

Ta、Nb 掺杂 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷铁电介电性能研究

王宁章¹, 容世龙², 刘世丰²

(1. 广西大学 计算机与电子信息学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西大学 材料科学与工程学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 采用传统固相烧结工艺制备了掺杂 Ta、Nb 的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 材料, 构成 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 铁电陶瓷。研究了 Ta、Nb 掺杂对 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷晶体结构和铁电性能的影响。结果表明, Ta、Nb 掺杂未改变 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的钙钛矿晶体结构, 剩余极化值提高, 具有较好电滞回线 (P_r-E_c)。在电压为 45 V、测试频率为 0.1 kHz 下, $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 铁电陶瓷的剩余极化强度 ($2P_r$) 及矫顽场强 ($2E_c$) 可分别达到 $25.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $31.1 \text{ kV}/\text{cm}$, 电容-电压 ($C-V$) 曲线呈标准的蝴蝶形。

关键词: 固相烧结; 铁电陶瓷; 钙钛矿结构; 电滞回线; 剩余极化; 电容-电压 ($C-V$) 曲线

中图分类号: TN381

文献标识码: A

Study on Dielectric Properties of Ta/Nb Doping $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Ceramics

WANG Ningzhang¹, RONG Shilong², LIU Shifeng³

(1. School of Computer and Electronics Information, Guangxi University, Nanning 530004, China,

2. College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics with Ta/Nb doping were prepared to construct $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) ferroelectric ceramics by using the conventional solid phase sintering process. The influence of Ta/Nb doping on the crystal structure and electric properties of the $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. Results showed that the Ta/Nb doping could not change the perovskite crystal structure of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic, the residual polarization value was increased significantly, and the electric hysteresis loop (P_r-E_c) was good. The remaining polarization ($2P_r$) and coercive field strength ($2E_c$) of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ are $25.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $31.1 \text{ kV}/\text{cm}$ respectively at the voltage of 45 V and test frequency of 0.1 kHz and the $C-V$ curve presented the standard butterfly.

Key words: solid phase sintering; ferroelectric ceramics; perovskite structure; electric hysteresis loop; residual polarization; $C-V$ curve

0 引言

具有层状结构的钛酸铋 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 等无铅氧化物铁电材料在非挥发性随机存储器件方面应用前景广。但 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的剩余极化强度 P_r 较低, 且不耐疲劳。研究表明, 不同元素掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系列材料获得了较大的自发极化强度及优良的疲劳性能。已有研究表明, 通过掺杂镧 (La) 等稀土元素可提高 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 材料的 P_r 并改善其疲劳寿命。以 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 等稀土元素离子取代钛酸铋 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 结构中的 Bi^{3+} 能提高铁电性能, 其中以 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{BNT}_{0.85}$) 陶瓷性能较突

出^[1]。虽然 A 位掺杂能有效改善材料的铁电性能, 但由于 A 位掺杂对结构的影响较大, 而造成居里温度 (T_c) 降低, 限制了材料的高温使用稳定性。研究表明 A、B 位复合掺杂可提高材料性能。高价 B 位离子掺杂是有效改善材料电性能的方法之一, 它主要通过高价离子来抑制 Bi_2O_3 的挥发, 减少氧空位, 减弱畴钉扎, 从而提高电性能^[2]。唐庆圆等^[3]研究发现, V^{5+} 掺入 $\text{Bi}_{3.74}\text{Nd}_{0.26}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 材料可降低样品的矫顽场 (E_c), 并同时获得较强的 P_r 。Bobic 等^[4]研究了 Nb^{5+} 掺杂对 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的结构与电性能的影响, 研究发现, 其晶粒、尺寸逐渐减少, 密度增

收稿日期: 2015-06-08

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划基金资助项目 (桂科攻 0330003-6)

作者简介: 王宁章 (1964-), 男, 广西容县人, 教授, 博士, 主要从事微电子学与固体电子学的研究。E-mail: wnz2002@sina.com。容世龙 (1989-), 男, 硕士生, 主要从事微电子学与固体电子学的研究。E-mail: 527734533@qq.com。

大,电性能提高。关于 B 位多元素共掺杂提高铁电材料电性能的研究报道较少,尤其是对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT) 铁电材料的 B 位共掺。因此,本文主要研究了不同 Ta、Nb 掺杂在传统固相烧结下对 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷相结构、表面形貌、铁电性能、介电性能及电容-电压($C-V$)曲线的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

本实验采用国药集团的高纯度 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Nd_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 及无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$)作为原料。样品的晶体结构采用 D/MAX2500V 型 X 线衍射(XRD)仪确定,使用 HITACHIS-3400 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌,在 Radiant 公司的 RT66 铁电测试工作台上进行样品的铁电性质及 $C-V$ 曲线测试。

