

BiFeO₃掺杂Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃陶瓷的制备与磁电性能研究

熊能¹, 方梦珠¹, 潘裕柏², 孙大志^{1*}

(1.上海师范大学 化学与材料科学学院, 上海 200234; 2.上海师范大学 数理学院, 上海 200234)

摘要:以固相合成法制备了铁酸铋(BiFeO₃, 简称BFO)掺杂的铌钽酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅(Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, 简称PIN-PMN-PT)多铁性陶瓷材料, X射线衍射(XRD)测试结果表明:样品具有钙钛矿结构, 电滞回线显示其铁电性良好, 剩余极化值(P_r)可达18 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 由于BiFeO₃掺杂后, 样品电矩减小, 氧空位增多, 使其铁电畴翻转困难, 样品的电性能略有下降, 但是其磁性能随BiFeO₃掺入量的增加而逐渐增强, 且样品居里温度(T_m)为200℃左右. 该材料在电磁学领域有望成为具有应用前景的多铁性材料.

关键词:多铁性; 铌钽酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅(PIN-PMN-PT); 陶瓷

中图分类号: TQ 174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5137(2021)06-0672-07

Preparation of BiFeO₃ doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics and investigation on their electric and magnetic property

XIONG Neng¹, FANG Mengzhu¹, PAN Yubo², SUN Dazhi^{1*}

(1.College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

2.College of Mathematics and Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The multiferroic composite ceramic bismuth ferrite (BiFeO₃) doped lead niobate indium-lead magnesium niobate-lead titanate (Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃) which had a perovskite structure as the X-ray diffraction (XRD) showed was prepared by a solid-state synthesis. The hysteresis loop shows that its ferroelectricity performs well and the remanent polarization (P_r) reaches 18 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Due to the doping of BiFeO₃, the electrical moment of the sample decreases, oxygen

收稿日期: 2021-05-27

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0701004)

作者简介: 熊能(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事铁电陶瓷和磁电耦合材料方面的研究. E-mail: 502305200@qq.com

***通信作者:** 孙大志(1965—), 男, 教授, 主要从事铁电、压电、多铁性功能材料、闪烁材料和稀土发光材料方面的研究. E-mail: sundazhi@shnu.edu.cn

引用格式: 熊能, 方梦珠, 潘裕柏, 等. BiFeO₃掺杂Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃陶瓷的制备与磁电性能研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2021, 50(6): 672-678.

Citation format: XIONG N, FANG M Z, PAN Y B, et al. Preparation of BiFeO₃ doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics and investigation on their electric and magnetic property [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2021, 50(6): 672-678.

vacancies increase, and ferroelectric domain switching is difficult, resulting in a decrease in ferroelectric properties, but its magnetic properties gradually increase with the increase of BiFeO₃ doping. In addition, the sample has a Curie temperature (T_m) of about 200 °C, and it is expected to become a multiferroic material with promising applications in the field of electromagnetics.

Key words: magnetoelectric; Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PIN-PMN-PT); ceramic

0 引言

多铁性材料是一种同时具有铁电、铁磁和铁弹中两种或两种以上性能的材料.作为一种新型多功能材料,多铁性材料的应用不再局限于单一铁性领域,更在新型磁-电传感器件、滤波器及“电写磁读”信息存储器等领域展现出巨大的应用前景^[1-4].另一方面,多铁性材料涉及电荷、自旋、晶格等多个物理学范畴,受到广大科研工作者的青睐.在多铁性材料大家庭中,磁电耦合材料的地位更是举足轻重.

由于磁性能和电性能两者共存困难,现有的单相磁电耦合材料较少,研究较多的有铁酸铋(BiFeO₃, 简称BFO)和锰酸铋(TbMnO₃)^[5].其中BiFeO₃是为数不多的居里温度(T_m)高于室温的单相磁电耦合材料之一, T_m 高达830 °C,奈尔温度为367 °C.但是BiFeO₃合成困难,易产生杂相,且漏泄电流较大.为完善其性能,研究者多采用掺杂的方法,如掺钛离子(Ti⁴⁺)和锆离子(Zr⁴⁺)以降低氧空位浓度^[6-8],掺镓(Ga)调控其磁转变温度^[9],掺杂镧离子(La³⁺)同时提高其磁性能和电性能^[10].1972年,VAN SUCHTELEN^[11]便提出复合材料的磁电耦合效应,即将具有铁电和铁磁性能的材料复合,形成一种新的多相磁电耦合材料.

