

## Ti 掺杂 BiFeO<sub>3</sub> 陶瓷的结构和铁电性能研究

郑朝丹<sup>1,2</sup>, 张端明<sup>1</sup>, 刘心明<sup>2</sup>, 刘超军<sup>2</sup>, 余春荣<sup>2</sup>, 于军<sup>2</sup>

(华中科技大学 1. 物理学院; 2. 电子科学与技术系, 武汉 430074)

**摘要:** 用固相反应法制备了 BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BFT<sub>x</sub>O) 陶瓷样品, 研究了不同 Ti 掺杂量对 BFO 陶瓷结构、形貌、铁电性能和铁电-顺电相变温度 ( $T_c$ ) 的影响. XRD 结果表明, 当 Ti 含量  $x$  从 0 增大到 0.2, 相的结构由菱方钙钛矿逐渐变为斜方结构. Raman 光谱的测试和模拟也证实了掺 Ti 后晶体结构有向三斜晶系转变的趋势.  $I-V$  曲线说明 Ti 掺杂显著降低了 BFO 陶瓷的漏电流, 当 Ti 掺杂量为 0.05 时, 漏电流最小, 在 100V 电压下, 漏电流密度为  $7.3 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Ti 掺杂还增强了 BFO 陶瓷的铁电性, Ti 掺杂量为 0.05 时的剩余极化强度甚至是纯 BFO 的两倍. 另外, DTA 测试显示, Ti 掺杂能影响 BFO 的铁电-顺电相变温度. 随着 Ti 掺杂量的增加, 铁电-顺电相变温度逐渐降低.

**关键词:** BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷; 铁电性能; 漏电流

中图分类号: TM221

文献标识码: A

## Structure and Ferroelectric Properties of Ti<sup>4+</sup>-doped BiFeO<sub>3</sub> Ceramics

ZHENG Chao-Dan<sup>1,2</sup>, ZHANG Duan-Ming<sup>1</sup>, LIU Xin-Ming<sup>2</sup>, LIU Chao-Jun<sup>2</sup>, YU Chun-Rong<sup>2</sup>, YU Jun<sup>2</sup>

(1. School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$  and  $0.20$ ) (BFT<sub>x</sub>O) ceramics were prepared by the solid-state reaction technology. The effects of Ti doping on the microstructure, morphology, the ferroelectric properties and ferroelectric-paraelectric phase transition were investigated. The result of X-ray diffraction pattern implies that the rhombohedral structure is distorted to an orthorhombic structure by Ti doping. The measured Raman scattering spectra also show that Ti doping modifies the ceramic structure from rhombohedral to orthorhombic. Compared with the pure counterparts, the average grain sizes of the BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0.05, 0.10$ ) ceramics decrease with the increase of Ti<sup>4+</sup> concentration. The leakage current density and the remnant polarization of the BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0.05, 0.10$ ) are improved due to the decreased oxygen vacancies by Ti<sup>4+</sup> doping. The current density values for the pure BiFeO<sub>3</sub> and BiFe<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ceramics are  $1.4 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> and  $7.3 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> at 100V, respectively. The remnant polarization ( $2P_r$ ) of BiFe<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ceramic is  $2.78 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  at 8kV/mm. DTA and Raman scattering spectra results indicate that the ferroelectric transition temperature ( $T_c$ ) of the BFT<sub>x</sub>O crystal is influenced by the content of Ti ions. With the increase of Ti content, the ferroelectric transition temperature decreases.

**Key words:** BiFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics; ferroelectric property; leakage conduction

BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 是少数在室温条件下同时具有铁电性与弱铁磁性的单相磁电多铁材料, 其铁电相变的居里温度远高于室温, 为 830℃, 反铁磁相变的奈尔温度为 380℃<sup>[1]</sup>. BFO 的这一特殊性质使其在磁性和铁电器件领域具有重要的应用前景<sup>[2-4]</sup>. 但由于 BFO 陶瓷在制备过程中容易产生大量的氧空位, 铁的价态也会发生波动, 从而使 BFO 陶瓷漏电流增大, 电阻率减小, 难以得到饱和的电滞回线<sup>[5-6]</sup>.

