

La 掺杂 SrBi₄Ti₄O₁₅ 铁电材料性能研究^{*}

朱 骏 卢网平 刘秋朝 毛翔宇 惠 荣 陈小兵[†]

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2002 年 9 月 23 日收到, 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

按 $x = 0.00, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ 和 1.00 , 采用固相烧结工艺, 制备了不同 La 掺杂量的 SrBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅ 的陶瓷样品. 用 x 射线衍射对其微结构进行了分析, 并测量了铁电、介电性能. 结果发现, La 掺杂未改变 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的晶体结构. 随掺杂量的增加, 样品的矫顽场 (E_c) 下降, 剩余极化 ($2P_r$) 先增大, 后减小. 在 $x = 0.25$ 时, $2P_r$ 达到极大值, 为 $24.2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 这时 $E_c = 60.8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与 SrBi₄Ti₄O₁₅ 相比, $2P_r$ 增加了近 50%, 而 E_c 下降了近 25%. 材料铁电性能显著提高. SrBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅ 的相变温度 T_c 随 x 的增加逐渐降低, $x = 0.25$ 时, $T_c = 451 \text{ }^\circ\text{C}$. 在 $x = 0.75, 1.00$ 时, 样品出现弛豫铁电体的典型特征.

关键词: SrBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅, La 掺杂, 铁电性能, 相变温度, 弛豫铁电

PACC: 7780, 7780B, 7660E

1. 引 言

用于铁电随机存储器 (FeRAMs) 的铁电材料, 要求有良好的抗疲劳性能、大剩余极化 ($2P_r$)、低矫顽场 (E_c) 和与现有半导体工艺相兼容的制备温度 (不高于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$)^[1]. 层状钙钛矿结构铁电 (bismuth layered-structured ferroelectrics, BLSF) 材料, 具有较好的抗疲劳性能, 是目前铁电存储器应用研究的主要材料^[2]. 这种材料的通式是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, 其中 A 为 +1, +2 或 +3 价离子, B 为 +3, +4 或 +5 价离子, n 为类钙钛矿层中氧八面体 BO_6 层数, 其中类钙钛矿层 $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ 与 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$ 层交替排列^[3,4]. 但这些材料的综合性能并不能完全满足铁电存储器的要求, 如 SrBi₂Ta₂O₉ (SBTa) 薄膜虽具有极为优异的抗疲劳性能, 但 $2P_r$ 较低, 为 $4\text{--}16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[1,4,5], 而抗疲劳性能较差是 Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) 的突出缺点^[1,6]. 近来研究发现, La 系元素掺杂 BIT, 可改善其抗疲劳性能, 并能提高薄膜的 $2P_r$. Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 和 Bi_{3.15}Sm_{0.85}Ti₃O₁₂ 薄膜材料的 $2P_r$ 分别为 $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $49 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[1,7], 这引起了人们对 La 系元素

掺杂 BIT 研究的极大兴趣^[8-10]. SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi) 也是一种典型的层状钙钛矿结构铁电材料, 剩余极化较大 (单晶极化强度方向沿 a 或 b 轴时 $2P_r = 58 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[11], 热稳定性性能好 (相变温度达 $520 \text{ }^\circ\text{C}$)^[12]. 但由于 Bi 在高温时容易挥发, 在材料制备中易形成 Bi 空位, 随之产生氧空位, 影响材料的抗疲劳性能^[13] (SBTi 的抗疲劳性能随测试信号脉冲宽度增加而变差^[14]), SBTi 薄膜的剩余极化也较小 ($2P_r = 6.2\text{--}13.0 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[14,15]). SBTi 与 BIT 的结构极为相似, La 掺杂 SBTi, 可能也是一种改善该材料的铁电性能的有效办法. 本文研究了 La 掺杂量对 SBTi 铁电材料的铁电与介电性能的影响.

