

【材料科学 / Materials Science】

弛豫铁电薄膜储能特性的调控策略

吴琼^{1, 2, 3}, 董蜀湘^{3, 4}

1) 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2) 乌镇实验室, 浙江嘉兴 314500; 3) 深圳大学高等研究院, 广东深圳 518051; 4) 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871

摘要: 弛豫铁电薄膜电容器具有功率密度高、充放电速度快、质量轻、体积小和易集成等特点, 符合微电子器件高储能密度的发展趋势。目前, 弛豫铁电薄膜的可释放能量密度已经超过 100 J/cm^3 , 充放电效率达 90% 以上, 且击穿电场强度较高, 抗疲劳特性优异, 初步形成实用价值。基于弛豫铁电薄膜的储能原理, 从实验角度出发, 探讨了弛豫铁电薄膜储能特性的调控方法(元素掺杂、复合结构与固溶体), 从微观、介观与宏观尺度探讨了 3 种调控方法的物理机制, 及在储能特性提升方面的优势与局限性。分析认为元素掺杂虽易实现, 但限于调控维度低, 对弛豫铁电薄膜储能特性的改善并不理想。复合结构利用两种或多种材料相关性能的近似线性叠加, 对储能特性改善有了进一步提高, 但宏观层间耦合的晶格失配导致缺陷密度增大, 降低了薄膜的击穿强度与可靠性。固溶体策略通过将不同材料体系在微观晶格尺度进行匹配, 高效调控出多相共存与极性纳米微区, 显著提升了弛豫铁电薄膜的储能特性。研究成果可为弛豫铁电薄膜储能特性的提升提供全面的研究策略指导。

关键词: 材料物理与化学; 电容器; 弛豫铁电薄膜; 储能; 可释放能量密度; 充放电效率; 元素掺杂; 复合结构; 固溶体

中图分类号: TM534; O469

文献标志码: A

DOI: 10.3724/SP.J.1249.2025.02123

Strategies for regulating energy storage characteristics of relaxor ferroelectric films

WU Qiong^{1, 2, 3} and DONG Shuxiang^{3, 4}

1) College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Crafts, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China

2) Wuzhen Laboratory, Jiaxing 314500, Zhejiang Province, P. R. China

3) Advanced Research Institute, Shenzhen University, Shenzhen 518051, Guangdong Province, P. R. China

4) College of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China

Abstract: Relaxor ferroelectric film capacitors exhibit several advantageous characteristics, including high power density, rapid charge and discharge rates, lightweight construction, compact size, and ease of integration, aligning with the ongoing trend toward high energy density in microelectronic devices. Currently, the recoverable energy density in the relaxor ferroelectric films has exceeded 100 J/cm^3 , and their charge-discharge efficiencies are higher than 90%. Furthermore, these films demonstrate high breakdown strength and exceptional fatigue resistance, suggesting the preliminary formation of practical value. Based on the energy storage principles of relaxor ferroelectric films, this paper investigates methods for regulating energy storage characteristics of these films from

Received: 2024-01-18; **Revised:** 2024-12-10; **Accepted:** 2024-12-12; **Online (CNKI):** 2025-03-05

Foundation: National Key Research and Development Program of China (2022YFB3205700; 2022YFB3204000)

Corresponding author: Professor DONG Shuxiang (sxdong@pku.edu.cn)

Citation: WU Qiong, DONG Shuxiang. Strategies for regulating energy storage characteristics of relaxor ferroelectric films [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2025, 42(2): 123-137. (in Chinese)



experimental perspective, including element doping, composite structures, and solid solutions. It also explores the physical mechanisms underlying these three regulatory methods at the microscopic, mesoscopic, and macroscopic scales, as well as their advantages and limitations in enhancing energy storage characteristics. The analysis indicates although element doping is easy to achieve, its regulatory scope is limited, and the improvement of the energy storage characteristics relaxor ferroelectric films is not ideal. The composite structure, by using the approximate linear superposition of the related properties of two or more materials, has further improved the energy storage characteristics. However, the lattice mismatch caused by the macro-level interlayer coupling leads to an increase in defect density, which reduces the breakdown strength and reliability of the film. In contrast, the solid solution strategy, by matching different material systems at the microscopic lattice scale, effectively regulates the coexistence of multiple phases and polar nanoregions, significantly enhancing the energy storage characteristics of relaxor ferroelectric films. The research results can provide comprehensive research strategy guidance for improving the energy storage characteristics of relaxor ferroelectric films.

Key words: materials physics and chemistry; capacitors; relaxor ferroelectric film; energy storage; recoverable energy density; charge-discharge efficiency; element doping; composite structure; solid solution

随着5G、人工智能、物联网以及高度集成可穿戴设备等领域的快速发展,对微电子器件性能指标的要求越来越苛刻,主要体现为如何在更小的体积内存储更多的能量。目前存储电能的主要方式有电介质电容器、电化学电容器、化学电池和固态燃料电池等^[1-2]。化学电池与固态燃料电池具有高的能量密度,但功率密度较低。电化学电容器工作电压低,但漏电流较大,高昂的工艺成本与环境污染也限制了其大规模的市场应用。与之相比,铁电电介质电容器呈现出功率密度高、工作电压大、制备成本低以及易微型化等特点,非常符合目前微电子器件的发展趋势,在高度集成可穿戴设备、智能设备和高压传输等领域展现出了重要的应用价值。

铁电电介质电容器主要存在薄膜与陶瓷两种状态。陶瓷电容器具有高的充放电效率,但能量密度通常低于 10 J/cm^3 。由于其制备工艺技术成熟、可靠度高,在储能系统领域已经拥有了广阔的市场。随着器件小型化的发展趋势日益明显,开发具有更高集成度的微电子器件势在必行。铁电薄膜(厚度 $< 1 \mu\text{m}$)电介质电容器体积小,更适合微电子器件的发展趋势。此外,由于薄膜具有更少的缺陷与杂质,降低了雪崩击穿的发生概率,可以在高压环境中工作。

常见的固体无机电介质通常可分为线性电介质、顺电体、常规铁电体、弛豫铁电体与反铁电体^[3-6]。线性电介质内部不存在永久电偶极子,介电常数不会随着外电场的增加而改变,导致极化强度随着外电场的增加呈现出线性变化,如 CaZrO_3 。其余4类电介质的介电常数均是外电场的函数。顺

电体内部虽然存在永久电偶极子,但尚不足以组合成电畴结构,其电滞回线表现出轻微的非线性,如 SrTiO_3 。线性电介质与顺电体都具有较低的极化强度,导致它们存储的能量密度处在较低水平。其优点在于拥有高的击穿强度,这赋予了它们优异的可靠性。

相对于线性电介质与顺电体,常规铁电体的材料体系繁多,如具有 ABO_3 钙钛矿结构的铁电体($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 、 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 等^[7-14]),具有层状结构的 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 等。层状结构由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层与类钙钛矿层交替组成,分子式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$,其中, m 为类钙矿层的数目,常在 $1 \sim 6$ ^[15-19]。常规铁电体的电滞回线接近于四边形,这是因为内部的电偶极子形成了大尺寸的电畴结构,施加电场时,电畴的滞后翻转现象导致。常规铁电体极化强度大,不过滞后现象明显,可释放的能量密度处于较低水平。与之相比,弛豫铁电体因为具有较弱的滞后行为,使得充放电效率大幅提升。这是由于其内部的电畴结构通常是纳米尺度,有时甚至会有多个相结构存在。这使得各极性态之间相互转化的能量势垒降低,电畴容易在外电场作用下翻转。反铁电体在低电场时没有电畴翻转引起的极化强度,只有在反铁电-铁电相变发生后,极化强度才明显上升,这意味着只在高电场下其储能特性才具有实际意义。对于介电材料的储能特性,相比线性电介质与顺电体,弛豫铁电体极化强度高,但击穿强度较低、具有轻微滞后现象;相比常规铁电体,弛豫铁电体的滞后行为小、击穿强度高,但极化强度较

低. 综合考虑, 弛豫铁电体的各项性能参数适中, 没有明显短板, 更具发展潜力.

1 储能原理

对于电介质薄膜电容器, 存储的能量密度 W 为

$$W = \int_0^P \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (1)$$

其中, $\mathbf{P}$ 为极化强度; $\mathbf{E}$ 为电场强度. 这是根据电滞回线计算得到能量密度的方法(图1), 也被称为间接测量法. 施加电场时为充电过程, 撤去电场时为放电过程. 其中, 橘色的部分为可释放能量密度 (W_{rec}), 蓝色部分为损耗的能量密度, 两者相加便是总存储的能量密度 (W_{st}). W_{st} 与 W_{rec} 可由下式计算得出

$$W_{\text{st}} = \int_0^P \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (2)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^P \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (3)$$

其中, P_r 为剩余极化强度. 根据上述两个参数可计算得电介质电容器的充放电效率为

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{st}}} \quad (4)$$

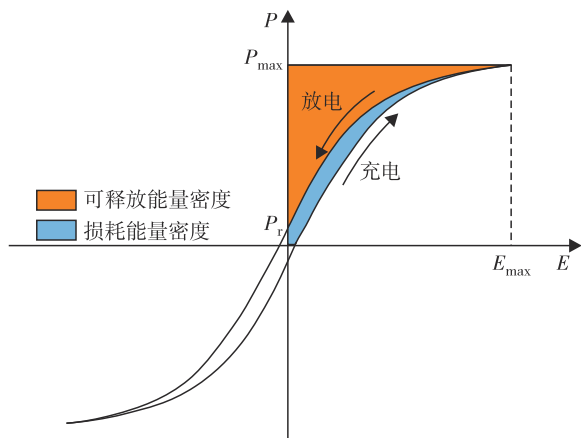


图1 根据电滞回线计算能量密度的方法

Fig. 1 A method for calculating energy density based on polarization hysteresis loop. The orange and blue areas represent recoverable energy density and loss energy density, respectively.