目前看来,性能最好的铁电材料当属弛豫型铁电体铌镁酸铅(PMNT)体系,其中铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)铁电单晶压电常数 d_{33} 可超过2 000 pC·N⁻¹,机电耦合系数(k_p)大于0.9^[12].在此基础上,三元系统铌钽酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅(PIN-PMN-PT)具有更好的温度稳定性和更大的矫顽场(E_c)^[13],相比于PMN-PT,钽(In)的加入可将其 T_m 由150 °C左右提高至200 °C左右, E_c 由2.8 kV·cm⁻¹提高到5.5 kV·cm⁻¹^[14-15].相比于铁电单晶,陶瓷材料工艺简单,成本较低,应用更加广泛.WANG等^[16]选取PIN摩尔分数分别为0.36和0.46的三元系统PIN-PMN-PT,通过调控PMN和PT的物质的量之比,制备出性能优异的PIN-PMN-PT陶瓷,其中样品组分为0.36PIN-0.30PMN-0.34PT(系数表示摩尔分数)时,压电常数 d_{33} 达450 pC·N⁻¹, T_m 为245 °C, k_p 为0.49,剩余极化值(P_r)和 E_c 分别为31.6 μC·cm⁻²和9.8 kV·cm⁻¹.

本文作者选取BiFeO₃提供磁性能,PIN-PMN-PT提供电性能,以期研制出一种新型磁电耦合陶瓷材料.由于组分在准同型相界(MPB)附近,材料性能较好,因此所选的组分为(0.24PIN-0.42PMN-0.34PT)- x BFO($x=0,0.01,0.03,0.05$)(掺杂量 x 为摩尔分数),其PIN-PMN-PT组分处于MPB附近,如图1所示.

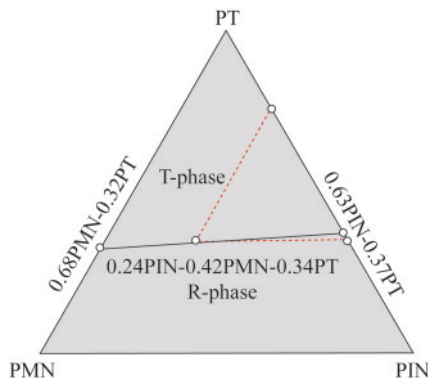


图1 PIN-PMN-PT组分相图

1 实验部分

1.1 药品及部分仪器设备

实验所用药品均为分析纯,主要包括氧化铟(In_2O_3)、氧化镁(MgO)、五氧化二铌(Nb_2O_5)、二氧化钛(TiO_2)、四氧化三铅(Pb_3O_4)、氧化铁(Fe_2O_3)和氧化铋(Bi_2O_3),另使用无水乙醇作为溶剂,聚乙烯醇(PVA)为黏结剂。

样品制作时所用仪器主要为:FA2004电子天平(上海良平仪器有限公司);ND6-1L行星球磨机(南京南大天尊电子有限公司);DHG-9023A恒温干燥箱(上海华连医疗器械有限公司);PC-24压片机(品创科技有限公司);DF-101S恒温磁力搅拌器(上海予英仪器有限公司);KSL-1700X高温电炉(合肥科晶材料技术有限公司);MPD-1单盘金相磨抛机(上海阜力测量设备有限公司);SK3200H超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。

1.2 实验方法

采用传统高温固相法制备 $(0.24\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.42\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.34\text{PbTiO}_3)-x\text{BFO}(x=0,0.01,0.03,0.05)$ 陶瓷样品,尽管两步法合成钙钛矿结构 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-\text{PbTiO}_3$ (PMNT)能抑制杂相的生成,但其工艺流程繁琐,实验耗时较长,故本实验采取一步法合成,具体流程如下。