2. 实验方法

用传统的固相烧结工艺制备 SrBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅ (SBLT- x) 样品. 原料为 SrCO₃ (分析纯, 99%), Bi₂O₃ (分析纯, 99%), TiO₂ (光谱纯), La₂O₃ (分析纯, 99%). 按 $x = 0.00, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ 和 1.00 配料. 由于 Bi 在高温时易挥发, 为补偿烧结过程中 Bi 的损失, 配料时 Bi 过量 10% wt. 加入丙酮, 反复研磨数次. 研磨后粉末加入坩锅中, 压实, 预合成 4h,

^{*} 江苏省教育厅自然科学基金 (批准号 01KJB140011) 资助的课题.

[†] 通讯联系人; E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

温度为 800—850 °C, 再经充分研磨后, 压成直径为 12 mm, 厚为 1.0 mm 左右的圆片, 随 La 掺杂量的增加, 样品烧结温度从 1190 °C 增加到 1260 °C, 时间为 8h.

烧结后的样品, 用 x 射线衍射仪 (M03XHF22 型, Cu 靶, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, $P = 40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$) 对结构进行了分析, 再分别磨至 0.1—0.2 mm, 0.7 mm 左右, 抛光后涂上银浆, 还原制成银电极, 用电性能测试仪 (RT6000A) 测量了样品的铁电性能, 用低频阻抗分析仪 (HP4192A) 测量了样品的介电常数随温度的变化曲线, 确定相变温度 T_c .

3. 结果与讨论

3.1. 铁电性能

烧结后 SBLT- x 样品呈半透明状, 随 x 的增大, 样品透明度降低.

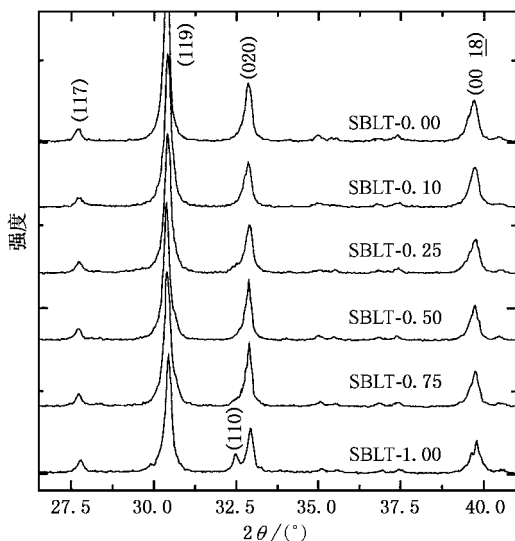


图1 SBLT- x 样品的 x 射线衍射谱

图 1 为烧结以后 SBLT- x 陶瓷样品的 x 射线衍射谱. 由图可以看出, 样品钙钛矿相都已形成, 没有出现焦绿石相. 在 $x = 0.00—0.75$ 时, x 射线衍射谱的形状几乎没有变化, 这说明 La 掺杂未改变 SBTi 的晶体结构. 但在 $x = 1.00$ 时, $2\theta = 32.5^\circ$ 附近, (020) 峰的左侧出现一个小峰, 该峰对应着 SrTiO_3 的 (110) 峰. 这可能由于随 La 掺杂量的增加, 所需烧结温度增高, Bi 挥发增多, Bi 欠量导致 SrTiO_3 杂相的出现. 随 x 在 0.00 到 1.00 变化的过程中,

(117) (020) 和 (0018) 都在向大角度移动, 晶格参数变小. 这是因为 La^{3+} 半径为 0.106 nm, 略大于 Bi^{3+} 半径 0.096 nm, SBTi 中部分 Bi^{3+} 被 La^{3+} 取代后, 引起 SBLT- x 微观结构略有变化所致.

图 2 给出了 SBLT- x 样品在 $150 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下的电滞回线. 可以看出, 样品在 $150 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下, 极化已基本饱和. 随 La 掺杂量的增加, 矫顽场 E_c 逐渐下降, 而剩余极化 $2P_r$ 开始时逐渐增大, 在 $x = 0.25$ 时, $2P_r$ 达到最大值: $24.2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 此时, E_c 却由 $x = 0$ 时的 $80.9 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下降为 $60.8 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 掺杂量进一步增加, $2P_r$ 又逐渐下降, 在 $x = 1.0$ 时, $2P_r$ 仅为 $8.75 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. 图 3 为 $2P_r$ 和 E_c 随 La 掺杂量 x 的变化关系曲线. 显然, 适量的 La 掺杂可以改善 SBTi 的铁电性能, SBLT-0.25 与 SBLT-0.00 (即 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) 相比, $2P_r$ 增大近 50%, 而 E_c 下降近 25%, 材料铁电性能显著提高.