对铁电陶瓷进行高价 B 位掺杂, 是减小铁电陶瓷的漏电流、增大电阻率的方法之一. 目前已有不少关于 BFO 高价离子掺杂的研究<sup>[7-9]</sup>, 而关于 B 位 Ti 掺杂对 BFO 陶瓷的影响的研究却很少<sup>[10-11]</sup>. Ti<sup>4+</sup> 的半径为 0.0605nm, 略小于 Fe<sup>3+</sup> 的半径 0.0645nm, 这使得 Ti<sup>4+</sup> 离子能很容易地进入 Fe—O 八面体. 高价位的 Ti<sup>4+</sup> 部分取代 Fe<sup>2+</sup> 或 Fe<sup>3+</sup>, 还能有效抑制氧空位的生成, 另外, Ti<sup>4+</sup> 为  $d^0$  轨道, 容易与 O 的 2p 轨道发生杂

化,从而增强铁电畸变. 本工作制备了  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂改性的  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $\text{BFT}_x\text{O}$ ) 陶瓷试样,对  $\text{BFT}_x\text{O}$  陶瓷的结构和铁电性进行了分析,研究了  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂对 BFO 材料结构和铁电性能的影响.

## 1 实验

采用固相反应工艺制备了  $\text{BFT}_x\text{O}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  和  $0.20$ ) 陶瓷. 将纯度大于 99% 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  原料按相应的化学计量比称量,加入无水乙醇用行星磨球磨 10h,使其混合均匀并使颗粒细化,在  $600^\circ\text{C}$  预烧 2h,使原料初步反应,预烧后的粉料烘干后经二次球磨,在 24MPa 下压成  $\phi 15.0\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  的圆片,将圆片排胶,当炉内温度升至  $820^\circ\text{C}$  时,将样品放入炉内,烧结 10min,随炉冷却. 在进行电学性能测试前将陶瓷样品双面磨平至 1mm 厚,并镀上 Ag 电极.

采用 X 射线衍射仪 (PANalytical B. V.,  $\chi'$  Pert PRO) 对样品进行了物相分析,用 VERTEX 70 型 Raman 光谱仪分析了样品的 Raman 散射光谱,环境扫描电子显微镜 (ESEM) (Quanta 200) 用来观察陶瓷试样的形貌. 样品的漏电流和电滞回线分别由 KEITHLEY 6517A 分析仪和 TF 2000 分析仪测定. 采用热重-差热综合分析仪 (Diamond TG/DTA) 在空气中测试陶瓷粉末的 DTA 曲线.

## 2 实验结果和讨论

图 1(a) 为不同掺杂量的  $\text{BFT}_x\text{O}$  系列样品的 XRD 图谱,图 1(b) 分别为系列样品的  $2\theta$  衍射角在  $21^\circ \sim 23^\circ$  及  $44^\circ \sim 47^\circ$  范围内的 XRD 图谱. 从图中可以看到所有陶瓷样品结晶良好,衍射峰中没有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  等不纯相出现. 当 Ti 含量较低时 ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ),样品为 R3c 空间群的扭曲菱方钙钛矿结构. 但当掺杂量超过 15% ( $x = 0.15$ ) 时,有些峰如 (012)、(024) 出现了明显的分裂,在  $2\theta = 49^\circ$  附近还有杂峰出现. 通过和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的比较发现,当  $x = 0.15$  和  $0.20$  时,衍射峰和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  陶瓷的衍射峰比较接近. 这说明当掺杂量超过 0.15 时,样品相的结构已经从菱方钙钛矿结构向  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的斜方结构转变. 从图 1(b) 中可以看到随着掺杂量的增加,峰的位置也逐渐向高衍射峰方向偏移. 在纯 BFO 中相对独立的 (104) 和 (110) 峰,在掺 Ti 后两峰重叠为更宽的单峰,这些转变都说明掺杂后晶体的结构有从菱方钙钛矿向斜方结构转变的趋势,同时半峰宽的增大说明掺杂使晶粒尺寸相对减小.

