

0.9BaTiO₃-0.1Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 铁电 薄膜制备及储能特性

刘松^{1,2}, 张发强², 罗进¹, 刘志甫²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 电介质薄膜是通过介质极化方式存储静电能的一种材料, 以其高功率密度和高充放电效率, 在电子器件领域得到广泛应用。目前, 储能密度较低和温度稳定性差仍是电介质储能薄膜的缺陷。本研究采用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 0.9BaTiO₃-0.1Bi(Ti_{1/2}Mg_{1/2})O₃(0.9BT-0.1BMT)薄膜, 通过引入 BMT 期望获得高储能密度及宽温度稳定性, 并研究了退火温度对薄膜的相组成和微观形貌的影响。研究表明, 退火温度过高会导致薄膜的致密性明显降低并伴随晶粒尺寸增大, 750 °C 是最佳的退火温度。综合性能研究发现, 1 kHz 下, 薄膜的室温介电常数为 399, 介电损耗为 5.8%。薄膜在各测试频率下的介电温度稳定性满足 X9R 标准, $\Delta C/C_{25\text{ °C}} \leq \pm 13.9\%$ 。通过 Currie-Weiss 关系计算得到薄膜的弛豫系数(Relaxor value) γ 值为 ≈ 1.96 , 说明其具有明显的弛豫特性。储能特性研究显示, 薄膜的室温储能密度 W_{rec} 达 51.9 J/cm³, 室温~200 °C 的宽温度范围内, 储能密度 $W_{\text{rec}} > 20 \text{ J/cm}^3$, 可释放能量效率 $\eta > 65\%$ (1600 kV/cm)。在脉冲放电测试中, 薄膜的脉冲放电时间 $\tau_{0.9}$ 保持在 15 μs 以内, 且具有优异的频率、温度和循环可靠性。本研究所制备的 0.9BT-0.1BMT 铁电薄膜具有出色的储能特性和宽温度稳定性, 具备在高温环境中应用的潜力。

关键词: BaTiO₃; 铁电薄膜; 退火温度; 能量存储; 宽温稳定; 弛豫铁电

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)03-0291-08

0.9BaTiO₃-0.1Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Ferroelectric Thin Films: Preparation and Energy Storage

LIU Song^{1,2}, ZHANG Faqiang², LUO Jin¹, LIU Zhifu²

(1. The State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2. CAS Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Dielectric thin film, one of the materials of which storage energy in the form of electrostatic field via dielectric polarization, can be widely used in electric equipment, due to their high power density and high charge/discharge efficiency. Currently, the dielectric energy storage films perform lower energy density and weak

收稿日期: 2023-10-20; 收到修改稿日期: 2023-11-20; 网络出版日期: 2023-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(51902155); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 国家重点研发计划项目(2021YFB3800604)
National Natural Science Foundation of China (51902155); Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions; National Key Research and Development Program of China (2021YFB3800604)

作者简介: 刘松(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 202161203172@njtech.edu.cn

LIU Song (1999-), male, Master candidate. E-mail: 202161203172@njtech.edu.cn

通信作者: 罗进, 副教授. E-mail: jluuky2014@njtech.edu.cn; 刘志甫, 研究员. E-mail: liuzf@mail.sic.ac.cn

LUO Jin, associate professor. E-mail: jluuky2014@njtech.edu.cn; LIU Zhifu, professor. E-mail: liuzf@mail.sic.ac.cn

temperature stability. In this work, $0.9\text{BaTiO}_3\text{-}0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (0.9BT-0.1BMT) ferroelectric thin films were prepared *via* a Sol-Gel method on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates and annealed in the range of 700–900 °C to realize high energy storage density and wide-temperature stability by introducing BMT. The effect of annealing temperature on phase composition and microstructure was investigated. The results show that denseness of thin films reduce obviously when the annealing temperature is over 750 °C and their grain size increases gradually with the increase of treatment temperature. Additionally, the thin films annealed at 750 °C display optimized comprehensive feature: room-temperature dielectric constant of ~ 399 , loss tangent of $\sim 5.79\%$ at 1 kHz, and $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ ratio only within $\pm 13.9\%$. Meanwhile, relaxor value, $\gamma \approx 1.96$ calculated according to Currie-Weiss law consolidates that the thin films possess obvious relaxor characteristics. Results of energy storage shows that the max value of W_{rec} is $\sim 51.9 \text{ J/cm}^3$, and the $\tau_{0.9}$ is below 15 μs at pulse charge measure. Moreover, results of temperature stability measurement show $W_{\text{rec}} > 20 \text{ J/cm}^3$, $\eta > 65\%$ (1600 kV/cm) and $\tau_{0.9} < 7.2 \mu\text{s}$ from room temperature to 200 °C, demonstrating that the film still exists high and stable energy storage under high temperature. Therefore, the ferroelectric thin film 0.9BT-0.1BMT prepared in this work has a promising applications in energy storage under high temperature environment.