- 1) 配料:按照实验配比准确称取相应质量的氧化物,其中 Pb_3O_4 和 Bi_2O_3 在高温下易挥发,均过量3%。
- 2) 球磨:将配好的原料与适量酒精混合,放入行星球磨机中球磨12 h,球磨机转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。
- 3) 压大片:球磨结束后干燥,将干燥后的粉体压成直径40 mm的原片。
- 4) 预烧:将压好的原片置于马弗炉中预烧2 h,预烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。
- 5) 二次球磨:将预烧的块体研碎,球磨10 h。
- 6) 过筛:球磨干燥后取尺寸均匀的颗粒。
- 7) 压片:将上述粉体与约5%(质量分数)的PVA溶液混合均匀,压制直径15 mm、厚度1~2 mm的小圆片。
- 8) 排塑:将成型的样品置于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下排塑2 h。
- 9) 烧结:烧结温度为 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$,时间2 h,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。
- 10) 披银:将烧结好的样品打磨光滑,涂上银浆,以供测试使用。

1.3 实验测试方法及仪器

使用德国BRUKER/AXS公司生产的D8 ADVANCE X-射线衍射仪(XRD)和日本厂家Hitachi生产的S-4800型号的扫描电子显微镜(FE-SEM),分别对样品的物相和形貌进行测试;德国aixACCT公司生产的TF Analyzer 2000 FE-Module铁电分析仪和美国Lakeshore 7400型振动样品磁强计则被用来测试陶瓷样品的电性能和磁性能;使用美国Keysight公司的E4990A型阻抗分析仪,搭配温控系统,测试材料的介电常数-温度及频率的相互关系。

2 结果与讨论

2.1 XRD物相分析

$1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结BFO掺杂 $0.24\text{PIN}-0.42\text{PMN}-0.34\text{PT}$ 陶瓷样品XRD图谱,如图2所示。由图2可知,样品为典型的钙钛矿结构,峰型尖锐,样品结晶性良好。在 $2\theta=45^\circ$ 附近,(002)衍射峰劈裂为(002)和(200)2个峰,说明样品同时含有三方相和四方相,形成了两相共存的MPB。另外,BFO掺杂量为3%和5%时,

XRD图谱在 $2\theta=29^\circ$ 和 $2\theta=35^\circ$ 处,各显现出一个微弱的杂峰,这是由于粉体在高温烧结下,Pb和Bi易挥发,不可避免地形成了焦绿石相。

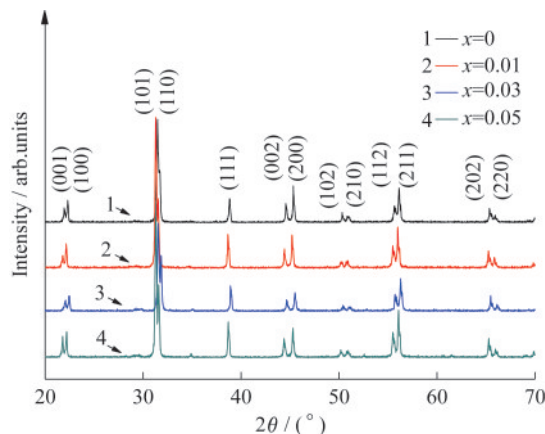


图2 [0.24PIN-0.42PMN-0.34PT]-xBFO陶瓷XRD图

2.2 微观形貌

使用固相烧结法,即气孔率降低,粉体逐渐致密化的过程.物质的结构决定其性能,其烧结温度和时间等因素直接决定了样品晶粒尺寸的分布情况.图3为BFO掺杂0.24PIN-0.42PMN-0.34PT陶瓷样品的微观形貌图.从图3可以看出,样品晶粒尺寸较为均匀,掺入BFO之后,致密度逐渐增大,说明掺杂BFO有助于0.24PIN-0.42PMN-0.34PT陶瓷的烧结.随着BFO的掺杂,样品的晶粒尺寸略有下降,未掺杂时晶粒直径为25 μm 左右;掺杂1%和3%的BFO后下降为23 μm 左右;当掺杂量达到5%时,晶粒直径约为20 μm .究其原因,晶粒尺寸的下降应与晶界处的杂质有关,随着BFO的掺入,样品晶界处出现少许小颗粒,且随着掺杂量的增加而增加,小颗粒的出现或许有利于不均匀成核,但其同时增加了晶界能,从而抑制了晶粒的长大。

