

LSCO/NBT/LSCO异质结铁电储能性能

李紫硕, 翟亚欣, 范佳荫, 王晓丹, 丁逸, 贾明浩, 董磊, 宋建民*

河北农业大学理学院, 河北 保定
Email: sjm@hebau.edu.cn, Leiyang2844@sina.com

收稿日期: 2021年6月15日; 录用日期: 2021年7月16日; 发布日期: 2021年7月22日

摘要

采用磁控溅射法和脉冲激光沉积法, 以钛酸锶(001)SrTiO₃(STO)单晶基片为衬底, 制备了La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(LSCO/NBT/LSCO)铁电电介质电容器, X射线衍射证实了[001]NBT//[001]LSCO//[001]STO外延关系。外延NBT薄膜电容器的有效储能密度 W_{rec} 随外加电场的增加呈线性增大规律, 在1250 kV/cm时, W_{rec} 达到了25.7 J/cm³, 转化效率 η 为64.7%。此外, 在室温到120°C的温度范围内, W_{rec} 和 η 都具有较好的热稳定性。大的 W_{rec} 和热稳定性归因于外延NBT薄膜中较少的缺陷和晶界。

关键词

储能密度, 钛酸铋钠, 异质结, 电介质电容器

Ferroelectric Energy Storage Properties of LSCO/NBT/LSCO Heterostructure

Zishuo Li, Yaxin Zhai, Jiayin Fan, Xiaodan Wang, Yi Ding, Minghao Jia, Lei Dong, Jianmin Song*

College of Science, Hebei Agricultural University, Baoding Hebei
Email: sjm@hebau.edu.cn, Leiyang2844@sina.com

Received: Jun. 15th, 2021; accepted: Jul. 16th, 2021; published: Jul. 22nd, 2021

Abstract

La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃/La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(LSCO/NBT/LSCO) ferroelectric capacitors were fabricated on strontium titanate (001)SrTiO₃(STO) single crystal substrates by magnetron sputtering and pulsed laser deposition. The epitaxial relationship of [001]NBT//[001]LSCO/[001]STO was confirmed by X-ray diffraction. The effective energy storage density W_{rec} of epitaxial NBT film capacitor increases linearly with the increase of applied electric field. At 1250 kV/cm, W_{rec} reaches 25.7 J/cm³, and the conversion efficiency is high η 64.7%. In addition, in the temperature range from room temperature to 120°C, W_{rec} and η all have good thermal stability. The larger W_{rec} and thermal stability

*通讯作者。

文章引用: 李紫硕, 翟亚欣, 范佳荫, 王晓丹, 丁逸, 贾明浩, 董磊, 宋建民. LSCO/NBT/LSCO 异质结铁电储能性能[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 54-58. DOI: 10.12677/nan.2021.113007

ty are attributed to fewer defects and grain boundaries in the epitaxial NBT films.

Keywords

Energy Storage Density, Sodium Bismuth Titanate, Heterostructure, Dielectric Capacitor

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

具有高功率密度、充放电速度快、寿命长和使用温度范围宽等优点的电介质电容器可被广泛应用于心脏起搏器、混合动力电动车辆、航空航天动力系统和电磁弹射炮等领域，现已成为了科研工作者研究的热点之一[1] [2] [3]。然而，电介质电容器的能量密度和转化效率仍然较低，已成为应用的瓶颈。铁电薄膜材料因具有较高的介电常数和击穿场强，能获得更大的储能密度[4] [5]。一般来说，有效储能密度 W_{rec} 可以通过电滞回线的积分来计算，如图 1 所示，其公式可以分别表达为 $W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP$ 。 E 为外加电场强度， P 为极化强度， P_r 为剩余极化强度， P_{max} 为最大极化强度。目前，关于薄膜储能的研究主要集中在铅基(Pb, La)(Zr, Ti, Sn)O₃ 体系，因为含铅材料具有良好的绝缘性和优异的极化特性，且性能优异[6] [7] [8]。Ma 等[9]通过化学溶液沉积法在 LaNiO₃ 缓冲的 Ni 衬底上制备了掺镧锆钛酸铅 PLZT 的弛豫铁电薄膜，将储能密度提高至 84.0 J/cm³，该结果是目前见诸报道的含铅薄膜体系中的最大值。然而含铅材料会对人类的健

