

SrBi₂Ta₂O₉ 铁电陶瓷的制备及其 Ca 掺杂研究

洪序达,王 歆,刘继洪

(华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510640)

摘 要:采用聚合物前驱体法制备了单一铋系层状钙钛矿相 SrBi₂Ta₂O₉ 粉体,研究了不同烧成温度对 SrBi₂Ta₂O₉ 陶瓷相结构和介电、铁电性能的影响。结果表明,随着烧成温度的升高,晶粒沿 *c* 轴择优取向趋势增强;不同烧成温度下陶瓷介电常数和损耗均随频率升高而降低,1 000 °C 时陶瓷有最大介电常数和较小的损耗,且陶瓷有较大的剩余极化值和较小的矫顽电场,分别为 3.884 μC/cm² 和 25.37 kV/cm。不同 Ca 掺杂量掺杂后, SrBi₂Ta₂O₉ 陶瓷的介电常数、损耗和剩余极化值均显著降低。

关键词: SrBi₂Ta₂O₉; 铋系层状钙钛矿; 聚合物前驱体法; 介电性能; 铁电性能

中图分类号: TN384

文献标识码: A

Preparation and Research on Ca Doping of SrBi₂Ta₂O₉ Ferroelectric Ceramics

HONG Xuda, WANG Xin, LIU Jihong

(Material Science and Engineering Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: SrBi₂Ta₂O₉ powder with pure bismuth-layer perovskite phase was prepared by polymeric precursor method. The influence of sintering temperatures to the dielectric and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ ceramics were studied. The results showed that the degree of *c*-axis preferred orientation of ceramic grains increased with the rising of sintering temperature. Dielectric constant and dielectric loss of ceramics sintered in different temperatures all decreased with the increasing of frequency and dielectric constant was maximal and dielectric loss was smaller when sintering temperature was 1 000 °C. At the same time, ceramics have bigger polarization and smaller electric field, which were 3.884 μC/cm² and 25.37 kV/cm respectively. Dielectric constant, dielectric loss and remanent polarization of SrBi₂Ta₂O₉ ceramic all reduced significantly after Ca-doping with different doped quantity.

Key words: SrBi₂Ta₂O₉; bismuth-layer perovskite; polymeric precursor method; dielectric properties; ferroelectric properties

0 引言

在新一代非挥发性随机存储器中,使用最多的是 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 材料,但 PZT 在开关 10⁸ 次后会出现疲劳现象,且 Pb 的挥发易造成环境污染。近年来,铋系层状钙钛矿结构 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 因具有抗疲劳特性好,漏电流小,尺寸效应不明显,不含 Pb 的优点,而引起人们的广泛关注,正逐渐成为非挥发铁电随机存储器的首选材料^[1]。

SBT 铁电材料常采用溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法制备^[2-5],所用原料为价格贵、极易水解的金属醇盐,限制了其应用。近年来,聚合物前驱体法作为一种改进的 Sol-Gel 工艺越来越受重视。它以金属无机盐为原料,水为溶剂,避免了金属醇盐和有机溶剂的使用,已用于多种铁电材料的制备^[6-9],但还很少用于

SBT 铁电材料的制备。本文采用聚合物前驱体法制备 SBT 粉体和陶瓷,研究烧成温度和 Ca 掺杂改性对 SBT 陶瓷物相组成和介电、铁电性能的影响。

1 实验

1.1 SBT 粉体和陶瓷的制备

采用常见无机盐 Sr(NO₃)₂、Bi(NO₃)₃ 和自制的柠檬酸铋^[10]为原料,以柠檬酸和乙二胺四乙酸 (EDTA) 为复合螯合剂,水为溶剂,乙二醇 (EG) 为酯化剂,制备了均匀稳定的 SBT 溶胶。溶胶经加热,蒸发水分,得到 SBT 凝胶。凝胶干燥后,在 500 °C 保温 1 h,然后快速升温至 750 °C,保温 0.5 h,得到 SBT 粉体。

SBT 粉体经过干压成型后,分别在 950 °C、1 000 °C、1 050 °C 和 1 100 °C 煅烧 1.5 h,得到 SBT

收稿日期:2011-06-12

基金项目:广州市天河科技计划基金资助项目(101Z11126)

作者简介:洪序达(1986-),男,福建南安人,硕士生,主要从事铋酸铋铁电材料的研究。通信作者:王歆(1972-),女,湖南长沙人,副教授,博士,主要从事电子材料及器件的研究。

陶瓷,涂上银电极后,测试介电、铁电性能。

1.2 Ca 掺杂 SBT 陶瓷

采用上述聚合物前驱体法,以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为 Ca^{2+} 来源,按照 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 通式配料,获得透明溶胶和凝胶,1 000 °C 煅烧 1.5 h,得到 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷。