从式(3)可知, 想要获得高的 W_{rec} , 需要高的击穿强度与极化强度 P . 而优异的 η 则需要电介质材料具有弱的滞后行为. 电介质电容器的放电速度快, 可以达到毫秒甚至微秒级别. 对于电容器, 除了存储能量与充放电效率应达到一定要求, 功率密

度也是重要的参数. 假设介电损耗与电场和频率无关时, 功率密度为^[1]

$$P_{\text{pow}} = \frac{\pi f \epsilon_0 \epsilon_r E_{\text{BD}}^2}{2 \tan \delta} \quad (5)$$

其中, f 为电容器工作的频率; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为材料的相对介电常数; E_{BD} 为击穿电场强度; δ 为介电损耗角. 功率密度是衡量电容器充电与放电速度快慢的参数, 在实际应用中尤为重要.

2 储能特性的调控策略

击穿强度、极化强度和滞后行为这3个重要参数是连接微观调控机制与宏观储能特性的桥梁, 因此有必要了解它们的物理意义与其对储能特性的影响机理.

1) 击穿强度. 击穿行为是电容器最常见的损坏原因之一. 常见的击穿机制包括本征击穿、机械击穿与热击穿. 本征击穿是指价带中的电子从外电场中吸收了足够多的能量从而跃迁至导带引起的击穿行为. 机械击穿是由于电介质薄膜处于电场中时, 两侧会感应出异号电荷. 当两侧异号电荷产生的吸引力大于薄膜材料的机械强度时便会发生机械断裂. 这两种击穿机制的诱导条件较为苛刻, 在电介质薄膜中发生的概率较小. 经常发生的击穿行为是热击穿, 这种行为是由薄膜材料中的缺陷或自由电子引起的漏电流与电畴的滞后行为引起的介电损耗共同导致. 当产热速率大于散热速率时便会形成热量积累, 积累的热量超过某个阈值便会发生热击穿. 单位体积的电介质在工作时产生的热量^[1]为

$$W_{\text{AC}} = \frac{E_{\text{AC}} f \epsilon_r \tan \theta}{1.8 \times 10^{12}} \quad (6)$$

$$W_{\text{DC}} = E_{\text{DC}}^2 \sigma \quad (7)$$

其中, W_{AC} 与 W_{DC} 分别为薄膜电容器在交流电场 E_{AC} 与直流电场 E_{DC} 下产生的热量; θ 为损耗角; σ 为材料的电导率. ϵ_r 与 $\tan \theta$ 为材料的本征参数, 其大小主要对介电损耗产生影响. 对于介电损耗的减少主要是通过降低畴壁的能量来实现. 如极性纳米微区与多相共存策略均会降低滞后行为, 对减少介电损耗非常有效. 而漏电流主要影响 σ , 漏电流密度越低, σ 越小, 产生的热量越低. 对于漏电流的降低, 主要通过调控薄膜材料中的氧空位、离子缺陷与次生相来实现. 如通过增加薄膜材料结晶时周围环境的氧氛压, 降低氧空位浓度; 通过不等价掺杂让金属阳离子与氧空位形成偶极子, 降低氧空位的

流动性;对易挥发元素进行过量补偿等。

2) 极化强度. 较高的极化强度有助于获得较大的能量密度. 极化强度的大小受晶格畸变程度影响, 较大的晶格畸变可以诱导出较高的极化强度. 对于常见的 ABO_3 钙钛矿结构, 可以通过容忍因子 τ 分析结构的稳定性.

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (8)$$

其中, r_A 、 r_B 与 r_O 分别为 A 位阳离子、B 位阳离子与氧离子的半径. 只有当 τ 的数值在 0.88~1.09 时, 才可以形成钙钛矿结构. 较低的结构稳定性有益于晶格在电场力的作用下产生更高的形变, 因此, 通常在 B 位选取半径更大的离子, 或者在 A 位选取半径更小的离子来取代原有离子, 以此降低结构稳定性, 增加极化强度.

3) 滞后行为. 在未极化的电介质中, 电畴在外电场作用下翻转需要克服畴壁能量, 因此, 电畴的翻转速率总是滞后于外电场方向转变的速率, 反应在电滞回线上的结果就是其形状接近于四边形. 极性纳米微区与多相共存策略可以有效降低畴壁的能量以及各极性态之间转化的能量, 使滞后行为大幅减弱. 滞后行为与变温介电曲线中相变峰的峰形与峰位息息相关, 因此可以通过分析相变峰的变化来讨论滞后行为的改变. 修正的 Curie-Weiss 定律可以根据变温介电曲线来衡量弛豫铁电体的弛豫性.

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(t - t_m)^\gamma}{C} \quad (9)$$

其中, ε 为温度 t 下的介电常数; t_m 为介电常数最高值 ε_m 对应的温度; C 为居里常数; γ 为弛豫系数, 数值在 1~2. $\gamma = 1$ 时, 极化的滞后行为最强, 对应常规铁电体; $\gamma = 2$ 时, 不存在极化的滞后行为, 对应理想弛豫铁电体. 常规铁电体的相变峰通常是尖锐的, 并且位于较高温区, 当温度超过某一个阈值, 介电常数会迅速下降. 随着滞后行为的降低, 各极性态之间容易转化, 相变峰会变得弥散与平滑, 相变过程逐渐发生在一个温度范围内, 这也是弛豫铁电体的典型特征. 通过极性纳米微区与多相共存策略来获得高 γ 值的弛豫铁电体, 可增强电介质电容器的充放电效率. 值得注意的是, 在所有调控策略中, 对上述重要参数的调控不是单独进行的, 各个参数互相影响, 往往同时发生改变.

2.1 元素掺杂

元素掺杂是调整材料性质的最为常见并且行之

有效的策略之一, 尤其在铁电薄膜的储能特性调控中尤为常见. 为了达到最佳效果, 通常从系列掺杂浓度中选取一个最理想的浓度. 这种策略主要通过调整晶格结构, 如在钙钛矿结构的 B 位引入离子半径较大的离子, 或在 A 位引入离子半径较小的离子, 增强晶格畸变与优化电畴结构, 进而改善原体系的击穿强度和最大极化强度 (P_m) 等关键性能参数. 通常用于掺杂的元素包括 La、Mn、Fe、Sr 和 Ba 等, 通过精心选择和调整其掺杂比例, 可以实现储能特性的显著提升.

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) 是钙钛矿结构中最常见的铁电体之一, 具有优异的铁电性与压电性. 然而, 由于其极化的滞后现象明显, P_r 较大, 充放电效率很低. 为了提高 PZT 薄膜的储能特性, 2019 年, DANG 等^[20] 尝试用 La^{3+} 取代 A 位的 Pb^{2+} , 制备了 $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.12$) (PLZT). 氧空位通常是由于材料在结晶过程中, 周围环境氧气较少而形成的一种缺陷. 从化学原理看, 每个氧空位的价态为 +2 价. 过高的氧空位浓度会导致漏电流密度增大, 容易发生电击穿. La^{3+} 价态高于 Pb^{2+} , 为施主掺杂, 倾向于抑制氧空位的形成. 同时, 由于额外的电子被引入, 考虑到电荷平衡, 晶格 A 位会倾向于形成 Pb 空位. 这些影响会让晶格中 A 位离子的无序度增加, 原来的长程铁电序被破坏, 导致电畴向小尺度发展, 滞后行为减弱.

$Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.12$) 薄膜的晶胞结构与电学性能见图 2^[20]. 其中, 图 2(b) 展示了掺杂 La 元素对晶格的影响. 这也是施主掺杂通常会产生的结果. 值得注意的是, 当掺杂浓度超过一个阈值后, 相关性能不但不会被改善, 反而会明显下降. 图 2(c) 与 (d) 分别显示了该体系在 1 000 kV/cm 电场下的 $P-E$ 回线与电流密度回线 ($J-E$). 可以清楚看到, 未掺杂 PZT 薄膜的 P_m 超过了 $40 \mu C/cm^2$, 不过 P_r 也达到了 $20 \mu C/cm^2$, 这使得在个充放电过程中释放的能量密度很低. 随着 La^{3+} 浓度的增加, 电畴的尺度逐渐降低, 这意味着电畴翻转的滞后行为减弱, 反应在 $P-E$ 回线上的结果就是形状变瘦. 在 $J-E$ 回线中, 由电畴翻转导致的电流峰从尖锐逐渐变得弥散, 并伴随着峰位从高电场向低电场移动. 这也证明了薄膜的弛豫性在逐渐增强. 薄膜的最大外加电场 E_m 由原始的 1 200 kV/cm 增长到掺杂 PZT 质量分数为 8% 时的 2 200

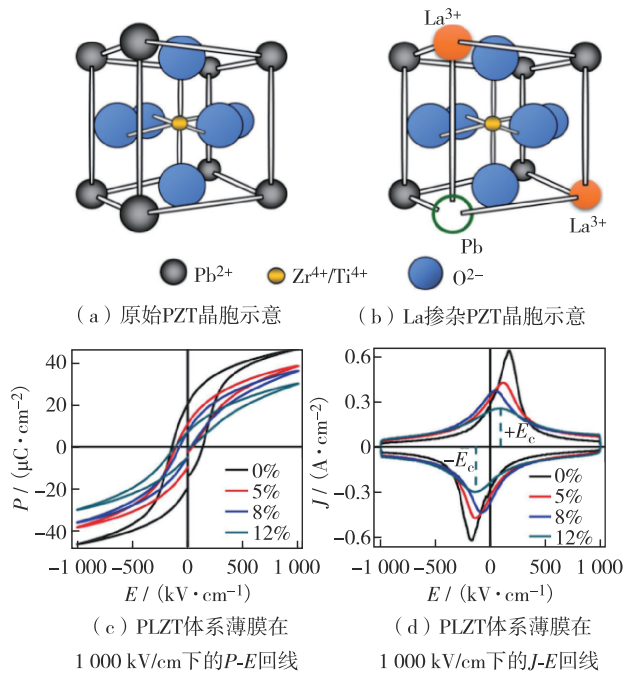


图2 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.12$) 薄膜的晶胞结构与电学性能^[20]

Fig. 2 Schematic diagram of the PZT unit cell (a) without and (b) with doping of La element. (c) P - E and (d) J - E curves of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.12$) films under a 1 000 kV/cm electric field^[20].

kV/cm. 此时薄膜获得了最优的储能特性, W_{rec} 达到了 27.5 J/cm^3 , η 为 62.2% . 相比于未掺杂 PZT 薄膜时 W_{rec} 和 η 分别为 10.4 J/cm^3 与 50.2% , 储能特性得到了明显改善.

