

铌酸锶钡陶瓷中氧空位对离子电导率 和弛豫现象的影响

汤卉 唐新桂 蒋艳平 刘秋香 李文华

Oxygen vacancy effect on ionic conductivity and relaxation phenomenon of  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics

Tang Hui Tang Xin-Gui Jiang Yan-Ping Liu Qiu-Xiang Li Wen-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 227701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190562

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190562>

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

铟掺杂钨位增强钨酸铋氧空位光催化效率

Enhancing oxygen vacancy photocatalytic efficiency of bismuth tungstate using In-doped W site

物理学报. 2019, 68(21): 217102-1 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191010>

氧空位缺陷对PbTiO<sub>3</sub>铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

具有氧空位 $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ )的第一性原理计算和光催化性能研究

First principle calculation and photocatalytic performance of  $\text{Bi}_x\text{WO}_6$  ( $1.81 \leq x \leq 2.01$ ) with oxygen vacancies

物理学报. 2018, 67(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172287>

# 铌酸锶钡陶瓷中氧空位对离子电导率和弛豫现象的影响\*

汤卉 唐新桂<sup>†</sup> 蒋艳平 刘秋香 李文华

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2019年4月18日收到; 2019年8月16日收到修改稿)

由于铅对环境存在各种危害, 无铅铁电功能陶瓷的研究是当前研究热点之一. 弛豫铁电体因具有较低的容温变化率和大的电致伸缩系数, 在陶瓷电容器材料中占据重要地位. 且无铅功能陶瓷在高温介电行为和阻抗的分析研究工作对功能陶瓷在高温下的适用具有重要的指导意义.  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷采用传统的高温固相反应法制备而成, 并系统地研究了  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷的介电特性和阻抗. 值得注意的是, 铌酸锶钡的高温弛豫尚未研究报导. 结果显示, 锶在陶瓷中组分比例的增加会使铁电相转变为顺电的相变温度降低. 此外, 通过计算,  $x = 0.6$  的铌酸锶钡陶瓷的弥散相变参数  $\gamma = 1.94$ , 表明  $x = 0.6$  的铌酸锶钡陶瓷在低温下接近理想的弛豫铁电体. 另外, 阻抗分析数据显示陶瓷存在热激活弛豫现象. 最后, 利用阿伦尼乌斯定律从阻抗和介电数据中计算出了电导活化能和弛豫活化能. 计算结果证明, 氧空位引起的离子跳跃在高温介电弛豫过程中发挥了关键作用.

**关键词:** 铌酸锶钡, 弥散相变, 弛豫型铁电体, 氧空位

**PACS:** 77.80.Jk, 77.84.Ek, 77.22.Gm, 77.22.-d

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190562

## 1 引言

传统的铁电陶瓷有着优异的铁电性、介电性、压电性、光电效应和热电性能, 从而被广泛用于家用电器、航天航空、通讯等领域. 传统铁电陶瓷中研究热门的钙钛矿型材料以钛酸铅基和钛酸钡基陶瓷为代表, 而钨青铜型结构的铁电材料以铌酸盐基陶瓷为典型代表<sup>[1-8]</sup>. 考虑到铅及其铅的化合物会带来一些不利影响, 而多数无铅铁电体又存在居里温度高、电极化易疲劳等缺陷, 目前迫切需要开发出具有优异性能又属于环境友好型的材料来应用于各种电子器件. 另外, 弛豫铁电体因“弥散相变”而具有较低的容温变化率, 另外弛豫铁电体还具有大的电致伸缩系数, 被认为是陶瓷电容器在技

术和经济上重要的候选材料. 铌酸锶钡是钨青铜结构的弛豫型铁电体, 其微观晶体结构比钙钛矿复杂, 并且, 铌酸锶钡属于非填满型钨青铜结构材料, 其居里温度可以通过改变其组分比例来调节, 因此这一材料也受到了各界的广泛关注<sup>[9-11]</sup>. 据报道, 陶瓷中锶 (Sr) 浓度的增加可以引起弛豫行为, 并提高介电常数和铁电性能<sup>[12,13]</sup>. 但目前尚不清楚铌酸锶钡中的 Sr 离子对其弛豫行为和性质的影响. 在这项工作中, 我们采用了修正的居里-外斯定律对介电常数进行拟合来分析铌酸锶钡的弛豫行为. 此前, 对铌酸钡基弛豫铁电体的研究大多关注在低温介电常数, 而实际上, 相应的电子器件在汽车、航空航天, 能量存储应用等相关的工业应用时的工作温度都是高温环境, 高温介电常数的研究具有重要意义. 本研究的重点是在高温范围内也对介电常

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11574057) 和广东省科技计划项目 (批准号: 2016 A010104018) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [xgtang@gdut.edu.cn](mailto:xgtang@gdut.edu.cn)

数和介电损耗  $\tan\delta$  进行了系统分析. 最后, 通过阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 定律计算了电导率的活化能, 进一步分析了氧空位 (OVs) 与高温介电弛豫行为之间的关系.

