

中图分类号: TN384
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 04-0256-09
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.04.003



高储能密度铁电薄膜电容器研究进展

成宏卜^{1,2}, 欧阳俊², 张伟¹, 胡芳仁¹

¹南京邮电大学 电子与光学工程学院, 南京 210023

²山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061

摘要: 综述了储能用铁电薄膜电容器的国内外研究进展。首先简要介绍了铁电材料储能的概念与其测试方法; 其次分别对铁电高聚物薄膜、含铅钙钛矿铁电、反铁电薄膜和无铅钙钛矿铁电薄膜的研究进展进行了综述; 最后对高储能密度铁电薄膜在今后的研究与应用中存在的问题进行了总结与展望。

关键词: 铁电薄膜; 电容器; 储能密度

Progress in Ferroelectric Thin Film Capacitors for High Density Energy Storage

CHENG Hong-Bo^{1,2}, OUYANG Jun², ZHANG Wei¹, HU Fang-Ren¹

¹ College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China

² School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China

Abstract: A brief introduction of ferroelectric thin film capacitors for applications in electrical energy storage is given. Firstly, the concept of capacitive energy storage and its measurement method in ferroelectrics are discussed. Then the recent progress in the development of ferroelectric polymers, ferroelectric and anti-ferroelectric lead-based perovskite films, and lead-free ferroelectric perovskite thin films for high density energy storage are reviewed. Finally, some critical issues in the current and future research of these thin film devices are discussed.

Key word: Ferroelectric thin films; Capacitors; Energy storage density

收稿日期: 2018-09-17

收到修改稿日期: 2019-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51772175, 51602160); 江苏省自然科学基金 (BK20180764)。

第一作者: 成宏卜 (1984-), 男, 河北邢台人, 博士。E-mail: hbc@njupt.edu.cn。

通讯作者: 欧阳俊 (1976-), 男, 湖南醴陵人, 教授。E-mail: ouyangjun@sdu.edu.cn。

具有高功率密度和高能量密度的介电电容器是电子/电气、消费电子和国防军工领域的基础元器件之一,可应用在可再生能源、电动车/混合动力汽车、高速能量搜集、转换和恢复系统、综合全电力舰船推进系统、主动装甲和电磁炮等高科技、高附加值产业。因此,具有高比能量、高比功率、体积小、成本低等全面性能的储能电介质材料成为当前的研究热点之一^[1-4]。

图1对不同电能存储元器件的比功率和比能量特点进行了比较。电介质材料与化学燃料电池、锂离子电池和电化学超级电容器相比,具有比功率高、环境友好、易集成等特点,使其在电子与电气系统中存在较大的应用潜力^[1-3,5,6]。例如,在混合动力汽车中通过电路设计的持续改进,其所需的工作电压可以降低到几百伏以内,持续放电时间提高到毫秒级,使得介电电容器的使用成为可能。铁电薄膜作为一种高介电常数的电介质,如果能降低其剩余极化强度、提高其饱和和击穿电场,将成为最具潜力的电学储能器件^[7]。

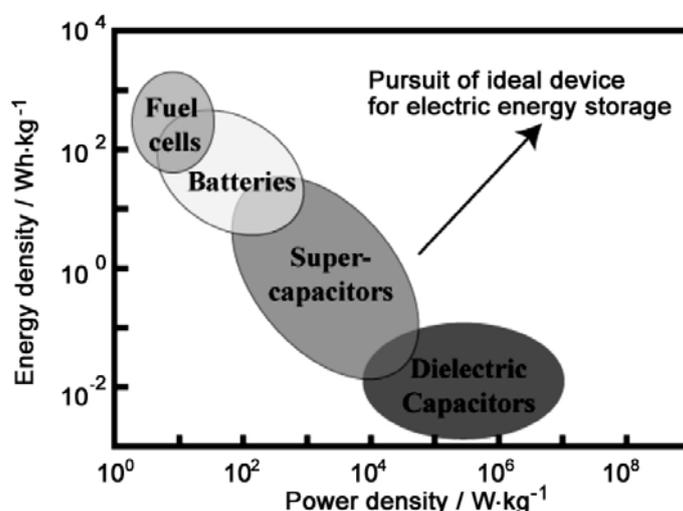


图1 各种储能元器件系统的储能密度与功率密^[8]