La 元素是常见的稀土元素之一, 对多种材料体系的储能特性调控都起到了积极作用. NGUYEN^[21] 制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.08$) 体系弛豫铁电薄膜, 在 $x = 0.05$ 时储能特性最优, 在 $3\,800 \text{ kV/cm}$ 的外电场下, W_{rec} 达到了 72.2 J/cm^3 , η 为 78.6% . ZHOU 等^[22] 制备了 $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) 体系弛豫铁电薄膜, 随着掺杂浓度的增加, 大尺度的电畴结构逐渐转变为极性纳米微区, 促使 P_r 与极化的滞后行为大幅降低, 在 $x = 1.0$ 的薄膜中获得了最优的储能特性, 外电场为 $3\,460 \text{ kV/cm}$ 时, W_{rec} 与 η 分别为 83.2 J/cm^3 与 79.1% , 而未掺杂 La 元素的薄膜, E_m 仅为 $2\,130 \text{ kV/cm}$, W_{rec} 与 η 分别为 28.0 J/cm^3 与 35.1% , 掺杂 La 元素使薄膜的储能特性得到了巨大的提升. 然而, 随着 La 元素含量的增加, 薄膜的居里温度(T_c)从未掺杂的 620°C 逐渐降低到 $x = 1.5$ 时的 100°C , 这会对储能特性的高温稳定性产生影

响, 需要根据使用温度仔细权衡 La 元素的含量.

包括 La 元素在内, 大多数掺入元素通过增强薄膜材料的击穿电场、减弱电畴翻转的滞后行为来实现储能特性的提升, 但往往伴随极化强度的下降, 这对储能特性的提升是有害的. 换言之, 储能特性得到改善的根本原因, 是提升的击穿强度与减弱的滞后行为对储能特性产生的积极影响, 掩盖了显著下降的极化强度对储能特性的消极影响. 因此, 较大的 W_{rec} 只能在较高的电场下获得, 在低电场时并无优势. 因此, 如何在不降低极化强度的前提下改善击穿电场与滞后行为或者同时提升这些参数, 是一个值得思考的问题. 2022 年, WU 等^[23] 利用 Fe^{3+} 与 Ta^{5+} 共同取代 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 中的 Ti^{4+} , 制备了 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_{5-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_x\text{O}_{18}$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 体系薄膜. Fe^{3+} 与 Ta^{5+} 的半径分别为 $0.060\,9 \text{ nm}$ 与 $0.069\,0 \text{ nm}$, 均大于 Ti^{4+} 的 $0.056\,9 \text{ nm}$. 这有助于增加晶格畸变, 获得更高的极化强度. 此外, 共同引入多种离子会增加离子无序度, 提升弛豫性. 随着掺杂浓度的增加, 相同电场下的极化强度与击穿电场均得到提升, 并且电畴翻转的滞后行为几乎没有变化. 最终, $x = 0.06$ 的薄膜在 $2\,500 \text{ kV/cm}$ 的外电场下, 获得了 67.0 J/cm^3 的 W_{rec} 与 79.5% 的 η . 相比于未掺杂的薄膜, 储能特性得到了有效提升.

前面提到, 氧空位作为一种缺陷, 在材料中会不可避免地存在, 但通过合理利用会物尽其用. 研究表明, 相对于原材料体系, 利用低价态阳离子掺杂有利于捕获氧空位并形成缺陷偶极子^[24-28]. 2020 年, KURSUMOVIC 等^[29] 制备了掺杂 Mn^{2+} 的 $0.25\text{Bi-FeO}_3\text{-}0.75\text{BaTiO}_3$ 弛豫铁电薄膜. 多数薄膜材料在制备时, 内部的许多元素由于结晶时外部环境的变化导致价态改变, 如 Ti^{4+} 容易缺失一个电子变成 Ti^{3+} , Fe^{3+} 也易转变为 Fe^{2+} 等^[30-31]. 这些元素价态的变化会促进氧空位的形成, 使漏电流变大, 增加损耗进而降低击穿强度, 氧空位流动也会降低漏电流. 在 500 kV/cm 的外电场下, 漏电流密度大幅下降至 $1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. 最终在掺杂 Mn^{2+} 质量分数为 2.5% 的薄膜中获得了 80.0 J/cm^3 的 W_{rec} .

ZHANG 等^[32] 在 SrTiO_3 中利用 Mn^{2+} 限制氧空位流动性的同时, 在 A 位引入 $\text{Na}^+\text{-Bi}^{3+}$ 离子对, 制备了 $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.020$) (SNBTM) 体系弛豫铁电薄膜. SrTiO_3 作为典型的顺电体, 具有介电常数大、介电

损耗低等特点, 被广泛用于电子功能陶瓷领域. 此外, 在精密光学、外延薄膜衬底和合成宝石等方向也具有重要价值. SrTiO_3 的理论击穿强度高达 $1.6 \times 10^4 \text{ kV/cm}$, 但其储能特性依然较弱, 主要是因为极化强度低. Na^+ 与 Bi^{3+} 的离子半径小于 Sr^{2+} , $\text{Na}^+-\text{Bi}^{3+}$ 离子对会增强氧八面体的畸变, 从而贡献出更高的极化强度. $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.020$) 薄膜的缺陷结构如图 3^[32]. 加之 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}$ 缺陷偶极子对氧空位流动性的限制, 使得改性后的材料体系同时具有高的击穿强度与极化强度. $x = 0.010$ 的薄膜在 4.910 kV/cm 的外电场下, P_m 达到了 $41.4 \mu\text{C/cm}^2$, 这也使得该薄膜获得了 53.0 J/cm^3 的 W_{rec} .

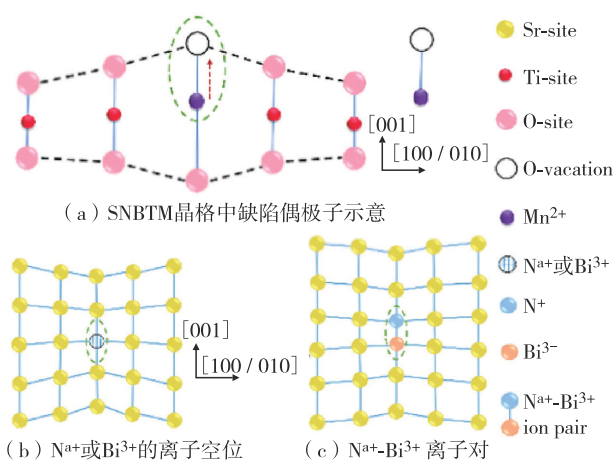


图 3 $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.020$) 薄膜的缺陷结构^[32]

Fig. 3 A schematic diagram of (a) $\text{Mn}^{2+}-\text{O}$ defect dipoles, (b) Na^+ or Bi^{3+} ion vacancies, and (c) $\text{Na}^+-\text{Bi}^{3+}$ ion pairs in the lattice of $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.020$)^[32].

电容器温度性能的稳定性对薄膜的应用至关重要. 中国北方昼夜温度变化通常在 $10 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 间, 特殊情况下还会更大. 因此, 要确保电容器在不同温度下都可以正常工作, 并且相关参数保持稳定. 弛豫铁电薄膜中电畴的翻转与缺陷的流动深受温度变化的影响. $\text{Sr}_{0.99}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ 薄膜在 $-100 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 内, 2.974 kV/cm 外电场下的 P_m 变化很小, 且极化强度的滞后行为几乎没有变化, 这使得该薄膜 W_{rec} 在 $-100 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 内变化小于 5% , 表现出优异的温度稳定性.

从实验角度看, 元素掺杂易于实现, 且容易根据实验结果分析得出调控规律. 通常在一个系列的掺杂比例中, 存在一个最优值, 此时掺杂元素引起

的积极与消极影响差距最大, 从而表现出最优的性能. 元素掺杂通常是针对原始或接近原始材料体系来讲的, 如 SrTiO_3 、 BiFeO_3 、 $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 等. 对于弛豫铁电薄膜储能特性的调控来讲, 具体主要表现为两种实施办法. 一是在线性电介质或顺电体中引入 Bi、Na、Mn 和 Fe 等元素, 增强晶格畸变, 从而产生更高的极化强度. 二是针对常规铁电体极化滞后行为严重的缺点, 引入 Ba、Sr、La 和 Pr 等元素, 减弱滞后现象, 并且增加击穿强度. 两种方法的目的是相同的, 即获得极化强度与击穿强度高、滞后行为弱的电滞回线. 较高的储能特性总在高电场下表现出来, 因为极性纳米微区的形成是以降低晶格畸变得到的, 进而引起电畴极性减弱, 畴壁能量降低, 易于在外电场作用下翻转. 基于此, 如何调控出高极化强度的弛豫铁电体将是未来努力的目标.

