

镧掺杂对 $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3$ 微观结构和性能的影响

杨一鸣¹, 屈绍波^{1,2}, 裴志斌¹, 刘小辉², 徐卓²

(1. 空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051; 2. 西安交通大学 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:在已有的对 $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3$ 固溶体研究的基础上, 对其进行 A 位替代研究。采用传统陶瓷工艺制备了 $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3 - x \text{ mol}\% \text{La}_2\text{O}_3$ 二元系固溶体, 其中 $x = 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ 。所有陶瓷样品具有稳定的单一钙钛矿结构, 随着镧掺杂量的增加, 陶瓷晶粒逐渐减小, 居里温度逐渐降低, 陶瓷样品的矫顽场逐渐降低, 介电损耗逐渐变小。

关键词: $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3$ 固溶体; 镧掺杂; A 位替代; 介电性能; 铁电性能

中图分类号: TM22, TM27 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009 - 3516(2007)05 - 0081 - 03

ABO₃ 型即钙钛矿型铋铁氧体 BiFeO₃ 及其固溶体是极少数在室温以上具有磁电耦合效应的材料; 它具有很高的铁电居里温度(1 103 K)和反铁磁奈尔温度(643 K), 是一种重要的铁性多功能材料, 潜在的用途很广^[1]。但是, BiFeO₃ 有一个致命的弱点就是电阻抗小, 介电损耗大, 由于过大的漏导导致难以极化。BiFeO₃ 的半导化本质是由于 B 位的三价铁离子容易变为二价铁离子, 从而需要产生氧缺陷来进行电荷平衡, 然而在低价 Fe²⁺ 的定居处, 由于不能提供足够的电子, 该处有过剩的负电性晶格场, 相当于一价或两价的受激空穴。这样使陶瓷体的总空穴态密度增加, 有利于空穴在空间的迁移和弛豫^[2]。目前国际上对这一问题的解决主要是通过 BiFeO₃ 与铁电体进行固溶来降低电导, 选择的铁电体如 BaTiO₃、PbTiO₃、PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃、SrTiO₃ 等^[3]; 同时也通过对 BiFeO₃ 与铁电体固溶体二元系的掺杂来降低固溶体的电导率, 选择的掺杂元素有 Ga^[4]、Mn^[5] 等。尽管通过这一方法制备的固溶体具有单一稳定的钙钛矿结构, 但是其电导还是没有得到大幅度的降低。

1 实验

1.1 样品制备

选取分析纯的 Bi₂O₃、Fe₂O₃、BaCO₃、TiO₂、La₂O₃ 为原料, 按化学式 $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3 - x \text{ mol}\% \text{La}_2\text{O}_3$ (其中 $x = 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$, 并分别记为 1#, 2#, 3#, 4#) 进行称量, 然后以乙醇为介质球磨 12 h, 经烘干、过筛, 在 810℃ 下预烧 2 h, 预烧之后再球磨 12 h, 烘干后加入 5% 的聚乙烯醇水溶液作粘结剂进行造粒, 在 20 kN 下干压成直径为 10 mm, 厚为 1.2 mm 的圆片, 分别在 965 - 980℃ 下进行烧结成瓷, 样品上下表面经抛光后涂上中温银浆烧结成电极。

1.2 性能测试

采用 JSM - 6460 型号扫描电镜观察样品的微观结构; 用修正的 Sawyer - Tower 电路来测试样品的电滞回线, 测试频率为 1 Hz; 用计算机控制的 HP4284 阻抗分析仪介电温谱测试系统测试样品的介电温谱, 测试频率为 100 kHz。

收稿日期: 2006 - 10 - 24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10474077); 陕西省自然科学基金资助项目(2005E, 15)

作者简介: 杨一鸣(1982 -), 男, 四川简阳人, 博士生, 主要从事铁电铁磁材料的研究;

屈绍波(1965 -), 男, 安徽亳县人, 教授, 博士生导师, 主要从事左手材料及超材料研究;

裴志斌(1959 -), 男, 河南武陟人, 教授, 主要从事电子材料及器件研究。

2 结果与讨论

2.1 镧掺杂对陶瓷样品微观结构的影响

图1是各配方陶瓷样品的SEM图,从图中可以看出,随着掺La量的增多,晶粒逐渐减小,其颗粒更细,分布更均匀,呈弥散分布。这是因为掺入到陶瓷中的La元素一部分在晶界发生偏聚,并因降低晶界能而抑制陶瓷的组元沿晶界析出,而另一部分进入到晶格内而引起晶格畸变,占据空位,并与其它元素交互作用,形成新相,从而使形核数量增多,因而形成了均匀、细小、弥散的形貌特征^[6]。