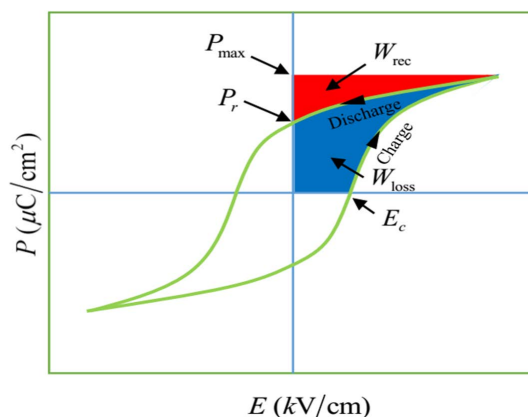


Figure 1. Schematic diagram of ferroelectric energy storage calculation

图 1. 铁电储能计算原理图

康和自然环境造成严重的威胁，随着科学技术的进步和人们环保意识的增强，研发高性能无铅薄膜储能材料是大势所趋[10]。近来研究表明，钛酸铋钠 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) 是一类无铅弛豫铁电储能薄膜材料[11]。其具有较高的 ϵ 和 P_{max} ，较小的 P_r 和极化滞后的“瘦” P-E 回线，这些特性使得 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 能够得到较高储能密度和储能效率，现已成为最有潜力的储能电介质薄膜材料[12] [13]。Instan 等[14]采用 PLD 法制备了(100)方向高度择优取向的 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$)铁电薄膜，在 3 MV/cm 电场下， W_{rec} 达到了 156.0 J/cm³。Instan 研究表明，相对于多晶薄膜体系而言，外延取向克服了多晶体系的缺陷可以提升薄膜的储能性能。至今，关于单晶外延 NBT 薄膜性能研究的文献报道较少。基于此，本论文通过磁控溅射法和脉冲激光沉积法，

构架了(001)外延 LSCO/NBT/LSCO 异质结,研究了电场强度和高温环境对外延取向 NBT 薄膜铁电电容器储性能的影响。研究结果能为高性能铁电薄膜电介质储能电容器的制备与设计提供实验数据参考。

2. 实验

采用了磁控溅射法和脉冲激光沉积法制备了 Pt/LSCO/NBT/LSCO/STO 铁电异质结薄膜,具体步骤如下:为去除基片表面的污染,首先将 STO 基片放入丙酮中,利用超声波清洗 10 min,再将其放入无水乙醇中,利用超声波清洗 10 min。然后将基片迅速放入实验仪的真空腔中。通过机械泵将样品所在腔体中的内背底真空度抽至 20 Pa 以下,再用分子泵将真空度抽至 2.0×10^{-4} Pa 以下。用磁控溅射法在 STO 基片上外延生长厚度约为 40 nm 的 LSCO 薄膜。LSCO 薄膜条件如下:采用纯度为 99.99% 的 LSCO 靶材;氩气(Ar)和氧气(O₂)流量为 100 mL/min,且保持 Ar/O₂ 体积比为 3:1;功率为 70 W;压强保持为 1.4 Pa。靶材预溅射 20 min,正式溅射 1 h。然后将异质结 LSCO/STO 放入退火炉中,氧气氛围,550℃慢速退火 1 h。利用 LPD 脉冲激光沉积法在 LSCO/STO 上制备 200 nm 左右的 NBT 薄膜。靶材采用 Na 和 Bi 都过量 10% 的 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 陶瓷靶,以防止薄膜制备过程中 Na 和 Bi 挥发而导致 NBT 薄膜中 Na 和 Bi 的丢失,纯度为 99.99%。NBT 薄膜沉积条件如下:O₂ 流量为 50 sccm;压强为 7.6 Pa;沉积温度为 650℃。再用磁控溅射法在异质结 NBT/LSCO/STO 上外延生长厚度约为 40 nm 的 LSCO 薄膜。利用掩膜技术在异质结 LSCO/NBT/LSCO/STO 上连续生长了面积为 7.85×10^{-5} cm² 的点电极。退火炉中,O₂ 气氛下,550℃快速退火 1 min。采用 X 射线衍射仪(XRD-丹东 TD3700)对 NBT/LSCO/STO 异质结的结构进行了表征。采用铁电测试仪(Radiant Precision LC II)测试样品的铁电性能和铁电储能性能。