2.2 复合结构

虽然电介质薄膜可以应用于储能领域, 但几乎所有单独材料体系的储能特性都较弱. 每个材料体系很难同时具有获得优异储能特性的所有优点, 如高的极化强度与击穿强度、弱的滞后行为、优异的稳定性和抗疲劳性等. 目前得到广泛商用的 BaTiO_3 体系即便储能特性较弱, 但是依靠优异的可靠性与抗疲劳性仍然获得了市场的青睐. 虽然元素掺杂策略改善了许多材料体系的储能特性, 但提升程度有限. 于是, 很多研究便从原始材料体系或元素掺杂材料体系中挑选出性能最优的材料配方, 将两种或多种材料形成复合结构. 参与复合的两种或多种材料通常性能互补. 一般是一方具有常规铁电体的性质, 另一方具有线性电介质或顺电体的特性, 如高的击穿强度、低的极化强度与滞后行为等. 这样复合在一起的薄膜将共享它们的优势, 复合也是一个权衡优劣的过程.

复合薄膜的各种性质主要来自两方面, 一是参与复合的各种材料相关性能的近似线性叠加, 二是在两种材料接触界面产生的耦合效果. 复合结构与元素掺杂相比, 后者是通过调控微观晶格结构从而影响材料性能, 而前者是从宏观材料性质叠加的角度进行调控. 在复合结构中, 可以没有微观意义上的弛豫铁电体, 即极性纳米微区引起的介电弛豫, 但依然会形成形状纤细的电滞回线.

SONG 等^[33] 制备了由弛豫铁电体 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ (BST) 与常规铁电体 BiFeO_3 (BFO) 构建的复合薄膜,

并探究了不同BFO薄膜层数对复合结构性能的影响. 前者作为典型的弛豫铁电体, 具有击穿强度高、滞后行为弱的特点, 有利于得到优异的储能特性, 唯一缺点便是极化强度非常小, 有研究报道了BST薄膜在2 000 kV/cm的外电场下极化强度仍然低于 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[34]. 而BFO的特性正好相反, 击穿强度低、滞后行为强、极化强度大^[35-39]. 据报道, BFO薄膜在600 kV/cm的外电场下, 极化强度便已经超过了 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[40]. BST与BFO性能互补, 适合构建复合薄膜.

图4(a)展示了SONG等^[33]制备的4种复合结构, 随着BFO层数的增加, 分别命名为1BFO、2BFO、3BFO和4BFO. 图4(b)展示了复合薄膜在1 750 kV/cm电场下的 P - E 回线. 由图4(b)可见, 随着BFO层数的增加, 极化强度逐渐增加. 1BFO、2BFO和3BFO的 P_m 分别为24.83、41.08和34.56 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 3BFO样品的 P_m 略低于2BFO, 这是由于增加的漏电流导致的. 也正是因为这个原因, 4BFO样品的 E_m 才低于400 kV/cm. 在多数报道中, BFO薄膜的漏电流都很高, 这主要是因为Fe元素的变价与氧空位缺陷的形成^[41-46]. 因此, 随着BFO层数的增加, 复合薄膜的击穿强度会逐渐降低. 实验结果也验证了这一点, 1BFO、2BFO、3BFO和4BFO样品的击穿电场分别为3 266、3 185、2 391和400 kV/cm. 最终, 2BFO样品凭借明显上升的极化强度获得了最优的储能特性. 当外电场为3 185 kV/cm时, W_{rec} 为50.9 J/cm³, η 为52.8%. 同时, 该薄膜表现出了较为优异的温度稳定性. 外电场为1 500 kV/cm时, W_{rec} 与 η 在35~140 °C内分别变化了11.8%与7.8%. 电容器作为脉冲功率元器件, 它的放电速率非常重要. 2BFO薄膜的放电特性见图4(c), 复合薄膜电容器在经过1 500 kV/cm的电场充电后, 在不到0.1 μs 的时间内, 释放的电流密度便超过了60 A/cm², 表现出巨大的应用价值.

在复合结构中, 许多性能除了来自于参与复合的各组分相关性能的近似线性叠加, 层与层之间的界面耦合同样起着至关重要的作用, 如晶格结构的不同引起的位错与缺陷、介电常数不同导致的局部电场等. 2018年, ZHANG等^[47]选择了晶格结构相近的0.6SrTiO₃-0.4Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (0.6ST-0.4NBT)与0.7Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.3SrTiO₃ (0.7NBT-0.3ST)制备了两种结构的复合薄膜, 探究了复合界面与衬底应力对整体结构的影响. 0.6ST-0.4NBT薄膜具有高的

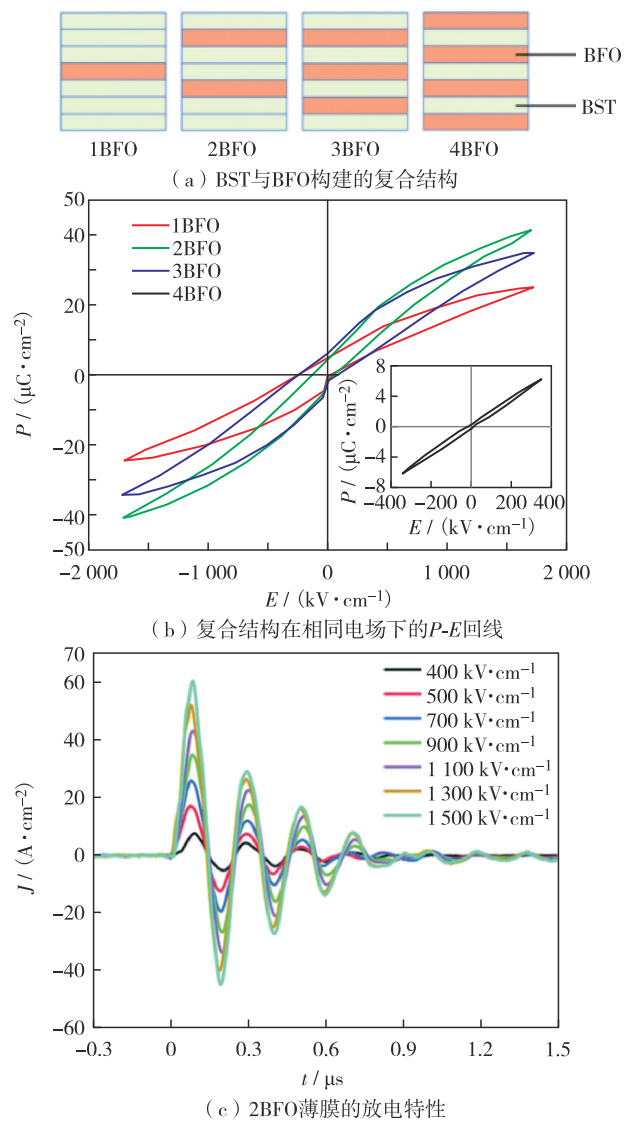


图4 BST与BFO构建复合薄膜的结构示意与电学性能^[33]
Fig. 4 (a) Structural diagram of composite film constructed by BST and BFO. (b) The P - E loops of this system under the same external electric field. (c) Discharge current density of the 2BFO film capacitor^[33].

击穿强度, 但极化强度很低^[48]. 而0.7NBT-0.3ST薄膜表现出大的极化强度与低的击穿强度^[49]. 两者性能互补, 适合构建复合结构. 图5(a)展示了制备的两种复合结构. 其中, N 为复合薄膜的层数, $N=1$ 结构包含两层薄膜, 而 $N=3$ 结构由两种材料交替组成. 由于两种材料体系相同, 只是组分有区别, 因此晶格结构差距很小, 降低了在复合界面形成位错等缺陷的可能性. 这显著降低了电子在复合界面处的囤积, 有利于击穿强度的改善. X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)结果也表明了 $N=1$ 与 $N=3$ 的复合薄膜具有相似的结构, 如图5(b)所

示. 同时, 精修结果显示两种薄膜的(110)衍射峰几乎没有区别, 进一步证实了复合界面晶格差距的影响较小.

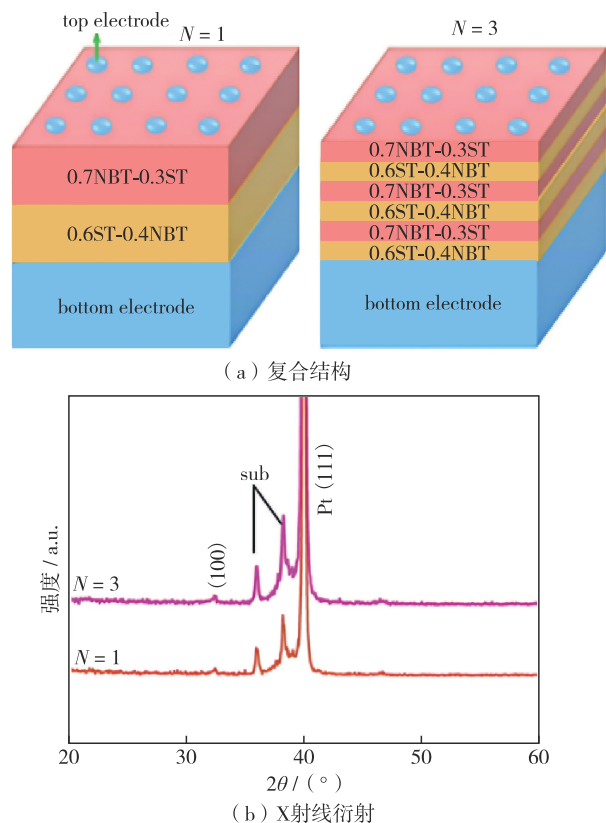


图5 0.7NBT-0.3ST与0.6ST-0.4NBT构建复合薄膜的结构与X射线衍射图^[47]

Fig. 5 (a) Structural diagram of composite film constructed by 0.7NBT-0.3ST and 0.6ST-0.4NBT. (b) X-ray diffraction^[47].