Key words: BaTiO₃; ferroelectric thin film; annealing temperature; energy storage; wide-temperature stability; relaxor ferroelectric

近年来, 介质电容器凭借着高功率密度及高速率充放电优势在汽车电子、国防军工、电力电网系统等领域得到广泛应用, 但能量密度较低的劣势也限制了其性能发挥。同时随着科学技术的发展, 高温高压等极端环境下对于器件稳定性的要求也越来越高, 因此具备高能量密度、宽温稳定性的介质电容器成为领域研究的热点^[1-5]。

BaTiO₃ 是目前最具有代表性的介质材料, 具有高介电常数、低介电损耗、耐腐蚀等优异特性。但纯 BaTiO₃ 作为铁电体, 储能性能表现得没有弛豫铁电体优异, 针对这一问题, 有学者发现将 Bi(Me)O₃ 引入到 BaTiO₃ 基体中会使材料具有一定弛豫特性, 从而表现出最佳的储能密度及宽温稳定性^[6-7]。Bi(Me)O₃ 中 Me 为一个三价阳离子或者两个平均价为 +3 的阳离子, 研究显示 Bi 源可以作为烧结助剂和 ABO₃ 钙钛矿晶格中 A 位施主掺杂剂, Bi 源增加会使 BaTiO₃ 从常规铁电体向弛豫铁电体的转变^[8]。与铁电体相比, 弛豫铁电体具有更高的饱和极化强度 P_{max} , 更低的剩余极化强度 P_r , 这就意味着具有更高的储能密度 W_{rec} 和可释放能量效率 η ^[6,9]。BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 体系在储能陶瓷领域得到很好的验证, Hu 等^[8]采用固相法制备的 0.88BaTiO₃-0.12Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 铁电陶瓷, 在 50~100 °C 下表现弛豫特性, 室温下最大储能密度为 1.81 J/cm^3 。Xiong 等^[10]制备 (1-x)BaTiO₃-x Bi (Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 的铁电陶瓷, 发现随着 BMT 的加入, 样品表现出明显弛豫特性, 在摩尔分数 30%~60% 的 Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 的固溶含量范围内, 材料具有良好的温度稳定性。Zhang 等^[11]采用传统固相法

制备了 (1-x)Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃-xBaTiO₃ (x=0.2~1.0) 介质陶瓷, 发现当 BMT 加入量 ≥ 0.4 时陶瓷界面出现富 Bi 相, 同时室温介电常数随着 BMT 加入量增大逐渐降低, 而当 BMT 加入量 < 0.1 时, 居里峰展宽效果难以满足电容器对温度特性的要求。尽管目前已有大量关于 BT-BMT 体系及其掺杂改性的研究报道, 但尚无有关其储能薄膜介电性能、充放电性能、充放电稳定性等储能特性研究。因此, 本研究试图对 BT-BMT 体系的薄膜材料开展制备和储能特性研究。

众所周知, 致密性和晶粒生长情况对于薄膜介电储能特性有着重要影响, 而退火温度对致密性及晶粒生长等薄膜综合特性影响显著。退火温度过低会导致薄膜结晶性降低, 晶粒生长不完全, 从而出现漏电流过大的问题, 而退火温度过高则可能形成第二相, 导致化学计量比失衡, 产生较多氧空位使材料可靠性下降, 同时退火温度的高低也决定着薄膜退火后残余应力的^[12-13]。应力对薄膜的影响主要体现在两个方面: (1) 改变薄膜居里温度; (2) 在薄膜内诱发微裂纹进而导致薄膜在使用过程中出现击穿失效等问题^[14]。可见退火温度对于介质薄膜综合特性有着重要影响。本研究通过改变退火温度调控溶胶凝胶法制备的 0.9BT-0.1BMT 介质薄膜的质量, 进而对最佳条件下制备的薄膜的综合电学性能开展研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

研究采用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制

备 0.9BaTiO₃-0.1Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 储能电介质薄膜。首先, 将乙酸钽(麦克林, 99.99%)、乙酸铋(希思思, 99.9%)在 85 °C 下溶解于乙酸(上海申博化工有限公司 99.5%)溶剂中, 待冷却至室温后, 在钽溶液中加入乙醇镁(阿拉丁, 99.9%)及乙酸锰(MnC₄H₆·4H₂O, 麦克林 99.0%)。在 85 °C 下溶解后, 加入乙二醇甲醚(沪试, 99.0%), 乙二醇甲醚与乙酸的体积比为 1 : 2, 在 100 °C 下回流 2 h。然后, 将异丙醇钛(Sigma-Aldrich, 97%)与乙酰丙酮(沪试, 99.0%)按摩尔比 1 : 2 混合均匀。然后, 将两种溶液按化学计量比混合 100 °C 下回流 30 min。为补偿在高温退火过程中造成的元素损失, 本研究加入摩尔分数过量 10% 的 Bi 源及 Mg 源, 同时加入摩尔分数 2% Mn 用来提高薄膜的击穿电场及极化强度, 从而降低薄膜漏电流^[15], 提高疲劳强度^[16]。经过 24 h 的陈化, 将前驱液在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上以 4000 r/min 转速旋转涂覆 30 s, 在 150 °C 干燥 30 s, 然后在 450 °C 下热解 5 min, 去除有机物, 随后在 700~900 °C 退火 10 min, 获得薄膜。沉积-热解-退火重复 3 次, 最终得到厚度 180 nm 的结晶膜。采用磁控溅射法在薄膜表面沉积直径 0.2 mm 的圆形铂电极, 进行电学性能测试。

1.2 测试表征

采用掠入式 X 射线衍射(GIXRD, Smart Lab 9 kW, Rigaku, 日本)对薄膜相组成进行测试分析, Cu Kα 靶。采用场发射电子显微镜(FE-SEM, ZEISS Ultras 55, 德国)观察薄膜表面微观形貌及断面结构。利用铁电测试仪(Precision Premier II, Radiant Technology, 美国)测试 0.9BT-0.1BMT 薄膜在 10 kHz 频率下的极化(*P-E*)和 400 kV/cm 下漏电流(*J-E*)曲线, 1600 kV/cm 下测试 0.9BT-0.1BMT 薄膜的抗疲劳、频率和温度稳定性。采用阻抗分析仪(4294A, Agilent, Santa Clara, 美国)测试样品在不同频率不同温度下的介电常数(ϵ_r)及介电损耗($\tan\delta$)。采用商用充放电系统(CDS-05, TG Technology, 中国)对薄膜进行充放电测试, 电阻为 10 kΩ。