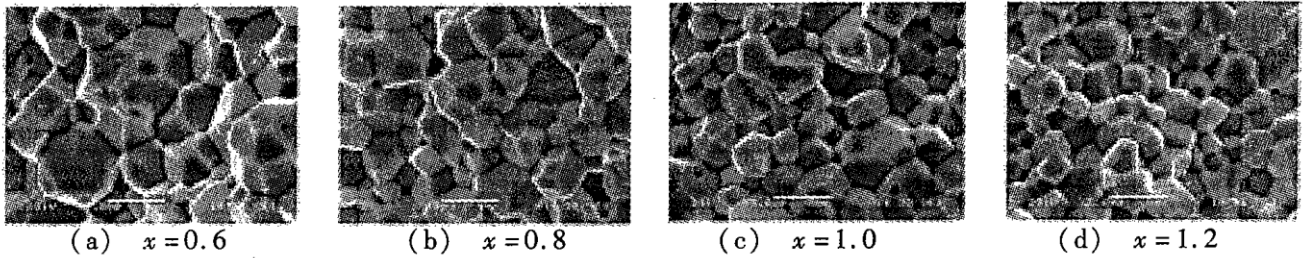


图1 La掺杂0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃各陶瓷样品的SEM图

2.2 镧掺杂对材料介电性能的影响

图2为陶瓷样品在100 kHz下的介电温谱图,从图中可以看出:随着掺La量的增加,居里温度逐渐降低,分别为462 °C, 442 °C, 441 °C, 430 °C,均低于未掺杂的居里温度491 °C^[5]。原因是:首先,由于La的掺入引起焦绿石相的产生,而焦绿石相能恶化陶瓷的介电性能;其次,由于La的原子半径(187 pm)与Ba的原子半径(217.3 pm)相近,部分La会对Ba进行替代,使得晶胞缩小和畸变程度增加,减小B位离子的响动空间,也会降低陶瓷的介电性能;再次La掺杂是施主掺入,为了保持电荷平衡也可能会在A位产生一定量的Bi空位,减弱了晶胞间的极化耦合,进一步降低了介电常数^[7];此外,由于La替代后的晶格仍是ABO₃型,可能是LaFeO₃这种物质的居里点比BiFeO₃的居里点低,由于成分起伏的原因造成居里点下降,这还有待于进一步的研究。损耗温谱的变化大致与居里温度变化相同,由于产生损耗的原因除了漏电流以外,主要是三价铁离子变为二价铁离子产生大量的氧空穴,形成很大载流子浓度^[1],由于进行的是A位替代,对处在B位的Fe离子的转变不能进行有效抑制,造成较大的电导,所以损耗较大;在高温时,损耗基本随线性增加。而样品在铁电相与顺电相转变时介电损耗tan δ达到最大值,这是因为两种晶体结构的能量很接近,并且在外界条件变动时,如施加电场或应力,则发生一种结构的扩大,另一种结构的缩小。电畴的结构不断发生变化,正是这种结构活性使得tan δ达到最大值,随后在高温时漏电流增大,损耗也线性增加^[8]。

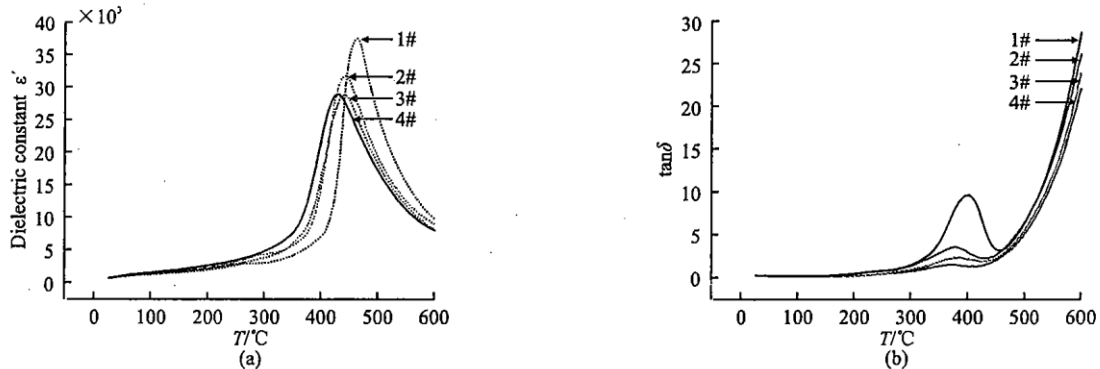


图2 不同组分样品的介电常数-温度以及损耗-温度关系图

2.3 BiFeO₃-BaTiO₃ 固溶体的铁电性能

图3为陶瓷样品的电滞回线,可以明显看出:对于所有陶瓷样品,2#样品损耗最小,同时1#,2#,3#样品的P-E曲线都基本达到饱和,从而我们可以认为适量的镧可以降低材料的矫顽场,我们可以从图读出各样品的剩余极化强度Pr分别为28.7 μC/cm², 28.3 μC/cm², 27 μC/cm², 24.6 μC/cm² 矫顽场Ec分别为2 324 V/mm, 2 224 V/mm, 2 125 V/mm, 1793 V/mm,可以看出,随着掺镧量的增加,样品的剩余极化强度逐渐减小,矫顽场也逐渐减小。比较未掺杂0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃固溶体的剩余极化Pr=7 μC/cm²^[5]可知,掺杂后样品的剩余极化有大幅度的提高,改善了其铁电性。

