

文章编号: 1674-2869(2017)03-0239-04

# 新型 Ruddlesden-Popper 相 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷铁电体

黄昌蓉<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. 等离子体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:** 为了寻求新的混合非常规铁电体, 采用固相法合成了具有 Ruddlesden-Popper 结构的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷, 并研究了该材料的介电与铁电性能. 通过 X 射线衍射分析检测  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  的相组成, 采用扫描电镜与能谱分析仪分析  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷的微观形貌与元素含量, 采用不同频率下的介电温谱测量和电滞回线测量对样品的介电与铁电性能进行表征. 结果显示, 制备的  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷为单一正交相结构, 其晶胞参数  $a=2.062\ 72\ \text{nm}$ ,  $b=0.572\ 49\ \text{nm}$ ,  $c=0.570\ 03\ \text{nm}$ , 样品在不同频率下测得的介电温谱在  $132\ ^\circ\text{C}$  存在一个明显的介电峰, 同时其电滞回线显示明显的室温铁电性, 居里温度约为  $132\ ^\circ\text{C}$ .

**关键词:**  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ; 铁电陶瓷; 居里温度; 介电性能

**中图分类号:** TM911.3      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.006

## New Ceramic Ferroelectric $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ with Ruddlesden-Popper Phase

HUANG Changrong<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 seek new hybrid improper ferroelectricity,  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ceramic with Ruddlesden-Popper phase was prepared by the conventional solid-state reaction method. The phase purity was characterized by X-ray diffraction, and the microstructure and composition were analyzed by scanning electron microscopy and energy dispersive system. The dielectric constant as the function of the temperature at different frequencies showed a dielectric peak at about  $132\ ^\circ\text{C}$ , and the polarization-electric field measurement at room temperature showed a typical hysteresis loop. The results indicate that  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ceramic has an orthorhombic structure with  $a=2.062\ 72\ \text{nm}$ ,  $b=0.572\ 49\ \text{nm}$  and  $c=0.570\ 03\ \text{nm}$ . The dielectric temperature spectra at different frequencies exhibit a dielectric peak at about  $132\ ^\circ\text{C}$ . Meanwhile, a typical ferroelectric hysteresis loop reveals significant room temperature ferroelectricity and its Curie temperature is about  $132\ ^\circ\text{C}$ .

**Keywords:**  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ; ferroelectric ceramics; Curie temperature; dielectric property

铁电材料由于其独特的自发极化性能而引起了广泛关注, 被广泛地应用于多个领域, 如非易失性存储器<sup>[1-2]</sup>、太阳能电池<sup>[3]</sup>、可变电容器<sup>[4]</sup>等, 但可被实际应用的高性能的铁电材料种类仍然较少<sup>[5]</sup>. 近年来人们试图通过理论计算来发现新的铁电体

系<sup>[6-7]</sup>, 目前有许多铁电材料已经被理论预测, 其中部分体系已经通过实验证实. Benedek<sup>[8]</sup>等人利用第一性原理计算预测出由两种不同八面体旋转耦合导致的混合非常规铁电性(hybrid improper ferroelectricity), 其  $n=2$  的 Ruddlesden-Popper 相

收稿日期: 2016-12-20

作者简介: 黄昌蓉, 硕士研究生. E-mail: 1216241042@qq.com

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

引文格式: 黄昌蓉, 徐军. 新型 Ruddlesden-Popper 相  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  陶瓷铁电体[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(3): 239-242.

HUANG C R, XU J. New ceramic ferroelectric  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  with Ruddlesden-Popper structure[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3): 239-242.

$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  中的  $Ca_3B_2O_7$  ( $B=Mn, Ti$ ) 中非常规铁电性来源于氧八面体的旋转和氧八面体倾斜<sup>[9]</sup>. 值得注意的是, 近期  $(Ca, Sr)_3Ti_2O_7$  单晶的成功制备证实了混合非常规铁电体的存在<sup>[10]</sup>. Liu<sup>[11]</sup> 等人则通过制备  $Ca_3(Ti, Mn)_2O_7$  陶瓷并测试材料的  $P-E$  曲线证实了其铁电性能.