ZHANG等^[47]提出了两种结构复合界面的耦合模型. 耦合的关键参数为介电常数, 影响了整体结构的击穿强度. 当频率在 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ Hz时, 0.6ST-0.4NBT薄膜的相对介电常数稳定在430左右, 而0.7NBT-0.3ST薄膜的相对介电常数在600~800之间变化. 相对介电常数决定了电场的分配. 高介电常数层会分得较小的电场, 而低介电常数层会分得较大的电场. 于是, 复合后薄膜的击穿强度要高于0.7NBT-0.3ST薄膜.

$N=1$ 时复合薄膜的 E_m 达到了3 133 kV/cm, 而 $N=3$ 时 $E_m=2 612$ kV/cm, 略小于前者. 虽然参与复合两种材料的晶格结构差距较小, 但依然会导致少量缺陷存在. 0.6ST-0.4NBT薄膜的滞后行为最弱, 但 P_m 也最小. 0.7NBT-0.3ST的 P_m 最高, 但滞后行为也最强. $N=1$ 与 $N=3$ 复合薄膜的 P_m 与滞后行为均处在中间水平. 值得注意的是, $N=3$ 复

合薄膜的 P_m 要明显高于 $N=1$ 时. 从理论上, 如果仅考虑0.6ST-0.4NBT与0.7NBT-0.3ST体系极化强度的线性叠加, 两种复合结构的各性能参数应该相近, P_m 产生明显差距的原因在于复合界面的影响. 薄膜通常是在衬底上制备的, 而衬底晶格参数与薄膜材料晶格参数的不同必然会产生应力, 从而影响薄膜性能. 采用(111)取向的Pt作为衬底, 晶格常数为0.392 nm, 而复合薄膜的晶格常数约为0.555 nm, 这意味着薄膜将受到一个压缩应力. 在 $N=1$ 复合薄膜中, 仅存在1个复合界面, 压缩应力容易在整个薄膜中传递. 而 $N=3$ 复合薄膜存在5个复合界面, 导致压缩应力的传递逐渐减弱, 使得其对极化强度的消极影响减弱. 最终, $N=1$ 复合薄膜在3 313 kV/cm的外电场下, W_{rec} 与 η 分别为43.1 J/cm³与41.0%. 而 $N=3$ 复合薄膜仅在2 612 kV/cm的外电场下便获得了60.0 J/cm³的 W_{rec} 与51.0%的 η . 这也说明了极化强度在弛豫铁电薄膜的储能特性中具有重要地位. $N=3$ 复合薄膜也表现出了优异的温度稳定性, 在20~180 °C的温度范围内, W_{rec} 的变化小于5%, 显示出了在高温环境中的重要应用潜力.

薄膜的制备通常需要一个衬底作为依托, 复合结构多采用硬质衬底, 如Pt和SrTiO₃等. 近几年, 随着可穿戴器件的发展, 常常需要器件具有柔软特性. 因此, 许多研究者探究了薄膜材料在柔性衬底上的储能特性^[50-54]. 2020年, QIAN等^[55]在柔性云母衬底上制备了由 $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NKBT)与 $0.6(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -0.4SrTiO₃ (NKBT-ST)构建的复合薄膜. 前者作为常规铁电体, 极化强度高, 滞后行为强^[56-57]. 后者由于SrTiO₃的引入, 使击穿电场得到明显提升, 并且形成了极性纳米微区, 降低了滞后行为. 两者性能互补, 适合形成复合结构. 制备的复合薄膜在3 072 kV/cm的外电场下, P_m 高达91.8 μC/cm², W_{rec} 为73.7 J/cm³, η 为68.1%. 作为柔性器件, 该薄膜在弯折了 1.0×10^4 次后, 依然保持优异的储能特性.

目前通过复合结构改善弛豫铁电薄膜储能特性的思路与方法基本一致. 将极化强度大、滞后行为强、击穿电场低的材料体系与极化强度小、滞后行为弱、击穿电场高的材料体系进行结合, 形成简单“1+1”或者交替存在的复合结构. 复合薄膜的各性能指标如极化强度、击穿强度等参数均处在参与复合的各自材料体系相关性能的中间水平. 复合

后, 薄膜储能特性得到提升的原因是劣势点被改善的程度明显高于优势点被降低的程度. 目前, 通过复合结构改善弛豫铁电薄膜储能特性的方法已经比较成熟, 不过关于复合界面的微观调控机制依然有待探索, 而这是复合结构中最显著的特点.

2.3 固溶体

通过形成固溶体来调控弛豫铁电薄膜储能特性的方法与元素掺杂方法类似, 都是在微观晶格尺度调控材料性能, 不同的地方在于元素掺杂调控程度有限, 通常只能改善1~2个参数, 而形成固溶体的方法更侧重相结构的调控. 相对于元素掺杂与复合结构而言, 形成固溶体的方法对材料性能的改善程度更大、更有效. 受固溶程度影响可分为有限固溶体与无限固溶体, 根据参与固溶的材料数量可分为二元固溶体、三元固溶体与多元固溶体. 多数材料体系都可以互相形成固溶体, 如 $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ^[58]、 BiFeO_3 - $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{0.005}\text{Nb}_{0.995})\text{O}_3$ ^[59]、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 ^[60]、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ^[61]、 PbTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ ^[62]、 $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ^[63]、 $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrZrO_3 ^[64]、 PbZrO_3 - PbSnO_3 ^[65]和 BiFeO_3 - $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ^[66]等, 包含这些体系在内的多数固溶体系均获得了较好的储能特性. 固溶体调控弛豫铁电薄膜储能特性的主要机理是找到多相共存的各个组分比例, 形成极性纳米微区, 极大降低极化滞后行为, 使更多存储能量得以释放.

2017年, PAN等^[67]探究了由 BiFeO_3 与 SrTiO_3 组成的固溶体系, 制备了组分为 0.4BiFeO_3 - 0.6SrTiO_3 的固溶体薄膜, W_{rec} 达到了 51.0 J/cm^2 , η 为 64.0% . 在 1400 kV/cm 的电场下, 固溶薄膜电容器在经历了高达 2×10^7 次充放电循环后, 依然保持了稳定的储能特性. 更为重要的是, 该薄膜具有出色的温度稳定性, 多数弛豫铁电薄膜电容器仅在室温以上的温度区间保持性能稳定, 而该薄膜在 $-40 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 内都保持了非常稳定的储能特性, 而且在 1500 kV/cm 的电场下, 表现出更胜一筹的应用价值. 2018年, PAN等^[68]探究了该固溶体系, 制备了 $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$) 体系固溶薄膜, 结果显示, 随着 SrTiO_3 含量的增加, 极化强度逐渐下降, 击穿强度逐渐上升. 宏观的铁电畴被逐渐转变为极性纳米微区, 后者更容易在外电场作用下翻转, 可以大幅降低介电损耗, 更多存储的能量得以释放. 在 3875 kV/cm 的

外电场下, 0.4BiFeO_3 - 0.6SrTiO_3 固溶薄膜 W_{rec} 达到了 70.3 J/cm^2 , η 达 70.0% , 获得最优的储能特性. 对于 SrTiO_3 含量更高的薄膜, 由于极化强度下降明显, 即使击穿强度更大, 但 W_{rec} 依然表现出轻微的下降.

在二元固溶体研究的基础上, PAN等^[69]继续设计了三元固溶薄膜并得到了优异的储能特性. 弛豫铁电体中弱滞后现象的微观机理是各极性态之间的能量势垒很小, 电畴可以快速跟随外电场的方向变化进行翻转. 根据朗道理论, 晶向族为 $\langle 111 \rangle$ 的菱方相 (rhombohedral, R) 与 $\langle 001 \rangle$ 的四方相 (tetragonal, T) 之间的极化各向异性与能量势垒极弱, 可以显著降低极化的滞后行为^[70-71]. BiFeO_3 (BFO) 具有菱方相^[72], 而 BaTiO_3 (BTO) 具有四方相, 因此, SUN等^[73-75]选择 BFO 与 BTO 构建菱方相与四方相共存, 进而选择具有立方相 (cubic, C) 的 SrTiO_3 作为基质来打断长程排列的铁电序列. 与二元固溶体系相比, 三元固溶体系的最优组分调控要复杂很多.

SUN等^[73-75]采用相场模拟的方法, 首先模拟了 0.45BFO - 0.55STO 二元固溶体系的相结构, 为下一步探索三元固溶组分打下基础, 结果显示, R相均匀分散在C相中. 随后, PAN等^[69]在STO组分不变的情况下, 减少BFO的组分, 引入BTO, 模拟了 0.20BFO - 0.25BTO - 0.55STO 固溶体系的相结构, 结果请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S1(a). 相比于二元组分, 这个三元组分的相结构表现出更为无序的状态, 因此具有更低的极化滞后行为. 然而, 在进一步的探究中, 发现这个三元组分在 1000 kV/cm 的外电场下时发生场至相变, 过半的无序极性纳米微区转变为 $[001]$ 取向的电畴. 进而发生T相比比例增加、R相比比例减少的现象. 于是, PAN等^[69]模拟了 BFO - BTO - STO 固溶体系中, 各组分在不同含量下的储能特性, 结果请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S1(b). 发现了 W_{rec} 与 η 最优的组分比例区间, 如图 S1(b) 中红色区域所示.