## 2 实验

### 2.1 样品的制备

$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷 (缩写为 SBN,  $x = 0.4, 0.5$  和  $0.6$  分别缩写为 SBN40, SBN50 和 SBN60) 是通过固相反应法制备而成. 采用  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的分析纯级粉末作为原料, 将上述粉末配比称量后放置到高密度聚乙烯瓶中, 再加入适量氧化锆球作为研磨球, 适量乙醇作为其研磨介质, 封瓶后用行星式球磨机球磨 24 h. 球磨好后, 将混合湿料放置马弗炉中干燥, 再将干燥的混合物在 1473 K 环境中预烧 5 h. 然后再次球磨和干燥, 再将二次干燥好的原料研磨过筛, 加入 5 wt%PVA 作为粘合剂造粒. 最后, 把粉体干压成直径为 10 mm 厚度为 1—2 mm 的圆柱体, 成型的小圆片在 1623 K 温度下烧结 2 h 制成初步的陶瓷样品.

### 2.2 性能测试

为了测量陶瓷的各项电学性能, 将初步得到的陶瓷样品打磨成了厚度为 0.60 mm 的且外表面光滑小圆片, 再在圆片的上下底面用旋涂法镀银电极并退火处理. 1—500 kHz 频率范围的介电常数  $\epsilon_r$ 、介电损耗  $\tan\delta$  和阻抗均使用 Agilent E4980 A 仪器进行变温测量, 测量时的升温速度为 2 K/min, 测量的温度范围为 293—923 K.

## 3 结果与讨论

### 3.1 介温特性

图 1 显示了在不同频率 (1—500 kHz) 下, SBN 陶瓷样品的介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan\delta$  对温度的依赖性. 可以看出, SBN 陶瓷的  $\epsilon_r$  先是随着温度的升高而逐渐增大, 当温度达到铁电-顺电相变温度 (即介电常数最大时的温度  $T_m$ ) 后,  $\epsilon_r$  随着温度升高而降低<sup>[14]</sup>. 此外, 随着频率的增加,  $T_m$  向温度稍高的方向移动. 另一方面, 随着 Sr/Ba 比例增加, 最大介电常数  $\epsilon_m$  (即相变温度时的介电常数值) 明显增加, 与此同时,  $T_m$  明显减小. 介电常数在变温

下的宽峰与铁电四方相到顺电立方相转变相关. 随着频率的增加, 介电宽峰的位置向更高的温度移动, 这是弛豫行为的典型特征<sup>[15–17]</sup>. 值得一提的是, 钨青铜氧化物除铁电相变外, 存在氧八面体倾斜造成的调制结构的无公度/公度转变, 这两个温度的相互关系决定了其铁电相变特征. 若无公度/公度转变温度等于或高于居里点, 则表现为正常铁电体; 若无公度/公度转变温度明显低于居里温度 ( $T_C$ ), 则表现为弛豫铁电行为, 根据介电特性结果可以推断出样品的无公度/公度转变温度低于居里温度<sup>[17,18]</sup>. 另外, 不同频率下, 所有样品的  $\tan\delta$  也表现出明显的弥散相变特征, 在频率增大时, 最大损耗  $\tan\delta$  在低温时也随之增大. 通常, 理想铁电体的居里温度处的最大介电常数值可以用居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律描述<sup>[19]</sup>:

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_0}{C}, \quad (T > T_0), \quad (1)$$

其中  $C$  和  $T_0$  分别是居里-外斯常数和居里-外斯温度. 在图 2(a)—(c) 中可看出,  $T_m$  大于  $T_0$ , 这意味着上述铌酸锶钡陶瓷中的相变属于一阶相变, 若为二阶相变,  $T_m$  将等于  $T_0$ . 在这项研究中, 通过居里-外斯定律分析了所有 SBN 陶瓷样品在 1 kHz 频率下的  $\epsilon_r$ , 不同组分的 SBN 陶瓷样品在 1 kHz 频率下的  $\epsilon_r$  与温度关系曲线如图 2(d) 所示. 由  $\epsilon_r$  与温度关系曲线可推出 SBN40, SBN50, SBN60 陶瓷的  $T_m$  和  $T_0$  分别为 401.15 K 和 393.15 K, 355.15 K 和 349.15 K, 327.15 K 和 327.15 K. 除此之外, 从图 2(d) 可以清楚地看出, 随着 Sr 浓度的增加,  $T_m$  和  $T_0$  都明显降低, 这一结果也与本工作的预期一致.

