

锆钛比对锆钛酸铅镧反铁电厚膜结构和储能行为的影响

张利文^{1,2}, 宋波¹, 韩菲³

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(3. 燕京理工学院, 河北 廊坊 065201)

摘要:采用溶胶-凝胶法在 LaNiO₃/Si(100)底电极上成功制备了 Zr/Ti 摩尔比不同的 Pb_{0.88}La_{0.08}(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.30, 0.55, 0.80) 的厚膜, 研究了 Zr/Ti 摩尔比对 PLZT 反铁电厚膜的结构与储能行为的影响。结果表明: Zr/Ti 摩尔比对 PLZT 反铁电厚膜的结构无太大影响; 随着锆钛比中锆含量的增加, 储能密度和储能效率呈现逐渐增加的趋势, 其中 PLZT(8/80/20) 厚膜在电场强度为 1400 kV/cm 时储能密度达到最大, 为 23.8 J/cm³, 储能效率高达 60.0%。

关键词: 锆钛酸铅镧; 储能行为; 介电性能; Zr/Ti 摩尔比

中图分类号: TM22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2653-06

随着全球经济的飞速发展, 人类面临着越来越严峻的能源危机, 在提高传统能源利用率的同时, 新的能源材料的开发与存储成为世界各国的研究热点^[1,2]。储能电容器具有较高的储能密度、抗循环老化、充放电速度快、性能比较稳定、温度稳定性优良的环境的优点, 与新时期能源利用要求相符^[3]。在电子器件领域中, 到处存在着储能电容器的身影, 随着电子器件向着集成化与小型化的方向发展, 高储能密度与高储能效率的电容器成为了新的研究热点。

高储能密度电容器的电介质材料一般有线性介电材料、铁电材料和反铁电材料。线性介电材料由于其介电常数很难突破 100, 导致其储能密度仅能达到 0.7 J/cm³^[4]。反铁电材料具有较高的储能密度, 因此成为高储能密度电介质研究的热点。

组分对材料性能的影响一直是材料学的研究热点, 同时也是优化材料性能的主要途径。锆钛酸铅镧 (PLZT) 反铁电体是四元系固溶体, 自从 1970 年发现以来, 便引起了人们的广泛关注。它既具有反铁电性和压电性, 又具有透明性, 且其电光系数大、响应速度快。近几十年来对锆钛酸铅镧基反铁电材料掺杂的研究备受关注^[5-7]。本实验主要研究不同的锆钛比对 PLZT 反铁电厚膜结构和储能行为的影响。

本实验选取 Pb_{0.88}La_{0.08}(Zr_xTi_{1-x})O₃ 反铁电厚膜为研究对象, 通过调节锆钛比含量 x=0.30, 0.55, 0.80,

也即 PLZT(8/30/70)、PLZT(8/55/45)、PLZT(8/80/20), 以期获高储能密度与高储能效率的材料。

1 实验

实验所用的化学药品为: Pb(CH₃COO)₂ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); La(CH₃COO)₃ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ (纯度≥70.0%, Aldrich 试剂公司); C₁₂H₂₄O₄Ti (纯度≥97.0%, Aldrich 试剂公司); CH₃COOH (纯度≥99.5%, 国药集团化学试剂有限公司); C₃H₆O₃ (纯度≥85.0%, 国药集团化学试剂有限公司); C₃H₆O₂ (纯度≥99.0%, 国药集团化学试剂有限公司)。

本实验中所用的 LaNiO₃/Si(100)底电极采用与文献中相同的方法制得^[8]。

选用乙酸铅, 醋酸镧, 异丙醇钛, 丙醇锆作为前驱体, 以冰醋酸和蒸馏水作为溶剂, 以如图 1 所示的工艺制备前驱体溶液, 以图中所示的热处理工艺制备不同锆钛比 PLZT 铁电厚膜。

采用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射仪 (XRD Bruker D8 Advance diffractometer) 对 PLZT 厚膜结构取向进行分析测试。其中 XRD 衍射仪的测定参数为: Cu 靶, Kα 射线, 扫描角度 20°~60°, 扫描速度 6°/min, 管压 40 kV, 管流 40 mA。绘制 XRD 图谱。从衍射图谱可以确定试样的相组成。

收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51462027); “973” 计划前期研究专项 (2014CB660811)

作者简介: 张利文, 男, 1980 年生, 博士生, 讲师, 内蒙古科技大学分析测试中心, 内蒙古 包头 014010, 电话: 0472-6896198, E-mail: kjdxcszx@163.com