Figure 1 Energy and power densities of typical electrical devices for energy storage

1 储能密度

目前评价铁电电容器的储能密度有两种主要方法。

1.1 电滞回线测试法

对铁电电材料来讲,充放电过程的能量密度可以通过对其电滞回线积分得到:

$$W = \int E dP \approx \frac{1}{2} \varepsilon_{\text{eff}} E^2 \quad (1)$$

式中, W 为能量密度, E 为电场强度, P 为电极化强度, ε_{eff} 为有效介电常数 (线性近似)。

具体的充电/储能密度 (W_c)、放电/可循环能量密度 (W_{re}) 和能量效率 (η) 分别由式 (2) 定义并计算得出:

$$W_c = \int_0^{P_s} E dP \quad (2a)$$

$$W_{\text{re}} = \int_{P_s}^{P_r} E dP \quad (2b)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{re}}}{W_c} = 1 - \frac{W_{\text{Loss}}}{W_c} \quad (2c)$$

式中, P_s 和 P_r 分别表示铁电材料的饱和极化强度 (Saturated Polarization) 和剩余极化强度 (Remnant Polarization)。

图 2 (a) 给出了一条典型铁电材料的电滞回线: 深色区域 (P_s 到 P_r 曲线投影到电极化强度轴 P 的面积) 表示放电能量密度, 浅色区域 (P_r 、 P_s 和电滞回线包围的部分) 代表充放电过程的能量损耗。从图 2 和式 (1) 可知, 铁电材料的储能特性 (W_c 和 η) 强烈依赖于其电滞回线的形状。我们希望电滞回线具有矫顽场 (E_c) 小, 剩余极化强度 (P_r) 低以及饱和极化强度 (P_s) 高等特点, 即如图 2 (b) 所示的细长型电滞回线。这些特点保证了铁电材料在获得高充电能量密度的同时, 其放电时的能量转化效率 η 也得到相应的提高。进一步来讲, 如果我们可以不断的“延迟”电极化强度的饱和过程^[5], 便可显著提高铁电薄膜存储与释放电荷的能力。这就要求铁电薄膜具有更低的剩余极化强度和低介电常数, 如图 2 (c) 所示。因为储能密度随 (平均) 介电常数线性增加, 但却与饱和电场强度的二次方成正比 [式 (1)], 所以通过提高极化饱和场强来增加铁电电容器的储能密度, 即使付出了降低平均介电常数的代价, 也比单纯提高介电常数具有更好的效果。

1.2 充放电测试法

利用 RC 电路进行电容充放电来测试待测样品的储能密度是另一种常用的介电储能表征方法, 其充放电测试等效电路如图 3 所示^[9-11]。Chu 等人^[5,10]利用快速响应开关来对等效电路中的待测电容器进行充电与放电, 测量负载电阻两端的电压-时间 (t) 曲线, 并通过对 $UI/R \sim t$ 曲线进行积分计算得到样品的储能密度。可以将待测电容器的损耗归结为其放电过程中串联了一个等效电阻, 这一影响使得电容器实际释放的能量小于通过充电储存的能量; 其等效电阻可表示为:

$$\text{ESR}(\omega) = \frac{\tan \delta}{\omega C} \quad (3)$$

式中, $\tan \delta$ 为介电损耗, ω 为角频率, C 为电容器的电容。由该公式可知: 通过减小负载电阻, 可以有效降低放电过程中的损耗。

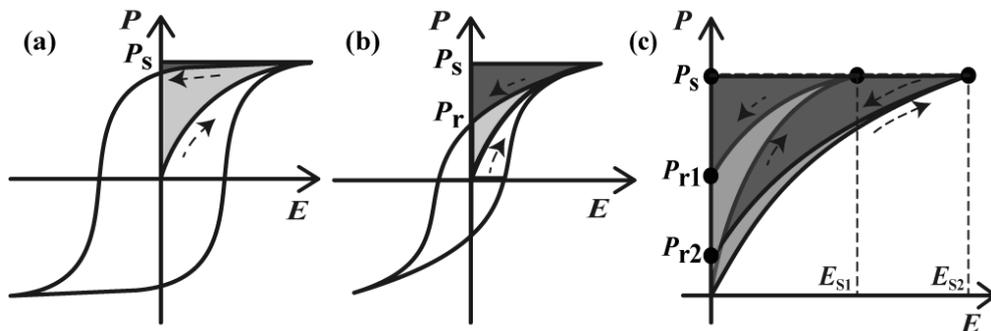


图 2 不同形状的铁电电滞回线^[8]

Figure 2 Ferroelectric hysteresis loops with different shapes

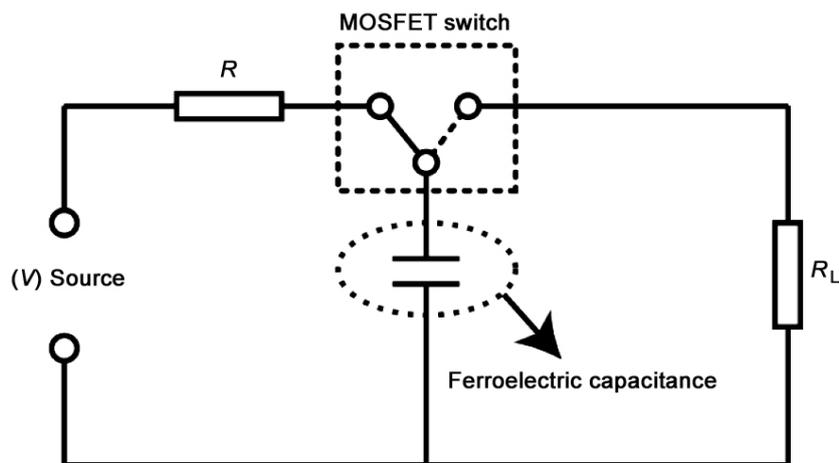


图3 铁电电容器充放电测试等效电路

Figure 3 Schematic of the charge/discharge setup for a ferroelectric capacitor

2 高储能密度铁电材料

2.1 有机高聚物铁电膜

铁电高聚物主要以聚偏二氟乙烯 [Poly(vinylidene Fluoride), PVDF] 及其共聚物为主, 与实际中广泛应用的线性电介质 [如双向拉伸聚丙烯薄膜 (Biaxially Oriented Polypropylene, BOPP)^[12-14] 相比, 铁电高聚物在具有较高介电常数的同时, 其击穿场强 ($\sim 6 \text{ MV/cm}$) 与线性电介质相当^[12]。聚偏二氟乙烯由于其分子式中 CF_2 极化方向的有序排列产生静电偶极矩。聚偏二氟乙烯作为一种半结晶高聚物有多种结晶相; 其中 β 相由于 CF_2 构型的关系相比 σ 相具有更大的净极化强度^[15]。为了进一步提高聚偏二氟乙烯及其共聚物的储能密度, 人们开展了一系列的研究工作。

通过在铁电高聚物中引入适当浓度的缺陷 (如利用高能电子辐照和对高聚物进行修饰^[5,10,16]), 将宏观电畴分解成更小的微观电畴, 从而获得类似弛豫铁电体的细长型电滞回线。Chu 等人^[5,10]通过利用 CFE (Chlorofluoroethylene) 对 P(VDF-TrFE) 进行修饰获得的 P(VDF-TrFE-CFE) 具有优异的细长电滞回线, 其击穿场强和能量密度分别达到 $\sim 4 \text{ MV/cm}$ 和 10 J/cm^3 。这与未做修饰的 P(VDF-TrFE) 相比, 能量存储密度提高了近 1 倍; 另一方面, TrFE 的存在可能拓宽了分子链间的空间并使得晶相无序, 有效减小了低电场下的极化强度, 延迟了高聚物的极化饱和过程。修饰后的铁电高聚物与线性电介质相比, 其放电能量密度提高了近 4 倍。在后续的一系列报导中, 人们将该材料体系的储能密度提高到 $25 \text{ J/cm}^3 \sim 30 \text{ J/cm}^3$ ^[17]。