2 结果与讨论

图 1 为不同温度退火制得 0.9BT-0.1BMT 薄膜的 X 射线衍射图谱。如图所示, 所有薄膜中除 0.9BT-0.1BMT 主相和 Pt 衬底的衍射峰外, 没有观察到其它物相的衍射峰, 说明 BMT 与 BT 具有较好的固溶度, 形成了固溶体。另外, 所有薄膜均可以通过钙钛矿结构标定其衍射峰, 且(100)、(110)、(111)衍射峰均未发生劈裂, 说明其结构为立方或伪立方

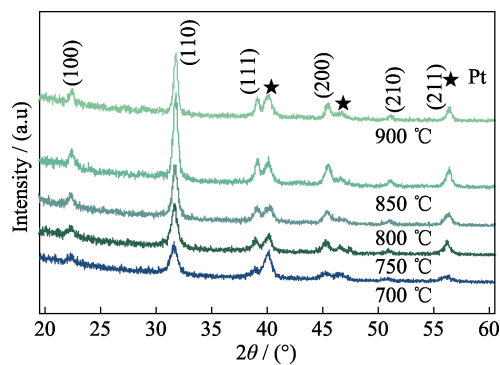


图 1 不同温度退火处理 0.9BT-0.1BMT 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of 0.9BT-0.1BMT thin films annealed at different temperatures

钙钛矿结构, 结合文献报道结果推测为伪立方钙钛矿结构^[11, 17]。

图 2 为不同温度退火 0.9BT-0.1BMT 薄膜的微观形貌图及 750 °C 退火薄膜断面形貌图。除 900 °C 薄膜表面出现明显裂纹, 其余退火温度下得到的样品表面具有很好的连续性, 无明显裂纹。此外, 薄膜中观察到纳米级孔洞, 推测与热解过程中有机化合物的挥发有关。对比发现, 当退火温度超过 750 °C 以后薄膜致密性明显下降。同时随着退火温度升高, 晶粒也有明显长大趋势。退火温度为 900 °C 时, 薄膜晶粒尺寸达到 100~200 nm。综合考虑晶粒生长情况、致密性及退火后残余应力对于薄膜综合性能的影响, 本研究最终选择 750 °C 作为最佳退火温度。

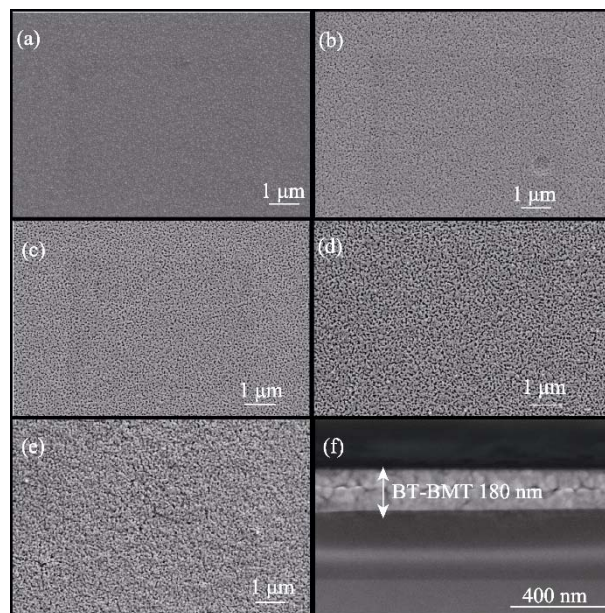


图 2 不同温度退火制备的 0.9BT-0.1BMT 薄膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of thin films annealed at different temperatures

(a) 700 °C; (b) 750 °C; (c) 800 °C; (d) 850 °C; (e) 900 °C; (f) Cross-section structure of thin films annealed at 750 °C

图 2(f)给出 750 °C 退火制备 0.9BT-0.1BMT 的截面 SEM 照片,从图中可以观察到衬底和薄膜之间清晰界面,薄膜厚度约为 180 nm,同时薄膜为沿晶断裂,晶粒起伏导致很难判断薄膜的致密状况,但通过对比多组测试结果可以基本确定 0.9BT-0.1BMT 薄膜内部相对致密。

图 3 展示了 750 °C 退火 0.9BT-0.1BMT 薄膜在不同测试频率下的介电特性。如图 3(a)所示,薄膜在 1 kHz 测试频率下室温介电常数为 399,介电损耗为 5.79%,且在各测试频率下都表现出优异的介电-温度稳定性,在 -55~200 °C 范围内的最大介电-温度变化率为 $\pm 13.9\%$,满足 X9R 标准,这一特性使得薄膜能够在较宽的温度范围内保持稳定的储能性能。薄膜优异的介电-温度稳定性与其较高的居里温度有关,其居里温度达 200 °C (100 kHz),远高于文献报道 0.9BT-0.1BMT 陶瓷的居里温度 57 °C (100 kHz),初步推测这一特异现象与 0.9BT-0.1BMT 薄膜和 Si 衬底之间的界面应力有关。事实上,已有多篇文献对 BaTiO₃ 陶瓷^[18]、PbTiO₃ 薄膜^[19]、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)薄膜^[20]中应力对居里温度的影响进行了报道,其中 0.05BiFeO₃-0.95BaTiO₃ 薄膜居里温度比 0.05BiFeO₃-0.95BaTiO₃ 陶瓷高

368 °C^[21-22]。另外,对比纯 BaTiO₃ 尖锐的居里峰发现,样品在不同测试频率下居里峰都是平缓的,同时随着测试频率升高,薄膜介电常数逐渐降低,表现出弛豫铁电特征。因此,进一步通过 Currie-Weiss 关系对薄膜的弛豫特性进行分析:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