$\text{BFT}_{0.05}\text{O}$  和  $\text{BFT}_{0.1}\text{O}$  的微观形貌如图 2 所示,可以看出  $\text{BFT}_x\text{O}$  陶瓷烧结样品具有较好的致密性、晶

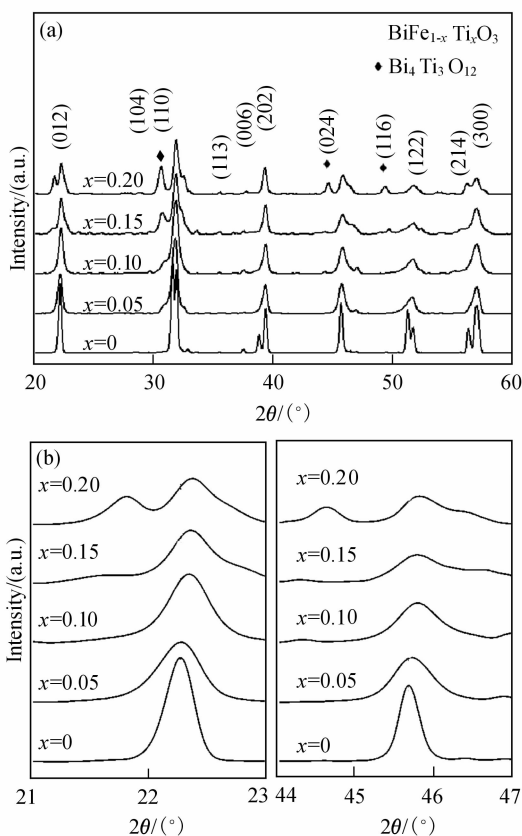


图1 不同Ti掺杂量样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples doped with different Ti contents

粒较小、生长均匀.  $\text{BFT}_{0.05}\text{O}$  和  $\text{BFT}_{0.1}\text{O}$  的平均颗粒尺寸约为  $1\mu\text{m}$  和  $600\text{nm}$ ,说明随着 Ti 掺杂量的增加,  $\text{BFT}_x\text{O}$  陶瓷材料的颗粒尺寸逐渐减小. 这一结果不同于 Wang 等关于  $\text{BFT}_x\text{O}$  薄膜的报道<sup>[12]</sup>,可能是由于薄膜的结晶受衬底影响,或者是由于制备工艺的不同导致的.

一般认为,  $R_{3c}$  菱方扭曲钙钛矿结构的 BFO 的 Raman 活性模可表示为  $\Gamma = 4A_1 + 9E$ ,其中有 11 个活性模在  $100$  和  $700\text{cm}^{-1}$  之间<sup>[13]</sup>. 据报道,室温下测量的 BFO 陶瓷的 Raman 光谱,由于有的活性模的相对强度太弱,在  $100$  和  $700\text{cm}^{-1}$  之间只能观察到 7 个活性模<sup>[14]</sup>. 图 3 显示了  $\text{BFT}_{0.1}\text{O}$  和 BFO 陶瓷样品的 Raman 散射光谱,为确定各振动模式的相对强度和频移位置,用 Lorentz 函数进行了拟合处理,这些拟合的曲线的峰值分别代表 Raman 活性模. 在 BFO 陶瓷样品中可观察到 8 个活性模,三个  $A_1$  模分别在  $129$ 、 $168$  和  $217\text{cm}^{-1}$  处,其他均为 E 模,模的位置与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>. 对  $\text{BFT}_{0.1}\text{O}$  陶瓷样品 Raman 光谱的拟合发现在  $120$  和  $223\text{cm}^{-1}$  附近多出两个活性模,而  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  在这两处附近也存在活性模<sup>[16]</sup>. 这说明 Ti 掺杂使 BFO 陶瓷样品由菱方扭曲钙钛矿结构向  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的斜方结构转化,这也验证了 XRD 中观察到的结果.