铁电高聚物具有较高的击穿场强, 但其极化强度往往较小。铁电陶瓷的极化强度很高, 但其击穿场强却往往很小。从式 (1) 可知, 如果结合高聚物的高击穿场强和铁电陶瓷的高极化强度, 则可以获得较高的能量密度。2014 年, Li 等人^[18,19]报道了利用钛酸钡粉体、氮化硼纳米棒和聚偏二氟乙烯基体制备三元铁电高聚物纳米复合材料, 该复合材料不仅击穿场强从 4 MV/cm 提高到 5.5 MV/cm , 其放电能量密度也提高到了 21.2 J/cm^3 ; 虽然和单一组分的铁电高聚物 [如 P(VDF-CTFE) 和 P(VDF-HFP)] 相比放电能量密度大体相当 ($17 \text{ J/cm}^3 \sim 25 \text{ J/cm}^3$), 但是该三元复合材料在 5 MV/cm 电场下的能量效率较单一组分高聚物 ($65\% \sim 70\%$) 提高了约 10%。

高聚物薄膜一般具有成本低、高致密性、高柔韧性等特点。这些特点使得其比较易于大规模生产。但目前已知的铁电高聚物薄膜具有较高的介电损耗, 且其环境耐受度较低, 不适合在极端环境 (高温、低温) 下使用^[5,18,19]。这些特点限制了铁电高聚物薄膜在介电储能中的应用。

2.2 反铁电薄膜

材料中具有反向平行自发极化的电偶极子, 其在电场/机械应力作用下可重新取向成平行态的偶极子, 具有这种特征的材料称为反铁电体。在反铁电体中, 当电场强度很小时, 诱导极化与电场成线性关系, 当电场超过某一阈值时, 电偶极子转向成铁电体, 其极化强度值随着电场变化呈现类似铁电体的滞后现象; 去掉电场后又重新回到反平行极化状态。综上所述, 反铁电体具有两个明显的特征: (1) 宏观的剩余极化强度为零; (2) 电场足够大的情况下, 会呈现双电滞回线。反铁电薄膜的零剩余极化特征, 使得其应用于电容储能领域具有较强的先天优势。

针对反铁电体电容储能的研究主要集中在锆钛酸铅基铁电材料^[20-23]。这类含铅的反铁电材料充电能量密度大体在 $20 \text{ J/cm}^3 \sim 50 \text{ J/cm}^3$ 之间, 储能效率在 $50\% \sim 80\%$ 之间, 大部分储能效率不是特别高。Zhao 等人^[21]用溶胶-凝胶法制备了 $1 \mu\text{m}$ 厚掺镧的锆钛酸铅 ($\text{PbZr}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$) 薄膜, 在其击穿场强 2.14 MV/cm 附近测得薄膜的充电能量密度为 53.5 J/cm^3 , 能量效率约为 70% 。该薄膜在偏压电场下的介电常数处于 $400 \sim 600$ 之间, 薄膜的储能特性在室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 之间波动不大。基于环境因素的考量, Park 等人^[24]对无铅的 $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜进行了研究。他们利用原子层沉积技术制备了掺 Zr 的氧化铪纳米薄膜, 其中 7.7 nm 厚的 $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ 薄膜放电能量密度达到 45 J/cm^3 , 能量效率约为 50% 。该组分薄膜的放电能量密度随温度升高基本保持稳定, 并在经过 10^9 循环测试后仅仅下降 4.5% 。

在充放电过程中, 反铁电薄膜和其界面之间会产生巨大的应变^[25]。反复充放电的过程中极易产生裂纹, 导致薄膜的击穿强度变小并降低其实际使用寿命。另一方面, 反铁电体在大电场下双电滞回线的特点, 导致进一步提高其能量存储效率变得困难。