其中, ε 为介电常数, ε_m 为最大介电常数, T 为温度(°C), T_m 为最大介电常数所对应温度(°C), C 为 Currie-Weiss 常数, γ 为弛豫系数(Relaxor value)。铁电材料 γ 值通常落于 1~2 之间,当 $\gamma=1$ 时,相变为常规铁电相变,当 $\gamma=2$ 时,为弥散相变, γ 值越接近 2 表示材料弛豫性越强^[23]。如图 3(d)所示,通过以 $\ln(T-T_m)$ 为横轴, $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ 为纵轴,拟合得到测试曲线的斜率,即 $\gamma \approx 1.96$,说明本研究所制备 0.9BT-0.1BMT 薄膜具有较为显著的弛豫铁电特征。

图 4(a)给出了 750 °C 退火 0.9BT-0.1BMT 薄膜在不同电场 10 kHz 下的电滞回线(P - E)。如图所示,该薄膜呈现出与弛豫铁电细长形 P - E 曲线一致的特征,这与 BMT 掺杂导致铁电长程有序被打断有密切关系^[24]。图 4(b)为该薄膜饱和及极化强度 P_{\max} 和剩余极化强度 P_r 随测试电场变化的关系曲线,可以看

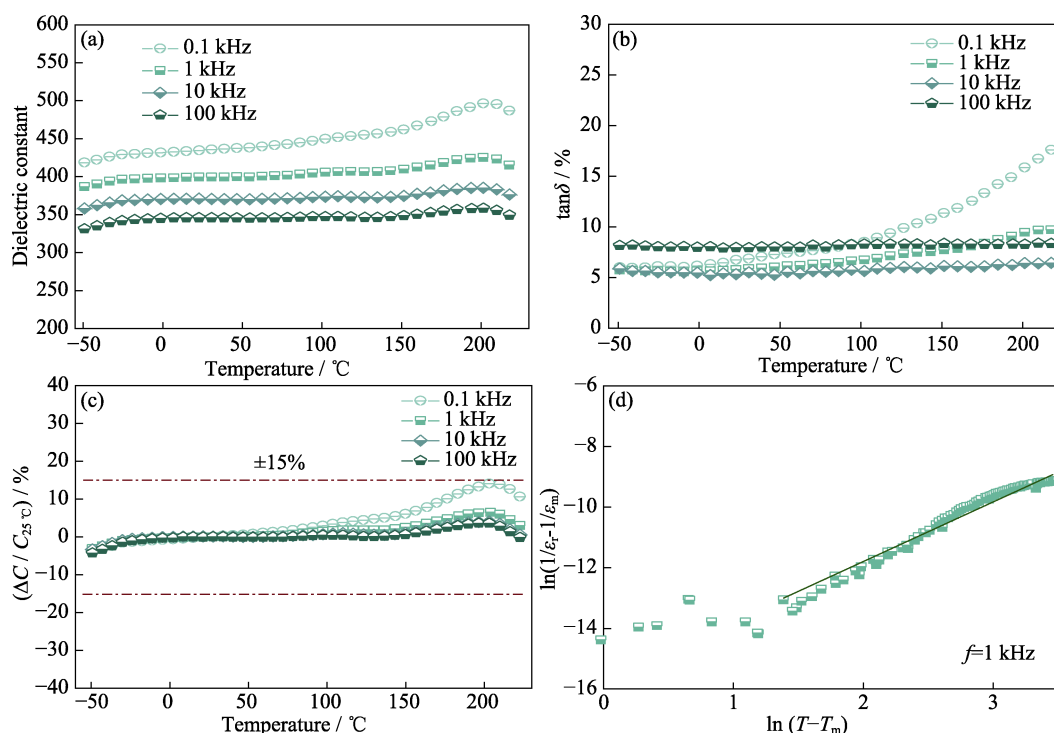


图 3 750 °C 退火制备的 0.9BT-0.1BMT 薄膜在不同测试频率下的介电特性

Fig. 3 Dielectric properties of 0.9BT-0.1BMT thin films annealed at 750 °C and tested at different frequencies (a-c) Temperature-dependent (a) dielectric constant, (b) loss tangent and (c) capacitance of 0.9BT-0.1BMT thin films annealed at 750 °C; (d) Function of $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ versus $\ln(T - T_m)$ measured under 1 kHz with symbols standing for experiment data and solid line indicating fitting to the modified Currie-Weiss law