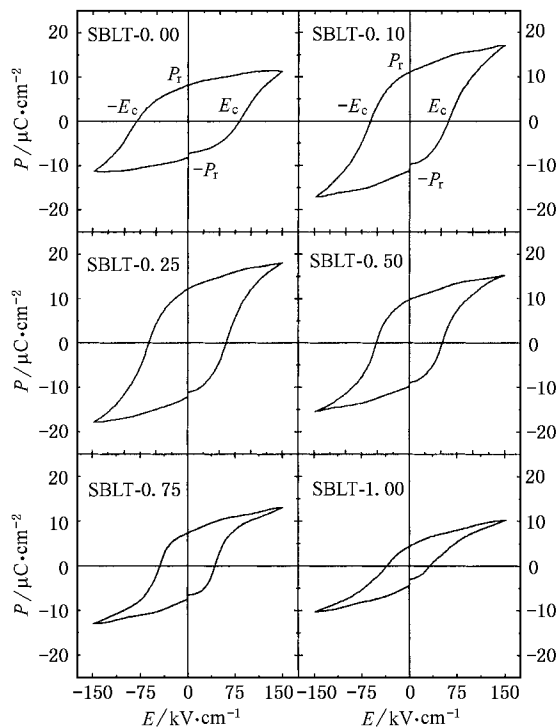


图2 SBLT- x 样品的电滞回线

对 La 掺杂 BIT 形成 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT- x) 的研究发现: BLT- x 在 $x = 0.75$ 时, $2P_r$ 出现最大值^[16]. 在 $x < 1.0$ 时, La^{3+} 主要取代类钙钛矿层 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 中 A 位的 Bi^{3+} , $x = 1.0$ 时, La^{3+} 开始取代 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 中的 Bi^{3+} ^[8]. 中子衍射的结果表明: La 掺杂 BIT 后, 晶格畸变减小引起饱和极化降低^[9].