SUN等^[73-75]选择了 $(0.55-x)\text{BFO}$ - $x\text{BTO}$ - 0.45STO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 固溶体系作为最终体系. 通过对样品进行X射线衍射分析, 发现在 $x = 0.3$ 与 $x = 0.4$ 固溶薄膜中存在R相与T相共存. 图 S1(c) 与图 S1(d) 分别显示了 $x = 0$ 与 $x = 0.3$ 固溶薄膜通过高分辨扫描透射电子显微镜测得的原子结构图. 其中, R相与T相分别用红色与蓝

色箭头标注. 可见在 $x = 0$ 的薄膜中仅有 R 相存在, 电畴的尺度为 $5 \sim 10$ nm. 而在 $x = 0.3$ 的薄膜中, 不仅存在 R 相与 T 相, 而且电畴的尺度降低到 $2 \sim 5$ nm. 在 $x = 0.4$ 的薄膜中存在相似结果. $x = 0$ 、 0.3 和 0.4 固溶薄膜的 γ 值分别为 1.11 、 1.51 和 1.72 , 这表明随着 BTO 含量的增加, 极化的滞后行为越来越弱. 最终, $x = 0.3$ 的薄膜在外电场为 $4\ 900$ kV/cm 时, P_m 达到了 $69.00\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 在此外电场下, 获得了高达 $112.0\ \text{J}/\text{cm}^3$ 的 W_{rec} 与 80.0% 的 η . 此外, 由于极性纳米微区是高动态的, 相比于宏观铁电畴, 需要极小的能量便可翻转. 这个特性使得 $x = 0.3$ 与 $x = 0.4$ 的固溶薄膜具有优异的抗疲劳特性, 在经历了 1.0×10^8 次充放电循环后, W_{rec} 的变化小于 3% . 更重要的是, 该薄膜表现出了无与伦比的温度稳定性, 在 $-100 \sim 150\ ^\circ\text{C}$ 的超宽温度范围内, W_{rec} 的变化小于 5% .

弛豫铁电体产生弛豫现象的原因被普遍认为是由离子无序排列导致的^[76-79]. 1987 年, 铁电物理学家 CROSS^[80] 根据超顺磁的概念, 提出在弛豫铁电体中的某种状态下也应该存在体积非常小的极性单元, 并将这种状态命名为超顺电态. 随着中子衍射等新技术的发展使得超顺电态的机制日益清晰^[81-84]. 2009 年, FU 等^[85] 研究了 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) 在 $190 \sim 360$ K 内的极化演变机制, 发现在超过 300 K 时, 介电常数依然随着外电场的改变而产生相应变化, 当温度达到了 360 K 时, 介电常数才不随外电场的变化而改变, 也就是进入了顺电态. 这意味着在超过 T_m (最大介电常数温度) 的一段温度内, PMN 在外电场下依然具有一定的铁电性, 而这个温度范围内 PMN 便处在超顺电态. 在这个状态中, 电畴的尺度是最小的, 表现出极弱的滞后行为. 不过为了在室温附近获得超顺电态, 需将 T_m 调控至 300 K 以下.

2021 年, PAN 等^[86] 在 BFO-BTO 固溶体系的基础上引入 Sm 元素, 成功在室温区间调控出了超顺电态. 极化强度对储能特性的提升尤为重要, 而 BFO-BTO 固溶体系是具有较高极化强度的弛豫铁电体, 具有获得优异储能特性的潜力^[87]. Sm 元素可以增强局部极化无序性, 有助于调控出弱的滞后行为. PAN 等^[86] 首先模拟了掺杂 Sm 元素的质量分数为 10% 的 $y\text{BFO}-(1-y)\text{BTO}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.8$ 和 0.9) 体系的介电性能, 发现随着 BFO 含量的增加, T_m 从 430 K 逐渐增长到 660 K. 因

需要将超顺电态调控至室温区间, 过高的 T_m 显然不适合. 综合所有固溶比例的介电与铁电性能, 将 y 值固定在 0.3 , 即选择 Sm 元素掺杂比例为 10% (质量分数) 的 $0.3\text{BFO}-0.7\text{BTO}$ 配方作为下一步的参考. 该配方的介电与铁电性请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S2. 其中, T_f 和 T_b 分别为冻结温度和燃烧温度. 在 T_f 以下时, 材料内部为常规铁电态, 极化长程有序. $T_f \sim T_m$ 之间为弛豫铁电态, 这时的电畴也就是所谓的极性纳米微区. $T_m \sim T_b$ 之间为超顺电态, PAN 等^[86] 称为原胞尺度的极性纳米团簇. 而 T_b 以上便为顺电态, 内部不存在任何电畴结构. 该配方的 T_m 在 500 K 左右, 因此需进一步调控.

PAN 等^[86] 在 $0.3\text{BFO}-0.7\text{BTO}$ 固溶体系的基础上, 调整了 Sm 元素的掺杂量, 制备了掺杂比 (Sm 元素与固溶体系的质量比) x 分别为 0 、 0.15 、 0.30 、 0.38 和 0.45 的系列薄膜. 介电数据显示, 随着 Sm 元素含量的增加, T_m 逐渐下降, 分别为 523 、 318 、 248 、 171 和 161 K. $x = 0.30$ 薄膜的变温介电曲线请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图 S3, 其 T_m 已经低于室温区间, 而掺杂比例更高的薄膜也具有此特点, 但是应注意到, 超顺电态的存在同样具有温度上限, 即 T_b . 在更高掺杂比例的薄膜中, 室温区间已经高于 T_b , 因此储能特性会由于极化强度的显著降低而处在非常弱的水平. 图 S3(b) 与 (c) 分别为 $0.3\text{BFO}-0.7\text{BTO}$ 与薄膜的高分辨透射电镜测试结果. 可以看到, 在未掺杂 Sm 元素的 $0.3\text{BFO}-0.7\text{BTO}$ 薄膜中, 电畴的尺度在 $2 \sim 5$ nm, 而在 $x = 0.30$ 的薄膜中, 极性团簇仅具有 $1 \sim 2$ nm 的尺度, 如此低的尺度仅仅包含几个晶胞, 这意味极化的滞后行为极弱. 值得注意的是, 虽然电畴的尺度越小, 极化的滞后行为越弱, 不过想要继续降低电畴的尺度是很困难的. 图 S3(d) 显示了该体系在 $3\ 000$ kV/cm 外电场下的电滞回线, 可以看到在未掺杂的薄膜中, 极化的滞后现象已经很弱. 随着 Sm 元素掺杂量的增多, 极化的滞后行为逐渐减弱到极低的水平. 最终, $x = 0.30$ 的薄膜在 $5\ 200$ kV/cm 的外电场下, 得到了超高的 W_{rec} ($152.0\ \text{J}/\text{cm}^3$), 且具有近 80.0% 的 η . 同时由于极性纳米团簇的形成, 该薄膜同样表现出优异的抗疲劳特性与温度稳定性.

结 语

弛豫铁电薄膜因具有弱的滞后行为、高的击穿强度、优异的抗疲劳特性与温度性能稳定性,适合应用于微电子器件中。目前关于改善弛豫铁电薄膜储能特性的方法中,从实验角度可分为元素掺杂、复合结构和固溶体3种策略。元素掺杂作为最常见的材料改性方法之一,在弛豫铁电薄膜储能特性的提升中取得了很好的效果。这种方法主要利用1种或几种元素少量取代原材料体系的对应元素,通过调控晶格结构或控制缺陷浓度等机制,可以改善原材料体系的击穿强度、极化的滞后行为等特性,使储能特性得到提升。复合结构是将两种或几种材料体系通过简单“1+1”式或交替制备。参与复合的多是一方具有大极化强度、强滞后行为和高击穿强度,另一方性能则正好相反。形成固溶体的调控策略是将两种或3种材料在晶格尺度上均匀混合在一起。该策略注重调控材料内部多相共存,以此降低各极性状态之间的能量势垒,极大降低极化的滞后行为。以上3种方法均获得了很好的储能特性,各方法制备的弛豫铁电薄膜的最优可释放能量密度均超过了 100 J/cm^3 ,充放电效率也在90%以上,并且表现出优异的抗疲劳特性与稳定性,显示出巨大的应用潜力。

弛豫铁电薄膜的储能特性虽然已得到了很好的改善,但无论是元素掺杂、复合结构还是固溶体的策略,优异的储能特性均是在较高的外电场下获得,这无疑需要较大的能量输入,并且有高的用电危险,这对微电子系统的安全也有影响。形成这种现象的主要原因是极化强度很低。换言之,对储能特性有利的弱极化滞后行为是以牺牲极化强度得来的。只是弱极化滞后对储能特性的提升高于极化强度的降低对储能特性的削弱。如何在保持高极化强度的前提下,减弱极化的滞后行为将更有利于储能特性的提升,也具有更大的实际应用价值。此外,简易廉价的薄膜制备方法也是弛豫铁电薄膜得以应用的基础,过于复杂的工艺不利于大规模生产制备。最后,薄膜制备往往需要衬底材料,虽然衬底的存在对其应用产生了一定限制。目前多采用Pt或者 SrTiO_3 单晶作为衬底,价格昂贵,因此发明廉价且适合大规模生产的铁电薄膜衬底也是发展要务之一。

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2022YFB3205700; 2022YFB3204000)

作者简介:吴琼(wu-qiong@mail.tsinghua.edu.cn),清华大学材料学院博士后研究人员。研究方向:织构压电陶瓷、无铅压电陶瓷、压电器件。

引 文:吴琼,董蜀湘.弛豫铁电薄膜储能特性的调控策略[J].深圳大学学报理工版,2025,42(2):123-137.

