba元素成功置换A位Sr元素。

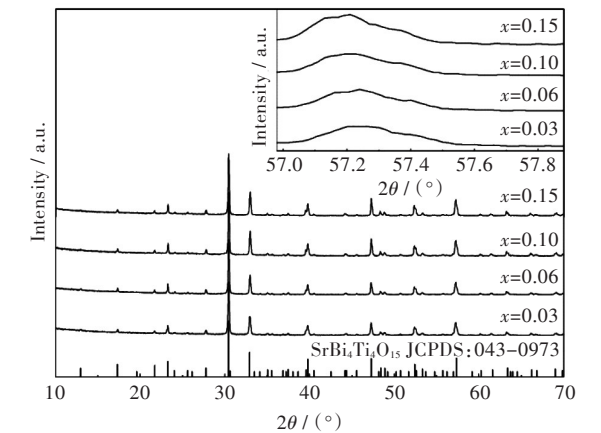


图1 不同置换量的 $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的XRD图(插图为 $2\theta=47^\circ\sim48^\circ$ 时的XRD局部放大图)

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics with different amounts of substitutions ( $x$ )(inset is the magnification of XRD in the rang of  $47^\circ$  to  $48^\circ$ )

2.2 介电分析

图 2 给出了  $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷在置  
换量  $x=0.03、0.06、0.10、0.15$  时, 分别在 1 kHz、

10 kHz、100 kHz、1 MHz、5 MHz 频率下测量的  $\epsilon'$  和  
介电损耗 ( $\tan \delta$ ) 随温度变化的曲线, 测量的温度  
范围为  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

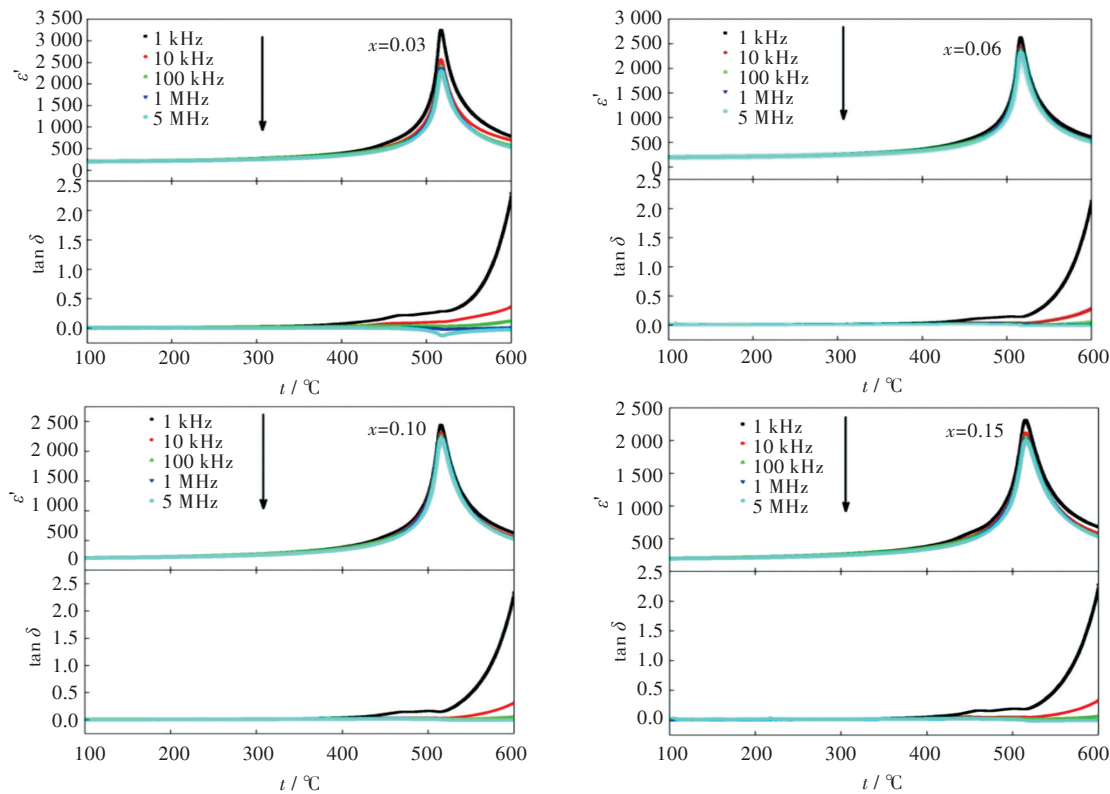


图 2 元素置换量  $x$  为 (a) 0.03, (b) 0.06, (c) 0.10, (d) 0.15 时的  $\epsilon'$  和  $\tan \delta$  温谱