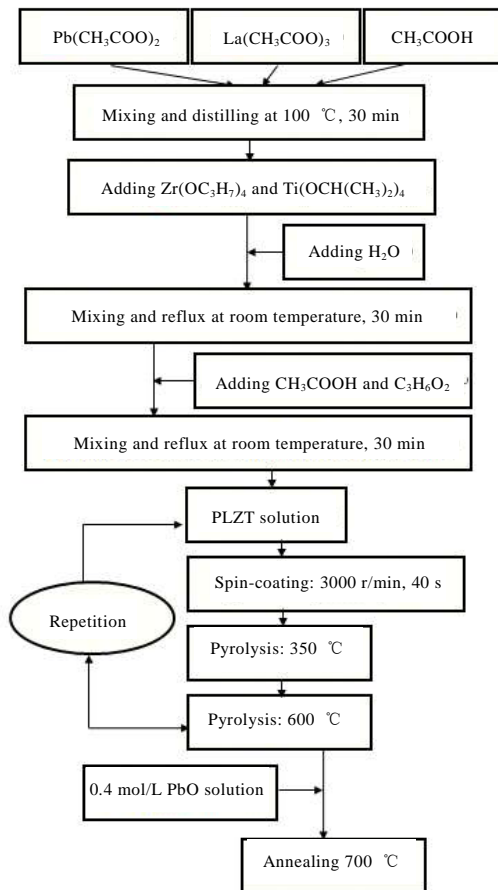


图 1 PLZT 厚膜的制备工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of sol-gel processing for preparation of PLZT thick films

反铁电厚膜的微观形貌，采用日本电子株式会社 JSM-5510 扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察，测试条件：电压一般为 10~20 kV，放大倍数为 1000~10 000 倍，可根据需要进行调节，反铁电厚膜样品一般在 3000 倍左右可以获得清晰图片。

介电性能通过安捷伦 LCR 表 (E4980A LCR analyzer) 系统测试仪进行测量。介电分析测试方法，测试的频率范围在 1~1000 kHz，外加偏压最大值为 40 V。铁电性能分析测试采用 Precision Premier II 综合铁电测试系统进行测试，测试频率为 1 kHz。测试系统采用虚地模式测量电路。

2 结果与分析

2.1 结构和表面形貌分析

图 2 为 Zr/Ti 摩尔比值不同时，PLZT 反铁电厚膜的 XRD 图谱，从图中可以看出：PLZT 反铁电厚膜均为单一钙钛矿结构，无杂相生成。锆钛比为 80/20 的厚膜除生成 $\text{LaNiO}_3(100)$ 和 $\text{LaNiO}_3(200)$ 峰外，出现

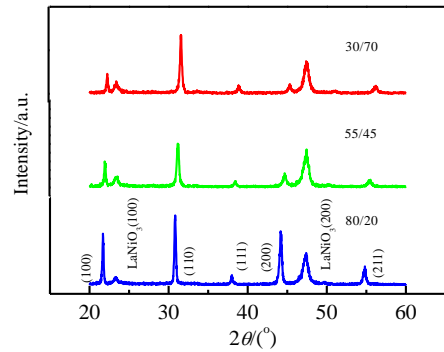


图 2 不同锆钛比的 PLZT 反铁电厚膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the PLZT thick films with different Zr/Ti

随机取向，随着锆钛比中锆含量的减少，(100)峰相对减弱，出现(110)择优取向。由于实验工艺所致，择优取向并没有朝着极化强度最优的(111)取向生长。可见不同的锆钛比对厚膜中的钙钛矿相的晶胞结构没有太大的影响^[9]。

图3为Zr/Ti摩尔比值不同时，PLZT反铁电厚膜的SEM照片，由图可知：厚膜的表面都比较致密、部分处存在数量相对较少的微裂纹，可能是反铁电厚膜在烧结过程中收缩产生应力的结果。

2.2 不同 Zr/Ti 摩尔比的 PLZT 厚膜介电性能分析

图 4 为 Zr/Ti 摩尔比值不同时的 PLZT 反铁电厚膜的介电常数及介电损耗与频率的关系曲线，测试频率从 1~1000 kHz，测试条件为室温。由图可知：随着频率的增加，介电常数下降，而介电损耗随着频率的增

