

Sol-Gel Preparation of BZT-0.5BCT Ferroelectric Thin Films and Their Electrical Properties

Lixin Zhang^{1,3}, Fang Wang^{1,3*}, Nan Wu^{1,3}, Chunlin Xie^{1,3}, Tao Liu^{1,3}, Bo Li^{2*}, Longfei Liu³,
Yun Ou^{1,3}, Wei Wang⁴

¹Key Laboratory of Health Maintenance for Mechanical Equipment, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

²School of Materials and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan

³School of Materials and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

⁴China Three Gorges Corporation, Chengdu Sichuan

Email: *8010032@hnust.edu.cn, *bli@xtu.edu.cn

Received: Jul. 15th, 2017; accepted: Aug. 5th, 2017; published: Aug. 8th, 2017

Abstract

(1-x)Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ (BZT-xBCT) is a new lead-free ferroelectric materials, which has the best properties when the composition close to the morphotropic phase boundary. BZT-0.5BCT has excellent piezoelectric property; however, the ferroelectric property is rarely studied. In this work, BZT-0.5BCT lead-free ferroelectric thin film has been synthesized on a Pt (111) substrate by sol-gel process. The structure, morphology and ferroelectric property are studied under different annealing process. The results indicated that BZT-0.5BCT ferroelectric thin film under layer-by-layer annealing process has better ferroelectric property than that annealed once.

Keywords

BZT-0.5BCT, Ferroelectric Thin Films, Sol-Gel

溶胶 - 凝胶法制备BZT-0.5BCT铁电薄膜 及其电学性能研究

张力信^{1,3}, 王芳^{1,3*}, 吴南^{1,3}, 谢春霖^{1,3}, 刘涛^{1,3}, 李波^{2*}, 刘龙飞³, 欧云^{1,3}, 王伟⁴

¹湖南科技大学机械设备健康维护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭

²湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭

*通讯作者。

文章引用: 张力信, 王芳, 吴南, 谢春霖, 刘涛, 李波, 刘龙飞, 欧云, 王伟. 溶胶 - 凝胶法制备 BZT-0.5BCT 铁电薄膜及其电学性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(5): 523-528. DOI: 10.12677/ms.2017.75069

³湖南科技大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭⁴中国三峡集团, 四川 成都

Email: *8010032@hnust.edu.cn, *bli@xtu.edu.cn

收稿日期: 2017年7月15日; 录用日期: 2017年8月5日; 发布日期: 2017年8月8日

摘要

(1-x)Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ (BZT-xBCT)是一类新型的无铅铁电材料, 表现出良好的铁电、压电性能, 特别是x = 0.5时, BZT-0.5BCT处于准同型相界区域, 具有优异的压电性能, 而铁电性的研究还较少。本文采用溶胶-凝胶方法在Pt(111)基底上制备了BZT-0.5BCT铁电薄膜。研究了不同退火工艺对薄膜结构、形貌和铁电性的影响。结果表明逐层退火的薄膜表现出更好的铁电性。

关键词

BZT-BCT, 铁电薄膜, 溶胶-凝胶法

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

铁电材料是近年来材料领域研究的前沿与热点之一, 它以其压电性、介电性、铁电性、以及声光、电光效应等重要性能, 被广泛应用于铁电存储器、空间光调制器、光波导、压控滤波器等重要元器件[1] [2]。锆钛酸铅(简称 PZT)体系具有优异的铁电、压电性能, 在技术上统治了绝大部分铁电和压电材料的应用[3] [4] [5]。然而, 传统的 PZT 体系含有大量的铅, 对环境造成了严重的污染, 为了社会的可持续发展和环境保护的需要, 无铅铁电材料的研究成为人们的研究热点[6] [7]。2009 年, Liu 和 Ren 提出了“基于三重临界点的准同型相界”的新理论[8], 并依据该理论成功制备出了一种高性能无铅陶瓷(1-x)Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_{3-x}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(BZT-xBCT), 这为研制高性能的无铅压电材料提供了一种新思路。当成分接近 BZT-0.5BCT 体系时, 其准同型相界(MBP)附近区域的压电常数高达 620 pC/N, 超过了目前常见的 PZT 系压电陶瓷[9]。BZT-xBCT 的研发是近 50 年来压电材料领域的重要研究进展, 从而成为当前的研究热点。