$n=2$  的 Ruddlesden-Popper 相  $A_3B_2O_7$  是由 AO 盐层和两层  $BO_6$  八面体结构组成的层状结构化合物<sup>[12-13]</sup>, 其特殊的超晶格构型使其成为探索室温铁电材料的理想结构<sup>[14]</sup>. 由于其较高的自发极化转变能垒<sup>[15]</sup>, 目前关于 Ruddlesden-Popper 相混合非常规铁电体的报道较少, 且没有直接测量出其居里温度 (Curie temperature,  $T_c$ ) 的相关报道.

$Sr_3Sn_2O_7$  (SSO) 是近期合成出来一种具有 Ruddlesden-Popper 相结构的化合物<sup>[13]</sup>, 由于其光学性能而引起关注<sup>[16]</sup>. Mulder<sup>[15]</sup> 等人预测 SSO 是探索新的非常规铁电体系的理想结构. 目前还没有 SSO 铁电性能和其  $T_c$  的相关报道. 本文通过固相反应法制备 SSO 陶瓷, 通过电滞回线和介电性能的测量来探讨材料的铁电性和  $T_c$ .

## 1 实验部分

采用传统的固相反应法制备了 SSO 陶瓷, 将碳酸锶 ( $w_{SrCO_3} \geq 99.9\%$ )、二氧化锡 ( $w_{SnO_2} \geq 99.9\%$ ) 以 SSO 的化学计量比进行配料, 以乙醇为球磨介质用行星球磨 3 h 使原料混合均匀, 烘干后以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率在  $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$  预烧 10 h, 进行 2 次球磨, 烘干后在 224 MPa 下压制成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的圆片, 以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率在  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 24 h, 得到单相 SSO 陶瓷样品. 然后将烧结成型的样品打磨至 0.5 mm 厚, 涂 Ag 电极, 在  $830\text{ }^\circ\text{C}$  烧银 15 min.

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪对样品进行物相分析; 显微形貌采用日立 S-4800 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 进行观察, 并用 X-Max50-011 能谱 (energy dispersive spectrometer, EDS) 仪进行元素含量测量; 用几何法测量样品的密度并计算样品的致密度; 用武汉普斯特仪器有限公司的型号为 PST-2000HL 的变温介电测量系统测量不同频率 ( $10\text{ kHz}\sim 10\text{ MHz}$ ) 的介电温谱; 采用美国 Radiant Technologies 的型号为 Model 09B 的铁电材料测试仪, 测量其电滞回线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 24 h 的 SSO 陶瓷的 X 射线

衍射图谱与 SSO 标准卡片 NO.01-070-4390 图谱. 从图 1 中可以看出制备的陶瓷样品是单一的正交相结构, 每个峰都能与标准卡相符合. 用 GSAS 软件对  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 24 h 的样品 XRD 图谱进行指标化, 通过计算得到 SSO 的晶胞参数为  $a=2.062\text{ }72\text{ nm}$ ,  $b=0.572\text{ }49\text{ nm}$ ,  $c=0.570\text{ }03\text{ nm}$ .

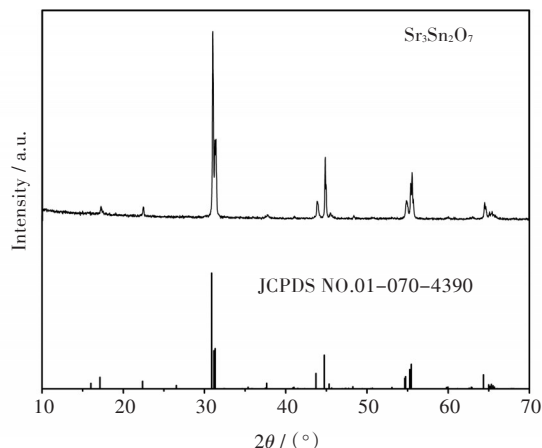


图 1 SSO 陶瓷在  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 24 h 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of SSO ceramic sintered at  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h

### 2.2 SEM 与 EDS 分析

图 2(a) 为  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 24 h 的 SSO 陶瓷 SEM 表面形貌图, 从图中可以看到, 样品的晶粒大小分布较均匀, 尺寸约为  $1\text{ }\mu\text{m}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ . 样品表面空隙较多, 致密度较低 (约 72%), 这是由于烧结温度相对较低引起的, 提高烧结温度可以使致密度升高<sup>[17]</sup>. 图 2(b) 为图 2(a) 的局部放大图, 从图中可以看出 SSO 的晶粒是由片状晶体组成的层状结构.

