

# Mo 掺杂 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的铁电介电性能<sup>\*</sup>

金 灿 朱 骏 毛翔宇 何军辉 陈小兵<sup>†</sup>

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2005 年 12 月 29 日收到, 2006 年 2 月 21 日收到修改稿)

用传统的固相烧结工艺,制备了钼掺杂铁电陶瓷样品  $\text{SrBi}_{4-2x/3}\text{Ti}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{15}$  ( $x = 0.00, 0.003, 0.012, 0.03, 0.06, 0.09$ ). X 射线衍射的结果表明,样品均为单一的层状钙钛矿结构相,Mo 掺杂未改变 SBTi 的晶体结构.通过扫描电子显微镜观测发现,样品晶粒为片状,随掺杂量的增加,晶粒逐渐变小.铁电测量表明,Mo 掺杂使 SBTi 的铁电性能得到较大改善.随掺杂量  $x$  的增加,样品的剩余极化( $2P_r$ )呈现出先增大,后减小的规律.在  $x = 0.06$  时,  $2P_r$  达到最大值  $26.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,与  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $2P_r = 12.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 相比,提高 117%.材料的矫顽场  $E_c$  在掺杂后增加仅为 20% 左右. SBTi 的居里温度受掺杂的影响甚微,说明 Mo 对  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  的掺杂基本未影响材料原有的良好的热稳定性.

关键词:  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , Mo 掺杂, 剩余极化, 居里温度

PACC: 7780, 7700, 7780B

## 1. 引 言

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) 是一种典型的层状钙钛矿结构铁电材料<sup>[1,2]</sup>,由铋氧层 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> 和类钙钛矿层 ( $\text{SrBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ )<sup>2-</sup> 沿  $c$  轴方向交替排列组成<sup>[3]</sup>,一个类钙钛矿层中有 4 个  $\text{TiO}_6$  八面体.铋氧层起绝缘层与空间电荷库的作用<sup>[4,5]</sup>,有利于提高材料的抗疲劳性能,所以 SBTi 薄膜在测试频率为 1.0 MHz 时,  $10^{11}$  次反转后,剩余极化值  $2P_r$  几乎没有变化.另外, SBTi 具有良好的热稳定性能,其居里点达到  $520^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>.因此, SBTi 是应用于非易失性随机存储器 (NVRAMs) 的较为理想的候选材料<sup>[7,8]</sup>.但是其  $2P_r$  较小,薄膜材料一般在  $6.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ — $13.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  之间<sup>[7-9]</sup>,使其实际应用受到了很大的限制.所以提高 SBTi 材料的剩余极化值,对于扩大其在非易失性随机存储器、压电微驱动器等方面的应用,有着十分重要的意义.

对另一种层状钙钛矿铁电材料,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT, 一个类钙钛矿层中有 3 个  $\text{TiO}_6$  八面体) 的研究表明,掺杂是一种提高材料铁电性能的有效手段. Park 等<sup>[10]</sup>用镧系元素 La 对 BIT 的 Bi 位进行掺杂,发现

剩余极化值 ( $2P_r$ ) 提高至  $24 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,并且抗疲劳性能明显提高,  $10^{10}$  次反转后仍能保持较大的剩余极化值. Noguchi 等<sup>[11,12]</sup>利用少量的高价阳离子 ( $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) 取代 BIT 的 Ti 位,显著地提高了 BIT 的铁电性能, BIT 的  $2P_r$  为  $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,掺杂后  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.997}\text{V}_{0.003}\text{O}_{12}$  的  $2P_r$  超过  $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,同时材料的漏电流减小.作者认为利用  $\text{V}^{5+}$  或  $\text{W}^{6+}$  进行 B 位掺杂,通过化合价中和,可以降低氧空位浓度,从而减弱了畴界钉扎,导致了  $2P_r$  的明显提高.少量的  $\text{V}^{5+}$  掺杂层状钙钛矿铁电材料  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) 在改善材料铁电性能的同时,还提高了材料的耐压性能<sup>[13]</sup>. B 位高价阳离子掺杂,与镧系元素 A 位掺杂相比,铁电性能的提高更加明显,并且不会导致材料居里温度明显下降,不损害材料原有的热稳定性.本文研究了高价阳离子  $\text{Mo}^{6+}$  掺杂对 SBTi 铁电与介电性能的影响,实验结果表明 Mo 掺杂在没有影响 SBTi 结构的情况下,极大地提高了 SBTi 的铁电性能.