众所周知, 对于弛豫铁电体, 弥散程度也可以通过修正的居里-外斯定律来描述:

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C_1}, \quad (2)$$

其中  $\epsilon_m$  是相变温度下的介电常数值即介电常数的最大值,  $C_1$  和  $\gamma$  是常量,  $\gamma$  的值可以用来描述弥散的程度. 通常,  $\gamma = 1$  表示材料为一般铁电体且符合居里-外斯定律, 当  $1 < \gamma < 2$  则代表材料属于弛豫铁电体, 而  $\gamma = 2$  表示材料属于理想的弛豫铁电体<sup>[20]</sup>. 为了研究 Sr/Ba 比值对 SBN 陶瓷弛豫行为的影响, 绘制了所有样品在 1 kHz 测量频率下  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  作为  $(T - T_m)$  函数的关系图, 如图 2(a)—(c) 所示. 在 (2) 式的基础上拟合出了所

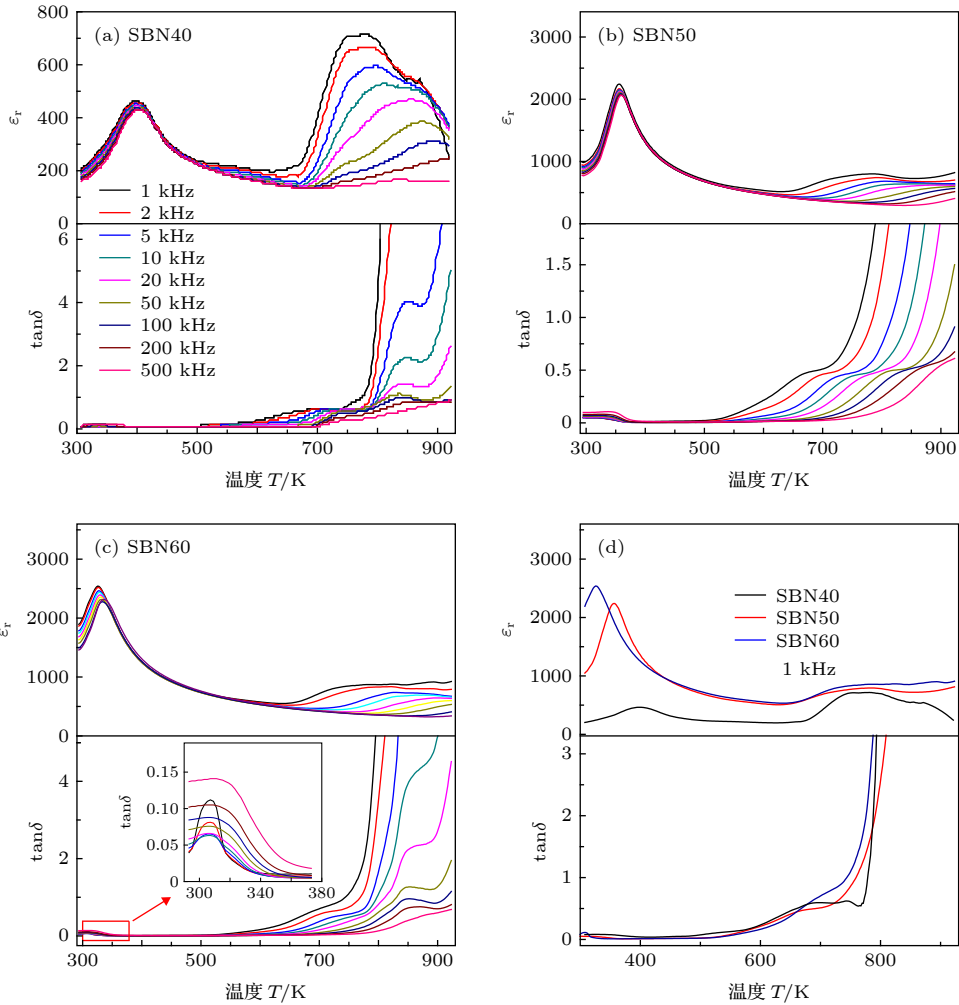


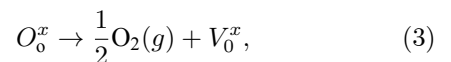
图 1 陶瓷在不同频率下的介电常数和介电损耗与温度的关系 (a) SBN40; (b) SBN50; (c) SBN60; (d) 所有样品在 1 kHz 频率下的介电常数和介电损耗与温度的关系

Fig. 1. Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss for ceramics at different frequencies: (a) SBN40; (b) SBN50; (c) SBN60; (d) all of the samples at 1 kHz.

有 SBN 陶瓷的  $\gamma$  值, 发现低温下 SBN40, SBN50 和 SBN60 的  $\gamma$  值分别是 1.53, 1.90 和 1.94. 从  $\gamma$  的数值来看, SBN60 陶瓷最接近理想的弛豫铁电体. 综合上述结论可以得出, 随着 Sr/Ba 比值的增加, 低温  $\gamma$  值越来越接近于 2, 这一现象也证实了弛豫程度与 Sr 组分在 SBN 陶瓷样品中含量的关系.