各国学者已经对 BZT-xBCT 体系进行了广泛的研究, 包括 BZT-xBCT 薄膜[10] [11] [12]。BZT-xBCT 薄膜制备主要采用脉冲激光沉积(PLD) [13] [14], 磁控溅射(MSD) [15], 溶胶-凝胶法(Sol-Gel) [16] [17] 等。对 BZT-xBCT 薄膜的性能的研究主要集中在压电和介电性能上, 而铁电性能有待提高。例如 Luo 等人采用 MSD 法在(001)、(111)、(110)镀有 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃的衬底上沉积了 BZT-0.5BCT 薄膜, 并探讨了衬底取向对薄膜电学性能的影响, 发现 BZT-0.5BCT 薄膜的最佳压电常数成 d_{33} 可达到 100 ± 5 pm/V [15]; Lin 等人主要讨论了不同成分的 BZT-xBCT 薄膜的介电、铁电、光学性能, 其中, 1 kHz 下 BZT-xBCT 薄膜的介电常数 ϵ 在 350~500 之间[18]。Bhardwaj [13]等人利用 PLD 法在 LaNiO₃/Si 衬底上成功沉积 BZT-xBCT 薄膜, 在 1 kHz 下, 薄膜的介电常数可以达到 1100 左右, 但剩余极化强度 P_r 只有 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

Yao 等人首次采用 Sol-Gel 法成功制备 BZT-xBCT 薄膜, 探讨了成分对 BZT-xBCT 薄膜微观结构和性能的影响, 发现 BZT-xBCT 薄膜的压电常数 d_{33} 达到 71.7 pm/V, 最佳 P_r 可达到 15.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、矫顽场 E_c 为 58 kV/cm [19]; 因此, 如何提高 BZT-xBCT 薄膜的铁电性的问题急需解决。针对这些情况, 本文对用溶胶-凝胶法制备的 BZT-0.5BCT 无铅铁电薄膜进行铁电性研究, 所得结果对相关研究工作具有参考意义。

2. 实验方法

2.1. 实验原料及制备

采用溶胶-凝胶法制备 BZT-0.5BCT 薄膜。使用乙酸钡(99.5%)、乙酸钙(99.5%)、硝酸氧锆(99.5%)和钛酸丁酯(98%)为初始原料, 乙二醇甲醚(99%)、冰乙酸(99%)为溶剂, 乙酰丙酮为稳定剂。将乙二醇甲醚和冰乙酸按照一定比例混合作为混合溶剂, 将一定量的乙酸钡和乙酸钙溶于适量的混合溶剂中, 在一定的温度下加热并搅拌至完全溶解, 则形成 A 溶液。将钛酸丁酯溶液溶于乙二醇甲醚中, 加入几滴乙酰丙酮作为稳定剂, 与溶于冰乙酸的硝酸氧锆溶液混合并搅拌至完全溶解, 则形成 B 溶液。然后将 A 与 B 溶液混合, 在常温下搅拌至溶液澄清透明。将溶液在常温下放置一段时间老化, 得到 BZT-0.5BCT 溶胶。

用 KW-4A 型台式匀胶机在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上进行甩胶, 甩胶速率为低速 600 r/s 运行 9 s, 高速 3000 r/s, 运行 40 s, 使前驱体溶液均匀涂敷在衬底上。将得到的湿膜在 150°C 热处理 20 min, 然后在 500°C 热处理 30 min。一次退火工艺重复上述步骤 6 次, 再 850°C 进行最终的退火热处理; 逐层退火工艺每层都进行 850°C 的退火热处理, 重复 6 次, 得到所需厚度的薄膜。在薄膜上制备电极后, 测试其电学性能。