3. 结果与讨论

3.1. Pt/LSCO/NBT/LSCO/STO 异质结的结构表征

图 2 为(001)取向的单晶钛 STO 为衬底制备具有高质量外延结构的 Pt/LSCO/NBT/LSCO/STO 铁电异质结薄膜的 XRD 谱。该曲线均对 STO(002)衍射峰进行了归一化处理。图中可以直接看出,衍射角 2θ 在 $20^\circ \sim 50^\circ$ 扫描范围内仅出现了 NBT 和 LSCO 薄膜的(001)和(002)两个特征峰。图 2 插图为 ϕ 扫描样品绕衍射晶面法线 n 的旋转测量,扫描结果每 90° 出现一个峰值,表明 Pt/LSCO/NBT/LSCO/STO 铁电异质结薄膜是高质量的外延结构,与基底 STO(001)晶向相同,且为(001)高度择优取向结构。

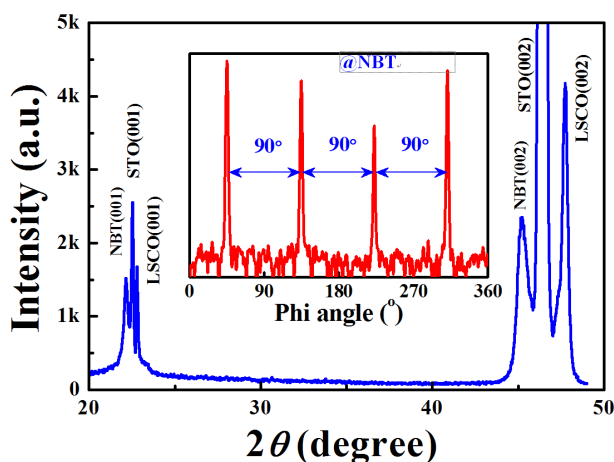


Figure 2. XRD pattern of NBT/LSCO/STO heterostructure, illustrated with Phi scan of NBT film

图 2. NBT/LSCO/STO 异质结的 XRD 图谱,插图 NBT 薄膜的 Phi 扫图

3.2. LSCO/NBT/LSCO 异质结的铁电性能

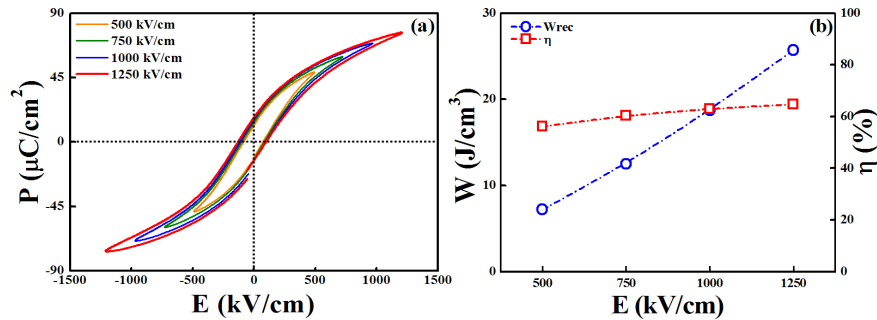


Figure 3. (a) Hysteresis loops of NBT films under different electric fields; (b) The relationship between the energy storage characteristics of NBT films and the electric field
图 3. (a) 不同电场作用下 NBT 薄膜的电滞回线; (b) NBT 薄膜储能特性与电场的关系

图 3(a)为不同电场作用 LSCO/NBT/LSCO 异质结的电滞回线。图 3(a)可以看出 LSCO/NBT/LSCO 呈现出饱和的电滞回线。表现出 P-E 循环。正负矫顽电场 E_c 和正负剩余极化强度 P_r 具有非对称性，归功于 LSCO/NBT 和 NBT/LSCO 界面处理条件不同。随着外加电场强度 E 的增加，最大极化强度 P_m 和储能密度 W_{rec} 均增大。电偶极矩 P 与场强的定量关系为：