2.3 含铅和无铅铁电薄膜

与高聚物材料相比, 铁电陶瓷材料 (以钙钛矿型铁电陶瓷为例) 具有高介电常数、工作温度区间宽等特点。如何有效地提高铁电陶瓷薄膜的击穿场强并延迟其极化饱和过程以获得细长型的电滞回线, 是储能铁电陶瓷电容器的研究重点所在。

如选择具有细长型电滞回线的弛豫铁电体材料制备介电储能电容器, 这类材料的放电能量密度可达 $20 \text{ J/cm}^3 \sim 50 \text{ J/cm}^3$, 效率保持在 $50\% \sim 70\%$ 之间^[7,26-28]。例如: 采用溶胶-凝胶法制备的 $3 \mu\text{m}$ 厚掺镧锆钛酸铅 [$\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$] 薄膜^[7]的击穿场强高达 $\sim 1.6 \text{ MV/cm}$ (对应电压为 480 V), 放电能量密度达到 22 J/cm^3 , 能量效率约为 77% 。在 $25^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 温度范围内, 该薄膜的放电能量密度和能量效率基本保持不变。

由于铅对环境和人体的危害限制了含铅材料在很多领域的应用, 无铅铁电陶瓷的研究应运而生, 并逐渐成为了电容储能陶瓷研究的热点。例如, Sun 等人^[29]采用射频磁控溅射法制备了 $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 多层薄膜, 薄膜总厚度控制在 100 nm , 以两层为一周期, 周期数分别为 2、4、8。他们发现, 随着薄膜周期数的增加, 界面效应影响增大, 多层薄膜的击穿场强由 3.0 MV/cm 增加到 4.5 MV/cm , 对应的放电能量密度从 26.4 J/cm^3 增加到 52.4 J/cm^3 , 储能效率从 60% 增加到 80% 。Ortega 等人^[30]利用脉冲激光沉积技术在 MgO 单晶基体上生长出 $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 铁电-弛豫铁电超晶格薄膜。由漏电流与电场关系曲线推算出该薄膜的击穿场强达到 $5.8 \text{ MV/cm} \sim 6 \text{ MV/cm}$, 同时其放电能量密度达到 46 J/cm^3 。Kwon 等人研究了复杂组分的 $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Mg,Ti})\text{O}_3$ 薄膜 ($0.1 \leq x \leq 0.15$) 的电容储能特性。他们发现, 当 $x = 0.12$ 时, 薄膜的放电能量密度在 1.9 MV/cm 电场下达 37 J/cm^3 , 并在室温到 200°C 之间具有优异的稳定性。McMillen 等人^[31]利用脉冲激光沉积技术在 SrTiO_3 基体上分别生长了 $(\text{BiFeO}_3)_{0.6}\text{-}(\text{SrTiO}_3)_{0.4}$ 单层薄膜和 $(\text{BiFeO}_3)_{0.6}\text{-}(\text{SrTiO}_3)_{0.4}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 双层薄膜。他们的研究表明, 增加一层 6 nm 厚氧化铝薄膜之后, 薄膜的饱和和极化强度变化不大, 但其

击穿电场由 650 kV/cm 提高到了 1.05 MV/cm, 这使得薄膜的放电能量密度提高了 30% (从约 13 J/cm³ 提高到约 17 J/cm³)。

在最近的自然通讯工作中^[8], 我们选择了组分为 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 的陶瓷靶材来溅射制备高储能密度无铅铁电薄膜。选择这一组分主要基于以下考虑: (1) 室温下该组分的锆钛酸钡为菱方相铁电体, 其电滞回线与四方相的钛酸钡相比更为细长; (2) 易于在薄膜中创造出纳米畴结构: 常用钙钛矿型半导体基体 (晶格常数在 3.7 至 3.9 Å 之间) 与 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ (晶格常数约为 4.1 Å) 之间有着较大的压缩错配应变, 会诱导薄膜在靠近基体附近生长出四方相, 形成菱方与四方的混合相多畴结构; 随着薄膜厚度的增加, 错配应力得到释放, 薄膜中菱方相的含量逐渐增加, 形成菱方相的孪生畴结构; 在纳米尺度上这些互相竞争的相结构和畴结构有着非常低的转换势垒, 易于响应外电场的调控^[32–34], 从而降低介电色散; 在外电场由低向高增加时, 这些纳米精细结构对薄膜内电荷的输运和能量的传递起到“钉扎”作用, 使薄膜具有较低的剩余极化强度和延迟的极化饱和, 从而同时获得高储能密度和高储能效率。