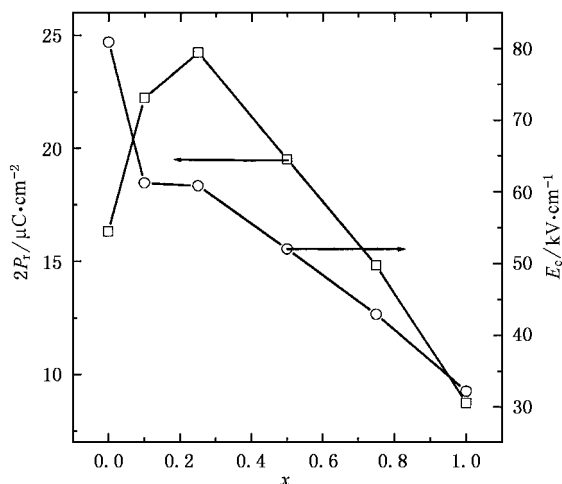


图3 SBLT- x 样品的 $2P_r$ 和 E_c 随 x 的变化关系

SBTi 与 BIT 微观结构相似,都是层状钙钛矿结构,La 掺杂引起的铁电性能变化也都与微观结构的变化有关.La 掺杂 SBTi,一方面,由于 La^{3+} 金属性强于 Bi^{3+} ,更加稳定,取代类钙钛矿层中的 Bi^{3+} 后,抑制了氧空位的产生.PH(Zr,Ti) O_3 的研究表明,钙钛矿材料中的氧空位起空间电荷的作用,导致畴钉扎,理论计算的结果显示空间电荷的浓度增加会引起剩余极化的下降^[17];另一方面,La 掺杂还会导致 SBTi 晶格畸变减小,掺杂引起的氧空位减少与晶格畸变减小对 $2P_r$ 的作用相互竞争,使 SBLT- x 的 $2P_r$ 随掺杂量的增加,先增大后减小.掺杂量 $x \leq 0.25$ 时, La^{3+} 只取代类钙钛矿层 $(SrBi_2Ti_4O_{13})^{2-}$ 中的 Bi^{3+} 时,氧空位减少对 $2P_r$ 增大的影响较大,晶格畸变对 $2P_r$ 影响较小,因此,掺杂导致 $2P_r$ 增大. $x > 0.25$ 时, $2P_r$ 减小,可能是因 La 掺杂量继续增大以后,SBLT- x 结构变化较大:一定量的 La^{3+} 取代类钙钛矿层 $(SrBi_2Ti_4O_{13})^{2-}$ 中的 Bi^{3+} ,其余的 La^{3+} 取代 $(Bi_2O_2)^+$ 中的 Bi^{3+} ,类钙钛矿层中氧空位不再随掺杂量的增加而明显减少,对铁电性能的影响减弱. La^{3+} 进入 $(Bi_2O_2)^+$ 层后,改变 $(Bi_2O_2)^+$ 的微观结构的同时,也影响类钙钛矿层结构,使晶格畸变进一步减小.所以掺杂量 $x > 0.25$ 时,随 x 的增大,氧空位变化不大,而晶格畸变继续减小,结果使 $2P_r$ 下降.此外,在层状钙钛矿结构铁电材料中, c 轴方向电阻率是 a, b 轴方向的 2—3 倍 $(Bi_2O_2)^+$ 有绝缘层的作用^[17], La^{3+} 进入 $(Bi_2O_2)^+$ 后可能使其绝缘作用减弱,漏电流增加也会导致 $2P_r$ 下降.

La 掺杂 SBTi 与 BIT $2P_r$ 出现最大值时的掺杂

量不同,我们认为这是由于两者类钙钛矿层不同所致.SBTi 的类钙钛矿层为 $(SrBi_2Ti_4O_{13})^{2-}$,BIT 为 $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2-}$,SBTi 与 BIT 相比,多一层 Ti-O 八面体,在 A 位除共有的两个 Bi^{3+} 外,还多一个金属性较强于 La^{3+} 和 Bi^{3+} 的 Sr^{2+} ,其离子半径为 0.112 nm,大于 La^{3+} (0.106 nm) 与 Bi^{3+} (0.096 nm).SBTi 的抗疲劳性能优于 BIT,也可能是由于其在类钙钛矿层中多出这个 Sr^{2+} 的原因.所以, Sr^{2+} 在 SBTi 中起的作用,与 SBLT- x 和 BLT- x 中的 La^{3+} 相似,这就导致在 SBLT- x 中, $x > 0.25$, La^{3+} 就开始进入 $(Bi_2O_2)^+$ 层, $2P_r$ 随之开始下降.以此推论,如用 La 掺杂 $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ 形成 $Sr_2Bi_{4-x}La_xTi_5O_{18}$,可能仅需极少的掺杂量($x < 0.25$)时, $2P_r$ 就会出现极大值,更有可能在掺杂刚开始, La^{3+} 就进入 $(Bi_2O_2)^+$ 层,La 掺杂只能使 $2P_r$ 降低.

3.2. 介电性能及相变温度

通过测量铁电材料介电常数 ϵ 随温度 T 的变化,可以确定相变温度 T_c .图 4 反映了 SBLT- x 样品,在测量频率 $f = 50kHz$ 时, ϵ 随 T 的变化关系.随 La 掺杂量的增加, ϵ 极大值呈递减趋势,介电峰逐步宽化. ϵ 极大值对应的温度,即相变温度 T_c 随 x 的增大而降低,如图 5 所示,这是由于掺杂量增大后晶格畸变减小所致^[9].我们测量的 SBTi 的 $T_c = 520^\circ C$ 与文献报道的一致^[12].SBLT- x 中 $2P_r$ 最大的 SBLT-0.25 其 $T_c = 451^\circ C$,高于 SBTa ($T_c = 300^\circ C$) 和 BLT-0.75 ($T_c = 420^\circ C$).可见 SBLT-0.25 具有较好的铁电性能的同时,也有较好的热稳定性.