1.2 实验过程

$\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ (摩尔分数 $x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 铁电陶瓷通过传统固相烧结法制备。首先按比例称取高纯度的 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Nd_2O_3 、 Ta_2O_5 及 Nb_2O_5 作为原料,由于 Bi_2O_3 是易挥发组分,为保证 BNT 陶瓷的化学计量,在配料中加入过量质量分数 $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=10\%$ 。然后将原料粉末放入球磨罐中,加入一定量的无水乙醇,在星式球磨机上球磨 24 h。将球磨后混合均匀的原料粉放在鼓风烘干箱中烘干,再放入马弗炉中 810°C 预烧 4 h,预烧后的粉末进行二次球磨。在二次球磨后的粉末中加入适量的 PVA 粘结剂进行造粒,过 60 目筛,在 25 MPa 压力下压成直径 $\varnothing 15\text{ mm}$ 的圆片,放入 1100°C 马弗炉中烧结 2 h。为进行相关的电学性质测量,将制备好的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 铁电陶瓷样品厚度打磨至 0.5 mm ,并将表面抛光,用银浆在 550°C 下还原电极。具体工艺如图 1 所示。

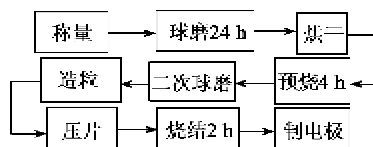


图1 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷制作工艺图

2 实验结果及讨论

2.1 晶体结构分析

图 2 为 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 铁电陶瓷样品的结晶结构测试结果。由图可看出,各试样衍射峰的位置基本相同, $x=0\sim 0.06$ 时各个衍射峰的强度变化不明显,说明

Ta、Nb 掺入量对陶瓷的晶相结构无明显影响,即说明在烧结温度 1100°C 下各样品层状钙钛矿结构已形成。同时 Ta、Nb 的加入未引出其他杂相,未改变样品层状钙钛矿结构。当 $x=0.02$ 时,(117) 晶面的衍射峰相对强度最强。随着掺杂量的增加,(001) 方向的(008)、(0010)及(0014)的衍射强度逐渐增大,说明其 c 轴取向度增大,具有一定的择优取向。

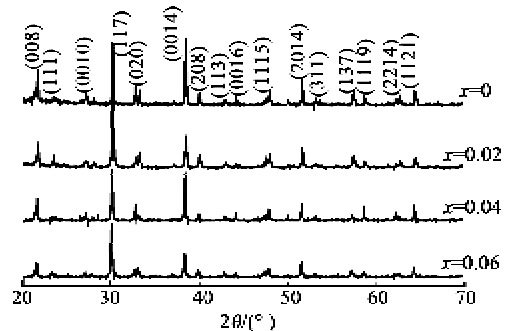


图2 不同掺杂量的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ XRD 测试结果

2.2 表面形貌分析

采用 HITACHIS-3400 型扫描电镜对 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 的陶瓷样品进行表面形貌分析,如图 3 所示。由图可看出,所有样品晶粒都为层片状,随着 Ta、Nb 含量的增加,晶粒减小。当 $x=0$ 时,该试样的晶体晶粒粗大;当 $x=0.02$ 时,样品晶粒得到细化,致密度提高。这可能是因为 Ta、Nb 的掺入使离子迁移活化能增加,而烧结和晶粒生长都与离子迁移有关,离子迁移活化能的增加,将抑制晶粒的生长,使晶粒尺寸减小^[6-7]。Ta、Nb 的加入不改变 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的层状结构。

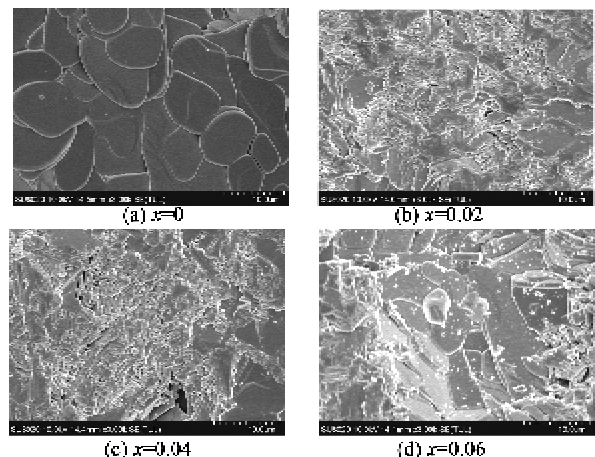


图3 不同掺杂量的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 微观形貌

2.3 铁电性能分析

$\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的铁电性能由 RT66 铁电测试系统测试。将不同掺杂量的陶瓷圆片减薄至约 0.5 mm, 抛光并用氧化银在 550 °C 下保温 1 h 还原在薄片两边作电极。在电压 45 V、频率 0.1 kHz 下测得的电滞回线如图 4 所示。