2.2. 性能表征

采用 XRD (Rigaku D/max-rAX) 分析试样的相结构; 采用 SEM (S4800) 观察试样的微观形貌; 采用铁电分析仪(RT-66A)测量薄膜的电滞回线。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构分析

图 1(a)~(b)分别为一次退火和逐层退火的薄膜样品的 XRD 图谱, 该图谱显示两种退火工艺的薄膜均呈现单一的钙钛矿 ABO₃ 结构, 出现了明显的(100)、(110)、(111)、(200)、(211)衍射峰, 其中在 $2\theta = 40^\circ$ 时, 得到了强度最高的峰值, 这是由于薄膜是在 Pt(111)基底上制备的, 此处为 Pt 的(111)峰, 与实验吻合。除此之外, 没有发现明显杂质相的存在, 表明 Ca 和 Zr 原子经过热处理过程已经扩散到了钛酸钡晶格中形成了纯相的 BZT-0.5BCT 固溶体。我们还可以看到薄膜的衍射峰的波峰比较尖锐, 说明薄膜的晶粒较小, 薄膜的结晶度较好。两种退火工艺相比发现, 逐层退火工艺对 BZT-0.5BCT 薄膜的 XRD 图谱有明显的影 响。整体来看, BZT-0.5BCT 的各个峰值强度都有所加强, 说明逐层退火工艺促进了 BZT-0.5BCT 薄膜的结晶。在 37° 左右的(111)峰在一次退火时没有生长出来, (200)衍射峰相对于一次退火峰强也更强。进行逐层退火工艺退火之后峰的强度得到加强, 可以在 XRD 图中明显的观察到。

3.2. 薄膜形貌分析

通过 SEM 观察了 BZT-0.5BCT 薄膜的微观结构, 图 2 分别展示了不同退火工艺下的 BZT-0.5BCT 薄膜的表面形貌图和截面图。图 2(a)~(b)为一次退火的 BZT-0.5BCT 薄膜的表面形貌图和截面图, 从图中可以看出, BZT-0.5BCT 薄膜的表面比较平整, 几乎没有裂纹和孔洞, 晶粒较小, 其截面图可以看出薄膜的厚度大约为 500 nm。图 2(c)~(d)为逐层退火的 BZT-0.5BCT 薄膜的表面形貌图和截面图, 从图中可以看出, BZT-0.5BCT 薄膜的表面也比较平整, 相对一次退火的薄膜, 其晶粒更小, 薄膜的表面更加致密, 其