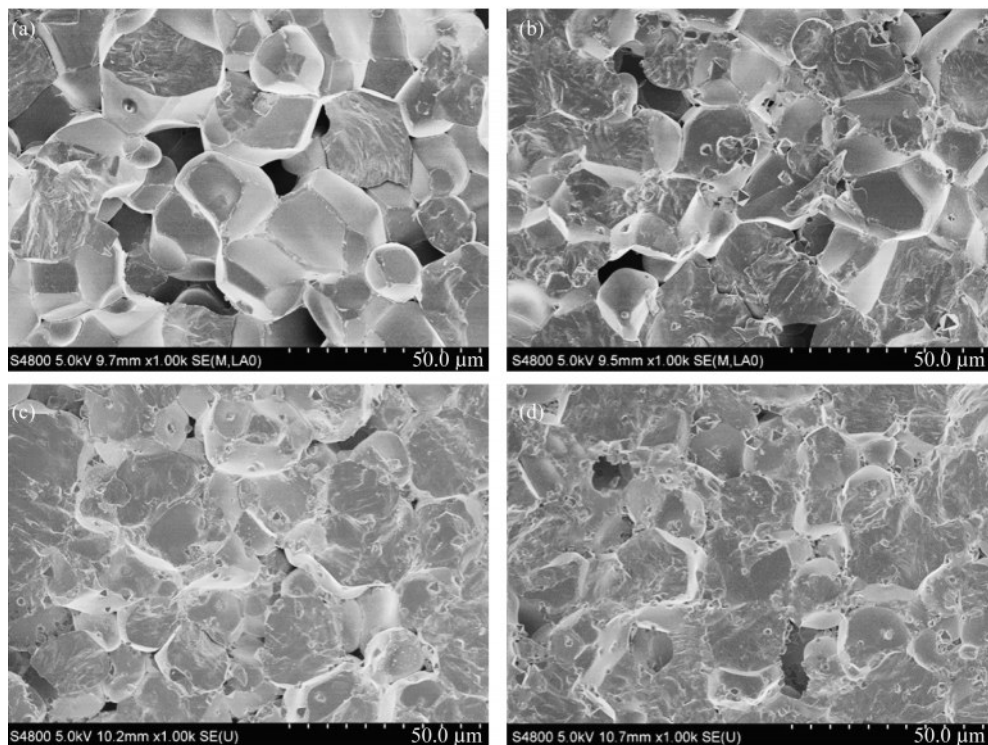


图3 [0.24PIN-0.42PMN-0.34PT]-xBFO陶瓷FE-SEM形貌图.(a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.05$

2.3 铁电性能分析

BFO 掺杂 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 陶瓷样品电极化随电场强度变化的曲线图,如图 4 所示,经过实验,样品电滞回线在测试场强为 $35\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时趋于饱和.掺杂量由少至多,样品的 P_r (曲线与纵轴交点) 分别为 18, 13, 13 和 $11\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, E_c (曲线与横轴交点) 分别为 15.6, 15.3, 15.5 和 $17.7\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.纵向看来,样品的最大极化值和 P_r 皆随 BFO 掺杂量的增加而下降,说明 BFO 的掺入使样品中电偶极子电矩减小,致使总的极化量降低.另外,在烧结过程中, Pb 和 Bi 易挥发,形成氧空位和游离电荷,增加了漏导电流,增大了极化难度,铁电畴转向困难,而且此现象随着 BFO 掺入量的增加而愈加严重,掺杂量为 5% 样品的 E_c 突然增至 $17.7\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,便是有力的证明.

