

Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃ 厚膜的介电与铁电性能研究

张莹堂^{1,2}, 闫欠²

(1.河南工学院 电气工程系, 新乡 453003; 2.陕西理工大学 材料学院, 汉中 723001)

摘要: 本研究采用流延法制备 Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃(BZT)厚膜样品。采用扫描电子显微镜分析样品形貌; 采用 LCR 测试仪和 Sawyer-Tower 电路法测量样品的介电与铁电性能。结果表明, BZT 厚膜具有明显的介电弛豫特征, 击穿电场强度可达 60 kV/cm 以上, 饱和极化强度可达 58.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化强度(P_r)为 20.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

关键词: BZT; 厚膜; 介电弛豫

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Dielectric and Ferroelectric Properties of Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃ Thick Film

ZHANG Ying-Tang^{1,2}, YAN Qian²

(1. Department of Electrical Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxing 453003, China; 2. School of Material Science & Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O₃ (BZT) thick film was prepared by a tape-casting technique and its morphology was characterized by scanning electron microscope (SEM). Its dielectric and ferroelectric properties were investigated using LCR meter and Sawyer-Tower circuit. The results indicate that there is obvious dielectric relaxation behavior in BZT thick film. Its breakdown field strength, saturated polarization and remnant polarization are 60 kV/cm, 58.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 20.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively.

Key words: BZT; thick film; dielectric relaxation behavior

Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O₃(BZT)具有高介电常数与大压电系数, 可应用于微波器件和记忆元器件等^[1-4]。近来人们通过理论与实验得知 BZT 体系存在大电卡效应^[5-6], 在制冷器件上有较大的应用前景, 因而备受关注。由麦克斯韦方程可知, 铁电材料要具有大电卡效应的熵变和温变, 必须对其施加高电场强度^[7], 而目前 BZT 体材的击穿电场强度较低, 最高仅为 20 kV/cm, 饱和极化强度仅为 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[8], 同时 BZT 薄膜电卡效应的热量变化量也较小, 限制了 BZT 材料的潜在应用价值。

脉冲激光沉积法和溶胶-凝胶法虽可制备较高击穿电场强度的 BZT 薄膜, 但薄膜的体积小, 热量

变化量仍然较小, 且工艺复杂、成本高, 难以在工业上广泛应用。若将 BZT 制备成厚膜, 不但有可能使击穿电场强度高于其体材, 而且热量变化量也可能比其薄膜大^[9], 有助于改善该体系的电卡效应。一般制备厚膜的流延技术已在多层电容器工业上得到广泛应用, 且设备操作较简单, 工艺过程较成熟^[10]。但目前尚未见到采用流延技术制备 BZT 单层厚膜及其介电与铁电性能的研究报道。

由于 Zr⁴⁺含量为 15%的 BZT 铁电转变点仅有一个, 此时的转变温度在室温附近, 为多相共存点^[11-15], 对其研究有助于开发室温区间制冷元器件, 因此本研究采用流延技术制备了 Zr⁴⁺的含量为 15%

收稿日期: 2016-01-07; 收到修改稿日期: 2016-06-21

基金项目: 中国博士后基金(2015M572541); 电力设备电气绝缘国家重点实验室开放课题(EIPE11207); 工程电介质及其应用教育部重点实验室项目(DE2011A01)

China Postdoctoral Science Foundation (2015M572541), State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment (EIPE11207), State Key Laboratory Breeding Base of Dielectrics Engineering (DE2011A01)

作者简介: 张莹堂(1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: zhangyingtang76@163.com

的 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ 单层厚膜, 检测了该厚膜的介电和铁电方面的性能。

1 实验方法

本实验以 CaCO_3 (99.8%, Alfa Aesar 公司)、 TiO_2 (99.5%, Alfa Aesar 公司) 和 ZrO_2 (99.5%, Alfa Aesar 公司) 为原材料。在制备胶液时, 需要用下面两种介质(所有试剂均为国产分析纯): 介质 A 由 50% 乙醇、50% 甲基乙基酮(95wt%) 和聚乙烯醇缩丁醛(5wt%) 混合而成; 介质 B 由 50% 乙醇、50% 甲基乙基酮(68.4wt%)、聚乙烯醇缩丁醛(21.1wt%)、塑化剂与 G200(Sekisui 公司)(10.5wt%) 混合而成。