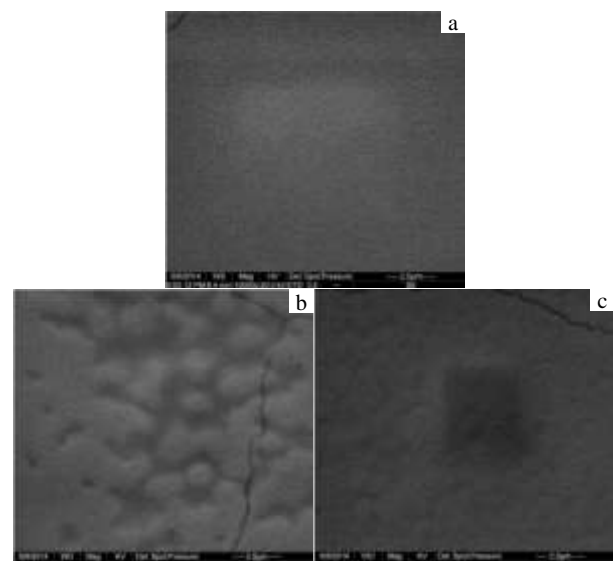


图 3 不同锆钛比值 PLZT 反铁电厚膜的 SEM 照片
Fig.3 Surface morphologies of the PLZT thick films with different Zr/Ti: (a) 30/70, (b) 55/45, and (c) 80/20

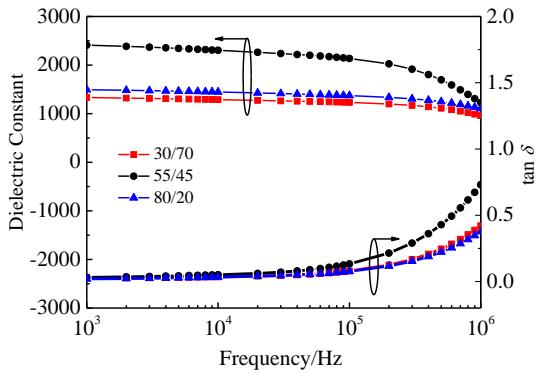


图 4 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜的介电频谱图

Fig.4 Room temperature frequency dependence of dielectric constant and loss tangent of the PLZT thick films with different Zr/Ti

加而开始逐渐增加, 这是由于弛豫激化所导致的; 在同一频率下, 锆钛比为 55/45 的厚膜的介电常数和损耗最大, 锆钛比为 80/20 和 30/70 的厚膜介电常数和损耗很接近。例如在 10 kHz 下, 锆钛比为 30/70, 55/45, 80/20 的反铁电厚膜的介电常数分别为 1231, 2135, 1372。通常情况下, 反铁电材料的介电常数和其稳定的相结构是有密切关系的, 高稳定性的反铁电相具有低的介电常数^[6]。

图 5 为 Zr/Ti 摩尔比值不同时 PLZT 反铁电厚膜的电容密度图, 测试频率从 1~1000 kHz, 测试条件为室温。由图可知: 随着频率的增加, 不同 Zr/Ti 摩尔比值的 PLZT 反铁电厚膜的电容密度呈下降趋势; 在同一频率下, 锆钛比为 55/45 的厚膜的电容密度最大,

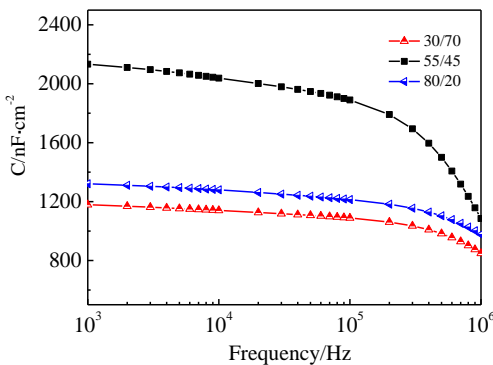


图 5 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜的电容密度

Fig.5 Capacitance density C of PLZT thick films with different zirconium content ($x=0.30, 0.55, 0.80$) as a function of frequency

在频率为 100 kHz 时, Zr/Ti 摩尔比值为 30/70, 55/45, 80/20 的反铁电厚膜的电容密度分别 1089, 1890, 1214 nF/cm²。

图 6 为 Zr/Ti 摩尔比值不同的 PLZT 反铁电厚膜的介电常数和损耗与电场的关系曲线, 测试频率为 100 kHz, 加 0.5 V 的交流信号。最大外场强度为 200 kV/cm, 外场加压方式为 $-E_{max} \rightarrow +E_{max} \rightarrow -E_{max}$ 。由图可知: 不同 Zr/Ti 摩尔比值的 PLZT 反铁电厚膜都有 2 个介电常数峰, 为反铁电体; 在零电场下, 锆钛比为 55/45 的 PLZT 反铁电厚膜介电常数最大, 锆钛比为 30/70, 55/45, 80/20 的厚膜的介电常数分别为 959, 1225, 1170。