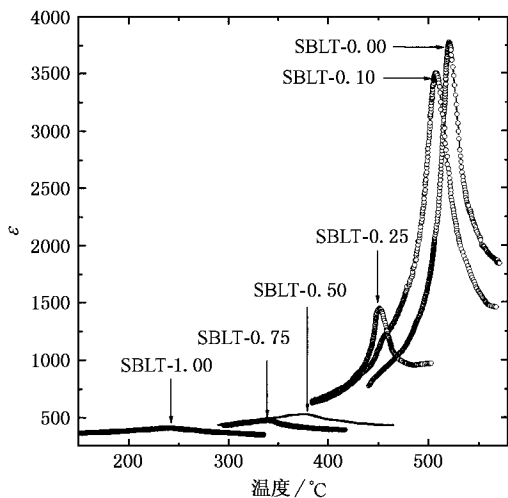


图4 SBLT- x 样品介电常数与温度的关系

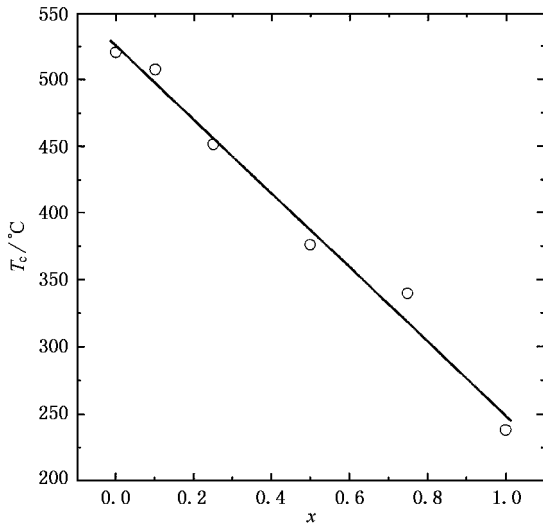


图5 SBLT- x 样品 T_c 随 x 的变化关系

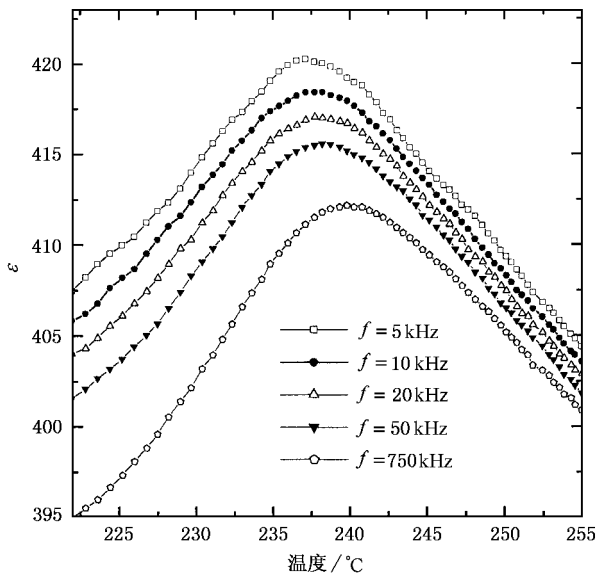


图6 SBLT-1.00 样品在 T_c 附近介电常数与温度的关系

3.3. 弛豫铁电

SBLT-0.75 与 SBLT-1.00 两种样品具有弛豫铁电体的典型特征. 图 6 为 SBLT-1.00 样品在测量频率 f 分别为 5 kHz, 10 kHz, 20 kHz, 50 kHz, 750 kHz 时, T_c 附近的 ϵ 与 T 的变化关系. 随 f 的升高, 相变时的 ϵ 值逐渐下降, 且 ϵ 极大值对应的温度从 237.1 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 240.3 $^{\circ}\text{C}$. 由于 SBLT-0.75 中没有 SrTiO_3 杂相, 也出现了弛豫铁电体的典型特征, 所以 SBLT-1.00 的弛豫铁电体特性不可能是由 SrTiO_3 杂相引起的, 而是样品本身的特性. La 掺杂量增大导致 SBLT- x 出现弛豫铁电性的原因还有待于进一步研究.