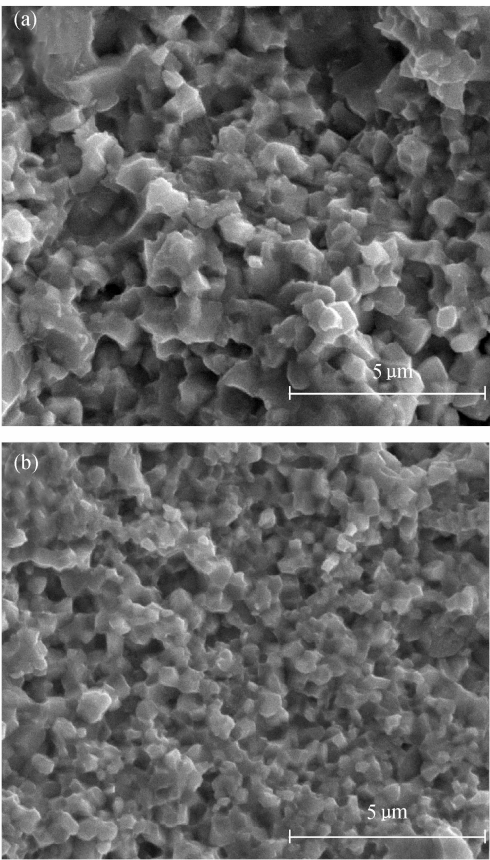


图 2 不同 Ti 掺杂量样品的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM micrographs of specimens with various Ti contents  
(a) BFT<sub>0.05</sub>O; (b) BFT<sub>0.1</sub>O

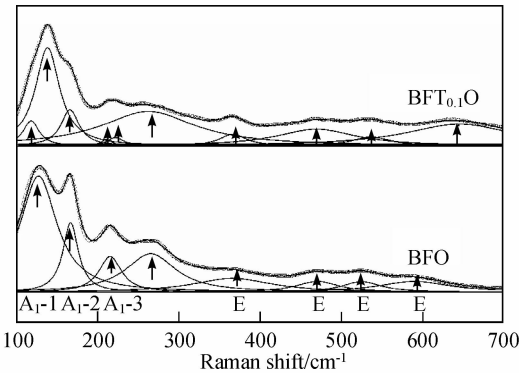


图 3 BFT<sub>0.1</sub>O 和 BFO 陶瓷样品的 Raman 散射光谱及拟合曲线  
Fig. 3 Raman scattering spectra and the Lorentz fitting for BFT<sub>0.1</sub>O and BFO ceramics

比较 BFT<sub>0.1</sub>O 和 BFO 陶瓷样品的 Raman 光谱和 Lorentz 拟合曲线, BFT<sub>0.1</sub>O 陶瓷样品中的 A<sub>1</sub>-2 和 A<sub>1</sub>-3 模的强度比 BFO 中明显减弱. 模的软化说明了由于 Ti 掺杂, 材料的晶格畸变程度减小, 材料更容易由铁电相向顺电相转变, 这意味着 Ti 掺杂后的 BFO 材料居里温度可能有所降低. 另一方面, 对应纯 BFO 样品 525 和 594cm<sup>-1</sup> 处的 Raman 光谱, BFT<sub>0.1</sub>O 的谱线明显蓝移. 拉曼蓝移与红移, 由对应离子的质量和

化学键的强弱决定. 由于 Ti 离子质量比 Fe 离子小, 而且 Ti 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道的杂化使 B 位离子和 O 离子的化学键增强, 这就导致 Ti 部分取代 Fe 后, 对应模的频率升高.

陶瓷样品的  $J-V$  曲线如图 4 所示. 对于纯的 BFO 陶瓷, 当电压低于 50V 时,  $J-V$  曲线满足  $J \propto V$ , 其导电机制为欧姆电导. 随着电压继续升高, 由于二价铁离子、氧空位的存在, 它的漏电流密度迅速增大, 在 100V 电压下, 漏电流密度达到  $1.4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ . 对掺 Ti 的 BFO 陶瓷,  $J-V$  曲线显示了两种不同的导电机制: 在电压低于 35V 时, 导电机制为欧姆电导. 当电压继续升高时, 符合空间电荷限制电流 (SCLC) 模型的特征. 在 SCLC 中的电流密度可表示为<sup>[17]</sup>:

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r V^2}{8d^3},$$

其中  $\mu$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_r$  和  $d$  分别为材料电子迁移率、真空介电常数、相对介电常数和样品厚度. 从图 4 插图中可以看到, 当电压高于 50V 时,  $J$  与  $V^2$  曲线呈直线, 完全满足 SCLC 模型的特征. 另外, 比较掺杂前后的样品可以发现, 适当的高价 Ti 离子掺杂有效地抑制了漏电流, 在较高电压下掺杂后电流密度降低了 1 个数量级. 当 Ti 掺杂量为 0.05 时, 漏电流最小, 在 100V 电压下, 漏电流密度也仅为  $7.3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ .