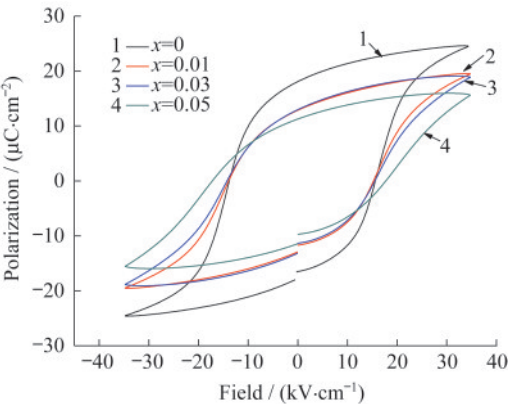


图4 [0.24PIN-0.42PMN-0.34PT]-x BFO 陶瓷电滞回线图

2.4 磁性能分析

除却铁电性能,磁性能为磁电耦合材料的另一大特征.图 5 为 BFO 掺杂 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 陶瓷样品磁极化随磁场变化的曲线图.由图 5 可以看出,与铁电性能相比,样品的磁性能虽未能展现出完美的磁滞回线,却表现出一定的弱磁性,而且其磁性强度与 BFO 掺杂量的大小呈正相关,说明通过掺杂 BFO 提高 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 陶瓷磁性能的方法可行性较高.

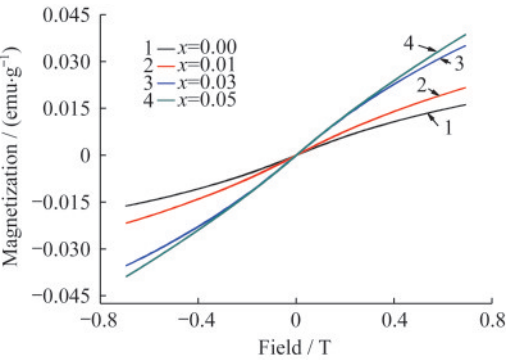


图5 [0.24PIN-0.42PMN-0.34PT]-x BFO 陶瓷磁极化随磁场变化曲线

2.5 介电性能分析

T_m 为铁电相与顺电相的转变温度,是铁电体一项极其重要的指标.一般情况下,铁电设备的工作温度应在 T_m 的一半以下,因此,提高铁电体的 T_m 显得尤为重要.选取未掺杂和掺杂 3%BFO 的 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 陶瓷样品,在不同频率下测试其介电常数随温度的变化,如图 6 所示.

图 6 为典型的弛豫型铁电体的介温图谱:1) 介电常数最大值(ϵ_m)并不是一个尖锐的峰,而是具有一

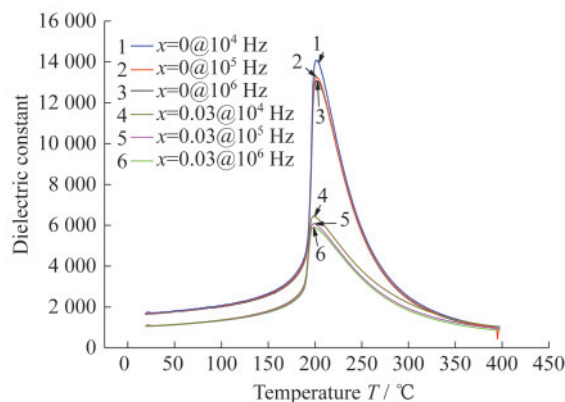


图6 不同频率下[0.24PIN-0.42PMN-0.34PT]-xBFO陶瓷介电常数随温度变化图

定温度区间的宽峰,即弛豫型铁电体铁电-顺电相的转变不是发生在一个温度点,而是在一个温度区间内;2) ε_m 随频率的升高而降低。 ε_m 对应的温度即为 T_m , 在本实验中,未掺杂时,PIN-PMN-PT陶瓷的 T_m 为 202 °C 左右;掺杂 3% BFO 后, T_m 略有下降,为 198 °C。不容忽视的是,掺入 BFO 后,样品的介电常数大大降低。以测试频率为 10⁶ Hz 为例,最大介电常数由 13 077 下降为 5 905,这是 BFO 引入较多杂质缺陷导致的。