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E \quad (1)$$

式(1)其中 ε_0 为真空电容率、 χ_e 为电极化率、 ε_r 为相对电容率。由图 3(a)可以看出随着电场强度 E 的增加 P_m 和 P_r 呈现线性增加趋势，从而造成储能密度 W_{rec} 线性增大。由图 3(b)可得，在 500 kV/cm、750 kV/cm、1000、1250 kV/cm 场强下，NBT 薄膜的充放电效率 η 和有效储能密度 W_{rec} 值分别为 56.2%、60.5%、63.1%、64.7% 和 7.2 J/cm³、12.5 J/cm³、18.8 J/cm³、25.7 J/cm³。由此看出，LSCO/NBT/LSCO 的 η 和 W_{rec} 随着电场强度的增加而增大。NBT 薄膜具有良好的电滞特性，具有弛豫铁电材料的特性，有利于低损耗储能。此外，由图 3(a)得出 LSCO/NBT/LSCO 的击穿强度可高达 1250 kV/cm，此时储能密度为 25.7 J/cm³。

为了研究外延 NBT 薄膜的热稳定性，测量了固定 $E = 1000$ kV/cm 处随温度变化的 P-E 环，读取了不同温度下 P_r 与 P_m 的变化关系曲线，如图 4(a)所示。由图可以看出随着温度的升高， P_r 在 40℃ 到 120℃ 之间较为平缓，NBT 薄膜异质结的铁电存储性能较为稳定。Li 的研究[15]表示弛豫铁电体电滞回线会出现“束腰”现象，较高温度时电滞回线回到正常的方形，这在一定程度上将导致 P_r 在温度低时较温度高时要小，这与图 4(a)符合较好。由图 4(b)可以看出，环境工作温度在 40℃~120℃ 范围内，LSCO/NBT/LSCO 异质结的 η 和 W_{rec} 数值几乎不变，表明 LSCO/NBT/LSCO 的铁电储能性能具有较好的热稳定性。

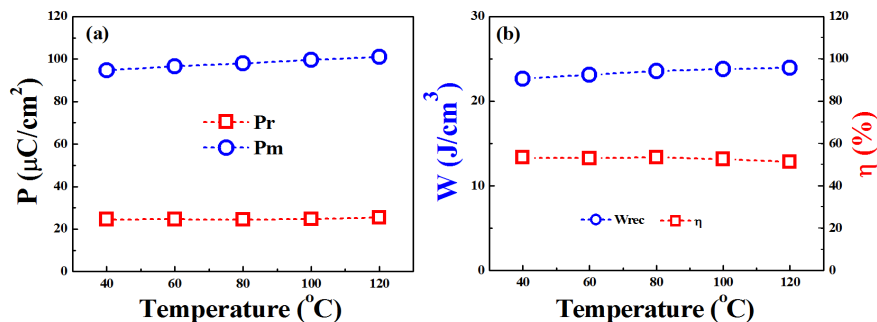


Figure 4. (a) Relationship between P_r , P_m and operating temperatures of NBT films; (b) Relationship between energy storage characteristics and frequency of NBT films
图 4. (a) NBT 薄膜的 P_r 和 P_m 随温度的变化曲线; (b) NBT 薄膜储能特性与温度的关系曲线

4. 结论

以 LSCO 作为底电极, 通过磁控溅射法和脉冲激光沉积法, 在(001)STO 衬底上成功制备了 Pt/LSCO/NBT/LSCO/STO 铁电异质结电容器。X 射线衍射图谱表明 NBT 薄膜为(00 l)外延结构。铁电储能性能测试表明, LSCO/NBT/LSCO 铁电异质结薄膜储能性能随场强增大而线性增加, 且电场强度达到 1250 kV/cm 时, 储能密度为 25.7 J/cm³, 效率高达 64.7%。在电场强度为 1000 kV/cm 条件下, 工作温度在 40°C ~120°C 之间, LSCO/NBT/LSCO 的 η 和 W_{rec} 具有较好的热稳定性。研究结果可为高性能无铅铁电储能器件的制备以及实际应用提供实验数据。