我们分析了通过溅射法制备的外延锆钛酸钡薄膜, 其厚度从 350 nm 到 1.8 μm 不等。其中 350 nm 薄膜的储能密度达到 166 J/cm³; 随着薄膜厚度增加到 1.8 μm, 其储能密度降低到 40 J/cm³ ~ 55 J/cm³, 同时效率提高到 88% ~ 96%。Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 薄膜中的微观结构以四方/菱方混合相为主, 提高了薄膜的击穿场强, 进而有效提高了能量存储密度。另一方面, 菱方相含量随膜厚的增加而提高, Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜中以菱方相高阶畴结构为主。该高阶畴的主要特点为: (1) 在一阶畴 (贯穿膜厚度的“微米”畴) 内部形成, 其大小为纳米量级 (数十纳米); (2) 以头接尾形式形成周期性畴结构, 在垂直于膜法线方向的总极化强度分量近似为零。这种纳米畴结构具有几乎与外电场同步的极化响应, 有效提高了 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜的能量存储效率。此外, Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 膜储能特性的温度稳定性、介电性能的频率稳定性、充放电的循环保持特性均十分优异^[8]。

2.4 低成本、小型化和集成化尝试

目前的研究主要集中在如何提高生长在硅和其他常用氧化物单晶基体上的铁电薄膜电容器的储能特性, 包括储能密度、效率和稳定性等多个方面。由于这些基体比生长在它们上面的铁电薄膜体积和重量都要大很多倍, 所以薄膜存储的总能量相比陶瓷仍然很小。在柔性基体上生长铁电薄膜, 不仅可以有效提高薄膜的面积, 还可以降低电容器件整体的重量和成本, 促进器件的小型化、规模化与集成化。Lee 等人^[35]在 25 μm 厚 Ni/Cr 不锈钢上生长了 1 μm 厚的多晶 (Pb, La)ZrO₃ 反铁电薄膜, 其储能密度与效率分别为 15 J/cm³ 和 75%。该柔性电容器结构经过 1000 次反复弯曲后, 其储能特性基本保持不变。Ma 等人^[36–38]对在金属箔上生长的 Pb_{0.92}La_{0.08}Zr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ (PLZT) 薄膜做了很多有益的尝试。他们发现, 在偏压电场为零时, PLZT 薄膜的相对介电常数达到约 560, 损耗小于 0.05, 其室温储能密度能达到 50 J/cm³, 而在 150°C 时其储能密度仍能达到 37 J/cm³。经测试, PLZT 薄膜可以在 300 kV/cm 的电场下工作至少 5000 h。根据他们的报道, 在铝箔上生长的 PLZT 薄膜经过 3 × 10⁹ 充放电循环后, 其最大极化强度值仅下降 3%。

3 结 论

我们对高储能密度铁电薄膜的研究现状做了一个简要的综述。目前对于储能铁电薄膜的研究, 尤其是在高聚物铁电薄膜电容器、常规铁电薄膜电容器和反铁电薄膜电容器方面取得了不少进展。由于人们对环境问题的关注持续增强, 无铅铁电薄膜电容器成为相关研究的一个热点。铁电材料介电常数高, 极化强度大而且易饱和。针对这些特点, 人们在尝试提高铁电薄膜的储能密度时, 做了

一些新颖的改进:

(1) 铁电高聚物的改性和纳米复合;

(2) 常规铁电薄膜的结构设计,包括与具有高击穿场强的线性电介质形成复合结构、设计梯度成分的固溶体铁电薄膜和组分调控的弛豫铁电薄膜、对铁电薄膜进行掺杂改性以及用畴工程方法设计铁电薄膜的微观结构等;