3 结 论

使用高温固相法在 1 200 °C 下煅烧制备出了 BFO 掺杂 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 的块状陶瓷,样品为三方相与四方相共存的钙钛矿结构,结晶性良好,晶粒尺寸在 20~25 μm 之间,掺入 BFO 后样品晶粒尺寸略有下降,同时其致密度也提高了。所有陶瓷样品均可测出饱和的电滞回线,未掺杂时,样品的 P_r 达 18 μC·cm⁻²,掺杂 BFO 后略有下降,这是因为 BFO 的掺入降低了电偶极子的电矩,使总的极化量降低;同时,BFO 引入了较多氧空位等缺陷,铁电畴翻转困难,使掺杂量为 5% 时,样品 E_c 突增至 17.7 kV·cm⁻¹。此外,通过对介电-温度图谱分析得出样品的 T_m 为 200 °C 左右,满足大部分磁电设备对材料工作温度的需求。尽管 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 陶瓷掺杂 BFO 牺牲了其一部分电性能,但其磁性能随着 BFO 掺杂量的增加而不断增强,受限于工艺条件,样品各项性能未能达到较高的水准,但是 BFO 掺杂 0.24PIN-0.42PMN-0.34PT 陶瓷实现了磁电共存,这为磁电耦合材料的探究提供了一个全新的方案。

参考文献:

- [1] PETRES J J, APACHITEI G, BBENLAND R, et al. Polarization curling and flux closures in multiferroic tunnel junctions [J]. Nature Communication, 2016, 7: 13484.
- [2] 南策文. 多铁性材料研究进展及发展方向 [J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(4): 339-357.
NAN C W. The research progress and development direction of multiferroic material [J]. Scientia Sinica Technologica, 2015, 45(4): 339-357.
- [3] PALNEEDI H, ANNAPUREDDY V, PRYIA S, et al. Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications [J]. Actuators, 2016, 5(1): 9-39.
- [4] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F. Multiferroic and magnetoelectric materials [J]. Nature, 2006, 442

- (7104):759–765.
- [5] KIMURA T, SHINTANI H, ISHIZAKA K, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization [J]. *Nature*, 2003, 426 (6962):55–58.
- [6] DAI H Y, GU L T, XIE X Y, et al. The structure, defects, electrical and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ multiferroic ceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018(3):2275–2281.
- [7] KADER S M A, RUTH D E J, BABU M V G, et al. Investigations on the effect of Ba and Zr co-doping on the structural, thermal, electrical and magnetic properties of BiFeO_3 multiferroics [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (17): 15544–15550.
- [8] IVANOV M S, KHOMCHENKO V A, SILIBIN M V, et al. Investigation of local conduction mechanisms in Ca and Ti-doped BiFeO_3 using scanning probe microscopy approach [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5):940.
- [9] SINGH V, BRAJESH K, SAHU S, et al. Control of electrical leakage in magneto-electric gallium ferrite via aliovalent substitution [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(12):7414–7427.
- [10] LIN Y H, JIANG Q H, WANG Y, et al. Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO_3 polycrystalline ceramic by La doping [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(17):172507.
- [11] VAN SUCHTELEN J. Product properties: a new application of composite materials [J]. *Philips Research Repoort*, 1972, 27(1):28–37.
- [12] 唐华, 龙勇, 李金, 等. 铌镁酸铅系弛豫铁电单晶材料的发展与应用 [J]. *压电与声光*, 2021, 43(3):406–412.
- TANG H, LONG Y, LI J, et al. The development and application of relaxor-PMNT single crystals [J]. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 2021, 43(3):406–412.
- [13] WANG Y K, FANG B J, LU X L, et al. Effects of nano-sized In_2O_3 on sintering behavior and electrical properties of $0.28\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.40\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.32\text{PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2020, 211(1):1–17.
- [14] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor- PbTiO_3 single crystals: status and perspective [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(3):31301.
- [15] HOSONO Y, YAMASHITA Y, SAKAMOTO H, et al. Large Piezoelectric constant of high-curie-temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-\text{PbTiO}_3$ ternary single crystal near morphotropic phase boundary [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 41(11A):1240–1242.
- [16] WANG D W, CAO M S, ZHANG S J. Phase diagram and properties of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ polycrystalline ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(2):433–439.

(责任编辑:郁慧,顾浩然)