

# SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 陶瓷薄膜的铁电性能研究

娄本浊

(陕西理工学院物理系 陕西 汉中 723003)

**摘要** 利用溶胶-凝胶法制备了 Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 铁电陶瓷薄膜,并研究了 Ca 掺杂量、退火温度以及保温时间对 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 陶瓷薄膜铁电性能的影响。研究表明,当 Ca 掺杂含量为 0.4%,退火温度为 750 °C,保温时间为 5 min 时,样品的铁电性能最好。

**关键词** 钛酸铋铋 铁电性能 钙掺杂 退火温度 保温时间

**Study on the Ferroelectric Property of SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Thin Films**

Lou Benzhuo (Department of Physics, Shaanxi University of Technology, Shannxi, Hanzhong, 723003)

**Abstract:** Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ferroelectric ceramics films are prepared by the sol-gel method and the influences of Ca doping content, annealing temperature and holding time on the ferroelectric property of ceramics films are studied. The results show that the ceramics films have the best ferroelectric property when the Ca doping content is 0.4, the annealing temperature is 750 °C and its holding time is 5 min.

**Key words:** SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>; Ferroelectric property; Ca doping; Annealing temperature; Holding time

铋层状钙钛矿型铁电陶瓷材料的化学通式为 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>(A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)<sup>2-</sup>, 其中 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 表示层状结构, (A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>)<sup>2-</sup> 表示类钙钛矿型结构, 层状结构与类钙钛矿结构层交替排列; A 位为 +1、+2 或 +3 价离子, B 位为 +3、+4 或 +5 价离子, n 为类钙钛矿结构层个数。由于这类材料具有居里温度高、介电损耗低及抗疲劳性好等优点而备受业界关注<sup>[1-2]</sup>。SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 铁电陶瓷薄膜作为一种典型的铋层状钙钛矿型铁电结构材料, 广泛应用于高温高频铁电压电器件的制作中<sup>[3]</sup>。随着电子工业的飞速发展和小型集成化要求的不断提高, 对于提高 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 铁电性能的要求越来越迫切。为此笔者选择 Ca<sup>2+</sup> 作为 A 位取代元素, 利用溶胶-凝胶法制备了 Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 铁电陶瓷薄膜, 并研究了 Ca 掺杂含量、退火温度以及保温时间对 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 陶瓷薄膜铁电性能的影响。

## 1 样品制备与表征

采用乙酸铋、乙酸钙、硝酸铋和钛酸四丁酯为原料, 选用乙二醇甲醚作为乙酸铋溶剂、乙二醇作为乙酸钙溶剂, 选用乙酰丙酮螯合钛酸四丁酯。按照相应化

学计量比, 通过溶胶-凝胶法制备 Ca 掺杂含量 x 分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 的前驱体溶液; 用 KW-4A 型台式匀胶机在 Pt-Ti-SiO<sub>2</sub>-Si 衬底上以 2000 r/min 的速率甩胶 60 s, 使前驱体均匀涂敷在衬底上, 将得到的湿膜在 250 °C 的热板上烘干后形成非晶薄膜; 然后放入快速退火炉内在不同温度下进行退火, 使非晶膜转变成晶态膜; 重复上述匀胶和热处理过程, 直至得到所需厚度的薄膜。在此采用 Radiant 公司生产的 Radiant Precision Workstation 型铁电测量仪测量样品在室温下的电滞回线。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ca 掺杂对样品铁电性能的影响

图 1 为不同 Ca 掺杂含量下 Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜的电滞回线。同时还中可以看出, 当 Ca 掺杂含量 x 在 0~0.4 时, 剩余极化强度 P 从 4.81 μC/cm<sup>2</sup> 增至 8.42 μC/cm<sup>2</sup>; 当 Ca 掺杂含量 x 从 0.4 继续增大时, 剩余极化强度 P 又开始减小。这一现象表明 x=0.4 为 Ca 掺杂含量最佳值, 此时样品的剩余极化强度最大为 8.42 μC/cm<sup>2</sup>, 而其矫顽电场最小为 70 kV/cm。这是因为当 Ca

离子取代部分 Sr 离子时,由于其半径不同<sup>[4]</sup>,位于氧八面体中心的 Ti 离子振动空间有所增大,迁移相对容易,晶粒中晶格畸变变大导致铁电畴增大,所以宏观上样品的铁电性增强;但是当 Ca 离子取代多数 Sr 离子时,晶胞体积收缩到一定程度后,又使得氧八面体中心的 Ti 离子振动空间有所减小,迁移变得困难,晶粒中晶格畸变小导致铁电畴减小,又因为 Ca 离子极化率相对较小,因而宏观上样品的铁电性又变小。从图 1 中可以看出在这个变化过程中 Ca 掺杂含量为 0.4 是一个明显的分界线。随着 Ca 掺杂含量的增大,晶胞收缩,离子间价键强度增强,使得样品的矫顽电场逐渐增强<sup>[5]</sup>。综上所述,适量的 Ca 掺杂可以提高 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 陶瓷薄膜的铁电性能;当掺杂含量为 0.4 时,样品的铁电性能最佳,剩余极化强度较大,矫顽场强也相对不高,这与 XRD 分析结果基本吻合<sup>[4]</sup>。