图 7 为 Zr/Ti 摩尔比值不同时 PLZT 反铁电厚膜的介电温谱图, 测试频率为 100 kHz, 测试温度从室温至 300 °C。图中显示介电常数随温度的变化关系, 在某一温度, 介电常数都会分别出现极大值。由图可知: 锆钛比为 30/70, 55/45, 80/20 的反铁电厚膜的居里温

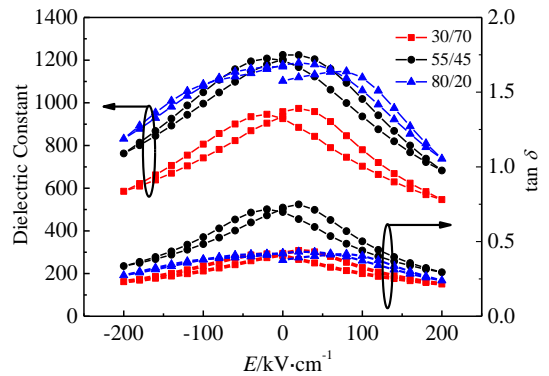


图 6 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜介电常数和损耗与电场关系曲线

Fig.6 Electric field-dependence of dielectric constant and loss tangent of the PLZT thick films with different Zr/Ti

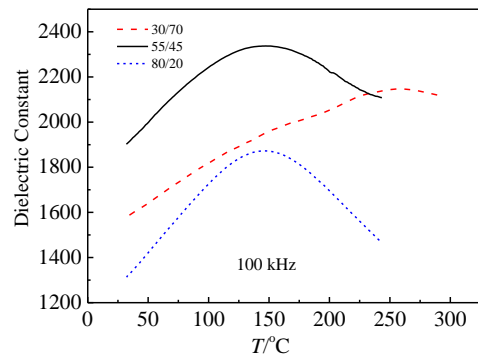


图 7 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜介电温谱图

Fig.7 Temperature dependence of dielectric constant of the PLZT thick films

度分别为 259.7, 153.9, 146.9 °C。

图 8 为不同频率下, Zr/Ti 摩尔比值不同的 PLZT 反铁电厚膜的温谱曲线, 测试频率为 10, 50, 100 kHz。从图中可知, PLZT 反铁电厚膜呈现出明显的相变弥散行为, 随着测试频率的增加, 其介电常数峰值逐渐减小且略向高温方向移动, 表明不同锆钛比的厚膜具有介电弛豫行为, 属于弛豫性反铁电体。

2.3 不同 Zr/Ti 摩尔比的 PLZT 厚膜反铁电性能分析

图 9 为 Zr/Ti 摩尔比值不同的 PLZT 反铁电厚膜的极化强度与外加电场强度的关系曲线, 即 *P-E* 曲线, 测试条件为室温下, 测试频率为 1 kHz。从图中可以看出: 不同锆钛比的样品都具有完整的磁滞回线, 说明都具有反铁电特性。显然, Zr/Ti 摩尔比值不同样品都具有很小的剩余极化强度, 这是由于界面层、空间电荷、不稳定的反铁电区域等因素所导致的^[10]。当电场强度为 1000 kV/cm 时, 锆钛比为 30/70, 55/45 和 80/20 的 PLZT 反铁电厚膜的饱和极化强度值分别为 70.5, 92.7, 84.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化强度值分别为 31.4, 35.9,

20.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。由于锆钛比为 55/45 的厚膜处于准同型相界附近, 具有良好的介电和反铁电性能, 所以具有较高的极化强度。

图 10 为 Zr/Ti 摩尔比值不同的 PLZT 反铁电厚膜的储能密度及储能效率与电场的关系曲线, 测试条件为室温下, 测试频率为 1 kHz。如图所示, 随着电场强度的增加, 各 PLZT 反铁电厚膜样品的储能密度随着电场的增加均呈不同程度上的线性增加, 储能效率随着电场的增加变化趋势不是很明显。随着锆含量的增加, 储能密度和储能效率呈现增加的趋势, 其中 Zr/Ti 摩尔比为 80/20 的 PLZT 反铁电厚膜在电场强度为 1400 kV/cm 时储能密度达到最大, 为 23.8 J/cm^3 , 效率也高达 60.0%。显然, 比较 Zr/Ti 摩尔比不同的样品在电场作用下储能密度、储能效率的变化, 不难发现电场强度对 PLZT 反铁电厚膜储能密度的影响是很大的, 而电场强度对储能效率的影响不是很大, 因此, 具有钙钛矿结构的反铁电材料由于其较强的矫顽力的特性而更适宜应用于高储能存储电容器。