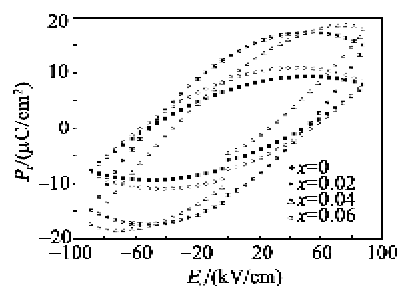


图4 不同掺杂量的 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 的电滞回线

由图 4 可知, Ta、Nb 掺杂 ($x=0$) 铁电性能最差, $2P_r \approx 16.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。随着 Ta、Nb 含量的增加, P_r 增加。当 $x > 0.02$ 时, P_r 下降, E_c 随着 Ta、Nb 含量的增加略有增加。当 $x=0.02$ 时, 铁电性能最优, 其 P - E 曲线为饱和电滞回线, $2P_r$ 和 $2E_c$ 分别为 $25.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $31.1 \text{ kV}/\text{cm}$ 。由图 4 还可看出, 制备的铁电陶瓷的 P_r 虽不大, 但从形状看, 其电滞回线形状较好, 说明 Ta、Nb 的掺杂能改善 BNT 铁电材料的铁电性能。Ta、Nb 的掺杂属于施主掺杂, 会产生一定的电荷补偿作用, 有效降低氧空位浓度, 减少畴钉扎, 使 P_r 提高^[8-9]。

2.4 C-V 曲线分析

图 5 为 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的 C - V 曲线。

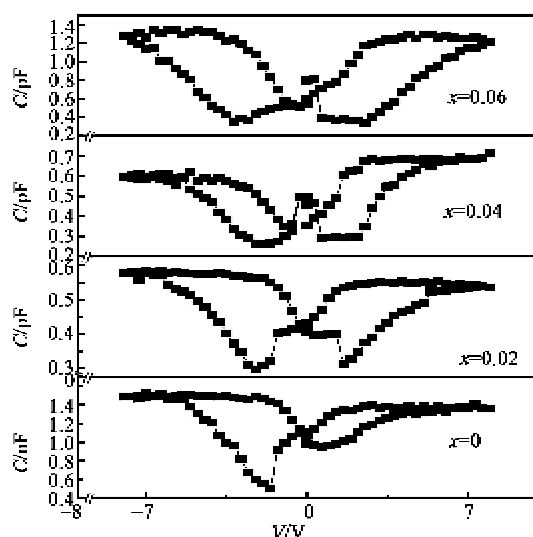


图5 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的 C - V 曲线

由图 5 可知, 该曲线与金属-铁电-金属 (MFM) 结构的 C - V 曲线类似, 呈蝴蝶状, 结果表明, 该陶瓷具有较好的铁电极化存储特性。由图还可看出, $x=0.02$ 时, 其蝴蝶状结构基本对称, 而其他的都有一定偏差, 可能是随掺杂量的增加陶瓷内部缺陷增多, 对电畴翻转产生了阻碍作用, 导致极化反转时, 在正、负偏压下 C - V 曲线不对称^[10]。

2.5 介电性能的测试

图 6 为 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 样品在 1 kHz 频率下的介电常数及介电损耗曲线。

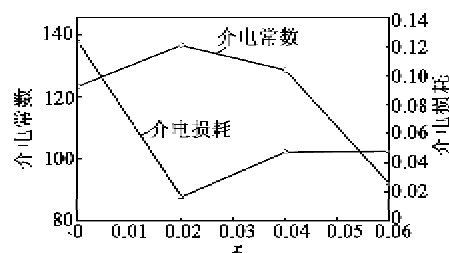


图6 不同掺杂量的 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 的介电常数及介电损耗曲线

由图 6 可看出, 随 Ta、Nb 掺杂量的增加, $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷介电常数先增加后减小, 在 $x=0.02$ 时, 介电常数最大 (为 137), 而介电损耗先减小后增大, 在 $x=0.02$ 时, 介电损耗最小为 0.016; 当 $x > 0.02$ 时, 介电常数减小。这可能是由于 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 的离子半径大于 Ti^{3+} 的离子半径, 随着掺杂量的增加, 进入 BNT 晶体的八面体结构, 使其发生一定程度的膨胀, 阻碍了畴的转向能力, 造成极化转向电畴数目的减少, 从而导致介电性能降低^[11]。Ta、Nb 掺杂对 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电性能有明显的影 响, 这与 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 掺杂取代 Ti^{3+} 有效降低氧空位浓度, 减少畴钉扎有关^[2-13]。