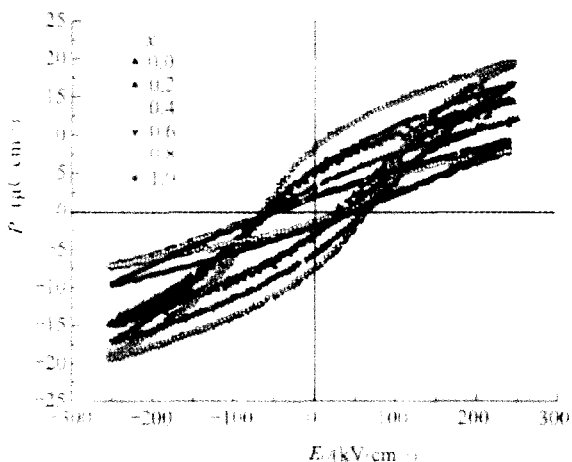


图 1 不同 Ca 掺杂含量下 Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜的电滞回线

### 2.2 退火温度对样品铁电性能的影响

图 2 表示的是 Ca<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜样品分别为 650 ℃、700 ℃、750 ℃ 和 800 ℃ 退火温度下的电滞回线。由图 2 可知,退火温度为 650 ℃ 时剩余极化强度 P 值较小,当退火温度升至为 750 ℃ 时剩余极化强度 P 值逐渐增大,退火温度继续升高至 800 ℃ 时剩余极化强度 P 值又变小;且可看出退火温度为 750 ℃ 时,样品的剩余极化强度 P 值约为 8.6 μC/cm<sup>2</sup>,且矫顽电场较小。其原因在于当退火温度较低时,样品晶粒发育不完全,没有形成较好的铁电相,故其剩余极化强度 P 值较小。随着退火温度的升高,晶粒发育逐渐完全,晶粒逐渐沿 a 轴生长,样品的铁电性能逐步提高。但若烧结温度过高,除了在样品中可能出现不利于其铁电性

能的玻璃相外,还有可能造成铋元素在高温下大量挥发,导致晶格中出现大量氧空位;大量氧空位的出现将使可反转的电畴数目减少,继而使薄膜样品的剩余极化强度 P 值变小;此外铋元素的挥发也会造成焦绿石相的产生,也会影响样品的铁电性能。因此退火温度太高,使样品的剩余极化强度减小,矫顽电场变大<sup>[6]</sup>。由上述分析可知,Ca<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜样品的最佳退火温度定为 750 ℃ 较适宜。

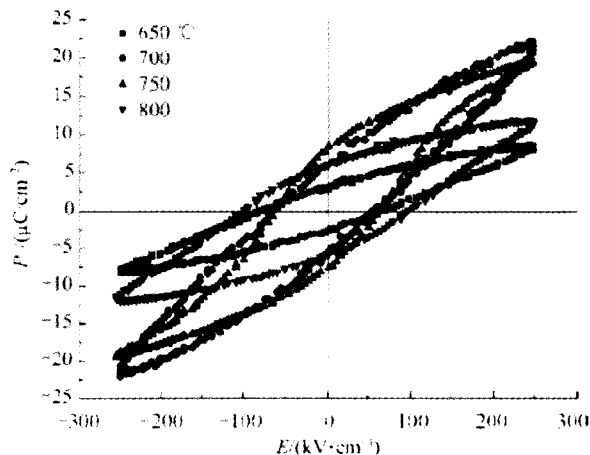


图 2 不同退火温度下 Ca<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜的电滞回线

### 2.3 保温时间对样品铁电性能的影响

表 1 Ca<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜在不同退火温度段的保温时间

样品	A	B	C	D
	保温时间 (min)			
450	5	1	1	1
550	5	1	1	1
650	5	5	5	5
750	2	2	5	8

表 1 为 Ca<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜在不同温度下的保温时间,对应工艺所制备的样品分别用 A、B、C 和 D 来表示。图 3 为不同保温时间下 Ca<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 薄膜样品的电滞回线。从图 3 可以看出,样品 A 与样品 B 的铁电性能差别不大;但总体而言,样品 B 的剩余极化强度 P 值稍大,且矫顽电场稍小,这说明低温保温时间不宜过长。样品 C 的剩余极化强度 P 值最大,约为 8.8 μC/cm<sup>2</sup>;矫顽电场最小约为 130 kV/cm;这与 XRD 分析结果基本一致<sup>[4]</sup>。由此可以看出,样品 C 的制备流程最为恰当。

(下转第 42 页)