基金项目

河北农业大学理工基金(LG201611); 河北农业大学自主培养博士科研启动经费(PY201809); 河北农业大学大学生创新创业训练计划基金(S202010086026, 2020104, 2020259)。

参考文献

- [1] Zhao, L., Gao, J., Liu, Q., *et al.* (2018) Silver Niobate Lead-Free Antiferroelectric Ceramics Enhancing Energy Storage Density by B-Site Doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 819-826. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17382>
- [2] Li, Q., Yao, F.Z., Liu, Y., *et al.* (2018) High-Temperature Dielectric Materials for Electrical Energy Storage. *Annual Review of Materials Research*, **48**, 219-243. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124435>
- [3] Yao, Z., Song, Z., Hao, H., *et al.* (2017) Homogeneous/Inhomogeneous-Structured Dielectrics and Their Energy-Storage Performances. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1601727. <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>
- [4] Hao, X.H. (2013) A Review on the Dielectric Materials for High Energy-Storage Application. *Journal of Advanced Dielectrics*, **3**, Article ID: 1330001. <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016>
- [5] Zhao, Y., Hao, X. and Zhang, Q. (2014) Energy-Storage Properties and Electrocaloric Effect of Pb_(1-3x/2)La_xZr_{0.85}Ti_{0.15}O₃ Antiferroelectric Thick Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 11633-11639. <https://doi.org/10.1021/am502415z>
- [6] Koo, C.Y., Eum, Y.J., Hwang, S.O., *et al.* (2014) Development of High Energy Capacitors Using La-Doped PbZrO₃ Anti-Ferroelectric Thin Films. *Ferroelectrics*, **465**, 89-95. <https://doi.org/10.1080/00150193.2014.894386>
- [7] Hu, G., Ma, C., Wei, W., *et al.* (2016) Enhanced Energy Density with a Wide Thermal Stability in Epitaxial Pb_{0.92}-La_{0.08}Zr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **109**, 596. <https://doi.org/10.1063/1.4967223>
- [8] Kang, S.B., Kim, H.S., Lee, J.G., *et al.* (2016) Dielectric Properties of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Film by Aerosol Deposition for Energy Storage Applications. *Ceramics International*, **42**, 1740-1745. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.132>
- [9] Ma, B., Hu, Z., Koritala, R.E., *et al.* (2015) PLZT Film Capacitors for Power Electronics and Energy Storage Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 9279-9287. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3025-0>
- [10] Zhang, J., Song, J., Li, X., *et al.* (2020) Enhanced Energy Storage Performance in 0.9NBT-0.1BFO Thin Film. *Materials Letters*, **276**, Article ID: 128266. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128266>
- [11] Wang, J., Li, Y., Sun, N., *et al.* (2019) Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ Addition Induced High Recoverable Energy-Storage Density and Excellent Electrical Properties in Lead-Free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-Based Thick Films. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 255-263. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.008>
- [12] Zhang, Y., Li, W., Cao, W., *et al.* (2017) Mn Doping to Enhance Energy Storage Performance of Lead-Free 0.7NBT-0.3ST Thin Films with Weak Oxygen Vacancies. *Applied Physics Letters*, **110**, Article ID: 243901. <https://doi.org/10.1063/1.4986468>
- [13] Wang, J., Li, Y., Sun, N., *et al.* (2017) Effects of Fe³⁺ Doping on Electrical Properties and Energy-Storage Performances of the (Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Thick Films Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **727**, 596-602. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.169>
- [14] Instan, A.A., Pavunny, S.P., Bhattarai, M.K., *et al.* (2017) Ultrahigh Capacitive Energy Storage in Highly Oriented Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Applied Physics Letters*, **111**, Article ID: 142903. <https://doi.org/10.1063/1.4986238>
- [15] 李宝山, 朱志刚, 李国荣, 等. 铌锰锆钛酸铅铁电陶瓷电滞回线的温度和频率响应[J]. 物理学报, 2005, 54(2): 939-943.