此外, 值得注意的是, 所有 SBN 陶瓷的相对介电常数随温度升高而明显增加, 图 1 还显示介电损耗  $\tan\delta$  在低温下小于 0.2, 而  $\tan\delta$  在 600—930 K 高温区域内异常猛增且数值远大于低温时的值. 在高温阶段时, 陶瓷样品介温特性曲线异常, 这种介电异常现象看起来与在较低温度区域中的弛豫相变的行为非常相似, 但事实上, 这一介电异常现象却与相变无关. 综合上述, 高温阶段的

介温异常行为实属于高温介电弛豫 [21,22]. 众所周知, 在铁电材料中, 弛豫现象可能由以下机制引起: 偶极极化, Maxwell-Wagner, 畴壁弛豫, 空间电荷等. 其中, 空间电荷模型与传导现象相关联, 该模型表明增加氧空位的含量会导致电导率和介电弛豫的增加 [21,23]. 然而, 由于掺入 Sr 的离子半径比 Ba 离子半径小, 取代后晶格产生位错缺陷, 位错在运动过程中会导致氧空位的产生. 此外, 在温度较高的时, 晶体表面的原子由于热涨落跳到表面, 同样会产生氧空位, 这些氧空位的产生和运动有可能会影响高温介电常数的弥散. 因此, 可以初步合理地假设介电弛豫行为是由 BSN 陶瓷中存在的氧空位引起的 [24,25]. 氧空位的形成过程如下所示:



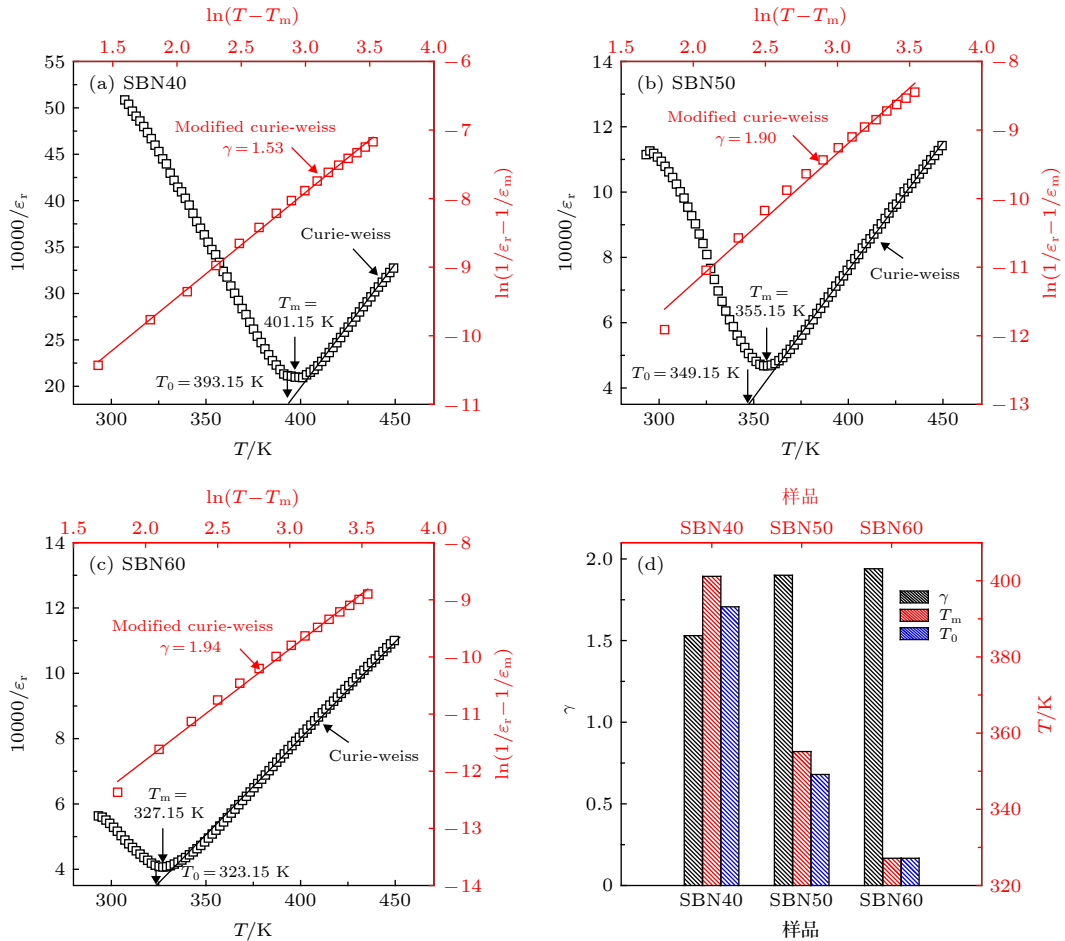


图 2 在 1 kHz 频率下, 介电常数与温度的函数关系 (黑色实线是居里-外斯定律拟合, 红色实线是改进的居里-外斯定律的拟合) (a) SBN40; (b) SBN50; (c) SBN60; (d) 在 1 kHz 下三个样品的  $\gamma$ ,  $T_m$  和  $T_0$  的值  
 Fig. 2. The inverse of dielectric permittivity as a function of temperature at 1 kHz (the black solid lines are used to fit the Curie-Weiss law, the red solid lines used to fit the modified Curie-Weiss law): (a) SBN40; (b) SBN50; (c) SBN60; (d) the value of  $\gamma$ ,  $T_m$  and  $T_0$  for three samples at 1 kHz.

