

文章编号:1674-2869(2015)12-0045-04

铋和铟掺杂对铋层状化合物的介电性的影响

龙春艳,何 曼,徐 军*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为了研究和改善铋层状化合物的介电性能,利用常规固相反应法制备了稀土铋和铟掺杂的铋铋三铋二铋氧十二陶瓷,并研究了其介电性能随温度变化的规律. X 射线衍射结果表明,铋和铟能部分替代钙钛矿层中的铋,形成纯相固溶体陶瓷.所有样品的介电温谱显示出典型的弥散型铁电相变,并且介电常数和居里温度均随稀土掺杂量的增加而降低.结果表明,钙钛矿层中 A 位和 B 位多元元素的共同占位导致局部成分的不均匀,从而引起铁电相变的弥散.铋和铟部分替代钙钛矿层中的铋,抑制了与铋关联的结构变形,从而减少了铁电极化.

关键词:铋层状化合物;铋掺杂;铟掺杂;介电性能

中图分类号:TM 282 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.12.010

0 引 言

1949 年 B.Aurivillius 首次发现并合成了铋层状化合物铁电材料,故铋层状化合物也被命名为 Aurivillius 相化合物,它是由层状的钙钛矿结构组成,通式为: $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{[1-2]}$,在铋层状化合物中,A 位可以由 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Na^{+} 等大半径的离子占据,B 位可以由 W^{6+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 等小半径的离子占据, n 代表着两相邻铋氧层之间的层数, n 值越大其结构越不稳定,通常低于 5,不同的 A、B 位离子和 n 会使其不同成分呈现出不一样的性能^[3].相比于传统的含铅类的铁电材料,此类材料不仅在制备过程中不会对人体和环境造成伤害,另外该材料居里温度高,介电损耗小,结构稳定性好,其特殊的性能如各向异性和抗疲劳特性,都使得此种材料在医药、电子、通信等各个领域均占有重要地位^[4-5].但是目前单一的铋层状陶瓷材料实用化比较困难,近年来研究者们纷纷对铋系铁电材料如 Bi_2WO_6 ($n=1$)^[6], $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($n=2$)^[7], $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($n=2$)^[8], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n=3$)^[9-10], $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($n=4$)^[11-13]等材料进行掺杂、共生或固溶形成多元混合体系,旨在改善材料的铁电或压电性能.研究较多的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为三层铋层状化合物,其居里温度约为 $675\text{ }^\circ\text{C}$ ^[10],通过传统的烧结工艺一般很难得到致密的陶瓷,若想获得结构稳定的陶瓷需要用热压烧结法,但因其成本高,

所以研究者多掺杂一定量的稀土元素如 Y, Ho, La, Er, Eu, Sb 等进行 A 位替代^[9-10,14],采用普通陶瓷烧结工艺便可以得到稳定性较好、致密度较高的陶瓷.本实验研究与 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 同构的 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$,与 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 比较, $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 晶体结构中的钙钛矿层中 A 位和 B 位都同时有两种不同离子占据,并在此结构基础上进行稀土 Y 和 Ho 离子的掺杂,研究不同的掺杂量对 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 介电性能和居里温度的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 陶瓷样品的制备

以氧化铋(Bi_2O_3)(AR),二氧化钛(TiO_2)(AR),碳酸钡(BaCO_3)(AR),五氧化二铌(Nb_2O_5)(4N),氧化铈(Y_2O_3)(AR)以及氧化铟(Ho_2O_3)(AR)为原料,采用常规的固相反应法,按一定的质量百分比($x/\%$)称取掺杂量为 $x=0, 5\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%, 50\%$ 的 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y}; \text{Ho}$)所需的各原料装入玛瑙球磨罐中,再加入相应比例的大小球及一定容量的酒精置于行星式球磨机中球磨 6 h,将粉末收集装入氧化铝坩埚于烘箱中干燥置夜,再置于箱式炉中 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 5 h,待自然冷却好后进行第二次球磨 6 h 使其充分混合均匀,采用粘合剂聚乙烯醇 PVA 和适量的酒精进行湿磨,反复操作 2 次使其充分混匀,待充分干燥后,用压片机干压成型,压制直径 10 mm,厚度约 1 mm 的