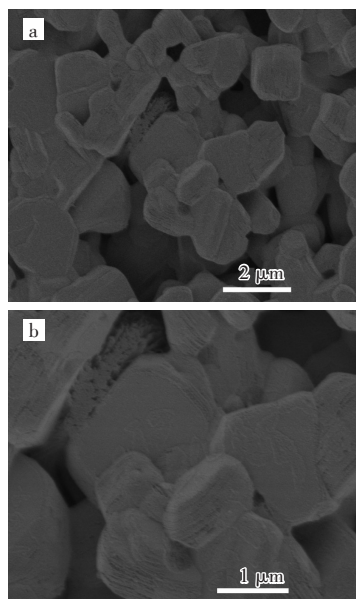


图 2 (a)  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 24 h 的 SSO 陶瓷片表面的 SEM 图; (b) 为 (a) 图的局部放大图

Fig. 2 (a) SEM image of the surface of SSO ceramic sintered at  $1\text{ }400\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h; (b) A magnified view of (a)

图3为1400℃烧结24h的SSO陶瓷的断面SEM图及进行面扫描分析的EDS谱图.从图3(b)中可以看出,样品中不含有样品成分外的其他元素.表1中给出了各元素的原子百分比,SSO陶瓷断面中Sr与Sn的原子含量比值约为1.52:1,此比例接近SSO化学式中1.5:1.

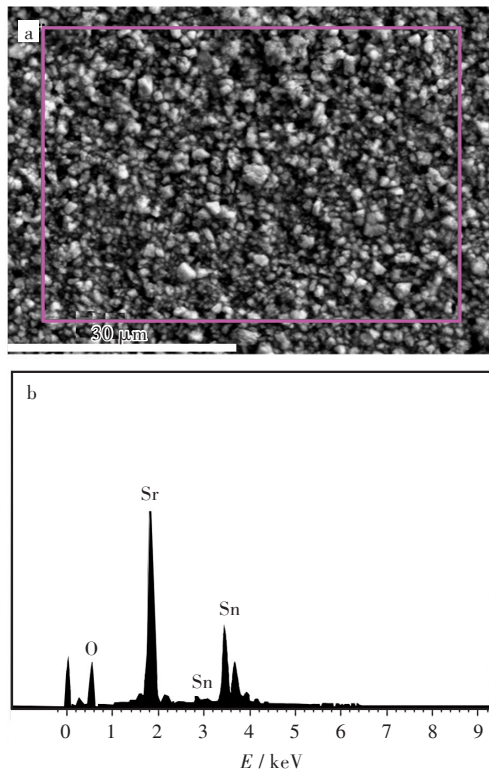


图3 1400℃烧结24h的SSO陶瓷断面(a)SEM图;  
(b)EDS能谱分析

Fig. 3 (a) SEM image and (b) EDS analysis of the cross-section of SSO ceramic sintered at 1400 °C for 24 h

表1 1400℃烧结24h的SSO陶瓷断面各元素的相对含量  
Tab. 1 Relative element contents of the cross-section of SSO ceramic sintered at 1400 °C for 24 h

元素 element	质量分数 mass fraction / %	原子分数 atom percent / %
O	32.29	74.87
Sr	35.89	15.19
Sn	31.82	9.94
total	100.00	100.00

### 2.3 样品的介电性能

1400℃烧结24h的SSO陶瓷在不同的测试频率(10kHz~10MHz)下的介电常数( $\epsilon'$ )与温度( $t$ )的关系如图4(a)所示.从图中可以看到在132℃附近有一个明显的介电峰,且不同频率下测得的介电峰位置一致,这可能是因为SSO陶瓷发生的铁电-顺电相变,而峰值对应的温度为 $T_c$ .图4(b)

是相变温度附近的局部放大图,从图中可知在不同频率下测得的 $T_c \approx 132^\circ\text{C}$ .SSO陶瓷样品在室温下的相对介电常数在7左右.随着温度的升高,氧空位浓度增加<sup>[18-20]</sup>,迁移率同时也增加,导致电导率增大,致使介电常数增加,在低频率下表现的尤其明显.