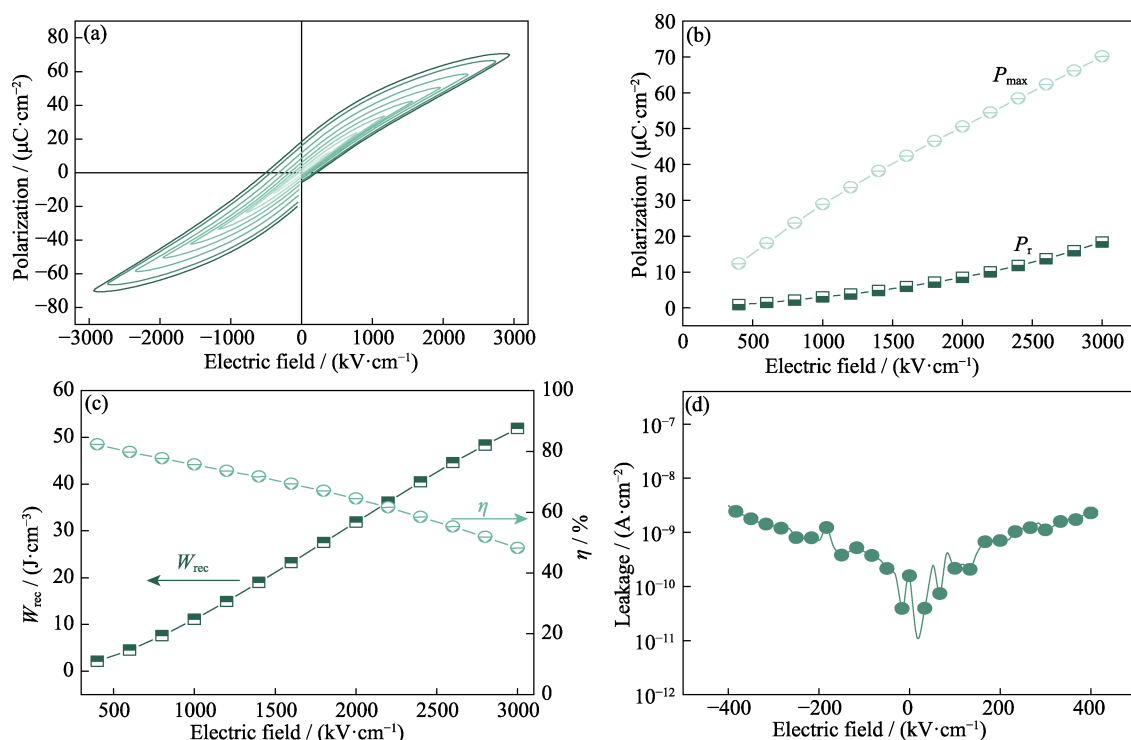


图4 室温下测试的0.9BT-0.1BMT薄膜的电学性能

Fig. 4 Electrical performance of 0.9BT-0.1BMT thin films tested at room temperature

(a) P - E loops; (b) P_{\max} and P_r measured at different electric fields; (c) W_{rec} and η measured at different electric fields; (d) Leakage current of thin films at 400 kV/cm

出随着外加电场增大, 其 P_r 的增长幅度要显著小于 P_{\max} 的增长幅度, 至样品击穿前(3000 kV/cm), P_{\max} 达到 70.1 μC/cm², P_r 为 18.4 μC/cm², 二者差值 $\Delta P (= P_{\max} - P_r)$ 为 51.7 μC/cm²。根据介质材料储能

密度公式 $W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP_r$ (E 为电场强度), ΔP 影响着薄膜的储能密度, ΔP 越大储能密度越高^[25]。图 4(c) 给出了 0.9BT-0.1BMT 薄膜储能密度和储能效率随外加电场的变化关系曲线。如图所示, 随着电场的增加 W_{rec} 逐渐增大, 最高可达 51.9 J/cm³, 与此同时, 随着外加电场增大, 储能效率 η 有所降低, 这和 Hu

等^[9]报道的 0.88BT-0.12BMT 陶瓷在高电场下表现一致, 均与强电场下材料向铁电态转变引起的滞后增强有关。进一步测试了 0.9BT-0.1BMT 薄膜漏电流密度, 如图 4(d) 所示, 外加电场达到 400 kV/cm 时, 漏电流密度维持在 10⁻⁹~10⁻⁸ A/cm² 量级, 较小的漏电流密度说明 0.9BT-0.1BMT 薄膜的可靠性较高。

图 5(a) 为本研究制备的 0.9BT-0.1BMT 薄膜与其他材料体系的储能特性对比, 图 5(b) 为本研究制备的 0.9BT-0.1BMT 薄膜与其他材料体系满足 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ 的温度范围对比。对比发现, 本研究制备的 0.9BT-0.1BMT 薄膜不仅具备较高的储能密

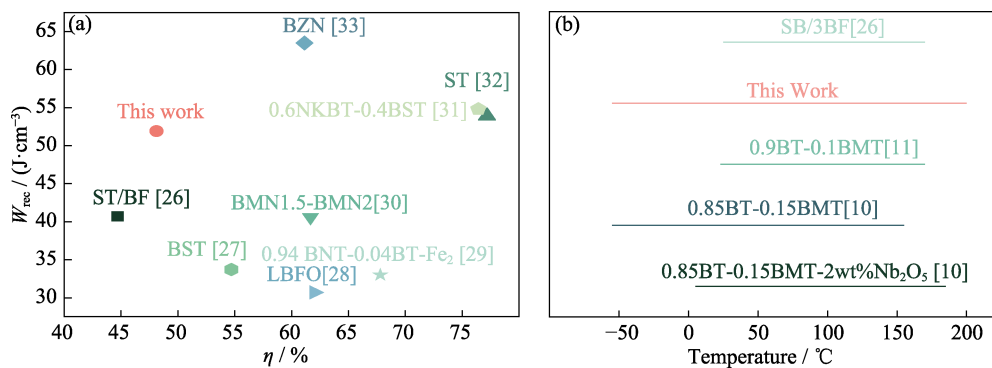


图5 本研究制备的材料与其他材料的性能对比

Fig. 5 Property comparison for materials prepared in this work with other materials

(a) Energy storage performance^[26-33]; (b) Meet $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ temperature range^[10-11, 26]

度 $\sim 51.9 \text{ J/cm}^3$, 且具有比其他材料更宽的温度稳定性, 在 $-55\sim 200^\circ\text{C}$ 温度范围内其 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} \leq \pm 15\%$ 。