## 2. 实验方法

用传统的固相烧结工艺制备了  $\text{SrBi}_{4-2x/3}\text{Ti}_{4-x}$

\* 国家自然科学基金(批准号:10274066)资助的课题.

† E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

$\text{Mo}_x\text{O}_{15}$ (SBTM- $x$ )陶瓷样品, Mo 掺杂量  $x$  为 0.00, 0.003, 0.012, 0.03, 0.06 和 0.09. 将  $\text{SrCO}_3$  (分析纯, 99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (分析纯, 99%),  $\text{TiO}_2$  (化学纯, 98%),  $\text{MoO}_3$  (分析纯, 99.5%) 粉末按化学计量配比混合, 加无水乙醇在尼龙罐中球磨 24h; 将球磨后的粉末在  $800^\circ\text{C}$  下预合成 7 h; 再经充分研磨后, 压成直径为 12 mm, 厚为 1.0 mm 左右的圆片, 经  $1160^\circ\text{C}$  烧结 4 h 后制成陶瓷样品. 由于 Bi 在高温时易挥发, 配料时 Bi 过量 3 wt% 以补偿烧结过程中 Bi 的损失.

用 X 射线衍射仪(M03XHF<sub>22</sub>型, Cu 靶,  $\lambda = 0.154056$  nm)对样品进行结构分析. 用扫描电子显微镜(XL-30ESEM)观察了样品的表面形貌. 将样品分别磨至 0.2 mm, 0.5 mm 左右, 抛光后涂上氧化银银浆, 电极直径分别为 1.5 mm 和 2—3 mm, 在  $500^\circ\text{C}$  下还原 4 h 制成上下测量电极. 用铁电性能测试仪(LC Precision)测量样品在室温下的铁电性能, 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, 以确定材料的居里温度.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 晶体结构与表面形貌

烧结后, 随着 Mo 掺杂量的增加, SBTM- $x$  样品由淡黄绿色至深黄绿色, 颜色逐渐加深. 样品的密度

超过了理论值的 94.5%. 图 1 为烧结后 SBTM- $x$  陶瓷样品在常温下的 X 射线衍射(XRD)谱. 从图中可以看出, 所有样品的层状钙钛矿相都已形成, 没有出现其它杂相. XRD 谱的形状随 Mo 掺杂量的增加几乎没有变化, 说明 Mo 掺杂未改变 SBTi 的晶体结构. 这是由于 Mo 与 Ti 虽然化合价不等, 但在元素周期表中位置相邻, 二者离子半径相近( $\text{Ti}^{4+}$  0.0605 nm,  $\text{Mo}^{6+}$  0.059 nm), 并且掺杂量相对较少,  $x$  最大时为 0.09, 仅占 B 位离子总数的 2.25%, 因此对材料的结构没有显著影响.

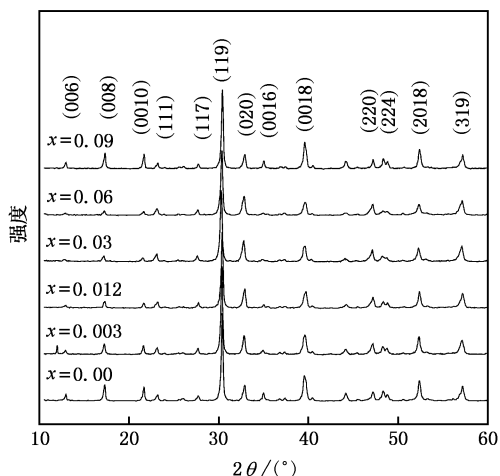


图 1 SBTM- $x$  陶瓷样品的 X 射线衍射图谱

图 2(a), (b), (c), (d) 分别为 SBTM-0.00, (a)