收稿日期:2015-11-04

基金项目:武汉工程大学大学生第六届研究生创新基金(CX2014067)

作者简介:龙春艳(1990-),女,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:电子功能材料.*通信联系人

薄片,再将装有压好的薄片的坩埚放入箱式炉中,设置升温程序,按 $5\text{ min}/^{\circ}\text{C}$ 的速率升温至 530°C 保温 5 h ,然后升温至 1050°C ,保温 4 h 成相.将烧结好的陶瓷片表面均匀的涂一层高温银浆,于 160°C 放置 20 min 后,在 830°C 保温 15 min 制得银电极用于介电性能测试.

1.2 组分分析与性能测试

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪(XRD, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$,选用的波长为 0.15418 nm)分析样品的相纯度;采用型号为 Wayne Kerr 6500B 的精密阻抗仪测试样品的介电性能($1\text{ kHz}\sim 10\text{ MHz}$),测量温度范围为室温至 500°C ,升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y};\text{Ho}$) 的 XRD 相分析

图 1 和图 2 分别给出了 Y 和 Ho 掺杂 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y};\text{Ho}$) 陶瓷的粉末 XRD 图谱,与 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 的标准卡片 JCPDS NO.053-0023 进行比对发现,所有掺杂样品的谱线上均无明显第二相衍射峰出现.并且随着稀土掺杂量的增加,衍射峰的位置向高角度方向移动,如图 3 给出了 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 样品在 2θ 为 $45^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 的高角度区域的放大衍射图谱.由于 Y 和 Ho 的离子半径比 Bi 小且均在 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 晶格中占据的位置为 A 位,晶体结构或晶格常数变化都会使衍射峰的偏移,根据布拉格方程式: $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知晶面间距 d 的减小会导致衍射角 θ 变大,衍射峰向高角度偏移.由此说明在 $5\%\leq x\leq 50\%$ 的范围内 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y},\text{Ho}$) 形成了稀土含量逐渐增加的固溶体.

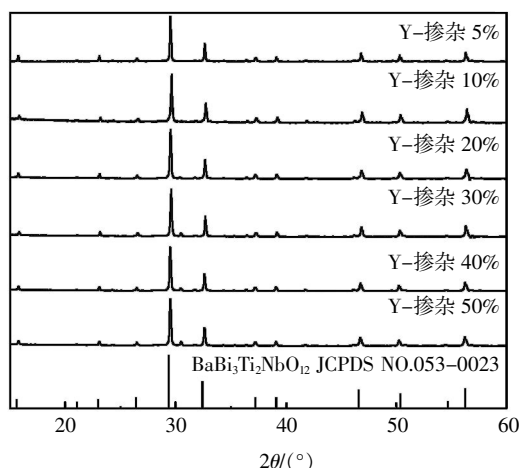


图 1 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 各成分衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{BaBi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$

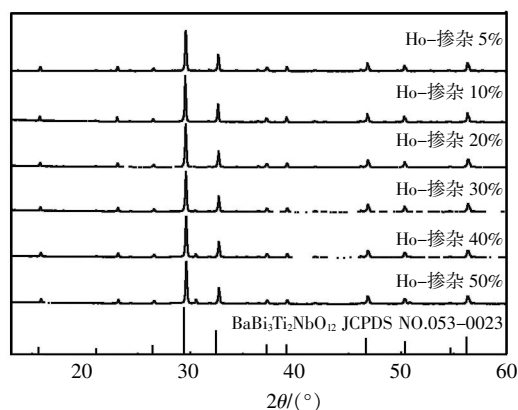


图 2 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 各成分衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$