通过电滞回线可以分析 Ti 掺杂对 BFO 陶瓷铁电性能的影响. 图 5 显示了纯 BFO 和掺 Ti 陶瓷样品室温下的电滞回线. 为便于比较, 三个样品的电滞回线都是在 8kV/mm 的电场下测试. 从图中发现, 对于  $x=0, 0.05$  和 0.10 的样品在相同电场下剩余极化  $2P_r$  分别为 0.98、2.78 和 1.42  $\mu\text{C/cm}^2$ . Ti 掺杂提高了 BFO 陶瓷的铁电性能, 而且当掺杂量为 0.05 时, 回线的矩形度最好, 剩余极化最大. Ti 掺杂铁电性的增强可能源于高价位的 Ti 离子取代了部分 Fe 离子, 使得氧空位减少, 样品的电阻增大, 漏电流减小.

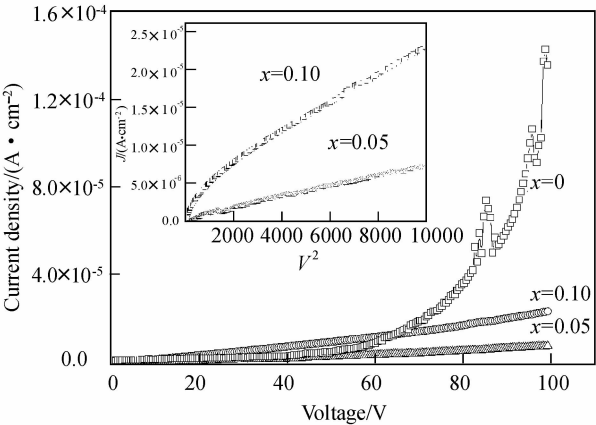


图 4 不同 Ti 掺杂量样品的  $J-V$  曲线. 插图为  $J-V^2$  曲线  
Fig. 4  $J-V$  characteristic of the samples doped with different Ti contents. Inset shows the  $J-V^2$  characteristic

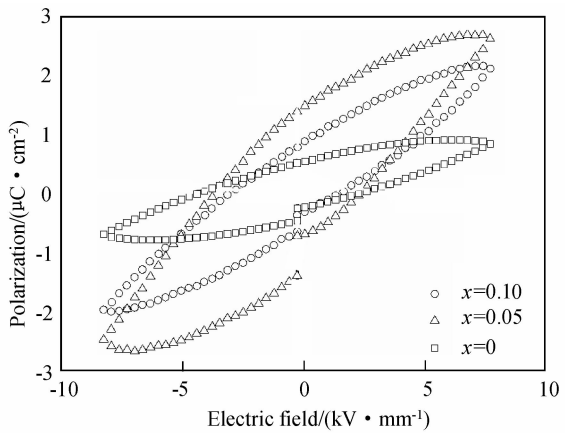


图 5 不同 Ti 掺杂量样品的  $P-E$  曲线  
Fig. 5  $P-E$  hysteresis loops of samples with different Ti contents

为了了解 Ti 掺杂对 BFO 相变温度的影响,对 Ti 掺杂量为 0、0.05 和 0.10 的样品粉末分别做了差热分析,升温速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 样品的 DTA 曲线如图 6 所示,从图中可以看出,纯 BFO 的相变温度为  $829.5^{\circ}\text{C}$ ,掺 Ti 后相变温度略有降低. 由 Kumar 等的研究结果<sup>[11]</sup>,可以认为掺 Ti 后相变温度的降低并不是实验误差,样品的铁电-顺电相变温度( $T_c$ )确实发生了变化. 这与 Raman 散射图谱中推导出的结论是一致的. 在纯 BFO 的 DTA 曲线上, $824.4^{\circ}\text{C}$ 时的峰值是由于粉末中的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  开始熔化引起的热量变化. 当掺 Ti 后,样品熔化的温度升高,因此此峰消失. 陶瓷样品烧结后的形貌也说明掺 Ti 后,样品的熔化温度会升高:纯 BFO 烧结后极易收缩变形. 如果温度升高到  $840^{\circ}\text{C}$ ,常温烧结 1h 就会熔融,掺 Ti 后的样品则没有熔融的迹象,陶瓷表面也较平整,没有明显形变.