### 3.2 阻抗分析和活化能计算

为了更透彻地研究高温介电弛豫行为, 更好的方法是进行阻抗分析, 变温阻抗 Cole-Cole 图如图 3 所示. 从图 3 中可以观察到测量的阻抗 Cole-Cole 图是个明显的半圆弧, 并且这些半圆的中心低于横轴, 这表示弛豫模型偏离理想的德拜 (Debye) 行为<sup>[26]</sup>. 图 3(d) 可得出, 随着 Sr/Ba 比的增加, 圆弧半径在逐渐减小. 在图 3(a)–(c) 中可以观察到, 同一样品中, 弧半径随着温度的升高而降低, 这说明阻抗具有温度依赖性. 随着温度的升高, 空间电荷的移动性会变得更加明显, 空间电荷就具有足够的能量穿过势垒, 致使导电性随着阻抗的减小而增强, 这就解释了随着温度升高半圆半径却减小的现象.

图 3(a)–(c) 的插图显示了在不同频率时阻抗

归一化虚部 ( $Z''/Z''_{max}$ ) 随温度增加的变化. 在 803 K 至 923 K 的高温范围内观察到特征频率处的明显的温度依赖性峰值, 其中三个样品的温度间隔为 40 K. 随着温度的升高, 峰值有规律地向高频方向移动, 这一现象表明随着温度的升高弛豫时间减少并且暗示了热激活的弛豫行为. 这种行为是跳跃型机制的标志性迹象, 其中偶极子的数量在跳跃时会逐渐减少, 它还导致热激活弛豫过程中电子-晶格耦合的逐渐减小, 弛豫时间 ( $\tau$ ) 通常遵循阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 定律<sup>[27]</sup>:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(-E_a/k_B T), \quad (4)$$

其中  $\tau_0$  是指前因子 (或无限温度下的弛豫时间),  $T$  是绝对温度,  $E_a$  是弛豫的活化能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 在峰值位置 (图 3) 时,  $\omega_p \tau_p = 1$ , 其中  $\omega_p = 2\pi f$  是测量的角频率, 下标  $p$  表示峰值位置的值.