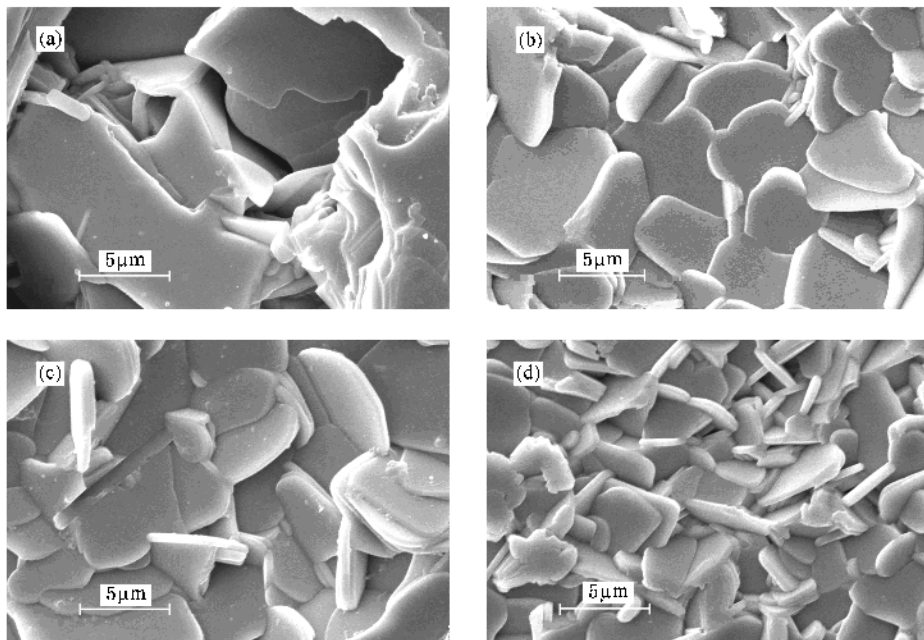


图 2 SBTM-0.00, SBTM-0.012, SBTM-0.03, SBTM-0.06 样品的 SEM 照片

0.012、0.03 和 0.06 的 SEM 照片. 从图可以看出, SBTi 多晶陶瓷是由片状晶粒组成, 且晶粒大小较为均匀. Mo 掺杂未改变样品晶粒的形状, 但晶粒尺寸逐渐变小, SBTi 的晶粒尺寸约为 10—15  $\mu\text{m}$ , 当  $x = 0.06$  时, 晶粒明显变小, 尺寸约为 3—5  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. 铁电性能

图 3 为 SBTM- $x$  样品在室温下的电滞回线, 测量时外加电场强度为 180  $\text{kV}/\text{cm}$ . 未掺杂时,  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  的剩余极化  $2P_r$  值为 12.2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 略小于我们以前制备的样品的剩余极化值(约为 16  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[13]</sup>. 这可能是因为 SBTi 样品中含  $c$  取向的晶粒较多. 由 XRD 图可以看出, SBTi 样品的(008)峰和(0010)峰的峰强略高于(111)峰, 而我们以前制备的样品的(111)峰强度略高<sup>[14]</sup>. 值得注意的是, 当 Mo 掺杂量为 0.012 时,  $2P_r$  明显增大. 当  $x = 0.06$  时,  $2P_r$  达到最大值 26.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 与 SBTi 相比, 提高了 117%. 图 4 为 SBTM- $x$  样品剩余极化  $2P_r$ 、矫顽场  $E_c$  与 Mo 掺杂量  $x$  的关系. 随掺杂量  $x$  的增加, 样品的  $2P_r$  先增大, 后减小; 样品的  $E_c$  在掺杂后也略有增加, SBTM-0.06 样品的  $E_c = 85.4 \text{ kV}/\text{cm}$ , 比 SBTi 增加约 20%. 可见, 适量的 Mo 掺杂, 能使材料的铁电性能得到较大程度地改善.