3 结论

利用固相反应法制备了纯相的  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  系

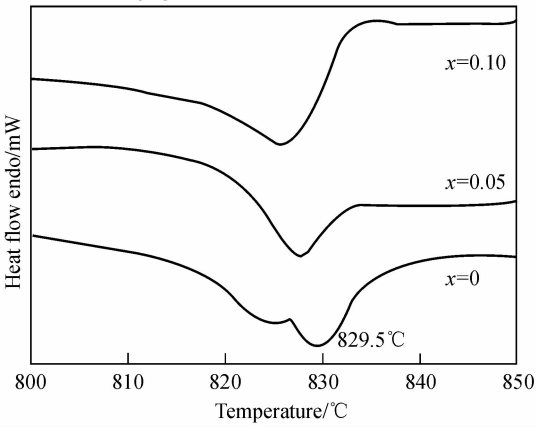


图 6 不同 Ti 掺杂量  $\text{BFT}_x\text{O}$  样品的 DTA 曲线  
Fig. 6 DTA curves of  $\text{BFT}_x\text{O}$  samples with different Ti contents

陶瓷样品,研究了不同 Ti 含量对其相组成、形貌、铁电以及相变温度的影响,得到以下结论.

1)  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  陶瓷随 Ti 含量  $x$  从 0 增大到 0.2,相的结构由菱方钙钛矿逐渐变为斜方结构. 当 Ti 含量在 0~1 之间时,陶瓷基本为纯的菱方扭曲钙钛矿结构. 随着 Ti 含量的增加,陶瓷颗粒越来越小.

2) 在较高电压下,Ti 掺杂后陶瓷样品的漏电流比纯的 BFO 陶瓷要小得多,导电机制也有所不同. 当 Ti 掺杂量为 0.05 时,漏电流最小,在 100V 电压下,漏电流密度为  $7.3 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ .

3) 适量的 Ti 掺杂能改善 BFO 陶瓷的铁电性能. 虽然剩余极化的值不大,但电滞回线都已饱和,Ti 掺杂量为 0.05 时的极化强度是纯 BFO 的两倍.

4) Ti 掺杂能影响 BFO 的铁电-顺电相变温度( $T_c$ ). 随着 Ti 掺杂量的增加,铁电-顺电相变温度逐渐降低.

参考文献:

[1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. *Science*, 2003, **299**(5613): 1719-1722.  
[2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*, 2006, **442**(7104): 759-769.  
[3] Spaldin N A, Fiebig M. *Science*, 2005, **309**(5733): 391-392.  
[4] Béa H, Bibes M, Sirena M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(6): 062502-1-3.  
[5] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(10): 1731-1733.  
[6] Palkar V R, John J, Pinto R. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(9): 1628-1630.  
[7] Chung C F, Lin J P, Wu J M. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(24): 242909-1-3.  
[8] Jun Y K, Hong S H. *Solid State Commun*, 2007, **144**(7/8): 329-333.  
[9] Liu H R, Liu Z L, Li X L, et al. *Physica B*, 2007, **400**(1/2): 252-256.  
[10] Kumar M, Yadav K L. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**(7): 074111-1-3.  
[11] Kumar M, Yadav K L. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**(40): L503-L508.  
[12] Wang Y, Nan C W. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(5): 052903-1-3.  
[13] Kamba S, Nuzhnyy D, Savinov M, et al. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(2): 024403-1-7.  
[14] Haumont R, Kreisel J, Bouvier P, et al. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(12): 132101-1-4.  
[15] Yuan G L, Or S W, Chan H L W. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(2): 024106-1-4.  
[16] Zhang S T, Wang J, Liu Z G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(18): 3660-3662.  
[17] Pabst G W, Martin L W, Chu Y H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(7): 072902-1-3.