电介质储能薄膜应用于脉冲功率系统时, 其随频率、温度、循环次数的稳定性对系统的服役特性有着重要影响。图 6(a-c)给出了 0.9BT-0.1BMT 薄膜在室温 1600 kV/cm 电场下 P - E 曲线及通过该曲线提取得到的 P_{\max} 、 P_r 、 W_{rec} 和 η 等参数随测试频率的变化曲线。从图中可以看出, 随着频率的增加, P - E 曲线的滞后度逐渐降低, P_{\max} 和 P_r 值逐渐下降, 并在 4 kHz 后逐渐趋于稳定, 相应的 W_{rec} 在 $4\sim 10 \text{ kHz}$ 间的变化率 $<5\%$, 表现出很好的稳定性, 而 η 也随着频率升高从 60% 提升到 10 kHz 时的 70% 。图 6(d-f)进一步给出了 0.9BT-0.1BMT 薄膜在 1600 kV/cm , 10 kHz 下的 P - E 曲线及通过该曲线提取得到的 P_{\max} 、 P_r 、 W_{rec} 和 η 等参数随测试温度的变化曲线。从图中可以看到, 在室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 的测试温度范围内, 0.9BT-0.1BMT 薄膜的 P - E 曲线表现出优异的稳定性, 在该测试范围内 P_{\max} 的变化率 $<1.5\%$, P_r 则表现出先减小后增大的趋势(图 6(e))。如图 6(f)所示, P_r 变化使得 0.9BT-0.1BMT 薄膜的 W_{rec} 和 η 表现出相同的变化规律, 但 W_{rec} 的变化率仍

小于 $\pm 10\%$, 且在测试温度范围内满足 $W_{\text{rec}} > 20 \text{ J/cm}^3$ 和 $\eta > 65\%$ 的储能特性, 说明 0.9BT-0.1BMT 薄膜可以在较宽温度范围内保持优异的储能特性。与此同时, 如图 6(g-i)所示, 0.9BT-0.1BMT 薄膜在 1600 kV/cm 的强场下仍具有较好的抗疲劳性, 经 10^3 次循环后 W_{rec} 和 η 均未发生显著变化, 超过 10^3 次循环后随着 P_{\max} 降低和 P_r 升高, W_{rec} 和 η 均有所下降。

为检验 0.9BT-0.1BMT 薄膜的实际储能特性, 进一步测试其脉冲放电特性, 测试中以 $10 \text{ k}\Omega$ 电阻进行过阻尼放电。图 7(a)为 0.9BT-0.1BMT 在不同充电电场下的过阻尼放电电流曲线, 累积放电能量密度 W_{dis} 采用以下公式进行计算,

$$W_{\text{dis}}(t) = R \int I(t)^2 dt / V \quad (2)$$

其中, R 、 I 、 V 和 t 分别表示负载电阻($10 \text{ k}\Omega$)、放电电流、样品体积及放电时间, 计算结果如图 7(b)所示。随着放电过程进行, W_{dis} 在放电初期表现出典型的突跳式增长, 反映了能量的集中释放, 而到后期放电过程逐渐趋缓。为评估薄膜的放电效率, W_{dis} 从起始放电达到稳定值 90% 所对应的时间间隔记为脉冲宽度, 用 $\tau_{0.9}$ 表示。图 7(c)给出了不同充电

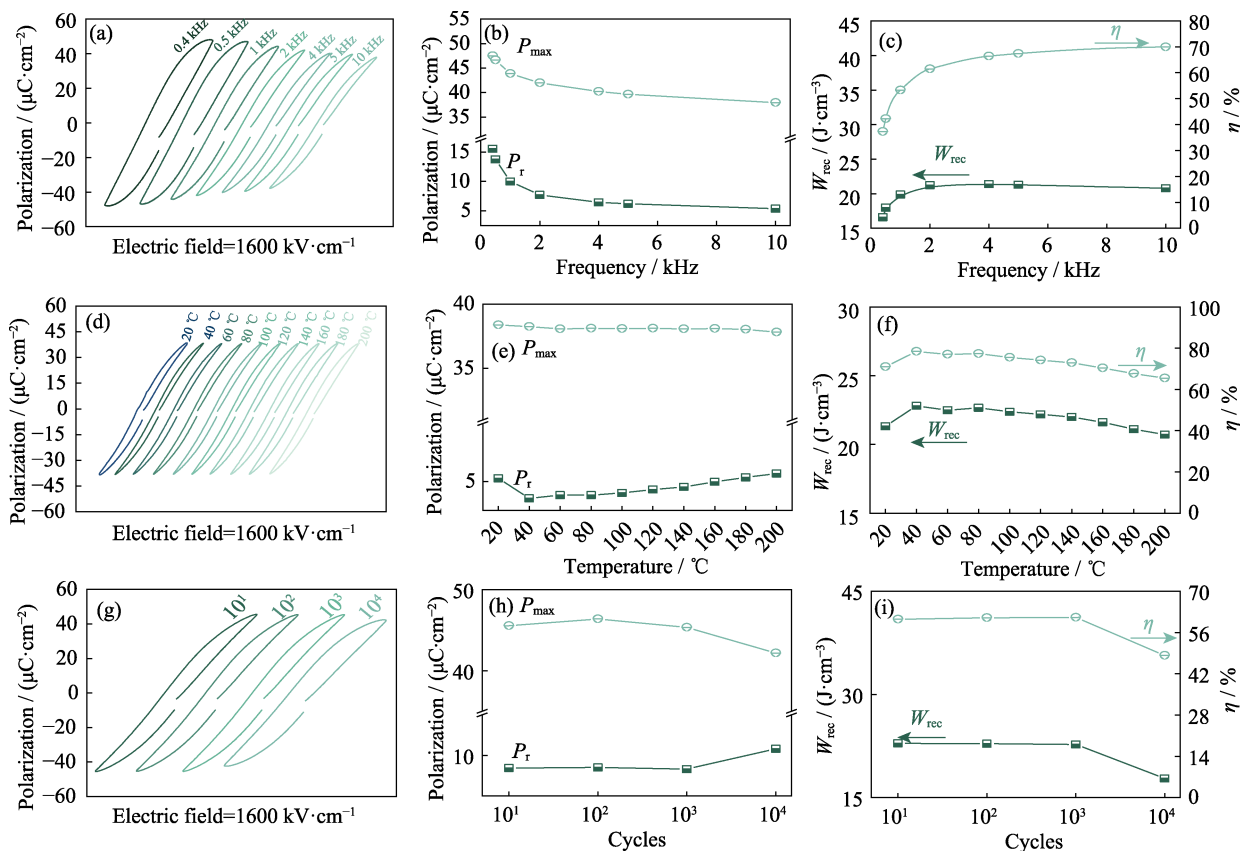


图 6 (a-c)频率、(d-f)温度和(g-i)循环次数对 0.9BT-0.1BMT 薄膜的 P - E 曲线、 P_{\max} 、 P_r 和储能特性的影响