参考文献 / References:

- [1] YANG Letao, KONG Xi, LI Fei, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications [J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 72-108.
- [2] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(42): 1803665.
- [3] 张良莹, 姚熹. 电介质物理[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991.
ZHANG Liangying, YAO Xi. Dielectric physics [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1991. (in Chinese)
- [4] 孙目珍. 电介质物理基础[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000.
SUN Muzhen. Fundamentals of dielectric physics [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2000. (in Chinese)
- [5] 殷之文. 电介质物理学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2003.
YIN Zhiwen. Dielectric physics [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)
- [6] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
ZHONG Weilie. Physics of ferroelectrics [M]. Beijing: Science Press, 1996. (in Chinese)
- [7] YANG Fei, YUAN Zheng, WU Shujing, et al. Energy storage performance of PZT/PZ composite films obtained by sol-gel method [J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2023, 220(17): 2370037.
- [8] ZHANG Miao, YANG Haibo, LI Da, et al. Excellent energy density and power density achieved in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based ceramics with high optical transparency [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829: 154565.
- [9] QIAO Xiaoshuang, ZHANG Fudong, WU Di, et al. Superior comprehensive energy storage properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124158.
- [10] ZHANG Miao, YANG Haibo, YU Yiwen, et al. Energy storage performance of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based ceramics modified by $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3})\text{O}_3$ [J]. Chemical Engi-

- neering Journal, 2021, 425: 131465.
- [11] YAN Fei, ZHOU Xiaofeng, HE Xia, et al. Superior energy storage properties and excellent stability achieved in environment-friendly ferroelectrics via composition design strategy [J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 105012.
 - [12] YAN Fei, HUANG Kaiwei, JIANG Tao, et al. Significantly enhanced energy storage density and efficiency of BNT-based perovskite ceramics via A-site defect engineering [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 392-400.
 - [13] ZHANG Miao, YANG Haibo, LI Da, et al. Giant energy storage efficiency and high recoverable energy storage density achieved in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $Bi(Zn_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(26): 8777-8785.
 - [14] ZHANG Jie, ZHANG Yuanyuan, CHEN Qianqian, et al. Enhancement of energy-storage density in PZT/PZO-based multilayer ferroelectric thin films [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 2141.
 - [15] CHEN Xiaobing, HUI Rong, ZHU Jun, et al. Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(10): 5697-5700.
 - [16] TACHIKI M, KAZUYUKI YAMAMURO K Y, TAKESHI KOBAYASHI T K. Optical characterization of $Sr_{m-3}Bi_4Ti_mO_{3m+3}$ ($m = 4, 5, 6$) thin films grown by pulsed laser deposition method [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, 35(6A): L719-L721.
 - [17] XIANYU Wenxu, LEE W I, KO T, et al. Ferroelectric behavior of orientation-controlled $PbBi_4Ti_4O_{15}$ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(20): 3496-3498.
 - [18] FANG Wangsheng, DU Piyi, WENG Wenjian, et al. Structure and dielectric properties of homogeneous $Sr_{m-3}Bi_4Ti_mO_{3m+3}$ ($m = 3, 4, 5$, and 6) ceramics [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336-338: 133-135.
 - [19] TOMAR M S, MELGAREJO R E, SINGH S P. Leakage current and ferroelectric memory in Nd and Sm substituted $Bi_4Ti_3O_{12}$ films [J]. *Microelectronics Journal*, 2005, 36(3/4/5/6): 574-577.
 - [20] DANG H T, TRINH T T, NGUYEN C T Q, et al. Enhancement of relaxor behavior by La doping and its influence on the energy storage performance and electric breakdown strength of ferroelectric $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 234: 210-216.
 - [21] NGUYEN M D. Ultrahigh energy-storage performance in lead-free BZT thin-films by tuning relaxor behavior [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 133: 111072.
 - [22] ZHOU Yunpeng, CHEN Jieyu, YANG Bo, et al. Ultrahigh energy storage performances derived from the relaxation behaviors and inhibition of the grain growth in La doped $Bi_5Ti_3FeO_{15}$ films [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130435.
 - [23] WU Qiong, ZHAO Lei, CHEN Xinghao, et al. Efficiently enhanced energy storage performance of $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ film by co-doping Fe^{3+} and Ta^{5+} ion with larger radius [J]. *Chinese Physics B*, 2022, 31(9): 097701.
 - [24] LIU Wenfeng, CHEN Wei, YANG Liu, et al. Ferroelectric aging effect in hybrid-doped $BaTiO_3$ ceramics and the associated large recoverable electrostrain [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(17): 172908.
 - [25] FENG Zuyong, REN Xiaobing. Aging effect and large recoverable electrostrain in Mn-doped $KNbO_3$ -based ferroelectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(3): 032904.
 - [26] ZHANG Lixue, LIU Wenfeng, CHEN Wei, et al. Mn dopant on the "domain stabilization" effect of aged $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ -based piezoelectrics [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(24): 242903.
 - [27] 杜刚, 梁瑞虹, 李涛, 等. 压电材料中缺陷偶极子特性的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2013, 28(2): 123-130.
DU Gang, LIANG Ruihong, LI Tao, et al. Recent progress on defect dipoles characteristics in piezoelectric materials [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(2): 123-130. (in Chinese)
 - [28] 冯锡淇, 邓棠波. 钨酸铅晶体中的偶极缺陷 [J]. *物理学报*, 2003, 52(8): 2066-2074.
FENG Xiqi, DENG Tangbo. Dipolar defect complexes in single-crystal $PbWO_4$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(8): 2066-2074. (in Chinese)
 - [29] KURSUMOVIC A, LI W W, CHO S, et al. Lead-free relaxor thin films with huge energy density and low loss for high temperature applications [J]. *Nano Energy*, 2020, 71: 104536.
 - [30] PABST G W, MARTIN L W, CHU Yinghao, et al. Leakage mechanisms in $BiFeO_3$ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 072902.
 - [31] NADAUD K, BORDERON C, RENOUD R, et al. Effect of manganese doping of $BaSrTiO_3$ on diffusion and domain wall pinning [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(8): 084104.
 - [32] ZHANG Yulei, LI Weili, WANG Zhenyu, et al. Perovskite $Sr_{1-x}(Na_{0.5}Bi_{0.5})Ti_{0.99}Mn_{0.01}O_3$ thin films with defect dipoles for high energy-storage and electrocaloric performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37947-37954.
 - [33] SONG Baijie, ZHU Kun, YAN Hao, et al. High energy

- storage density with high power density in $\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ multilayer thin films [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(13): 4652-4660.
- [34] SONG Baijie, WU Shuanghao, LI Feng, et al. Excellent energy storage density and charge-discharge performance of a novel $\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ thin film [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(35): 10891-10900.
- [35] 彭增伟, 刘保亭. 上电极对铜镍共掺铁酸铋薄膜电学性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(7): 972-977.
- PENG Zengwei, LIU Baoting. Effect of top electrode on electric properties of La and Ni co-doped BiFeO_3 thin films [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(7): 972-977. (in Chinese)
- [36] 刘少清. 不同晶向 BiFeO_3 薄膜的表征及导电性研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(10): 10001-10004, 10027.
- LIU Shaoqing. Characterization and conductivity of BiFeO_3 thin films with different crystal orientations [J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(10): 10001-10004, 10027. (in Chinese)
- [37] 谈国强, 博海洋, 苗鸿雁, 等. 铁酸铋功能陶瓷薄膜的液相自组制备[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(11): 1824-1828.
- TAN Guoqiang, BO Haiyang, MIAO Hongyan, et al. Preparation of BiFeO_3 thin film by a self-assembled monolayer technique [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(11): 1824-1828. (in Chinese)
- [38] 马国斌, 杨松, 徐蕾, 等. Gd^{3+} 、 Co^{3+} 共掺杂铁酸铋薄膜多铁性增强及带隙调谐[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(5): 851-857.
- MA Guobin, YANG Song, XU Lei, et al. Multiferroic enhancement and bandgap tuning of Gd^{3+} and Co^{3+} Co-doped bismuth ferrite thin films [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(5): 851-857. (in Chinese)
- [39] 郭慧涛, 范桂芬, 曾芳芳, 等. 高储能密度铁酸铋基无铅铁电陶瓷研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2023, 42(1): 1-12.
- GUO Huitao, FAN Guifen, ZENG Fangfang, et al. Research progress in BiFeO_3 -based lead-free ceramics for high energy storage density [J]. *Electronic Components and Materials*, 2023, 42(1): 1-12. (in Chinese)
- [40] 雷天宇, 孙远洋, 任红, 等. 铁酸铋薄膜的溶胶-凝胶法制备及电性能研究进展[J]. *表面技术*, 2014, 43(3): 129-136, 174.
- LEI Tianyu, SUN Yuanyang, REN Hong, et al. Research progress in the sol-gel preparation and electrical properties of bismuth ferrite thin films [J]. *Surface Technology*, 2014, 43(3): 129-136, 174. (in Chinese)
- [41] 蔡雯馨, 高荣礼, 符春林, 等. 铁酸铋薄膜退火工艺研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(2): 77-86.
- CAI Wenxin, GAO Rongli, FU Chunlin, et al. Research progress of annealing process of bismuth ferrite thin films [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(2): 77-86. (in Chinese)
- [42] 谢元涛, 王凤起, 张弋泽, 等. 掺杂对铁酸铋薄膜漏电流及铁电性的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(1): 33-38.
- XIE Yuantao, WANG Fengqi, ZHANG Yize, et al. Effects of doping on leakage current and ferroelectricity of bismuth ferrite films [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(1): 33-38. (in Chinese)
- [43] 曹慧群, 林碧玉, 张晟洁, 等. 水热法制备锰锌铁氧体/碳纳米管磁性材料[J]. *深圳大学学报理工版*, 2013, 30(1): 12-16.
- CAO Huiqun, LIN Biyu, ZHANG Shengjie, et al. Hydrothermal synthesis carbon nanotubes coating with $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic materials [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2013, 30(1): 12-16. (in Chinese)
- [44] 向雄志, 白晓军, 姚勇刚, 等. 含铁低镍白色合金镍渗出及抗变色性能[J]. *深圳大学学报理工版*, 2010, 27(2): 142-146.
- XIANG Xiongzhizhi, BAI Xiaojun, YAO Yonggang, et al. Anti-tarnish and Nickel release of low nickel white gold alloy with Fe addition [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2010, 27(2): 142-146. (in Chinese)
- [45] 邢美波, 王宇辰, 景栋梁, 等. Fe_3O_4 包覆多壁碳纳米管复合蓄冷工质凝固行为[J]. *深圳大学学报理工版*, 2023, 40(3): 313-319.
- XING Meibo, WANG Yuchen, JING Dongliang, et al. Solidification behavior of Fe_3O_4 coated multi-wall carbon nanotube cool storage medium [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2023, 40(3): 313-319. (in Chinese)
- [46] 张东平, 朱茂东, 杨凯, 等. 氧分压对磁控溅射 VO_2 薄膜相变性能的影响[J]. *深圳大学学报理工版*, 2015, 32(6): 645-651.
- ZHANG Dongping, ZHU Maodong, YANG Kai, et al. Influence of oxygen partial pressure on phase transition characteristics of VO_2 thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2015, 32(6): 645-651. (in Chinese)
- [47] ZHANG Yulei, LI Weili, XU Shichong, et al. Interlayer coupling to enhance the energy storage performance of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ multilayer films with the electric