将 CaCO_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 在装有适量 EtOH 球磨罐中球磨混合 24 h, 然后过滤、干燥、研磨, 在 1100℃ 预烧 2 h, 获得流延所需要的预粉料。将其粉体放进 250 mL PVC 塑料瓶并与介质 A 按 50:20 的重量摇晃混合, 加入直径 1 cm 大小的铅球(重量约是粉体的 3 倍), 在球磨机上混合 24~48 h; 而后加入介质 B (与粉体的重量比是 19:50), 球磨 16~24 h; 最后在脱气磨上排气泡 3 h, 制得 BZT 陶瓷胶液。

将胶液倒在表面涂有硅烷脱模剂的 mylar(聚对苯二甲酸乙二醇酯)塑料膜上流延成形。流延膜在室温条件下干燥 1 h; 而后将流延膜采用 CO_2 激光切割机切割为 5 cm×5 cm 小片; 再利用丝网印刷技术在陶瓷片上做厚约 1~2 μm 的 Pt 电极(Pt 电极浆料由 40%~50% 颗粒直径约为 0.2~1 μm 的金属粉体、8%~10% 与流延膜成分一致的陶瓷粉体、2%~3% 乙基纤维素和 35%~50% 松油醇组成)。

流延膜在 80℃ 下干燥数小时后, 将陶瓷流延膜从 Mylar 膜上剥离, 再层层叠加; 在温度为 60℃ 和压力小于 3.5 MPa 条件下压制成形, 置于真空袋中热等静压压制(60~80℃、20~30 MPa、10~15 min)。压好的样品放在 Pt 箔片上, 按图 1 工艺流程高温烧结。

用扫描电子显微镜(SEM, 型号为 FEI nano

SEM 630) 观察厚膜样品的形貌结构; 利用带有 Delta 9023 控温箱的 HP 4980A LCR 测量仪测量样品介电常数与介电损耗, 以及 Sawyer-Tower 电路法测量 P-E 回线。

2 结果与讨论

2.1 SEM 结果分析

1280℃ 和 1340℃ 温度下烧结成形 $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ 厚膜的厚度分别为 14.73 μm 和 17.24 μm (图 2), 中间层为 Pt 电极层, 1340℃ 烧结条件下的膜致密度较 1280℃ 烧结条件下的致密度好。另外, 1340℃ 烧结条件下的膜较厚, 这是由于 Pt 在 1340℃ 比在 1280℃ 更容易渗进 BZT 的基底与厚膜中。

2.2 介电性能分析

图 3 是 BZT 介电性能测试结果。BZT 体材的介电弛豫特性不明显(图 3(b))^[16], 而 BZT 厚膜具有明显介电弛豫特征(图 3(a))。BZT 厚膜的介电弛豫峰随着频率增加向高温方向移动, 在转变温度以下测量频率对介电常数有较大影响, 随着频率增大介电常数逐渐减小。在 BZT 体材中, 介电常数的温度特征曲线在转变温度以下, 随着温度降低不同频率的介电常数曲线逐渐趋于一致^[5]。图 3(a,b) 的插图

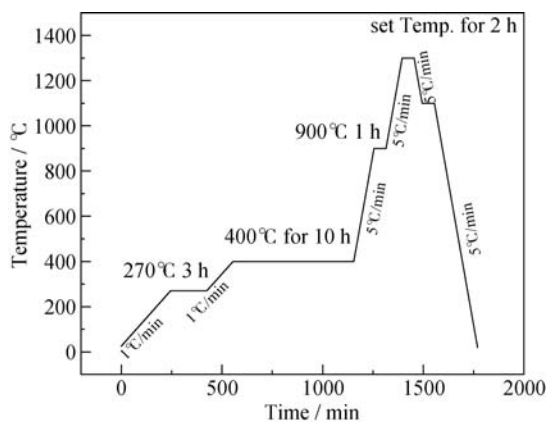


图 1 样品烧结的工艺流程图

Fig. 1 Sintering process of the sample preparation

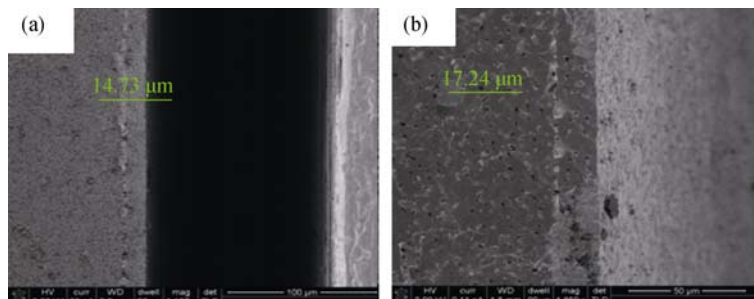


图 2 BZT 厚膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of BZT sintered at (a) 1280℃ and (b) 1340℃