Fig. 6 Effects of (a-c) frequency, (d-f) temperature and (g-i) switching cycles on P - E loops, P_{\max} , P_r , and energy storage performance of 0.9BT-0.1BMT thin films

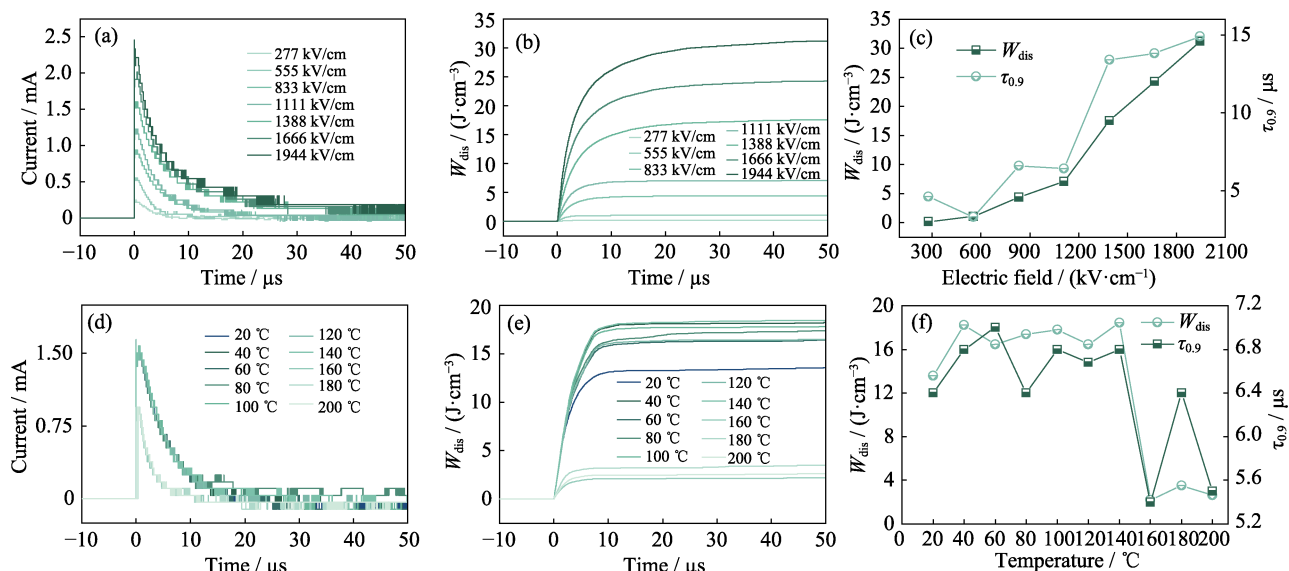


图7 0.9BT-0.1BMT 薄膜电容器的放电特性

Fig. 7 Discharge characteristics of 0.9BT-0.1BMT film capacitors

(a) Curves of overdamped discharge current; (b) Time dependence of W_{dis} at various electric fields; (c) Values of W_{dis} and $\tau_{0.9}$ at different electric fields; (d) Overdamped discharge current curves at 1388 kV/cm with different temperatures; (e) Time dependence of W_{dis} at different temperatures; (f) Values of W_{dis} and $\tau_{0.9}$ at different temperatures; Colorful figures are available on website

电场下 W_{dis} 稳定值及 $\tau_{0.9}$ 随电场变化的关系曲线。随着充电电场从 277 kV/cm 增加到 1944 kV/cm, W_{dis} 稳定值从 0.2 J/cm³ 增加到 31.2 J/cm³, 而 $\tau_{0.9}$ 也从 4.6 μs 增加到 14.9 μs 。进一步测试样品从室温到 200 °C 的脉冲放电特性, 结果如图 7(d~f)所示。在 140 °C 以内, $W_{\text{dis}}(t)$ 的稳定值在 13.6~18.4 J/cm³ 之间波动, 当温度高于 140 °C 之后迅速下降, 之后在 2.6 J/cm³ 附近波动。相应地, $\tau_{0.9}$ 也表现出类似的变化特征。

3 结论

本研究旨在将 Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 引入到 BaTiO₃ 中, 形成固溶体, 并在 700~900 °C 下退火制备 0.9BT-0.1BMT 介质薄膜材料。结果表明, 退火温度对薄膜的致密性和晶粒生长有显著影响。随着退火温度升高, 薄膜连续性及致密性逐渐降低, 晶粒尺寸逐渐增大。750 °C 为最佳退火温度, 薄膜内部孔隙含量较少, 厚度约为 180 nm。介电性能研究显示, 该薄膜具有平缓的居里峰和由应力导致的高居里温度, 使得材料在 -55~200 °C 的测试温度范围内, $\Delta C/C_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 的变化低至 $\pm 13.9\%$, 满足 X9R 标准。添加 BMT 后, 样品表现出一定的弛豫特性, 并呈现出纤细的 P - E 回线。在室温下, 薄膜的能量密度 W_{rec} 可达 51.9 J/cm³, 且室温至 200 °C 内可释放能量效率 $\eta > 65\%$ 。脉冲放电测试结果显示, 薄膜的放电时间达到微秒级, 在室温至 200 °C 的高温环境下低于