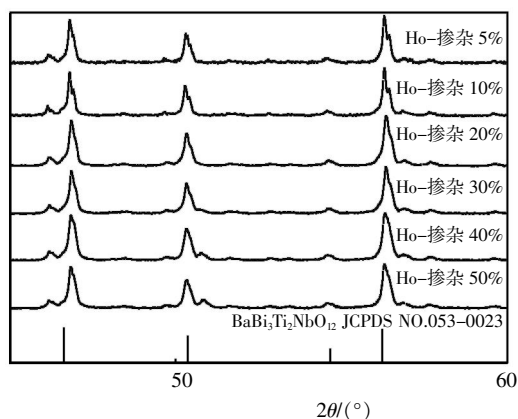


图 3 同一衍射角区内 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 各样品衍射峰的放大图

Fig.3 Enlarged view of diffraction peaks from all $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ samples in the identical diffraction angle region

2.2 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y},\text{Ho}$) 的介电性能分析

介电测量结果显示各成分陶瓷的介电常数温度谱在各测量频率下均呈现出弥散的宽峰.图 4 给出了 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 陶瓷的测量结果,从图中可知在频率分别为 $1, 10, 100, 1, 5, 10\text{ MHz}$ 下 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 的介电常数峰值所对应的温度 (T_m) 依次为 $208.7, 209.2, 209.7, 213.5, 214.7^{\circ}\text{C}$, 随着频率的升高, T_m 随之升高,对应的介电常数逐渐下降,但变化幅度略小,同时介电损耗也表现出相应的损耗峰(由于测试温度区间的限制只显示出部分).综合所有频率下介电常数与损耗与温度之间的曲线图可以发现明显的弥散性铁电相变的特征,这是由于在该材料的晶体结构中,成分的分布是不均一的.在 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 钙钛矿层中, B 位由 Ti^{4+} 和 Nb^{5+} 两种阳离子共同占据, A 位有 Ba^{2+} 和 Bi^{3+} 离子.另外,为了减少铋氧层和钙钛矿层之间晶格的失配,少部分 Ba 离子也可能进入了铋氧层,占据了铋氧层中阳离子的位置,而原本在铋氧层这些位置上被替换的 Bi 离子进入钙钛矿层的 A 位.以上原因导致

了离子分布无序,各微区内成分各自对应的居里温度(T_c)也各有不同,微观下各成分 T_c 的不统一导致了整体呈现出弥散相变.所有样品的损耗在高温下有上翘的趋势,这是由于在高温下电导性增加所引起的.

图 5 是 5 MHz 下 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y};\text{Ho}$) 的 T_m 随稀土掺杂量 x 的变化关系图.可以看见 Y^{3+} 和 Ho^{3+} 对 Bi^{3+} 的置换对 T_m 总体上是一个降低的效果,特别是当 $x=0.1$ 时 T_m 下降得最明显.在一般钙钛矿结构的铁电体中,自发极化主要来源于氧八面体中中心阳离子相对于中心位置的位移.而铋层状结构的 Aurivillius 相化合物铁电体的自发极化有所不同,除了在钙钛矿层中氧八面体中心的 B 位阳离子偏离中心位置的位移极化,在 A 位有 Bi 离子存在的情况下, A 位 Bi 离子相对于氧八面体沿 a 轴的位移可能更起主要作用.根据 Rae 等人 [15] 的研究结果,在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中,对自发极化贡献最大的是钙钛矿层中 A 位的 Bi 离子与氧八面体沿 a 轴方向的相对位移,而其原因是由于在四方顺电相原型结构中 A 位 Bi 离子成键欠饱和所导致的结构变形.用 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 等二价的阳离子置换 A 位的 Bi^{3+} 时,由于在原型结构中这些强金属性离子成键过饱和,反而降低了结构的正交畸变程度,抑制

了材料的自发极化, T_c 也随之降低,本实验研究的与 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 同构的 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 系列化合物,钙钛矿层中 A 位含有一半的 Bi 离子和一半的 Ba 离子,前者对该化合物的铁电极化起主要作用,后者一定程度上降低了结构变形. Y 和 Ho 掺杂后是部分替代了 A 位 Bi 离子使之减少,从而降低了与 A 位 Bi 离子成键欠饱和所关联的结构变形程度,导致了铁电极化的减弱,表现为 T_m 的降低.