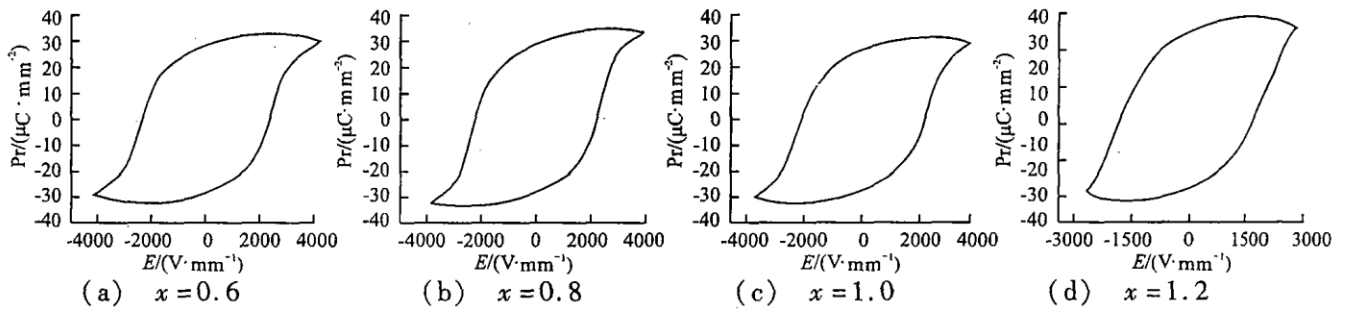


图3 不同组分样品的电滞回线图

3 结论

1) 用传统陶瓷工艺成功制备了具有稳定单一钙钛矿结构的 $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3 - x \text{ mol}\% \text{La}_2\text{O}_3$ (其中 $x=0.6, 0.8, 1.0, 1.2$) 的固溶体。

2) 随着 La 掺杂量增加时,陶瓷晶粒将逐渐减小,居里温度的变化是逐渐降低,损耗也逐渐降低。

3) 随着 La 掺杂量的增加,陶瓷样品的矫顽场逐渐降低,当掺杂 La_2O_3 的量等于 $0.6 \text{ mol}\%$ 时,固溶体 $0.7\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3$ 具有比较好的铁电性能,并能饱和极化,其中 $P_s = 19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r = 28.7 \text{ mC}/\text{cm}^2$,从而能够提高该铁电磁体的铁电性能。

参考文献:

- [1] Wang J, Neaton J B, Zheng H. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures [J]. Science, 2003, 299:1719-1722.
- [2] 李标荣, 莫以豪, 王筱珍. 无机介电材料 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [3] Mahesh Kumar M, Srinath S, Kumar G S, et al. Spontaneous magnetic moment in $\text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3$ solid solutions at low temperatures [J]. J Magn Mater, 1998, 188:203-212.
- [4] Cheng Jin-Rong, Li Nan, Eric Cross L. Structural and dielectric properties of Ga-modified $\text{BiFeO}_3 - \text{PbTiO}_3$ crystalline solutions [J]. J Appl Phys, 2003, 94:5153-5157.
- [5] 刘小辉. 基于铁酸铋及其固溶体的双铁性研究 [D]. 西安: 空军工程大学, 2006.
- [6] 郝素娥, 孙亮. La 改性 BaTiO_3 陶瓷的结构与电性能功能 [J]. 材料与器件学报, 2004, 10(4):407-412.
- [7] 杨祖培, 田长生. 掺 La 对 PMN 基陶瓷电致应变及其温度稳定性的影响 [J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2004, 32(2):55-58.
- [8] 裴志斌, 杜红亮. PNW 和 PMS 变化对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷结构和性能的影响 [J]. 空军工程大学学报: 自然科学版, 2006, 7(2):67-69.

(编辑: 姚树峰)

Effect of Manganese Doping on Microstructure and Properties of $0.7 \text{BiFeO}_3 - 0.3 \text{BaTiO}_3$ Solid Solutions

YANG Yi-ming¹, QU Shao-bo^{1,2}, PEI Zhi-bin¹, LIU Xiao-hui², XU Zhuo²

(1. The Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Binary solid solutions $0.7 \text{BiFeO}_3 - 0.3 \text{BaTiO}_3 - x \text{ mol}\% \text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$) are prepared by the traditional ceramics process. The phase structures of all ceramics samples are of pure and steady Perovskite phase, and no other phases are found. With the increase of La doping amount, the grain size of the ceramic is decreased, the Curie temperature is gradually dropped. The coercive field of the samples is decreased and the dielectric loss is gradually lowered.

Key words: $0.7 \text{BiFeO}_3 - 0.3\text{BaTiO}_3$; solid solution; lanthanum doping; A site substitution; dielectric properties; ferroelectric properties