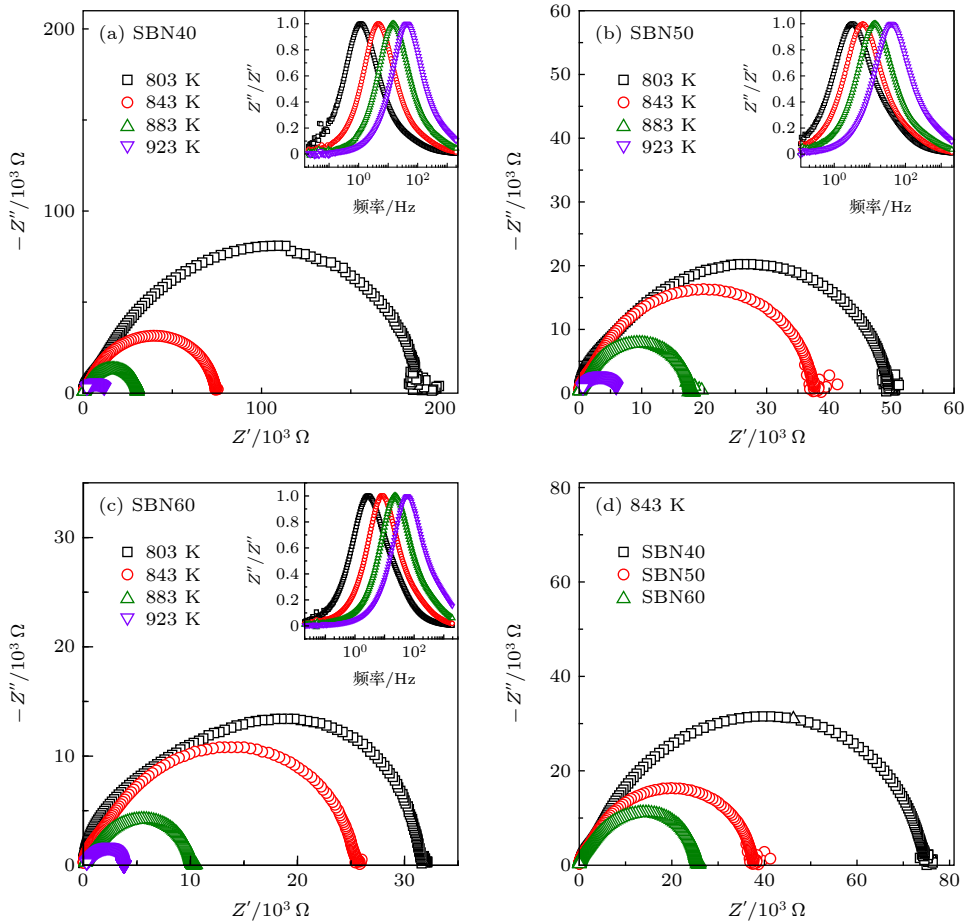


图 3 SBN 陶瓷的 Cole-Cole 图 (插图为阻抗虚部归一化 ( $Z''/Z''_{\max}$ ) 随频率的变化关系图) (a) SBN40; (b) SBN50; (c) SBN60; (d) 在 843 K 下所有 SBN 陶瓷的 Cole-Cole 图

Fig. 3. Cole-Cole plots for SBN ceramics (the insets show the normalized imaginary parts of impedance ( $Z''/Z''_{\max}$ ) with frequency): (a) SBN40; (b) SBN50; (c) SBN60; (d) Cole-Cole plots for SBN ceramics at 843 K.

如图 3 的插图显示, 阻抗归一化虚部 ( $Z''/Z''_{\max}$ ) 随温度的变化显示出了单一的峰. 依据阿伦尼乌斯定律, 先绘制出  $\ln(\omega_p)$  和温度倒数的关系曲线, 再对关系曲线进行函数拟合, 该函数的斜率即推算出的弛豫活化能  $E_a$  的确定值. 所有样品的弛豫活化能  $E_a$  计算的结果如图 4(a) 所示, SBN40, SBN50, SBN60 陶瓷的活化能  $E_a$  的值分别为 1.64, 1.14, 1.18 eV. 被广泛认可的事实是, 电荷传导的主要模式是多个跳跃过程组成, 这种跳跃过程通常发生在由晶格结构和其他原子的局部环境构成的势垒之间. 通常, 激活能量与由势垒的高度限制的电荷载流子的运动相关联. 根据之前报道, 无论氧化物的种类如何, 在相同的弛豫机制中由氧空位引起的介电弛豫在数量上是类似的, 氧空位在弛豫机制中的起到了重要作用<sup>[14]</sup>. 因此, 可以得出结论, 介电弛豫活化能的起源与氧空位热运动的势垒能量有关, 并且由氧空位引起的短程跳跃离子有助于 SBN 陶

瓷的高温弛豫.

此外, 交流电导率 ( $\sigma_0$ ) 可如下由介电损耗计算得到:

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \sigma, \quad (5)$$

其中  $\omega$  是角频率;  $\epsilon_0$  是绝对介电常数, 是介电常数的实部. 阿伦尼乌斯定律可以写成<sup>[28]</sup>:

$$\sigma' = \sigma_0 \cdot \exp(-E_c/k_B T_m), \quad (6)$$

式中  $\sigma_0$  是常数,  $E_c$  是电导活化能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数. 1 kHz 频率下, 使用等式 (5) 计算的传导激活能结果如图 4(b) 所示. 结果显示, SBN40 的传导活化能为 0.86 eV, SBN50 和 SBN60 分别为 1.57 eV 和 1.10 eV. 通常,  $E_a$  与电荷载流子的迁移自由能和相邻晶格位置之间的这些电荷载流子的跳跃相关, 而  $E_c$  是电荷载流子的产生和迁移的总和或长距离跳跃电荷载流子的自由能. 如果弛豫机制是由偶极子传导机制主导, 则  $E_a$  应大于  $E_c$ . 若弛豫由

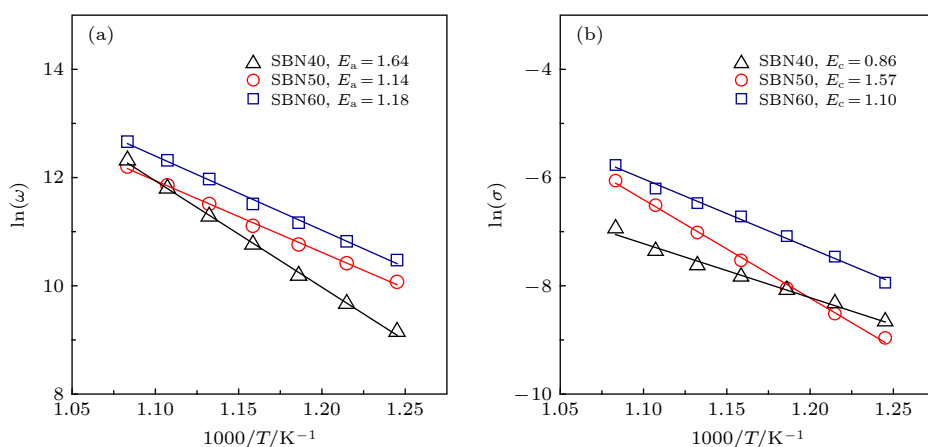


图 4 (a)  $\ln(\omega)$  和 (b)  $\ln(\sigma)$  对比具有各种  $\text{Sr}^{2+}$  浓度的 SBN 陶瓷的  $1000/T$  曲线, 直线用于符合阿伦尼乌斯定律