1.3 测试与表征

采用荷兰 Philips 公司生产的 X'pert Pr X 线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成,常州扬子公司生产的 YD2817B 型 LCR 数字电桥测量样品的介电常数和损耗的频率特性曲线,美国 Radiant Technologies 公司生产的 RT66A 铁电测试仪测试样品的电滞回线。所有测试均在室温下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 烧成温度对 SBT 陶瓷的影响

2.1.1 SBT 粉体和陶瓷的物相组成

图 1 为在 750 °C 下煅烧得到的 SBT 粉体的 XRD 图谱。由图可知,所得粉体为单一铋系层状钙钛矿相,说明采用的聚合物前驱体法可在较低温度下制备 SBT 粉体。图 2 为不同烧成温度下制备的 SBT 陶瓷的 XRD 图谱。由图可知,各个烧成温度下均得到单一层状钙钛矿物相结构,且随着烧成温度的升高,(008)和(0010)方向上衍射峰的相对强度逐渐增强,(115)方向上衍射峰相对强度逐渐减弱,表明晶粒沿 c 轴择优取向趋势增强。

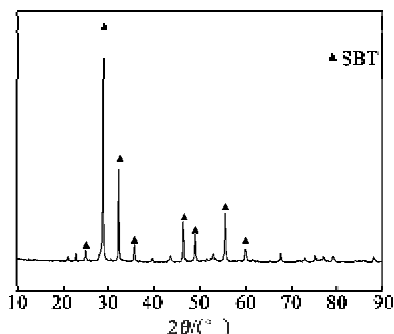


图 1 在 750 °C 下煅烧得到的 SBT 粉体的 XRD 图谱

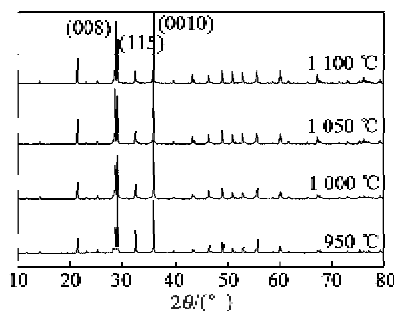


图 2 不同烧成温度下 SBT 陶瓷的 XRD 图

2.1.2 介电性能

图 3 为不同烧成温度下 SBT 陶瓷室温介电常数和损耗随频率的变化曲线。由图可知,在测试频率范围内,各烧成温度下 SBT 陶瓷的介电常数和损耗均随着频率增加而减小。950 °C 时 SBT 陶瓷的介电常数较低,100 Hz 下介电常数只有 110.17。此时,陶瓷中晶粒生长不完全,晶粒间存在较多孔洞。随着烧成温度的升高,介电常数逐渐增加,1 000 °C 时介电常数最大,100 Hz 下介电常数为 139.36,相应的损耗为 0.072。升高温度使晶粒迅速生长,气孔减少,获得致密性良好陶瓷,提高了陶瓷的介电常数,降低了损耗。继续提高烧成温度,介电常数有所下降,是由于陶瓷中挥发性组分 Bi 以 Bi_2O_3 形式挥发,偏离化学计量比,使陶瓷介电常数下降。

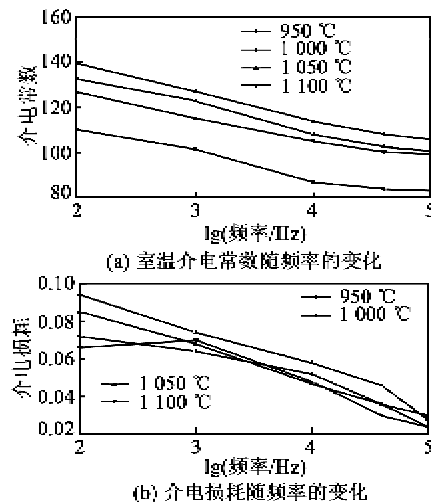


图 3 不同烧成温度 SBT 陶瓷的室温介电常数、介电损耗随频率的变化

2.1.3 铁电性能

图 4 为 1 000 °C 和 1 100 °C 烧成的 SBT 陶瓷的电滞回线。由图可知,1 000 °C 烧成的 SBT 陶瓷具有较大的剩余极化值和较小的矫顽电场,分别为 $3.884 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $25.37 \text{ kV}/\text{cm}$,这对 SBT 材料的应用是有利的。然而,1 100 °C 烧成的 SBT 陶瓷的剩余极化值明显降低,为 $2.580 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,而矫顽电场变化不大。其原因为:

1) 过高的烧成温度使陶瓷中的挥发性组分 Bi 以 Bi_2O_3 形式挥发,偏离化学计量比,损害了陶瓷的铁电性能。

2) 1 100 °C 烧成的陶瓷晶粒呈明显的 c 轴择优取向,而 c 轴择优取向的晶粒对铁电性能无贡献^[11]。

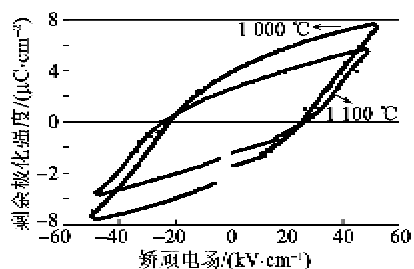
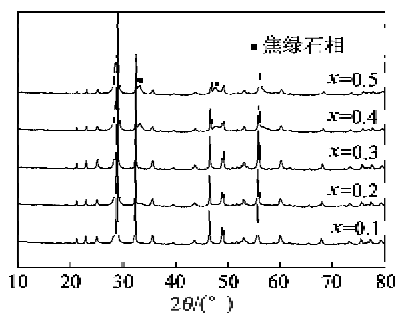


图4 不同烧成温度的 SBT 陶瓷的电滞回线

2.2 Ca 掺杂制备 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷

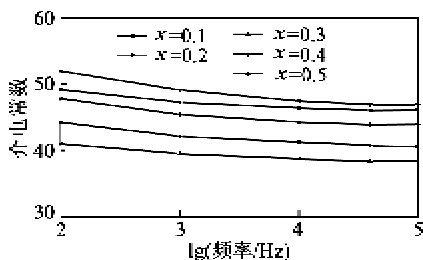
2.2.1 物相组成

图5为不同掺杂量的 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 粉体经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 XRD 图谱。由图可知,不同掺杂量的 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 粉体主要是铋系层状钙钛矿相,但 Ca 掺杂提高了退火温度,使掺杂量 x 为 0.4 和 0.5 时, 33.02° 和 47.44° 出现 2 个强度较弱的焦绿石相(Pyrochlore)衍射峰。

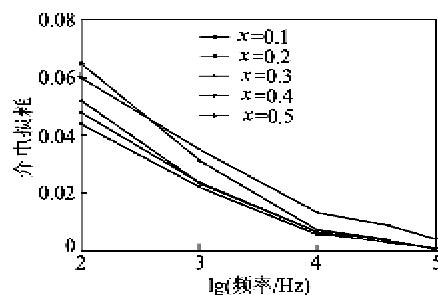
图5 不同掺杂量的 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 粉体的 XRD 图

2.2.2 介电性能

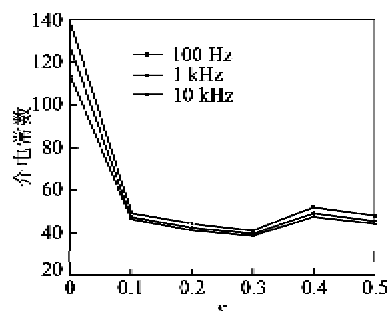
图6为不同掺杂量的 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷的室温介电常数和损耗随频率的变化曲线。由图可知,不同掺杂量的 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷介电常数和损耗均随频率增加而减小。另外,与未掺杂的 SBT 陶瓷相比,掺杂后 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷的介电常数和损耗值均显著降低。图7为 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷介电常数随掺杂量的变化情况。Ca 掺杂 SBT 陶瓷相当于 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 和 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 形成的固溶体,由于 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 的体积介电常数远小于 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 的体积介电常数,因而掺杂后 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷介电常数显著降低。



(a) 室温介电常数随频率的变化

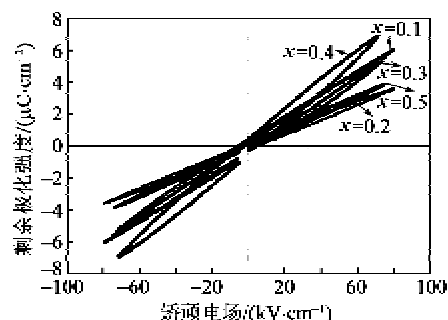
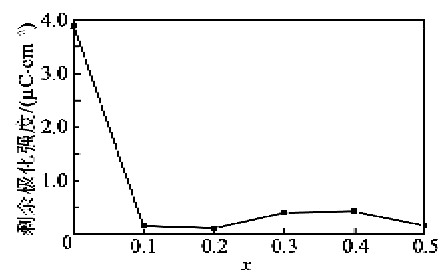


(b) 介电损耗随频率的变化

图6 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷的室温介电常数、介电损耗随频率的变化图7 不同频率下 Ca 掺杂量对 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷介电常数的影响