Fig. 2 The  $\epsilon'$  and  $\tan \delta$  of the samples with different amounts of substitution  $x$  (a) 0.03, (b) 0.06, (c) 0.10 and (d) 0.15

所有样品在不同频率下的  $\epsilon'$  均表现为  $\epsilon'$  值随  
温度升高, 先缓慢增加, 接近某一温度值时,  $\epsilon'$  值  
迅速增加而后又迅速减小, 也就是说, 在特定的温  
度下不同频率的  $\epsilon'$  均表现出一个明显尖锐的峰,  
这是典型的铁电特征峰, 表示材料在该温度时, 由  
铁电相转变为顺电相, 该温度即铁电材料的  $T_c$ 。  
测得置换量  $x=0.03、0.06、0.10、0.15$  的陶瓷的  $T_c$   
分别为  $518.2\text{ }^{\circ}\text{C}、516.7\text{ }^{\circ}\text{C}、515.4\text{ }^{\circ}\text{C}、514.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Irie 等<sup>[10]</sup>  
报道的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  单晶  $T_c$  为  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。4 种不同置换  
量的陶瓷从  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tan \delta$  均很小且平稳变  
化,  $\epsilon'$  值均为 200 左右。当温度超过  $T_c$  后, 介电损  
耗值快速增大, 这是由于随温度升高, 材料漏导电  
流增大所致。

图 3 所示为  $T_c$  附近  $\epsilon'$  随温度变化的关系曲  
线, 为清晰起见, 给出了典型的 1 MHz 下的测量结  
果。很明显, 随着置换量增多, 介电峰向低温区移  
动,  $\epsilon'$  值从 2 350 逐渐减小到 2 000, 且铁电峰逐渐  
宽化, 这是由于随着置换量增加, 占据同一 A 位的  
离子种类增加, 引起局部微观成分不均匀所导致  
的典型的弥散性铁电相变。

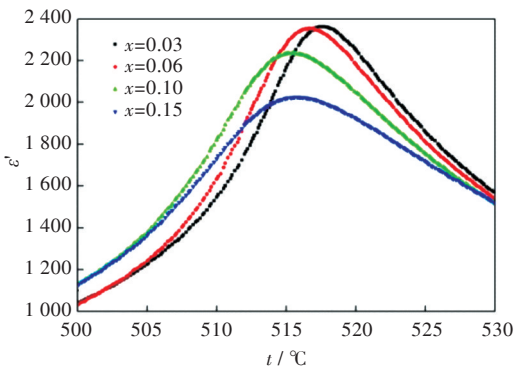


图 3 测试频率为 1 MHz 时  $T_c$  附近的介电温谱图

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric constant near  $T_c$  measured at 1 MHz

2.3  $T_c$  和容忍因子的关系

Newnham 等<sup>[17]</sup>对铋层状氧化物进行元素置换  
时发现并非所有元素都能稳定置换, 推断出层状  
结构的稳定性与钙钛矿层的扭曲度和铋氧层与钙  
钛矿层之间的尺寸匹配程度密切相关, 进而引出  
容忍因子 ( $t$ ) 来衡量钙钛矿结构的稳定性。定义为:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_O + r_B),$$

$r_A$ 、 $r_B$  和  $r_O$  分别代表A位离子、B位离子和氧离子的半径。一般来说,当 $t$ 越接近1时,钙钛矿相越稳定;当 $t$ 越偏离1时,材料的结构对称性会降低,钙钛矿结构将不再稳定。根据容忍因子的定义,计算置换量 $x=0, 0.03, 0.06, 0.10, 0.15$ 时的容忍因子 $t$ ,将不同置换量时的容忍因子及 $T_c$ 列于表2中。

表2 不同置换量的陶瓷对应的容忍因子和  $T_c$   
Tab. 2  $T_c$  and tolerance factor( $t$ ) of the samples with different amounts of substitution( $x$ )

掺杂量 $x$	容忍因子 $t$	$T_c / ^\circ\text{C}$
0.00	0.916 9	520.0 <sup>[10]</sup>
0.03	0.917 2	518.2
0.06	0.917 5	516.7
0.10	0.917 9	515.4
0.15	0.918 4	514.5