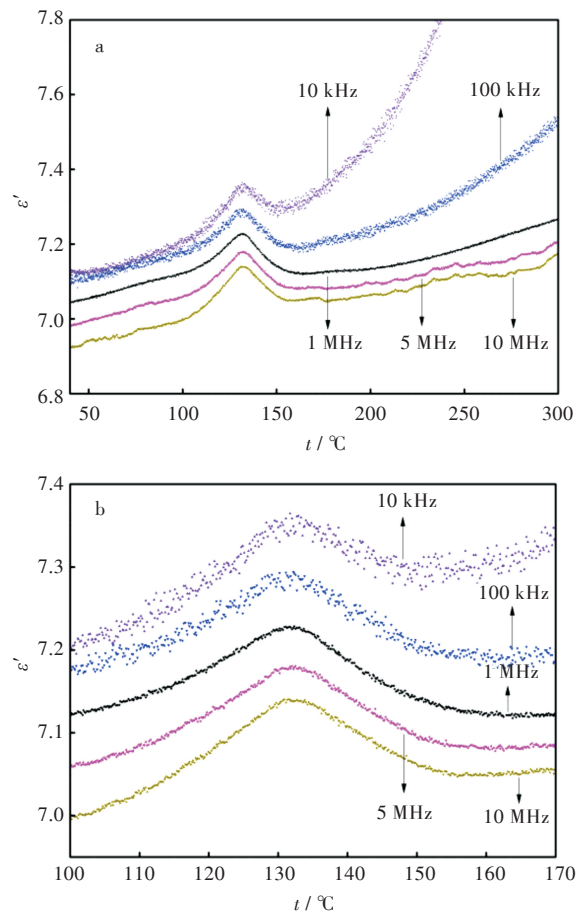


图4 1400℃烧结24h的SSO陶瓷在不同频率下  
(a)介电常数与温度的关系;(b)局部放大图

Fig. 4 (a) Relations between temperature and dielectric constant at different frequencies; (b) A magnified view of SSO ceramic sintered at 1400 °C for 24 h

### 2.4 SSO陶瓷的电滞回线

图5是SSO陶瓷在1400℃烧结24h的样品在室温下(约20℃)所测得的电极化强度( $P$ )和电场强度( $E$ )的关系曲线,测试频率为1Hz.从图5可知,虽然样品在本实验所用的92kV/cm场强下并未达到饱和极化,但其 $P$ - $E$ 曲线已表现出典型的电滞回线,表明SSO陶瓷在室温下具有铁电性,这证明在图4中所观测到的介电峰来源于在SSO陶瓷中所发生的铁电相变.由图5可知,在测试电场最大为92kV/cm时,极化强度达到 $P_s \approx 1.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,此时不饱和电滞回线所对应的矫顽场 $E_c \approx 30.3 \text{ kV}/\text{cm}$ ,剩余极化强度 $P_r \approx 0.39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