在铋系层状钙钛矿铁电材料中, 由于 Bi 的熔点

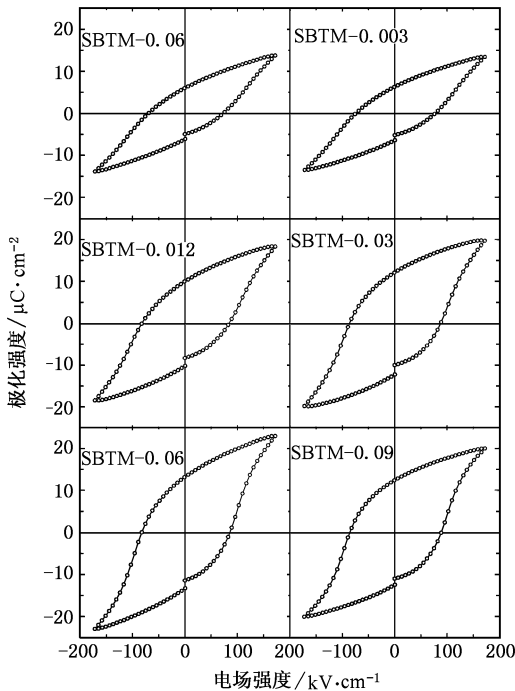


图 3 SBTM- $x$  样品在 180  $\text{kV}/\text{cm}$  电场强度下的电滞回线

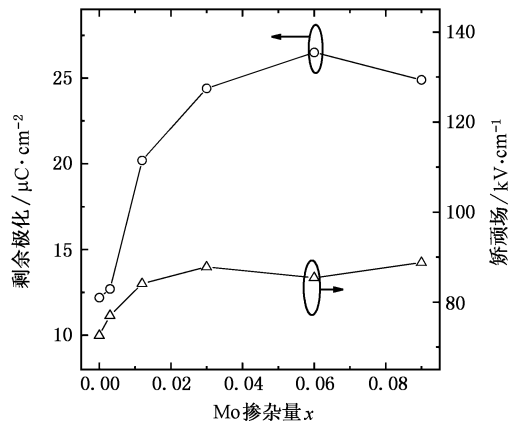
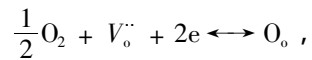
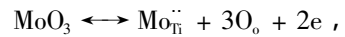


图 4 SBTM- $x$  样品  $2P_r$ 、 $E_c$  与 Mo 掺杂量  $x$  的关系

相对较低, 高温处理时 Bi 易挥发, 产生 Bi 空位, 并随之造成氧空位. 氧空位在外加电场作用下会迁移到畴界、晶界和界面等自由能较低的位置上聚集起来, 在极化翻转过程中对畴壁进行钉扎, 阻止部分铁电畴的反转, 从而减小剩余极化值. 用高价的  $\text{Mo}^{6+}$  取代  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  的  $\text{Ti}^{4+}$ , 作为施主掺杂, 其表达式如下:



其中  $\text{Mo}_{\text{Ti}}^{2+}$  表示占据在 B 位, 化合价高于  $\text{Ti}^{4+}$  的  $\text{Mo}^{6+}$  离子,  $\text{O}_\circ$  表示氧离子,  $V_\circ$  表示氧空位.  $\text{Mo}^{6+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  后, 产生两个电子以保持电中性, 这两个电子与 O 结合成  $\text{O}^{2-}$  填补原有的氧空位<sup>[15]</sup>. 所以, Mo 掺杂可以有效地降低氧空位的浓度, 从而减弱对铁电畴的钉扎, 使可反转的畴的数目增加, 导致  $2P_r$  的增大. 另一方面, B 位被一定数量的  $\text{Mo}^{6+}$  离子占据, 由于  $\text{Mo}^{6+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  在化合价、离子半径以及外层电子结构上的不同, 钙钛矿层中, 中心离子为  $\text{Mo}^{6+}$  的氧八面体周围的电荷有序性和结构的有序性在一定程度上被破坏, 这种结构与电荷的无序在一定程度上也会阻碍缺陷(如氧空位)在材料中的移动, 降低缺陷(如氧空位)的活性, 从而减弱氧空位在畴壁处的聚集, 使材料剩余极化增大. 在掺杂量为 0.09 时, 样品的  $2P_r$  下降, 可能与 SBTM-0.09 样品的晶粒尺寸的减小有关.

### 3.3. 介电性能

图 5 反映了 SBTW- $x$  样品的介电-温度谱, 测量频率  $f$  为 116  $\text{kHz}$ . 图中介电常数  $\epsilon'$  峰值所对应的温

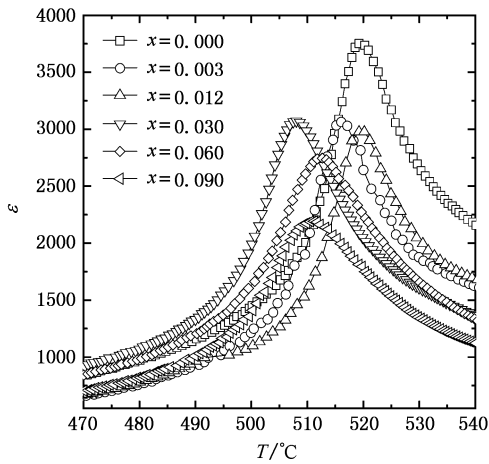


图5 SBTM- $x$  样品介电常数随温度的变化关系

度即为样品的居里温度  $T_C$ 。实验测得 SBTi 的  $T_C$  为  $519.5^\circ\text{C}$ ，与文献报导的  $520^\circ\text{C}$  基本一致<sup>[6]</sup>。掺杂以后，样品的居里温度略有降低，与 Nouguchi 等<sup>[11]</sup>报导的 V 掺杂  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的  $T_C$  的变化基本一致。SBTN-0.06 的  $T_C$  为  $512.7^\circ\text{C}$ ，其他样品的  $T_C$  在  $508^\circ\text{C}$  至