7.2 μs 。综上结果表明, 本研究制备的 0.9BaTiO₃-0.1Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ 介质薄膜在高温环境下作为稳定储能电容器具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] DU JINHUA, LI YONG, SUN NINGNING, *et al.* Energy storage behavior of inorganic dielectric materials. *Journal of Silicate*, 2022, **50**(3): 608.
- [2] YANG MINZHENG, JIANG JIANYONG, SHEN YANG. Recent progress in dielectric energy storage materials with high energy density. *Journal of Silicate*, 2021, **49**(7): 14.
- [3] HONG K, LEE T H, SUH J M, *et al.* Perspectives and challenges in multilayer ceramic capacitors for next generation electronics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(32): 9782.
- [4] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928.
- [5] DANG Z M, YUAN J K, YAO S H, *et al.* Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage. *Advanced Materials*, 2013, **25**(44): 6334.
- [6] BEUERLEIN M A, KUMAR N, USHER T M, *et al.* Current understanding of structure-processing-property relationships in BaTiO₃-Bi(M)O₃ dielectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(9): 2849.
- [7] MOKI S, KIMURA J, KANEKO N, *et al.* Structural and dielectric properties of BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ thin films fabricated by chemical solution deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, **53**(9S): 9PA11.1.
- [8] HU Q, JIN L, WANG T, *et al.* Dielectric and temperature stable energy storage properties of 0.88BaTiO₃-0.12Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ bulk ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **640**: 416.
- [9] XIE J, YAO Z, HAO H, *et al.* A novel lead-free bismuth magnesium titanate thin films for energy storage applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(7): 3819.
- [10] XIONG B, HAO H, ZHANG S, *et al.* Structure, dielectric properties

- and temperature stability of $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3412.
- [11] ZHANG Q, LI Z, LI F, *et al.* Structural and dielectric properties of $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(12): 4335.
- [12] ZHANG L L, TAN G Q, CHENG M, *et al.* Effects of annealing temperature on morphology and dielectric property of BiFeO_3 films. *Key Engineering Materials*, 2012, **512-515**: 1736.
- [13] SUN X H, HOU S, LUO Z M, *et al.* Enhanced the dielectric and tunable properties of BZNT thin films through adjusting annealing process. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, **252**: 211.
- [14] YAO K, YU S, ENG-HOCK TAY F. Residual stress analysis in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films fabricated by a Sol-Gel process. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(25): 4540.
- [15] GALLEGOS-MELGAR A, ESPINOSA-ARBELAEZ D G, FLORES-RUIZ F J, *et al.* Ferroelectric properties of manganese doped $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ epitaxial thin films. *Applied Surface Science*, 2015, **359**: 923.
- [16] GENG W, CHEN X, PAN L, *et al.* Improved crystallization, domain, and ferroelectricity by controlling lead/oxygen vacancies in Mn-doped PZT thin films. *Materials Characterization*, 2021, **176**: 1.
- [17] LI M D, TANG X G, ZENG S M, *et al.* Giant electrocaloric effect in $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **747**: 1053.
- [18] TANG B, ZHANG S, YUAN Y, *et al.* Latest progress of curie point shift of barium titanate ceramic and its mechanisms. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008(2): 6.
- [19] UCHIDA H, SAIKI A, WAKIYA N, *et al.* Effect of the residual stress induced by external stress application on dielectric properties of epitaxial lead titanate film. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2000, **108**(1253): 21.
- [20] OHNO T, GOTOH Y, SAKAMOTO N, *et al.* Low temperature processing of alkoxide-derived PMN thin films. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2012, **30**: 012002.
- [21] 胡钰晴. 铁酸铋-钛酸钡铁电薄膜的制备与多功能特性研究. 上海: 上海师范大学硕士学位论文. 2020.
- [22] 汤卉. 铁酸铋-钛酸钡基陶瓷的制备、储能特性和电卡效应研究. 广州: 广东工业大学博士学位论文. 2022.
- [23] SHVARTSMAN V V, LUPASCU D C, GREEN D J. Lead-free relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(1): 1.
- [24] VIEHLAND D, JANG S J, CROSS L E, *et al.* Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, 1990, **68**(6): 2916.
- [25] WANG J, LI Y, SUN N, *et al.* $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ addition induced high recoverable energy-storage density and excellent electrical properties in lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(2/3): 255.
- [26] DIAO C, LIU H, LOU G, *et al.* Structure and electric properties of sandwich-structured $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ thin films for energy storage applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **781**: 378.
- [27] WANG Y, LIU X, SUN H, *et al.* Enhanced recoverable energy storage density of barium strontium titanate-based thin films with compositionally graded structure. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **32**(2): 2193.
- [28] SONG H, SON J Y. Energy storage and multiferroic properties of La-doped epitaxial BiFeO_3 thin films according to La doping concentration. *Journal of Energy Storage*, 2023, **68**(15): 107729.
- [29] XIE Y, HAO H, HUANG Z, *et al.* Large energy-storage density with good dielectric property in bismuth sodium titanate-based thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **884**: 161031.
- [30] YU S, ZHANG C, WU M, *et al.* Energy storage and dielectric properties of a novel $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ thin film. *Ceramics International*, 2021, **47**(1): 1238.
- [31] DING J, ZHANG Y, ZHAI Y, *et al.* Optimized energy storage performances in morphotropic phase boundary $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ferroelectric thin films. *Ceramics International*, 2022, **48**(5): 6062.
- [32] DIAO C, LIU H, LI Z, *et al.* Simultaneously achieved high energy storage density and efficiency in Sol-Gel-derived amorphous Mn-doped SrTiO_3 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **845**: 155636.
- [33] WU M, YU S, WANG X, *et al.* Ultra-high energy storage density and ultra-wide operating temperature range in $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ thin film as a novel lead-free capacitor. *Journal of Power Sources*, 2021, **497**: 229879.