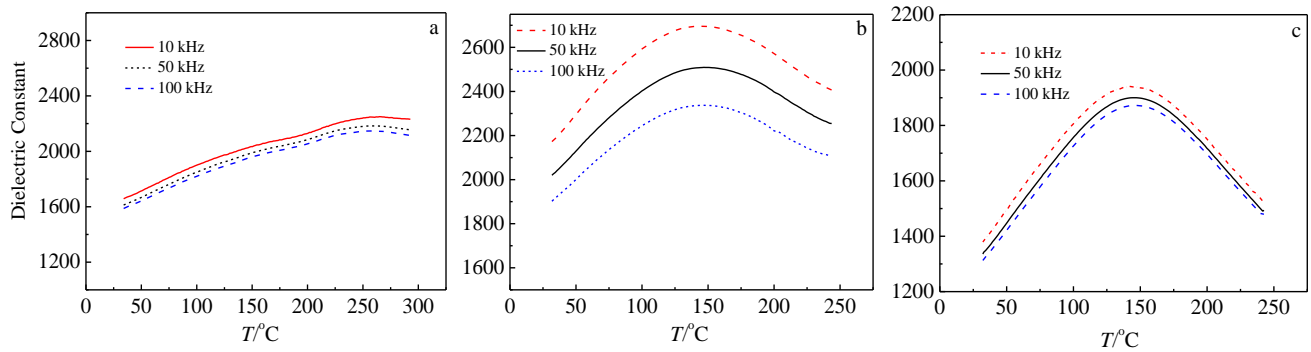


图 8 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜不同频率下温谱图

Fig.8 Temperature dependence of the dielectric constant of the PLZT films with different Zr/Ti measured at different frequency and on heating process: (a) 30/70, (b) 55/45, and (c) 80/20

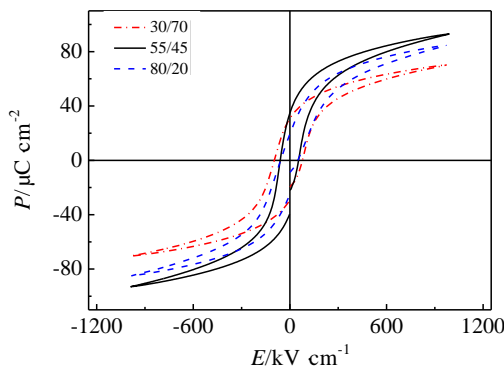


图 9 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜的 *P-E* 曲线

Fig.9 *P-E* loops of PLZT thick films with different Zr/Ti

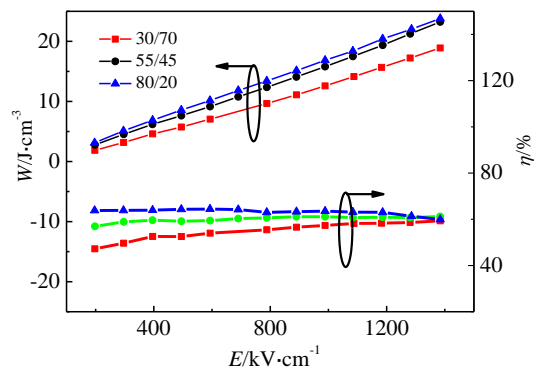


图 10 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜的电场与储能关系曲线

Fig.10 Electric field-dependent energy-storage density *W* and energy storage efficiency η curves of the PLZT thick films measured at room temperature and up to their critical breakdown field

图 11 为不同温度下, Zr/Ti 摩尔比的 PLZT 反铁电厚膜的储能密度及效率与电场强度的曲线, 测试频率为 1 kHz。由图可知: 随着温度的升高, 储能密度及效率略微增加, 变化不是很明显, 表明 PLZT 反铁电厚膜具有良好的温度稳定性; 在相同温度下, 随着锆钛比中锆含量的增加, 储能密度逐渐增加, 表明锆含量对 PLZT 反铁电厚膜的储能密度和储能效率的影响是很大的, 图 11 插图中 Zr/Ti 摩尔比为 30/70, 55/45, 80/20 的 PLZT 反铁电厚膜的储能密度分别为 10.2, 11.1, 12.1 J/cm³, 此时储能效率分别为 65.6%, 66.3%, 74.7%, 其中 Zr/Ti 摩尔为 80/20 储能密度和储能效率是最高的, 因此, 反铁电体的储能行为可以通过调节 Zr/Ti 摩尔比来实现^[10]。