Fig. 4. (a)  $\ln(\omega)$  and (b)  $\ln(\sigma)$  versus  $1000/T$  curves for SBN ceramic with various  $\text{Sr}^{2+}$  concentrations. The straight lines were used to fit the Arrhenius law.

陷阱控制或跳跃式传导过程控制, 则  $E_a$  将接近或小于  $E_c$ <sup>[29]</sup>. 因此,  $E_a$  和  $E_c$  活化能的值相比, 显然可以得出结论, 弛豫行为应该与陷阱控制的传导过程密切相关. 众所周知, 在多数材料中, 高温介电弛豫可归因于高度流动的离子物质在氧空位的跳跃过程<sup>[21]</sup>. 据报道, 单电离氧空位的离子电导率的活化能约为 0.5 eV, 铁电氧化物中双电离氧空位的离子电导率活化能约为 1.2 eV<sup>[30]</sup>. 因此, 根据从电流电导率得到的活化能的值, 我们可以得出结论, SBN 中传导主要归功于双电离氧空位. 总的结论是: 双电离氧空位的长距离运动有助于电流传导, 氧空位的短程跳跃有助于介电弛豫行为的产生, 在其他陶瓷中也存在类似的物理机制<sup>[24,30,31]</sup>.

## 4 结 论

本文采用固相反应方法制备了  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  陶瓷. 因工业应用的实际环境趋向高温, 本文对在高温下的介电和阻抗测量结果进行了系统分析. 值得注意的是, SBN 陶瓷高温阶段的介电特性表现出类似于低温时的弛豫相变行为, 这一行为称之为高温介电弛豫但与相变无关. 另外, SBN60 陶瓷的  $\gamma$  值在低温下接近 2, 这意味着 SBN60 陶瓷是一种接近理想的弛豫铁电体. 为深入研究 SBN 陶瓷的弛豫行为, 本文进行了阻抗分析, 研究结果显示所有样品的阻抗 Cole-Cole 图的半圆弧半径随着的温度升高而降低, 这说明阻抗具有温度依赖性. 另外, 随着温度的升高, 阻抗归一化单峰有规律地向高频方向移动, 表明随着温度的升高弛豫时

间减少, 并暗示了其热激发的弛豫特性. 最后, 通过阿伦尼乌斯定律推算出的介电弛豫的活化能和电导活化能证明介电弛豫归因于氧空位引起的离子跳跃.

## 参考文献

- [1] Zhang Y, Xie M Y, Roscow J, Bao Y X, Zhou K C, Zhang D, Bowen C R 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6569
- [2] Zhang S J, Li F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 031301
- [3] Zhang S J, Li F, Jiang X N, Kim J, Luo J, Geng X C 2015 *Prog. Mater. Sci.* **68** 1
- [4] Yang Q, Shi Z, Ma D, He Y, Wang 2018 *J. Ceram. Int.* **44** 14850
- [5] Qiao H M, He C, Wang Z J, Li X Z, Liu Y, Long X F 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3162
- [6] Zhu L F, Zhang B P, Duan J Q, Xun B W, Wang N, Tang Y C, Zhao G L 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3463
- [7] Luo B C, Wang X H, Tian E K, Qu H M, Zhao Q C, Cai Z M, Wang H X, Feng W, Li B W, Li L T 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 2976
- [8] Gao W Q, Liu P Z, Chen Y, Pan R K, Qi Y J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 137701 (in Chinese) [曹万强, 刘培朝, 陈勇, 潘瑞琨, 祁亚军 2016 物理学报 **65** 137701]
- [9] Shvartsman V V, Kleemann W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 054105
- [10] Zhang J, Wang G S, Gao F, Mao C L, Dong X L 2013 *Ceram. Int.* **39** 1971
- [11] Ottini R, Tealdi C, Tomasi C, Tredici I G, Soffientini A, Anselmi-Tamburini U, Ghigna P, Spinolo G 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 085104
- [12] Tagantsev A K, Sherman V O, Astafiev K F, Venkatesh J, Setter N 2003 *J. Electroceram.* **11** 5
- [13] Velayutham T, Salim N, Gan W 2016 *J. Alloys Compd.* **6** 334
- [14] Chen H, Guo S B, Yao C H, Dong X L, Mao C L, Wang G S 2017 *Ceram. Int.* **43** 3610
- [15] Zheng J, Chen G H, Yuan C L, Zhou C R, Chen X, Feng Q, Li M 2016 *Ceram. Int.* **42** 1827
- [16] Chen F, Liu Q X, Tang X G, Jiang Y P, Yue J L, Li J K 2016 *J. Elec. Mat.* **45** 3174
- [17] Fan H Q, Zhang L Y, Yao X 1998 *J. Mater. Sci.* **33** 895