容忍因子是影响铁电材料 $T_c$ 的主要因素之一,随着容忍因子缓慢增加, $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的 $T_c$ 相应下降,这主要是由于Y、K、Ba等置换元素平均离子半径大于Sr离子半径,元素置换量增加,使容忍因子更加趋近于1,导致 Aurivillius 相中氧八面体和铋氧层的畸变程度减弱,陶瓷的自发极化作用下降,因而 $T_c$ 减小。

3 结 语

采用传统固相法制备了 $n=4$ 层状钙钛矿相 $\text{Sr}_{1-x}(\text{YK})_{0.25x}\text{Ba}_{0.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷,XRD结果显示,制备的陶瓷均为单一的 Aurivillius 相,无第二相产生,说明元素置换成功。介电温谱测量表明陶瓷在100℃至400℃较广的范围具有较高且稳定的 $\epsilon'$ ,其值 $\epsilon' \approx 200$ ,同时具有明显的铁电特征峰。随着置换量增加,钙钛矿结构容忍因子增大,陶瓷的 $T_c$ 由518.2℃逐渐降低到514.5℃, $T_c$ 处的介电常数极大值由2 350下降到2 000,并且介电峰逐渐宽化。容忍因子对陶瓷的介电性能和铁电性能有重要影响,可以选择恰当的元素置换来调节陶瓷的介电性能和铁电性能。

参考文献:

[1] PARK B H, KANG B S, BU S D, et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories [J]. Nature, 1999(401):682-684.  
[2] GARCIA V, BIBES M. Electronics: inside story of ferroelectric memories [J]. Nature, 2012, 483(7389): 279-281.  
[3] PANDA P K, SAHOO B. PZT to lead free piezo ceramics: a review [J]. Ferroelectrics, 2015, 474(1): 128-143.

[4] LI M, PIETROWSKI M J, De SOUZA R A, et al. A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  [J]. Nature Materials, 2014, 13(1):31-35.  
[5] CHOI K J, BIEGALSKI M, LI Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained  $\text{BaTiO}_3$  thin films [J]. Science, 2004, 306(5698):1005-1009.  
[6] AKISHIGE Y, XU J, SHIGEMATSU H, et al. Synthesis of  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  nanopowders by sol-gel method and the dielectric properties of the ceramics [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(5): 051402-1-051402-5.  
[7] GEGUZINA G A, FESENKO E G, SHUVAYEVA E T. On problems of search for novel Bi-containing layered perovskite-like high- $T_c$  ferroelectrics [J]. Ferroelectrics, 1995, 167(1):311-320.  
[8] FRIT B, MERCURIO J P. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1992, 188:27-35.  
[9] ZUBKOV S V, VLASENKO V G. Crystal structure and dielectric properties of layered perovskite-like solid solutions  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) with high Curie temperature [J]. Physics of the Solid State, 2017, 59(12):2325-2330.  
[10] IRIE H, MIYAYAMA M. Dielectric and ferroelectric properties of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  single crystals [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(2):251-253.  
[11] XU Z J, CHU R Q, HAO J G, et al. Hydrothermal preparation and electrical properties of Aurivillius phase  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramic [J]. Ferroelectrics, 2017, 516(1):148-155.  
[12] FERRER P, IGLESIAS J E, CASTRO A. Synthesis of the aurivillius phase  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  by a mechanochemical activation route [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(7):1323-1329.  
[13] MAMATHA B, SURESH M B, JAMES A R, et al. Synthesis and electrical properties of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  piezoelectric ceramics [J]. Physica Scripta, 2011, 84(5):055704-1-055704-6.  
[14] NAYAK P, BADAPANDA T, PANIGRAHI S. Effect of sintering temperature on electrical properties of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(5):2913-2920.  
[15] NAYAK P, BADAPANDA T, PANIGRAHI S. Effect of lanthanum modification on dielectric and conduction behaviour of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramic [C]//AIP Conference Proceedings. New York: AIP Publishing, 2017, 1832(1):030017-1-030017-3.  
[16] NAYAK P, BADAPANDA T, PANIGRAHI S. Influence of  $\text{Zr}^{4+}$  doping on structural and electrical properties of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramic [C]//AIP Conference Proceedings. New York: AIP Publishing, 2015, 1665(1):030019-1-030019-3.  
[17] NEWNHAM R, WOLFE R, DORRIAN J. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family [J]. Materials Research Bulletin, 1971, 6(10): 1029-1039.