(3)反铁电薄膜的掺杂调控。

虽然目前铁电薄膜的电容储能密度已达到 10^2 J/cm^3 数量级,但是由于薄膜本身依附于更厚的基体,导致其存储的能量很少。提高铁电薄膜储能密度的有效方式包括提高薄膜的厚度(通过薄膜沉积技术的改进或研发新的沉积技术以提高薄膜的生长效率与品质)和增大其有效存储面积(通过柔性基体和多层膜技术的研发)。目前在研究中比较关注铁电薄膜储能密度和储能效率的提升,但是从实际应用的角度考虑,薄膜储能的温度稳定性、循环保持性等也是必不可少的考量指标。

最后,目前铁电薄膜储能密度的测量以电滞回线为主,这种测试手段与 RC 电路充放电测试相比,测得的数值偏高且测试条件的局限性大。高精度、宽适用范围(温度、频率、负载等)测试设备的缺乏是制约我们进一步研究铁电薄膜储能特性并开发相关应用产品的重大障碍。因此,设计制备这种基于 RC 电路的电容储能测试设备,并形成相关测试标准,是介电储能技术的一个未来研究方向。

参考文献

- [1] SARJEANT WJ, ZIRNHELD J, MACDOUGALL FW. Capacitors [J]. IEEE Transaction on Plasma Science, 1998, 26 (5): 1368–1392.
- [2] WHITTINGHAM MS. Materials challenges facing electrical energy storage [J]. MRS Bulletin, 2008, 33: 411–419.
- [3] YAO K, Chen ST, RAHIMABADY M, et al. Nonlinear dielectric thin films for high-power electric storage with energy density comparable with electrochemical supercapacitors [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 2011, 58 (9): 1968–1974.
- [4] 黄佳佳, 张勇, 陈继春. 高储能密度介电材料的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23 (z2): 307–312, 321.
- [5] CHU B, ZHOU X, REN KL, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed [J]. Science, 2006, 313 (5785): 334–336.
- [6] SIGMAN J, BRENNECKA G L, CLEM PG, et al. Fabrication of perovskite-based high-value integrated capacitors by chemical solution deposition [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 1851–1857.
- [7] TONG S, MA BH, NARAYANAN M, et al. Lead lanthanum zirconate titanate ceramic thin films for energy storage [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5: 1474–1480.
- [8] CHENG HB, OUYANG J, ZHANG YX, et al. Demonstration of ultra-high recyclable energy densities in domain-engineered ferroelectric films [J]. Nature Communications, 2017, 8: No. 1999.
- [9] CHEN XF, Zhang HL, CAO F, et al. Charge-discharge properties of lead zirconate stannate titanate ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106: No. 034105.
- [10] CHU BJ, ZHOU X, NEESE B, et al. Relaxor ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer for high energy density storage capacitors [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2006, 13: 1162–1169.
- [11] XU B, MOSES P, PAI NG, et al. Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films [J]. Applied Physics Letters, 1998, 72: 593–595.
- [12] RABUFFI M, PICCI G. Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors [J]. IEEE Transaction on Plasma Science, 2002, 30: 1939–1942.