2.2.3 铁电性能

图8为 Ca 掺杂量不同时, $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷的电滞回线。由图可知,各掺杂量下陶瓷的电滞回线均明显变窄,表明 Ca 掺杂后陶瓷的铁电性能较差。图9为 Ca 掺杂量 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷剩余极化值的影响。由图可知,相比于未掺杂的 SBT 陶瓷, Ca 掺杂后陶瓷的剩余极化值显著下降。由于 Ca^{2+} 的半径

图8 不同 Ca 掺杂量下 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷的电滞回线图9 Ca 掺杂量对 $\text{C}_x\text{S}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷剩余极化值的影响

小于 Sr^{2+} 的半径,当 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 时,晶胞体积收缩,晶粒中晶格畸变变小,铁电畴减少,再加上 Ca^{2+} 的极化率相对较小,所以 Ca 掺杂后陶瓷的铁电性能变差。

3 结束语

采用聚合物前驱体法制备了 SBT 粉体,950~1100 °C 下烧制 SBT 陶瓷。结果表明,SBT 晶粒沿 c 轴择优取向趋势随着烧成温度升高而逐渐加强;不同烧成温度下,陶瓷的介电常数和损耗均随着频率增加而减小,1000 °C 时陶瓷有最大的介电常数和较小的损耗,100 Hz 时介电常数和损耗分别为 139.36 和 0.072,且陶瓷有较大的剩余极化值和较小的矫顽电场,分别为 $3.884 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $25.37 \text{ kV}/\text{cm}$ 。而 Ca 掺杂 SBT,1000 °C 烧制 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷,结果表明,掺杂后 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷介电常数和损耗均随频率增加而减少,且掺杂后 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{BT}$ 陶瓷介电常数、损耗和剩余极化值均显著降低。

参考文献:

- [1] 王文,周玉,叶枫,等. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 铁电薄膜的结构与性能研究进展[J]. 材料工程,2001(8):44-47.
WANG Wen, ZHOU Yu, YE Feng, et al. Progress in the structure and properties of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films[J]. Journal of Materials Engineering, 2001(8):44-47.
- [2] LI Y B, ZHANG S, SRITHARAN T, et al. Reduction of crystallization temperature of the Aurivillius phase in Nd-doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films via substrate bias[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(2):2633-2637.
- [3] RAJNI J, VINAY G, ABHAI M, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of non-stoichiometric $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+2x/3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics prepared from Sol-Gel derived powders[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 112:54-58.
- [4] 王文,周玉,贾德昌,等. 以硝酸氧铋为原料采用溶胶-凝胶法制备 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1):117-120.
- [5] BABOORAM K, YE Z G. New soft chemical routes to ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [J]. Chem Mater, 2006, 18(2):532-540.
- [6] 赵九蓬,权茂华,张蕾,等. 用聚合物前驱体法低温合成铌酸锂纳米粉体[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10):1179-1183.
ZHAO Jiupeng, QUAN Maohua, ZHANG Lei, et al. Low-temperature preparation of nano-crystalline lithium niobate powders by the polymeric precursor method [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(10):1179-1183.
- [7] 刘旭燕,陈文宝,李三喜,等. 聚合物前驱体法制备纳米 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体的研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(6):1253-1257.
LIU Xuyan, CHEN Wenbao, LI Sanxi, et al. Research on nano- $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ powder through polymeric precursor method [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008, 27(6):1253-1257.
- [8] TSAY J D, FANG T T. ^{13}C NMR study of the solution chemistry of barium titanium citrate gels prepared using the pechini process[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 83(12):2984-2988.
- [9] 张贺新,赵九蓬,强亮生,等. 聚合物前驱体法合成铌酸锶钡铁电薄膜[J]. 材料科学与工程, 2004, 12(24):132-135.
ZHANG Hexin, ZHAO Jiupeng, QIANG Liangsheng, et al. The preparation of strontium barium niobate powders and films by the polymeric precursor method [J]. Material Science and Technology, 2004, 12(24):132-135.
- [10] 洪序达,王歆. SBT 铁电粉体和薄膜的溶胶-凝胶法制备[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(1):72-76.
HONG Xuda, WANG Xin. Preparation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) ferroelectric powders and thin films by Sol-Gel process[J]. Journal of Ceramics, 2011, 32(1):72-76.
- [11] 范素华,徐静,胡广达,等. 溶胶-凝胶法制备掺钙钛酸锶铋铁电薄膜[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(2):237-241.
FAN Shuhua, XU Jing, HU Guangda, et al. Preparation of calcium doped strontium bismuth titanate ferroelectric thin films by Sol-Gel processing[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(2):237-241.