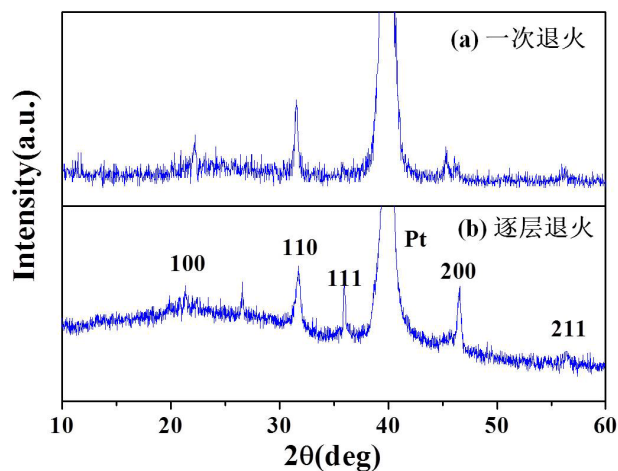


Figure 1. XRD pattern of BZT-0.5BCT thin film
图 1. BZT-0.5BCT 薄膜的 XRD 图谱

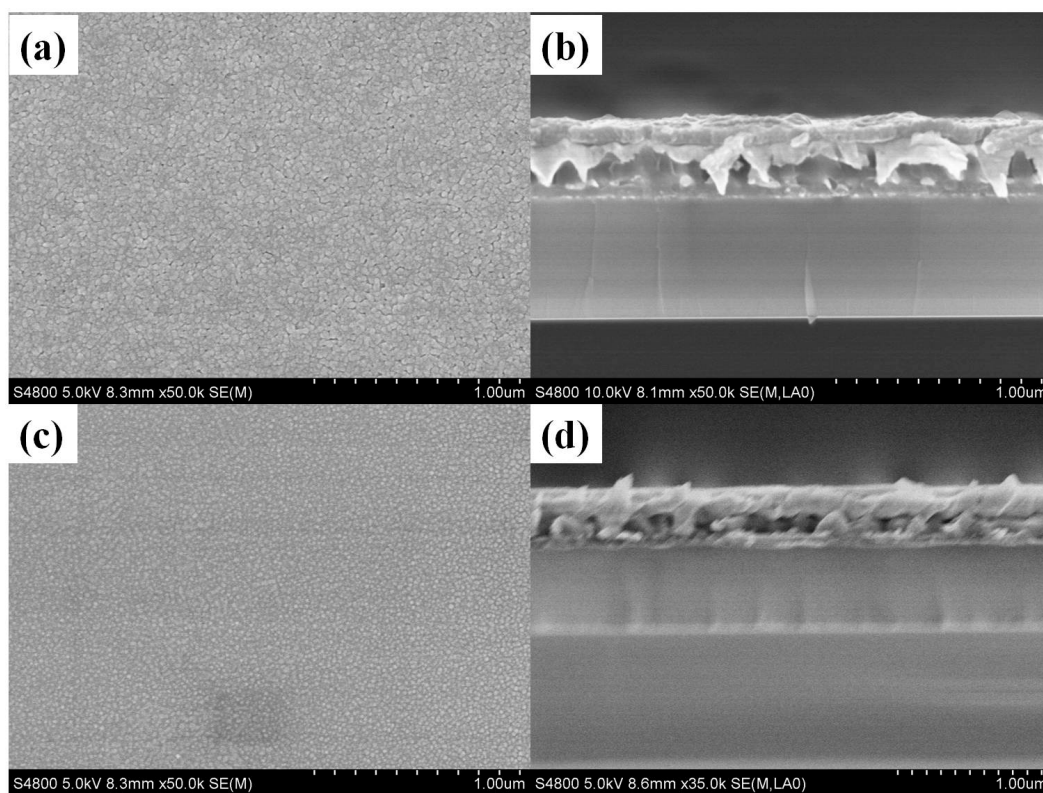


Figure 2. SEM micrographs of BZT-0.5BCT thin film
图 2. BZT-0.5BCT 薄膜的 SEM 图

截面图可以看出薄膜的厚度大约为 500 nm，且与基底的结合紧密，不存在大的空隙。相对于一次退火的薄膜，逐层退火的薄膜每层都致密平整，而一次退火的薄膜层与层之间界限不清晰。

3.3. 薄膜电学性能分析

随后我们对 BZT-0.5BCT 薄膜的电滞回线进行了表征，如图 3 所示。图 3(a)~(b)分别显示了一次退火和逐层退火的 BZT-0.5BCT 薄膜的电滞回线，从图中可以看出，BZT-0.5BCT 薄膜呈现细长的电滞回线，