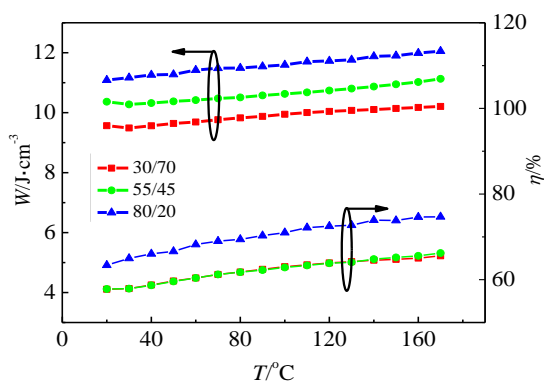


图 11 不同锆钛比 PLZT 反铁电厚膜不同温度下储能行为曲线
Fig.11 Temperature dependence of energy-storage density W and energy storage efficiency η of the PLZT thick films measured at 1 kHz

3 结 论

1) 不同 Zr/Ti 摩尔比对 PLZT 反铁电厚膜的结构没有太大影响, 仍为单一钙钛矿结构。

2) 锆钛比为 55/45 的 PLZT 反铁电厚膜的饱和极化强度, 介电常数值和电容密度最大, 是由于其处于

准同型相界附近, 具有良好的反铁电和介电性能。

3) 随着锆钛比中锆含量的增加, 储能密度和储能效率呈现逐渐增加的趋势。

4) 随着测试频率的增加, 其介电常数峰值逐渐减小且略向高温方向移动, 表明不同锆钛比的厚膜具有介电弛豫行为, 属于弛豫性反铁电体。

参考文献 References

- [1] Shen Zongyang(沈宗洋), Hu Qiguo(胡其国), Li Yueming(李月明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 20014, 43(7): 1671
- [2] Li Bo(李 勃), Sun Zhenxin(孙振新), Zhou Ji(周 济) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 347
- [3] Li Hongyuan(李红元), Sun Qingchi(孙清池). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 274
- [4] Fen Tianrun(冯天润), Lu Keqing(卢克清), Chen Weijun(陈卫军). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2013, 62(23): 1
- [5] Park G T, Choi J J, Park Ch S. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 85(12): 2322
- [6] Hao Xihong, Wang Ying, Zhang Le *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 102: 163 903
- [7] Liu Jun, Wang Jing, Zhang Yating *et al. Advanced Materials Research*[J], 2011, 194-196: 2467
- [8] Su Zhaohui(苏朝辉), Zhang Ting(张 婷), Wang Jipeng(王继鹏) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2008, 27(12): 66
- [9] Wang Guoqiang(王国强), Huang Xintang(黄新堂). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2006
- [10] Wang Ying, Hao Xihong, Xu Jinbao. *Journal of Materials Research*[J], 2012, 27: 1770

Structures and Energy-storage Properties of PLZT Anti-ferroelectric Thick Films with Different Zirconium Content

Zhang Liwen^{1,2}, Song Bo¹, Han Fei³

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(3. Yanching Institute of Technology, Langfang 065201, China)

Abstract: The $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.30, 0.55, 0.80$) (abbreviated as PLZT) thick films were fabricated on $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ by a sol-gel method. The effect of different zirconium content of the PLZT anti-ferroelectric thick films on the structure, the dielectric and energy-storage properties were studied. The results show that the structure of the PLZT anti-ferroelectric thick films is not affected by the Zr/Ti ratio. However, with the increasing of Zr content, the energy-storage density (W) and energy-storage efficiency (η) are increased. When the ratio is (8/80/20), the maximum $W=23.8 \text{ J/cm}^3$ and corresponding $\eta=60.0\%$ are obtained from the PLZT thick films at 1400 kV/cm.

Key words: PLZT; energy-storage performance; dielectric property; zirconium content

Corresponding author: Zhang Liwen, Candidate for Ph. D., Analysis and Testing Center, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-6896198, E-mail: kjdxfxcszx@163.com