$519.5^\circ\text{C}$  范围内变化。这说明 Mo 掺杂未引起 SBTi 晶格畸变程度的明显变化<sup>[16]</sup>，这与 XRD 衍射图谱显示的结果一致。居里温度的测量同时也说明 Mo 掺杂并未影响 SBTi 良好的热稳定性能。

## 4. 结 论

利用高化合价的阳离子  $\text{Mo}^{6+}$  对  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷材料进行 B 位掺杂，使得剩余极化明显提高，当掺杂量为 0.06 时，SBTW-0.06 的  $2P_r$  达到最大值  $26.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，比 SBTi 提高 117%，同时样品的热稳定性基本保持不变。材料铁电性能的改善与材料中氧空位浓度的降低、动性的减弱有关。一方面，高价的 Mo 作为施主掺杂，降低了氧空位浓度，使其对铁电畴的钉扎力减弱，可反转的畴的数目增多，增大了样品的剩余极化值；另一方面，Mo 掺杂使  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  中 B 位周围的电荷有序性与结构有序性降低，阻碍了氧空位在畴壁处的聚集，使样品的铁电性能有了明显的提高。

- [ 1 ] Hirose M , Suzuki T , Oka H , Itakura K , Miyauchi Y , Tsukada T 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5561
- [ 2 ] Zhu J , Lu W P , Liu Q C *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1524 ( in Chinese ) [ 朱 骏、卢网平、刘秋朝等 2003 物理学报 **52** 1524 ]
- [ 3 ] Irie H , Miyayama M , Kudo T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4089
- [ 4 ] Kim S K , Miyayama M , Yanagida H 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 121
- [ 5 ] Goshima Y , Noguchi Y , Miyayama M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2226
- [ 6 ] Irie H , Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 251
- [ 7 ] Zhang S T , Yang B , Chen Y F *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3160
- [ 8 ] Zhang S T , Sun B , Yang B *et al* 2001 *Mater. Lett.* **47** 334
- [ 9 ] Sohn D S , Xianyu W X , Lee W I *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79**

3672

- [ 10 ] Park B H , Kang B S , Bu S D 1999 *Nature* **401** 682
- [ 11 ] Noguchi Y , Miyayama M *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1903
- [ 12 ] Noguchi Y , Miwa I , Goshima Y *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys* **39** L1259
- [ 13 ] Zhu J , Mao X Y , Chen X B 2004 *Solid State Commun* **129** 707
- [ 14 ] Hui R , Zhu J , Lu W P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 276 ( in Chinese ) [ 惠 荣、朱 骏、卢网平等 2004 物理学报 **53** 276 ]
- [ 15 ] Noguchi Y , Miyayama M , Oikawa K *et al* 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 7062
- [ 16 ] Minoru O , Masaru T , Masato K *et al* 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5572

# Ferroelectric and dielectric properties of Mo-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics<sup>\*</sup>

Jin Can Zhu Jun Mao Xiang-Yu He Jun-Hui Chen Xiao-Bing<sup>†</sup>

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

( Received 29 December 2005 ; revised manuscript received 21 February 2006 )

## Abstract

The ferroelectric ceramics samples of  $\text{SrBi}_{4-x/3}\text{Ti}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{15}$  ( $x = 0.00, 0.003, 0.012, 0.03, 0.06, 0.09$ ) have been prepared by the conventional solid-state reaction method. X-ray diffraction analysis shows that the crystal structure of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) is not affected by Mo-doping. The scanning electronics microscope (SEM) images indicate that all the samples consist of sheet grains and the grain size is reduced by Mo-doping while the ferroelectric properties are improved significantly. The remanent polarization ( $2P_r$ ) increases at first then decreases with the increasing Mo content. At  $x = 0.06$ , the  $2P_r$  maximizes at a value of  $26.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , which about 117% higher in comparison with that of SBTi. And the coercive field of SBTi is increased only about 20%. The Curie temperature of the samples varied slightly after doping, which implies that the good thermal stability of SBTi is not sacrificed.

**Keywords** :  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , Mo-doping, remanent polarization, Curie temperature

**PACC** : 7780, 7700, 7780B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10274066 ).

<sup>†</sup> E-mail : xbchen@yzu.edu.cn.