3 结束语

采用固相烧结工艺制备了 $\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_{3-2x}\text{Ta}_x\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 铁电陶瓷样品, 且测试了不同 Ta、Nb 掺杂浓度 ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) 样品的结晶结构、介电及铁电性质。Ta、Nb 掺杂未引起杂相生成, 随着 Ta、Nb 的掺入陶瓷材料晶粒尺寸逐渐减小, 在烧结温度 1100 °C、保温 2 h 的条件下, 当 $x=0.02$ 时各项性能表现较突出, 剩余极化强度 ($2P_r$) 及矫顽场强 ($2E_c$) 可分别达 $25.07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $31.1 \text{ kV}/\text{cm}$, C - V 曲线呈标准的蝴蝶形, 介电损耗最小。

参考文献:

- [1] 晏海学,李承恩,周家光,等. 高 T_C 铋层状压电陶瓷结构与性能[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 209-219.
YAN Haixue, LI Chen'en, ZHOU Jianguang, et al. High T_C bismuth layer structure and performance of piezoelectric ceramic [J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(2): 209-219.
- [2] 江向平,杨庆,陈超,等. Nb 改性 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 高温压电陶瓷的研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(11): 1169-1174.
JIANG Xiangping, YANG Qing, CHEN Chao, et al. The research of Nb modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ high temperature piezoelectric ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(11): 1169-1174.
- [3] TANG Q Y, KAN Y M G, WU D, et al. Effect of vanadium doping on fabrication and property of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Scripta Mater, 2006, 54: 2075-2080.
- [4] BOBIC J D, VIJATOVIC P M M, BANYIS J, et al. Structure and properties of barium bismuth titanate prepared by mechanochemical synthesis[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(8): 1874-1881.
- [5] HOU Jungang, KUMAR R V, QU Yuanfang, et al. B-site doping effect on electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Scripta Materialia, 2009, 61(6): 664-667.
- [6] 贺敦敏,肖定全,朱建国,等. 铋层状结构无铅压电陶瓷的研究与进展——无铅压电陶瓷 20 年发明专利分析之三[J]. 功能材料, 2003, 34(5): 491-495.
LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Bismuth layer structure lead-free piezoelectric ceramics research and progress of 20 years for a patent for invention lead-free piezoelectric ceramics analysis [J]. Journal of Functional Materials, 2003 (5): 491-495.
- [7] LI W, GU J, YC J, et al. B-site doping effect on ferroelectric property of bismuth Titanate ceramic[J]. J Appl Phys, 2005, 98: 114104-114104-4.
- [8] WU D, LI A D, MING N B. Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films [J]. J Appl Phys, 2004, 95: 4275-4281.
- [9] 单丹,朱钊,金灿,等. B 位等价掺杂 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电材料的性能研究[J]. 物理学报, 2009, 58(10): 7235-7240.
SHAN Dan, ZHU Chuan, JIN Can, et al. B site doping $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ performance study of ferroelectric materials [J]. Journal of Physics, 2009, 58(10): 7235-7240.
- [10] 郝华,刘韩星,欧阳世翁. 铋层状结构铁电材料的性能与改性研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(2): 52-56.
HAO Hua, LIU Hanxing, OUYANG Shiweng. The secret of layered structure properties and modification studies of ferroelectric materials[J]. Journal of Silicate Bulletin, 2004, 23(2): 52-56.
- [11] 王华. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 铁电陶瓷烧结工艺及性能研究[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(10): 1-3.
WANG Hua. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ferroelectric ceramic sintering process and performance study[J]. Journal of electronic components and Materials, 2002, 21(10): 1-3.
- [12] GARG A, BARBER Z H, DAWBER M, et al. Orientation dependence of ferroelectric properties of pulsed-laser-ablated BNXT films[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 2414-2416.
- [13] QI Y J, XIAO X, LU C J, et al. Microstructural, ferroelectric, and dielectric properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2005, 98: 094101-1-5.

读者信息反馈卡(2016 年第 2 期)

▲您目前最感兴趣的技术问题: _____

▲您认为本期最佳文章: _____ 理由: _____

▲您认为本期欠佳文章: _____ 理由: _____

▲您希望本刊增加哪些内容: _____

读者姓名: _____ 通信地址: _____ 邮码: _____

复印有效