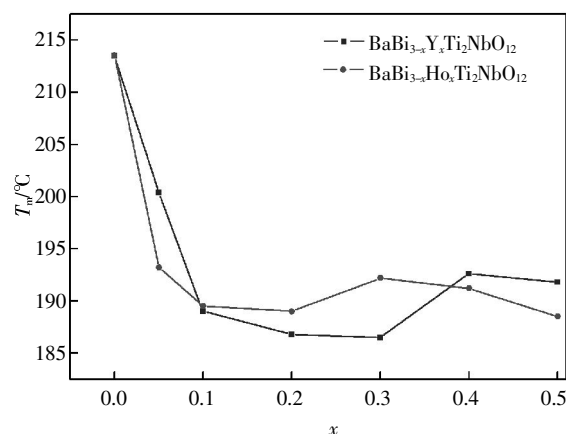


图 5 5 MHz 下 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Yn}=\text{Y},\text{Ho}$) 的 T_m-x 图

Fig.5 Phase transition temperature of $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ with different Ln dopant at 5 MHz

3 结 语

本实验通过传统的固相反应法制备出了纯相的 $\text{BaBi}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Y},\text{Ho}$) ($x=0.1\sim 0.5$) 陶瓷,并测试了样品的介电性能.结果表明各样品均呈现出弥散的铁电相变,这是由于钙钛矿层中 A 位和 B 位的复合离子占位所导致的局部成分不均匀引起的.随着 Y 和 Ho 的掺杂,介电常数和铁电相变温度均降低,这是由于 Y 和 Ho 替代了部分对铁电极化起主要作用的钙钛矿层中 A 位的 Bi 离子,导致铁电畸变的减少.

参考文献:

- [1] AURIVILLIUS B. Mixed bismuth oxides with layer lattices.I. The structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ [J]. Arkiv for Kemi, 1950, 1(5): 463-480.
- [2] AURIVILLIUS B. Mixed oxides with layer lattices.III. structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1950, 13: 1572-1577.
- [3] AURIVILLIUS B, Fang P H. Ferroelectricity in the compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ [J]. Physical Review, 1962, 126(3): 893.
- [4] DU H, SHI X. Dielectric and piezoelectric properties of barium-modified Aurivillius-type $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72

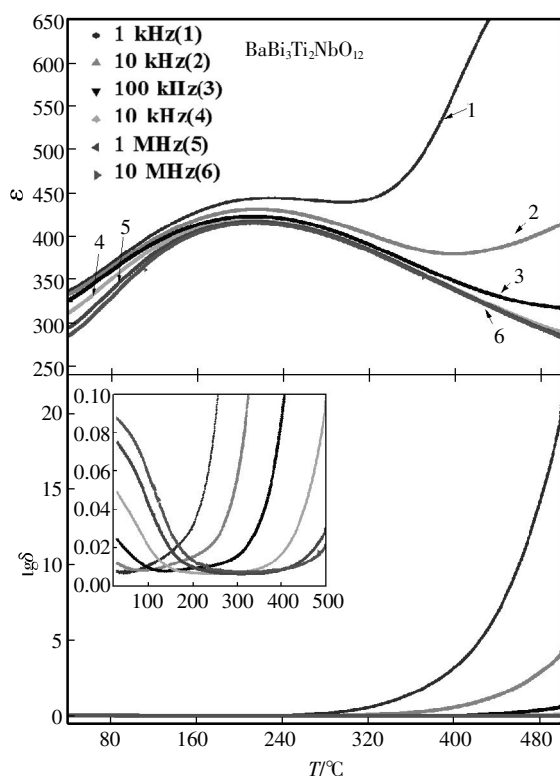


图 4 $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ 的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