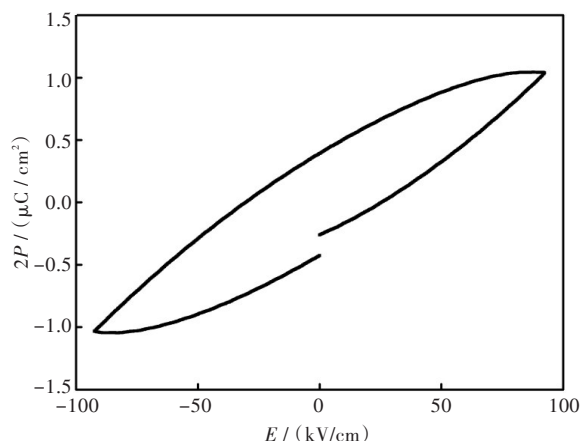


图5 1400 °C烧结的SSO陶瓷的电滞回线图

Fig. 5  $P$ - $E$  hysteresis loop of the SSO ceramic sintered at 1400 °C

### 3 结 语

采用高温固相法合成了纯相的  $n=2$  的 Ruddlesden-Popper 结构 SSO 陶瓷, 为正交相结构, 其晶胞参数  $a=2.062\ 72\ \text{nm}$ ,  $b=0.572\ 49\ \text{nm}$ ,  $c=0.570\ 03\ \text{nm}$ . 通过介电性能与电滞回线分析明确 SSO 为铁电体, 其  $T_c$  约为  $132\ ^\circ\text{C}$ , 室温下相对介电常数约为 7. 本实验所得到的 SSO 室温铁电体为理论上研究混合非常规铁电性提供了一个很好的实验案例.

#### 参考文献:

- [1] GARCIA V, BIBES M. Electronics: inside story of ferroelectric memories [J]. *Nature*, 2012, 483 (7389): 279–281.
- [2] LIAO L, FAN H J, YAN B, et al. Ferroelectric transistors with nanowire channel: toward nonvolatile memory applications [J]. *Acs Nano*, 2009, 3 (3): 700–706.
- [3] CHOI T, LEE S, CHOI Y J, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in  $\text{BiFeO}_3$  [J]. *Science*, 2009, 324 (5923): 63–66.
- [4] JAMIL A, KALKUR T S, CRAMER N. Tunable ferroelectric capacitor-based voltage-controlled oscillator [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2007, 54 (2): 222–226.
- [5] BENEDEK N A, FENNIE C J. Why are there so few perovskite ferroelectrics? [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (26): 13339–13349.
- [6] FENNIE C J. Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100 (16): 167203–1–167203–4.
- [7] CURTAROLO S, HART G L W, NARDELLI M B, et al. The high-throughput highway to computational materials

design [J]. *Nature Materials*, 2013, 12 (3): 191–201.

- [8] BENEDEK N A, FENNIE C J. Hybrid improper ferroelectricity: a mechanism for controllable polarization-magnetization coupling [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106 (10): 107204–1–107204–4.
- [9] HARRIS A B. Symmetry analysis for the Ruddlesden-Popper systems  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  [J]. *Physical Review B*, 2011, 84 (6): 49–51.
- [10] OH Y S, LUO X, HUANG F T, et al. Experimental demonstration of hybrid improper ferroelectricity and the presence of abundant charged walls in  $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  crystals [J]. *Nature Materials*, 2015, 14 (4): 407–413.
- [11] LIU X Q, WU J W, SHI X X, et al. Hybrid improper ferroelectricity in Ruddlesden-Popper  $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Mn})_2\text{O}_7$  ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106 (20): 202903–1–202903–4.
- [12] RUDDLESDEN S N, POPPER P. New compounds of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type [J]. *Acta Crystallographica*, 1957, 10 (8): 538–539.
- [13] GREEN M A, PRASSIDES K, DAY P, et al. Structure of the  $n=2$  and  $n=\infty$  member of the Ruddlesden-Popper series,  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$  [J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, 2 (1): 35–41.
- [14] BOUSQUET E, DAWBER M, STUCKI N, et al. Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices [J]. *Nature*, 2008, 452 (7188): 732–736.
- [15] MULDER A T, BENEDEK N A, RONDINELLI J M, et al. Turning  $\text{ABO}_3$  antiferroelectrics into ferroelectrics: design rules for practical rotation-driven ferroelectricity in double perovskites and  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ , ruddlesden-popper compounds [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (38): 4810–4820.
- [16] LEI B F, MAN S Q, LIU Y L, et al. Luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  phosphor [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2010, 124 (Suppl. 2/3): 912–915.
- [17] 曲远方. 功能陶瓷材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 28–66.
- [18] SCOTT J F, DAWBER M. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76 (25): 3801–3803.
- [19] CHEN A, ZHI Y, CROSS L E. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in  $\text{Bi:SrTiO}_3$  [J]. *Physical Review B*, 2000, 62 (1): 228–236.
- [20] WARREN W L, VANHEUSDEN K, DIMOS D, et al. Oxygen vacancy motion in perovskite oxides [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79 (2): 536–538.