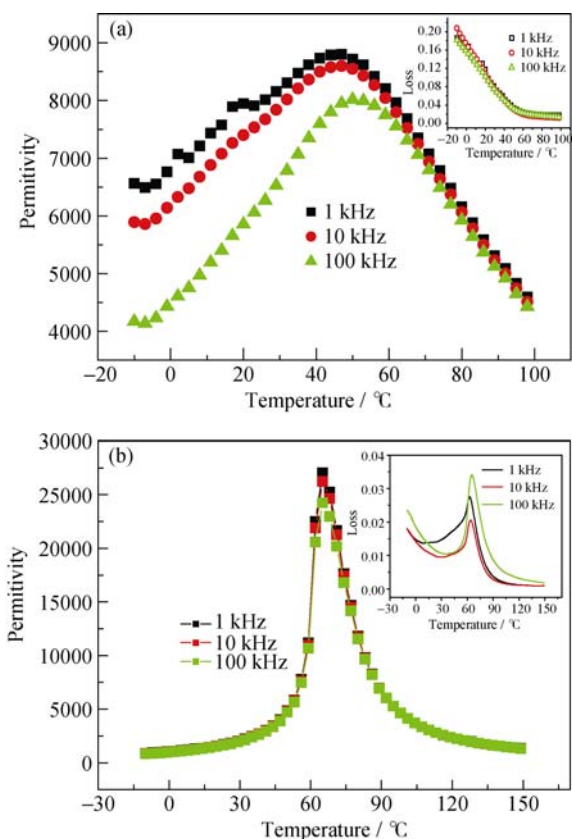


图 3 BZT 的介电性能-温度曲线

Fig. 3 The temperature dependance of dielectric properties of BZT

(a) Thick film sample; (b) Bulk sample. The insets in (a) and (b) are the dielectric loss curve

分别是厚膜与体材的介电损耗曲线。在转变温度以下, 厚膜样品的介电损耗随着温度降低指数增大, 而体材样品的介电损耗随着温度降低先逐渐减小, 而后增大。这种差异主要由于厚膜的晶粒尺寸较体材的小, 使得厚膜样品的晶界厚度增加所致。

2.3 铁电性能分析

图 4 是在不同电场强度下 BZT 厚膜的铁电滞回线 (P-E loop)。由结果可知, 对厚膜施加的电场强度可以达到 60 kV/cm, 饱和极化强度可达 58.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化强度(P_r)为 20.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 4)。这些数值都高于体材的结果。

图 5 是在不同温度下测得厚膜样品的铁电滞回线。不同温度下的饱和极化强度不同, 40 °C、50 °C、60 °C 和 70 °C 的饱和极化强度分别为 53.2、52.2、51.2 和 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化强度分别为 24.81、22.99、21.89 和 20.15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。与体材样品相比, 厚膜样品可以承受较大的电场强度, 这一结果有助于改善 BZT 的铁电性能。另外, 饱和极化强度和剩余极化强度都随着温度的降低而增大, 并伴随着热效应, 即

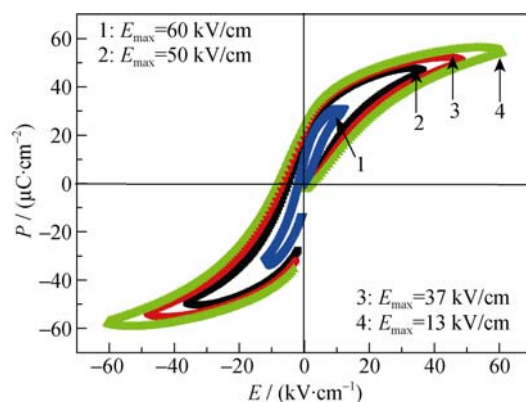


图 4 BZT 厚膜在不同电场下的 P-E 回线

Fig.4 The polarization-electric curves of the BZT thick film under different electric fields.