- [18] Viehland D, Wu Z, Huang W H 1995 *Philos. Mag. A* **71** 205
- [19] Hennings D, Schnell A, Simon G 1982 *J. Am. Ceram. Soc.* **65** 539
- [20] Zhao Y Y, Wang J P, Zhang L X, Shi X J, Liu S J, Zhang D W 2016 *Ceram. Int.* **42** 16697
- [21] Bidault O, Goux P, Kchikech M, Belkaoumi M, Maglione M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7868
- [22] Cao Z Z, Liu X T, He W Y, Ruan X Z, Gao Y F, Liu J R 2015 *Physica B* **477** 8
- [23] Wang X, Lu X, Zhang C, Wu X, Cai W, Peng S, Bo H F, Kan Y, Huang F Z, Zhu J S 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 114101
- [24] Zhang T F, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P, Huang X X 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **98** 551
- [25] Fang T T, Chung H Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 092905
- [26] Wu J B, Tang X G, Jia Z H, Chen D G, Jiang Y P, Liu Q X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 207702 (in Chinese) [伍君博, 唐新桂, 贾振华, 陈东阁, 蒋艳平, 刘秋香 2012 *物理学报* **61** 207702]
- [27] Wang M J, Zhang Y, Liu X L, Wang X R 2013 *Ceram. Int.* **39** 2069
- [28] Morii K, Kawano H, Fujii I, Matsui T, Nakayama Y 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1914
- [29] Zhang T F, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P, Huang X X, Zhou Q F 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 095302
- [30] Singh G, Tiwari V S, Gupta P K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 064103
- [31] Jiang X P, Jiang Y L, Jiang X G, Chen C, Tu N, Chen Y J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 077701

# Oxygen vacancy effect on ionic conductivity and relaxation phenomenon of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics\*

Tang Hui   Tang Xin-Gui<sup>†</sup>   Jiang Yan-Ping   Liu Qiu-Xiang   Li Wen-Hua

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

( Received 18 April 2019; revised manuscript received 16 August 2019 )

## Abstract

Due to the various risks caused by lead, the research of lead-free ferroelectric functional ceramics has been one of research hotspots recently. And relaxor ferroelectrics have an important position in materials for ceramic capacitor due to their low temperature change rate and large electrostrictive coefficient. However, the lead-free  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramic is a non-filled tungsten bronze structural material whose Curie temperature can be adjusted by changing the proportion of Sr composition. The increase of Sr concentration in ceramic can cause relaxor behavior and improve dielectric constant and ferroelectric properties. In this work,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $x = 0.4, 0.5$  and  $0.6$ , abbreviated as SBN40, SBN50 and SBN60, respectively) ceramics are prepared by a high-temperature solid-state reaction process. The dielectric properties and the impedances of the  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics are investigated in detail. It is worth noting that the high-temperature diffusion for the  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  has not been studied before. Furthermore, the analysis of high-temperature dielectric behavior and impedance of lead-free functional ceramics is important for the application of functional ceramics in the high-temperature environment. The temperature of phase transition for SBN40, SBN50 and SBN60 are 401.15 K, 355.15 K, and 327.15 K, respectively, which are obtained from the modified Curie-Weiss law. The result shows that the increase of Sr composition leads the phase transition temperature from ferroelectric to paraelectric phase to decrease. In addition, the calculated value of diffusion phase transition parameter  $\gamma$  for SBN40, SBN50 and SBN60 are 1.53, 1.90 and 1.94, respectively, showing that it is close to an ideal relaxor ferroelectric with the Sr content increasing in SBN ceramics at low temperature. In addition, it is noticed that a similar diffusion appears in at high temperature. This phenomenon is unrelated to the phase transition, but it is corresponding to high temperature dielectric relaxation which is related to oxygen vacancy. As expected, the impedance spectroscopic data present a thermally activated relaxation phenomenon. Finally, activation energy for conduction and relaxation are calculated from the impedance and dielectric data through the Arrhenius law. Comparing the activation energy values for conduction and relaxation, it can be obviously concluded that the trap-controlled conduction process should be responsible for the relaxation process of sample. And the hopping of ions, caused by oxygen vacancies, plays a critical role in the dielectric relaxation process at high temperature.

**Keywords:**  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramic, diffusion phase transition, relaxor ferroelectric, oxygen vacancy

**PACS:** 77.80.Jk, 77.84.Ek, 77.22.Gm, 77.22.-d

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190562

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574057) and the Science and Technology Program of Guangdong Province of China (Grant No. 2016A010104018).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xgtang@gdut.edu.cn