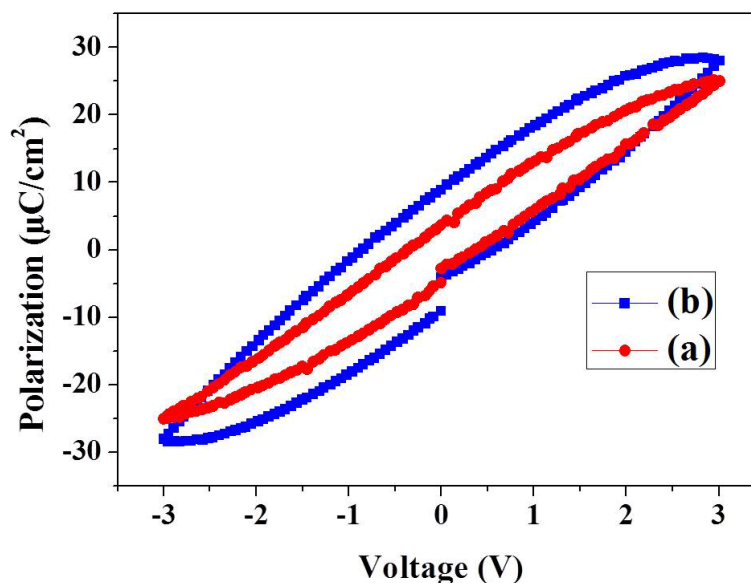


Figure 3. Hysteresis loops of BZT-0.5BCT thin film

图 3. BZT-0.5BCT 薄膜的电滞回线

表明薄膜具有良好的铁电性。同时，从图中可以看出，逐层退火的 BZT-0.5BCT 薄膜表现出更优异的铁电性，饱和极化值和剩余极化值(P_r)均高于一次退火的薄膜，而两种薄膜的矫顽电压值(V_c)大小相当。一次退火的 BZT-0.5BCT 薄膜的 P_r 为 $3.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， V_c 为 0.4 V 。逐层退火的 BZT-0.5BCT 薄膜的 P_r 为 $8.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， V_c 为 0.5 V 。逐层退火的薄膜的铁电性优于一次退火的薄膜，一方面是由于薄膜经过逐层退火之后晶体结晶性更好，表面更加平整，层与层之间结合更加紧密。另一方面，逐层退火的薄膜的每一层在沉积之后都经历一次退火过程。由于应力的影响，第一层原位沉积的薄膜层将呈现取向极化方向。根据界面能最小化原理，生长在已结晶的第一层薄膜上的第二层薄膜的晶粒将取向生长，因此，第二层薄膜中的应力会和第一层薄膜中的应力相同，而这将导致这两层薄膜中的电畴呈现相同的方向。以此类推，最终整个薄膜将呈现取向的极化方向。一次退火的薄膜的电畴的取向度较低，宏观上呈现较低的极化强度。因此，逐层退火的薄膜显示了更好的铁电性。

4. 总结

本文使用溶胶-凝胶方法在 Pt(111) 基底上制备了 BZT-0.5BCT 薄膜。研究了一次退火和逐层退火工艺对 BZT-0.5BCT 薄膜结构、形貌和铁电性能的影响。结果表明逐层退火相对于一次退火制备的薄膜有明显优势。逐层退火工艺退火之后的薄膜结晶性更好，晶粒更细小，表面更加平整，界面结合更好，从而导致薄膜的铁电性更好。逐层退火的 BZT-0.5BCT 铁电薄膜表现出良好的铁电性，剩余极化值达到 $8.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

基金项目

感谢国家自然科学基金(11402222 & 11502078)和湖南省教育厅一般项目(14C1092 & 15C0535)的支持。

参考文献 (References)

- [1] Li, M., Pietrowski, M.J., De Souza, R.A., Zhang, H., Reaney, I.M., Cook, S.N., Kilner, J.A. and Sinclair, D.C. (2014) A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Nature Materials*, **13**, 31-35. <https://doi.org/10.1038/nmat3782>