4. 结 论

La 掺杂未改变层状钙钛矿结构铁电材料 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的晶体结构. 掺杂后, 剩余极化 $2P_r$ 随 x 的增加, 先增大, 后减小, 在 $x = 0.25$ 时, 剩余极化 $2P_r$ 达到最大值, 为 $24.2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这时矫顽场 $E_c = 60.8 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. La 掺杂使 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的铁电性能显著改善. 与 La 掺杂相似结构的 BIT 相比, 较小的 La 掺杂量就使 $2P_r$ 达到最大值, 这可能是因为 SBTi 的类钙钛矿层中存在一个金属性极强的 Sr^{2+} 的原因. SBLT- x 的相变温度 T_c 随 x 的增加逐渐降低, $x = 0.25$ 时, $T_c = 451 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 可见, SBLT-0.25 具有较大的剩余极化 $2P_r = 24.2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较低的矫顽场 $E_c = 60.8 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 较好的热稳定性: $T_c = 451 \text{ }^{\circ}\text{C}$. SBLT-0.75 与 SBLT-1.00 两种样品具有弛豫铁电体的典型特征.

[1] Park B H, Kang B S, Bu S D *et al* 1999 *Nature* **401** 683
 [2] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L and Wang J F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊、王春雷、钟维烈、张沛霖、王矜奉 2002 物理学报 **51** 420]
 [3] Irie H, Miyayama M and Kudo T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4089
 [4] Yang P X, Deng H M and Zhu J H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1222 (in Chinese) [杨平雄、邓红梅、褚君浩 1998 物理学报 **47** 1222]
 [5] Taylor D J, Jones R E and Zurcher P *et al* 1996, *Appl. Phys. Lett.* **68** 2300

[6] Joshi P C and Krupanidhi S B 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1928
 [7] Chon U, Kim K B, Jang H M *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3137
 [8] Lee H N, Hesse D, Zakharov N *et al* 2002 *Science* **296** 2006
 [9] Osada M, Tada M, Kakihana M *et al* 2001 *Jpn J. Appl. Phys.* **40** 5572
 [10] Shimakawa Y, Kubo Y, Tauchi Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2791
 [11] Irie H and Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 251
 [12] Noguchi Y, Miyayama M, Kudo T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3639

- [13] Noguchi Y , Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1903
 [14] Zhang S T , Yang B , Chen Y F *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3160
 [15] Sohn D S , Xianyu W X and Lee W I *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3672
 [16] Takenaka T and Sakata K 1981 *Ferroelectrics* **38** 769
 [17] Noguchi Y , Miwa I , Goshima Y *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L1259

Study of properties of lanthanum doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics^{*}

Zhu Jun Lu Wang-Ping Liu Qiu-Chao Mao Xiang-Yu Hui Rong Chen Xiao-Bing

(College of Physics Science and Technology , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China)

(Received 23 September 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002)

Abstract

Ceramic samples $\text{SrBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.00, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$), have been prepared by solid-state reaction method. Their structure was analyzed by x-ray diffraction, and their dielectricity and ferroelectricity were measured. It is found that La-doping does not change the crystal structure of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. The remnant polarization ($2P_r$) increases at first, then decreases with the increase of La content. The $2P_r$ reaches a maximum value of $24.2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, when x is 0.25. The coercive field of $\text{SrBi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is $60.8 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. The $2P_r$ increases by about 50% and the E_c decreases near 25%, compared with these of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Obviously, the ferroelectricity of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is improved by lanthanum doping. The temperature of phase transition (T_c) decreased with La doping. The T_c of $\text{SrBi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is $451 \text{ }^\circ\text{C}$. When $x = 0.75$ and 1.00 , the $\text{SrBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ exhibit the typical characteristics of relaxor ferroelectrics.

Keywords : $\text{SrBi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, La doping, ferroelectricity, temperature of phase transition, relaxor ferroelectrics

PACC : 7780, 7780B, 7660E

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Education Bureau of Jiangsu Province, China. (Grant No. 01KJB140011).