Snoek 弛豫的影响,其在高频(GHz)的吸波性能较差<sup>[4-5]</sup>。因此,钡铁氧体是雷达波最佳的吸波材料。但单一的钡铁氧体吸波材料不能满足实际应用对吸波材料的要求。将其与其他纳米或微米吸波材料复合,制成纳米复合铁氧体吸波材料,发挥各自的优势,则能拓宽吸收频带、提高吸波性能<sup>[6]</sup>。

### 3 结论

1)采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法,在 800 °C 煅烧 1 h,可制备结晶较好的锌铁氧体;在 900 °C 煅烧 1 h,可制备结晶较好的钡铁氧体。

2)钡铁氧体与锌铁氧体相比,前者对频率为 8 ~ 11 GHz 雷达波的吸波性能较强,其频率为 10 GHz、11 GHz 时的反射损耗分别为 11.27 dB 和 12.01 dB。

#### 参考文献

- 1 Peng Cheng - Hsiung, Hwang Chyi - Ching, Wan Jun. Microwave - absorbing characteristics for the composites of thermal - plastic polyurethane (TPU) - bonded NiZn - ferrites prepared by combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering(B)*, 2005, 117: 27 ~ 36
- 2 Yeon Hwang. Microwave absorbing properties of NiZn - ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst. *Materials Letters*, 2006, 60: 3 277 ~ 3 280
- 3 胡传忻. 隐身涂层技术. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 4 Dosoudil Rastislav, Usakova Marianna, Franek Jaroslav, et al. Dispersion of complex permeability and EM - wave absorbing characteristics of polymer - based composites with dual ferrite filler. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320: 849 ~ 852
- 5 Gruskova Anna, Slama Jozef, Dosoudil Rastislav, et al. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320: 860 ~ 864
- 6 谭宏斌, 马小玲. 纳米铁氧体吸波材料研究进展. *陶瓷学报*, 2008, 29(1): 77 ~ 81

(上接第 30 页)

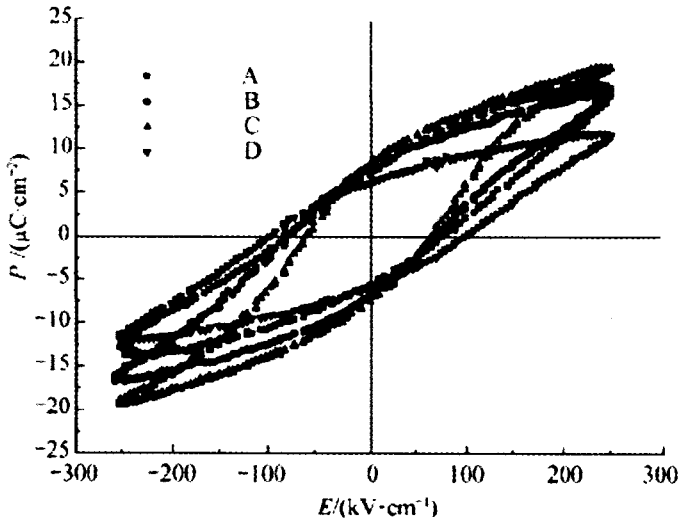


图 3 不同保温时间下  $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  薄膜的电滞回线

### 3 结论

研究表明,适当的 Ca 掺杂能够有效改善  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  薄膜的铁电性能;当掺杂含量为 0.4 时为最佳,此时  $\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  薄膜具有最大剩余极化强度(约为  $8.42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )和最小矫顽电场(约为  $70 \text{ kV}/\text{cm}$ )。通过对不同退火温度下的样品电滞回线研究试验,  $\text{Ca}_{0.4}$

$\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  薄膜样品的最佳退火温度为  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此外还得出退火温度为  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  的最佳保温时间为 5 min。另外,通过对 Ca 掺杂  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  薄膜的铁电性能的研究表明,当 Ca 掺杂含量为 0.4,退火温度为  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保温时间为 5 min 时,样品的铁电性能最好。

#### 参考文献

- 1 White G S, Raynes A S, Vaudiam D, et al. Fatigue behavior of cyclically loaded PZT. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77: 2 603 ~ 2 608
- 2 Takeuchi T, Tani T, Saito Y. Piezoelectric properties of bismuth layer - structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(9B): 5 577 ~ 5 579
- 3 Anuradhat V, Ranganathan S, Mimani T, et al. Combustion synthesis of nanostructured barium titanate. *Scr Mater*, 2001, 44: 2 237 ~ 2 241
- 4 范素华, 徐静, 徐光达, 等. 溶胶-凝胶法制备掺钙钛酸锶铋铁电薄膜. *硅酸盐学报*, 2008, 36(2): 237 ~ 241
- 5 郝华. 铋层状  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  压电陶瓷的制备与性能研究: [学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2005
- 6 范素华, 张丰庆, 胡广达, 等. 烧结温度对 SBT 铁电陶瓷电性能的影响. *人工晶体学报*, 2006, 35(5): 1 036 ~ 1 040