- field amplifying effect [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(47): 24550-24559.
- [48] ZHANG Yulei, LI Weili, QIAO Yulong, et al. 0.6ST-0.4NBT thin film with low level Mn doping as a lead-free ferroelectric capacitor with high energy storage performance [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(9): 093902.
- [49] ZHANG Yulei, LI Weili, CAO Wenping, et al. Mn doping to enhance energy storage performance of lead-free 0.7NBT-0.3ST thin films with weak oxygen vacancies [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(24): 243901.
- [50] 梁丽荣, 魏莎莎, 邓亮, 等. 可控构筑亚微米多孔结构复合热电柔性薄膜[J]. *深圳大学学报理工版*, 2023, 40(3): 308-312.
- LIANG Lirong, WEI Shasha, DENG Liang, et al. Controlled construction of flexible thermoelectric composite films with submicron porous structure [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2023, 40(3): 308-312. (in Chinese)
- [51] XIAO Shibing, SUI Huiting, WU Fuling, et al. Optimizing energy storage performance of $0.9(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.98})\text{O}_3$ -1SrTiO₃ flexible capacitor via relaxation strategy [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(5): 7713-7722.
- [52] THIRUMALASETTY A B, PAMULA S, KRISHNAN T, et al. Energy storage and catalytic behaviour of Wave assisted BZT and flexible electrospun BZT fibers for energy harvesting applications [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 2650.
- [53] ZHANG Qi, GAO Xuanwen, LIU Xiao, et al. Flexible wearable energy storage devices: materials, structures, and applications [J]. *Battery Energy*, 2024, 3(2): 20230061.
- [54] BIN Chengwen, HOU Xu, YU Zeqing, et al. Multifunctional flexible ferroelectric thin films with large electrocaloric effect and high energy storage performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(2): 2231-2239.
- [55] QIAN Jin, HAN Yajie, YANG Changhong, et al. Energy storage performance of flexible NKBT/NKBT-ST multilayer film capacitor by interface engineering [J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104862.
- [56] HEJAZI M, JADIDIAN B, SAFARI A. Lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based thin films by the pulsed laser deposition process [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2012, 59(9): 1855-1863.
- [57] ANANDHA BABU G, SUBRAMANIYAN @ RAJA R, BHAUMIK I, et al. Growth and investigation of $0.80\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $0.20\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free single crystal [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 185: 134-137.
- [58] XIE Zhenkun, YUE Zhenxing, RUEHL G, et al. Bi $(\text{Ni}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ -PbTiO₃ relaxor-ferroelectric films for piezoelectric energy harvesting and electrostatic storage [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(24): 243902.
- [59] WON S S, KAWAHARA M, KUHN L, et al. BiFeO₃-doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mn}_{0.005}\text{Nb}_{0.995})\text{O}_3$ ferroelectric thin film capacitors for high energy density storage applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(15): 152901.
- [60] LI Peng, ZHAI Jiwei, SHEN Bo, et al. High recoverable energy storage density and large piezoelectric response in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -PbTiO₃ thin films prepared by a sol-gel method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(10): 3319-3327.
- [61] SUN Ningning, LI Yong, ZHANG Qiwei, et al. Giant energy-storage density and high efficiency achieved in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -Bi $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ thick films with polar nanoregions [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(40): 10693-10703.
- [62] WANG Chao, SUN Ningning, HAO Xihong. Dielectric property and energy-storage performance of $(1-x)\text{PbTiO}_3$ - $x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric thin films [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2020, 31(3): 2063-2072.
- [63] WANG Jiaheng, LI Yong, SUN Ningning, et al. 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 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(2/3): 255-263.
- [64] CHEN Pan, WU Shuanghao, LI Peng, et al. High recoverable energy storage density in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{SrZrO}_3$ thin films prepared by a sol-gel method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(14): 4640-4645.
- [65] SHANGGUAN Duandan, DUAN Yinuo, WANG Binglei, et al. Enhanced energy-storage performances of $(1-x)\text{PbZrO}_{3-x}\text{PbSnO}_3$ antiferroelectric thin films under low electric fields [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870: 159440.
- [66] TANG Zhenhua, GE Jing, NI Hao, et al. High energy-storage density of lead-free BiFeO₃ doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -BaTiO₃ thin film capacitor with good temperature stability [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 757: 169-176.
- [67] PAN Hao, ZENG Yi, SHEN Yang, et al. BiFeO₃-SrTiO₃ thin film as a new lead-free relaxor-ferroelectric capacitor with ultrahigh energy storage performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(12): 5920-5926.

- [68] PAN Hao, MA Jing, MA Ji, et al. Giant energy density and high efficiency achieved in bismuth ferrite-based film capacitors via domain engineering [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1813.
- [69] PAN Hao, LI Fei, LIU Yao, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design [J]. *Science*, 2019, 365(6453): 578-582.
- [70] FU H, COHEN R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics [J]. *Nature*, 2000, 403(6767): 281-283.
- [71] LIU Wenfeng, REN Xiaobing. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(25): 257602.
- [72] KIM M, SON J Y. Optimization of energy storage characteristics of $x\text{BiInO}_3-(1-x)\text{BiFeO}_3$ solid-solution thin films by controlling BiInO_3 concentration [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84, Part B: 110980.
- [73] SUN Zixiong, HOUWMAN E P, WANG Siting, et al. Revealing the effect of the Schottky barrier on the energy storage performance of ferroelectric multilayers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 981: 173758.
- [74] PRIYA BALMUCHU S, DOBBIDI P. Reduced leakage current and enhanced energy storage performance of BZNT/BTO multilayer structures: implications in electronic devices [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 652: 159358.
- [75] LANG Rong, CHEN Qifan, GAO Tingting, et al. BaTiO_3 -based lead-free relaxor ferroelectric ceramics for high energy storage [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(6): 3916-3925.
- [76] BOKOV A A, YE Z G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(1): 31-52.
- [77] LA-ORAUUTAPONG D, TOULOUSE J, ROBERTSON J L, et al. Diffuse neutron scattering study of a disordered complex perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystal [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(21): 212101.
- [78] COWLEY R A, GVASALIYA S N, LUSHNIKOV S G, et al. Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics [J]. *Advances in Physics*, 2011, 60(2): 229-327.
- [79] STOCK C, BIRGENEAU R J, WAKIMOTO S, et al. Universal static and dynamic properties of the structural transition in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(9): 094104.
- [80] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics [J]. *Ferroelectrics*, 1987, 76(1): 241-267.
- [81] WAKIMOTO S, STOCK C, YE Z G, et al. Mode coupling and polar nanoregions in the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2002, 66(22): 224102.
- [82] GEHRING P M, HIRAKA H, STOCK C, et al. Reassessment of the Burns temperature and its relationship to the diffuse scattering, lattice dynamics, and thermal expansion in relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(22): 224109.
- [83] JEONG I K, DARLING T W, LEE J K, et al. Direct observation of the formation of polar nanoregions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using neutron pair distribution function analysis [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(14): 147602.
- [84] XU Guangyong, SHIRANE G, COPLEY J R D, et al. Neutron elastic diffuse scattering study of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(6): 064112.
- [85] FU Desheng, TANIGUCHI H, ITOH M, et al. Relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: a ferroelectric with multiple inhomogeneities [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(20): 207601.
- [86] PAN Hao, LAN Shun, XU Shiqi, et al. Ultrahigh energy storage in superparaelectric relaxor ferroelectrics [J]. *Science*, 2021, 374(6563): 100-104.
- [87] CHO S, YUN Chao, KIM Y S, et al. Strongly enhanced dielectric and energy storage properties in lead-free perovskite titanate thin films by alloying [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 398-406.

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 远鹏】



补充材料