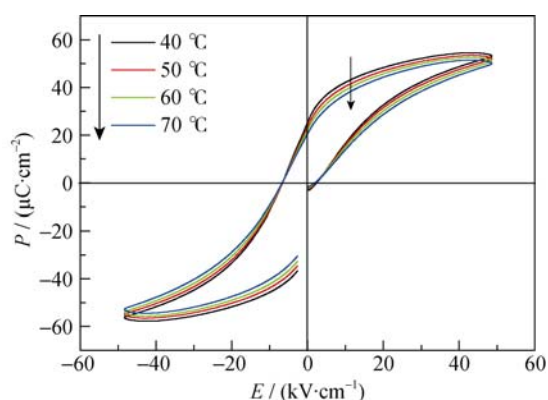


图 5 BZT 厚膜在不同温度下的 P-E 回线

Fig.5 Polarization-electric curves of the BZT thick film under different temperature.

电卡效应^[17-18]。要得到大的电卡效应, 样品的击穿电场强度要高, 同时饱和极化强度要大。比较厚膜与体材样品的铁电性能, 可知厚膜的电卡效应更明显。另外, 由于弛豫铁电体的电卡效应更加明显^[19], 厚膜的弛豫特征比体材的更明显, 因而厚膜的介电与铁电性能为制备与研究高效电卡效应材料体系提供了新的途径。

3 结论

1) BZT 厚膜具有明显介电弛豫特性, 在转变温度以下, 介电常数随着频率升高而减小; 另外介电损耗随着温度降低指数增大。这是由于厚膜的晶粒尺寸小、晶界厚度增加所致。

2) BZT 厚膜与其体材相比, 厚膜的铁电性能有明显提高。在 BZT 厚膜上施加的电场强度可以达到 60 kV/cm, 饱和极化强度可达 58.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化强度(P_r)为 20.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

参考文献:

- [1] BADAPANDA T, SARRANGI S, BEHERA B, *et al.* Structural refinement, optical and ferroelectric properties of microcrystalline $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ perovskite. *Current Appl. Phys.*, 2014, **14**(5): 708-715.
- [2] DAMJANOVIC D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.*, 1998, **61**: 1267-1324.
- [3] BAI Y, ZHENG G P, SHI S Q. Abnormal electrocaloric effect of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free ferroelectric ceramics above room temperature. *Mate. Research Bulletin*, 2011, **46**: 1866-1869.
- [4] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 2007, **315**: 954-959.
- [5] MA Y B, ALBE K, XU B X. Lattice-based Monte Carlo simulations of the electrocaloric effect in ferroelectrics and relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 2015, **91**, 184108-1-13.
- [6] QIAN X S, YE H J, ZHANG Y T, *et al.* Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO_3 ceramics. *Adv. Funct. Mater.* 2014, **24**: 1300-1305.
- [7] LU S G, XU Z K, CHEN H. Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(22): 5319.
- [8] YU Z H, ANG C H, GUO R Y, *et al.* Ferroelectric-relaxor behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(5): 2655-2657.
- [9] YE H J, QIAN X S, JEONG D Y, *et al.* Giant electrocaloric effect in $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thick film. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**: 152908-1-4.
- [10] KARAS A, KUMAGAI T, CANNON W R. Casting behavior and tensile strength of cast BaTiO_3 tape. *Adv. Ceramic Mater.*, 1988, **3**(4): 374-377.
- [11] TERANISHI T, HOSHINA T, TSURUMI T. Wide range dielectric spectroscopy on perovskite dielectrics. *Mater. Sci. Engineering B*, 2009, **161**:55-60.
- [12] JEONG I K, AHN J S. The atomic structure of lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ by using neutron total scattering analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**: 242901.
- [13] XU J, WOLFGANG M, ELLEN I T. Investigation of BZT thin films for tunable microwave applications. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2005, **25**: 2289-2293.
- [14] YU Z, GUO R Y, BHALLA A S. Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(1): 410-415.
- [15] LIU Z K, LI X, ZHANG Q M. Maximizing the number of coexisting phases near invariant critical points for giant electrocaloric and electromechanical responses in ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**: 082904.
- [16] SHEN B, ZHANG Q W, ZHAI J W, *et al.* DC field effect on dielectric property of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39**: S9-S13.
- [17] LU S G, TANG X G, WU S H, *et al.* Large electrocaloric effect in ferroelectric materials. *J. Inorganic Mater.*, 2014, **29**(1): 6-12.
- [18] LU S G, XIONG H, WEI A X, *et al.* Electrocaloric and electrostrictive effect of polar P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers. *J. Adv. Dielect.*, 2013, **3**(2): 1350015-1-4.
- [19] LU S G, ZHANG Q M. Electrocaloric materials for solid-state refrigeration. *Adv. Mater.*, 2009, **21**:1983-1987.