- [13] LI Q, CHEN L, GADINSKI MR, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites [J]. *Nature*, 2015, 523 (7562): 576–579.
- [14] KIM Y, KATHAPERUMAL M, SMIYH OL, et al. High-energy-density sol–gel thin film based on neat 2-cyanoethyltrimethoxysilane [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5: 1544–1547.
- [15] CHEN Q, SHEN Y, ZHANG S, et al. Polymer-based dielectrics with high energy storage density [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2015, 45: 433–458.
- [16] CHENG ZY, ZHANG QM, BATEMAN F B. Dielectric relaxation behavior and its relation to microstructure in relaxor ferroelectric polymers: high-energy electron irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92: 6749–6753.
- [17] WANG Y, ZHOU X, CHEN Q, et al. Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17: 1036–1042.
- [18] ZHOU X, CHU B, NEESE B, et al. Electrical energy density and discharge characteristics of a poly(vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene) copolymer [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2007, 14: 1133–1138.
- [19] LI Q, HAN K, GADINSKI MR, et al. High energy and power density capacitors from solution-processed ternary ferroelectric polymer nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 6244–6249.
- [20] HAO X, ZHAI J, YAO X. Improved energy storage performance and fatigue endurance of Sr-doped PbZrO_3 antiferroelectric thin films [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92: 1133–1135.
- [21] ZHAO Y, HAO X, ZHANG Q. Energy-storage properties and electrocaloric effect of $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$ antiferroelectric thick films [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6: 11633–11639.
- [22] PARUI J, KRUPANIDHI SB. Enhancement of charge and energy storage in sol-gel derived pure and La-modified PbZrO_3 thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: No.192901.
- [23] YE M, SUN Q, CHEN X, et al. Effect of Eu doping on the electrical properties and energy storage performance of PbZrO_3 antiferroelectric thin films [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94: 3234–3236.
- [24] PARK MH, KIM HJ, KIM YJ, et al. Thin $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ films: a new lead-free system for electrostatic supercapacitors with large energy storage density and robust thermal stability [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4: No.1400610.
- [25] MIRSHEKARLOO MS, YAO K, SRITHARAN T. Large strain and high energy storage density in orthorhombic perovskite $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y)\text{O}_3$ antiferroelectric thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97: No. 142902.
- [26] ZHANG L, HAO X, YANG J, et al. Large enhancement of energy-storage properties of compositional graded $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric thick films [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 2011–2014.
- [27] HAO X, WANG Y, YANG J, et al. High energy-storage performance in $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112: No. 114111.
- [28] LIU Y, HAO X, AN S. Significant enhancement of energy-storage performance of $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric thin films by Mn doping [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114: No. 174102.
- [29] SUN Z, MA C, LIU M, et al. Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors via interface engineering [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: No. 1604427.
- [30] ORTEGA N, KUMAR A, SCOTT J, et al. Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24: No. 445901.
- [31] MCMILLEN M, DOUHLAS AM, CORREIA TM, et al. Increasing recoverable energy storage in electroceramic capacitors using “dead-layer” engineering [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101: No.242909.
- [32] OUYANG J, ZHANG W, ALPAY SP, et al. Effect of elastic domains on electromechanical response of epitaxial ferroelectric films with a three-domain architecture [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2013, 2: 1–10.

[33] ZECHES RJ, ROSSELL MD, ZHANG JX, et al. A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO₃ [J]. Science, 2009, 326 (5955): 977–980.

[34] ROYTBURD AL, OUYANG J, BOYERINAS BM, et al. Stability of heterophase nanostructure and field induced response of epitaxial ferroelectric films [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99: 6–9.

[35] LEE HJ, WON SS, CHO KH, et al. Flexible high energy density capacitors using La-doped PbZrO₃ anti-ferroelectric thin films [J]. Applied Physics Letters, 2018, 112: No. 092901.

[36] MA B, KWON DK, NARAYANAN M, et al. Dielectric properties and energy storage capability of antiferroelectric Pb_{0.92}La_{0.08}Zr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ film-on-foil capacitors [J]. Journal of Materials Research, 2009, 24: 2993–2996.

[37] MA B, KWON DK, NARAYANAN M, et al. Fabrication of antiferroelectric PLZT films on metal foils [J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44: 11–14.

[38] HU Z, MA B, LIU S, et al. Ceramic dielectric film capacitors fabricated on aluminum foils by chemical solution deposition [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 52: 189–193.

※ ※



成宏卜, 南京邮电大学电子与光学工程学院讲师。2017年获得山东大学材料科学与工程专业博士学位。主要研究领域为铁电/压电材料及其微机电系统器件设计与制作。近年来在相关领域发表SCI论文15篇, 参与撰写专著一部。



欧阳俊, 山东大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师。2005年获得美国马里兰大学材料科学与工程专业博士学位。主要从事功能/智能陶瓷薄膜材料及其纳米结构的研究, 特别是应用于能量搜集、转换和存储, 微电子和微机电系统, 信息技术等领域的功能氧化物薄膜或涂层材料。在相关领域发表研究论文80余篇, 主持编写专著一部。