- [2] Grinberg, I., West, D.V., Torres, M., Gou, G., Stein, D.M., Wu, L., Chen, G., Gallo, E.M., Akbashev, A.R., Davies, P.K., *et al.* (2013) Perovskite Oxides for Visible-Light-Absorbing Ferroelectric and Photovoltaic Materials. *Nature*, **503**, 509-512. <https://doi.org/10.1038/nature12622>
- [3] Cross, E. (2004) Materials Science: Lead-Free at Last. *Nature*, **432**, 24-25. <https://doi.org/10.1038/nature03142>
- [4] Ren, X. (2004) Large Electric-Field-Induced Strain in Ferroelectric Crystals by Point-Defect-Mediated Reversible Domain Switching. *Nature Materials*, **3**, 91-94. <https://doi.org/10.1038/nmat1051>
- [5] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M. (2004) Lead-Free Piezoceramics. *Nature*, **432**, 84-87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
- [6] Nguyen, M.D., Dekkers, M., Houwman, E.P., Vu, H.T., Vu, H.N. and Rijnders, G. (2016) Lead-Free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition Driving MEMS-Based Piezoelectric Cantilevers. *Materials Letters*, **164**, 413-416.
- [7] Wang, Z., Cai, Z., Wang, H., Cheng, Z., Chen, J., Guo, X. and Kimura, H. (2017) Lead-Free 0.5 Ba $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ -0.5 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films with Enhanced Electric Properties Fabricated from Optimized Sol-Gel Systems. *Materials Chemistry and Physics*, **186**, 528-533.
- [8] Liu, W. and Ren, X. (2009) Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters*, **103**, Article ID: 257602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.257602>
- [9] Damjanovic, D.A., Biancoli, L. Batooli, A. Vahabzadeh, J. and Trodahl, J. (2012) Elastic, Dielectric, and Piezoelectric Anomalies and Raman Spectroscopy of $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 192907. <https://doi.org/10.1063/1.4714703>
- [10] Hao, J., Bai, W., Li, W. and Zhai, J. (2012) Correlation between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 1998-2006.
- [11] Li, W.L., Zhang, T.D., Xu, D., Hou, Y.F., Cao, W.P. and Fei, W.D. (2015) LaNiO_3 Seed Layer Induced Enhancement of Piezoelectric Properties in (100)-Oriented $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ Thin Films. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 2041-2049.
- [12] Li, W.L., Zhang, T.D., Hou, Y.F., Zhao, Y., Xu, D., Cao, W.P. and Fei, W.D. (2014) Giant Piezoelectric Properties of $\text{BZT}-0.5\text{BCT}$ Thin Films Induced by Nanodomain Structure. *RSC Advances*, **4**, 56933-56937. <https://doi.org/10.1039/C4RA08280J>
- [13] Bhardwaj, C., Daniel, B.S.S. and Kaur, D. (2013) Pulsed Laser Deposition and Characterization of Highly Tunable $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films Grown on LaNiO_3/Si Substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **74**, 94-100.
- [14] Kolekar, Y.D., Bhaumik, A., Shaikh, P.A., Ramana, C.V. and Ghosh, K. (2014) Polarization Switching Characteristics of $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Lead Free Ferroelectric Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Applied Physics*, **115**, Article ID: 154102. <https://doi.org/10.1063/1.4871673>
- [15] Luo, B.C., Wang, D.Y., Duan, M.M. and Li, S. (2013) Orientation-Dependent Piezoelectric Properties in Lead-Free Epitaxial $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 122903. <https://doi.org/10.1063/1.4821918>
- [16] Wang, Z., Zhao, K., Guo, X., Sun, W., Jiang, H., Han, X., Tao, X., Cheng, Z., Zhao, H., Kimura, H., Yuan, G., Yin, J. and Liu, Z. (2013) Crystallization Phase Evolution and Ferroelectric Properties of Sol-Gel-Synthesized $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films. *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 522-530. <https://doi.org/10.1039/C2TC00020B>
- [17] Chi, Q.G., Zhang, C.H., Sun, J., Yang, F.Y., Wang, X. and Lei, Q.Q. (2014) Interface Optimization and Electrical Properties of $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films Prepared by a Sol-Gel Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 15220-15225. <https://doi.org/10.1021/jp5036103>
- [18] Lin, Y., Wu, G., Qin, N. and Bao, D. (2012) Structure, Dielectric, Ferroelectric, and Optical Properties of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Thin Solid Films*, **520**, 2800-2804.
- [19] Kang, G., Yao, K. and Wang J. (2012) $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Ferroelectric Thin Films Prepared from Chemical Solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 986-991.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org