Fig.4 Variation curves of permittivity and dielectric loss in $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ under fluctuant temperatures

- (11): 1279–1283.
- [5] MAKOVEC D, PRIBOSIC I, SAMARDZIJA Z, et al. Incorporation of aliovalent dopants into the bismuth–Layered perovskite–Like structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(11): 2702–2704.
- [6] MACZKA M, PARAGUASSU W, SOUZA FILHO G, et al. Phonon–instability–driven phase transitions in ferroelectric $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{:Eu}^{3+}$: High–pressure Raman and photoluminescence studies [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(9): 094137.
- [7] VOLANTI D P, ROSA L V, PARIS E C, et al. The role of the Eu^{3+} ions in structure and photoluminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders [J]. *Optical Materials*, 2009, 31(6): 995–999.
- [8] HUANG S, FENG C, CHEN L, et al. Dielectric properties of $\text{SrBi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics ($x=0, 0.04$ and 0.2) [J]. *Solid State Communications*, 2005, 133(6): 375–379.
- [9] ZHOU H, CHEN X, WU G, et al. Significantly enhanced red photoluminescence properties of nanocomposite films composed of a ferroelectric $\text{Bi}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ matrix and highly c–axis–oriented ZnO nanorods on Si substrates prepared by a hybrid chemical solution method [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(6): 1790–1791.
- [10] WANG J J, FENG L J, CHAO X L, et al. Enhanced electrical properties of lead–free $\text{Bi}_{4-x}\text{Sb}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics with high T_c [J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(8): 1713–1717.
- [11] FANG P, FAN H, XI Z, et al. Studies of structural and electrical properties on four–layers Aurivillius phase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(12): 979–983.
- [12] FANG P, XI Z, LONG W, et al. Synthesis and dielectric properties of the Aurivillius oxide $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ by the Pechini method [J]. *Journal of Sol–gel Science and Technology*, 2014, 71(2): 241–245.
- [13] PENG D, ZOU H, XU C, et al. Er doped $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ multifunctional ferroelectrics: Up–conversion photoluminescence, dielectric and ferroelectric properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 552: 463–468.
- [14] 李莹. 铋层状结构铁电材料组成设计与性能优化 [D]. 西安: 西安科技大学, 2008.
- [15] RAE A D, THOMPSON J G, WITHERS R L, et al. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1990, 46(4): 474–487.

Effect of yttrium and holmium doping on dielectric properties of bismuth layer-structured compounds

LONG Chun-yan, HE Man, XU Jun

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To study and improve the dielectric properties of bismuth layer-structured compounds, we prepared yttrium and holmium doped $\text{BaBi}_3\text{Ti}_2\text{NbO}_{12}$ ceramics by conventional solid state reaction, and studied the dielectric properties in a wide temperature range. X-ray diffraction patterns showed that yttrium and holmium partially substitute bismuth in the perovskite layer of the crystal structure, forming pure phase solid solution. The temperature dependence of dielectric properties is typical of dispersive ferroelectric phase transition. The values of dielectric constant and Curie temperature decrease as the rare earth content increases. The results indicate that local composition inhomogeneity was induced by complex cationic occupation on both A and B sites in the perovskite layer, leading to dispersion of the ferroelectric phase transition. The partial substitution of bismuth with yttrium and holmium in the perovskite layer depresses the structure distortion correlated with Bismuth cations, resulting in the weakening of ferroelectric polarization.

Keywords: bismuth-layered compound; yttrium-doped; holmium-doped; dielectric properties

本文编辑: 龚晓宁