

# A 位 La/Sr 共掺杂 PbZrO<sub>3</sub> 薄膜的制备及储能特性优化

沈浩<sup>1</sup>, 陈倩倩<sup>1</sup>, 周渤翔<sup>1</sup>, 唐晓东<sup>1</sup>, 张媛媛<sup>1,2</sup>

(1. 华东师范大学 电子科学系, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 华东师范大学重庆研究院, 重庆 401120)

**摘要:** 反铁电材料凭借超高的功率密度, 在电介质能量存储领域具有极高的研究热度。铅酸铅(PbZrO<sub>3</sub>, PZO)是反铁电材料的典型代表, 也是研究最为广泛的反铁电材料之一。如何提升 PZO 基材料的储能性能是目前的研究重点。本工作在 La<sup>3+</sup>掺杂 PZO 的基础上, 进一步将小半径的 Sr<sup>2+</sup>掺入到 PZO 钙钛矿结构的 A 位, 实现了 PZO 基反铁电薄膜储能性能的进一步提升。采用溶胶-凝胶法制备了 A 位 La/Sr 共掺杂 Pb<sub>0.94-x</sub>La<sub>0.04</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>(Sr-PLZ-*x*, *x* = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12)反铁电薄膜, 系统研究了不同 Sr<sup>2+</sup>掺杂量对 Sr-PLZ-*x* 反铁电薄膜的晶体结构, 以及铁电性能、储能性能和疲劳性能等的影响。结果表明: 随着 Sr<sup>2+</sup>掺杂量 *x* 的增加, Sr-PLZ-*x* 薄膜的晶格常数不断减小, 薄膜的饱和极化强度先略有增加并保持, 后逐渐降低。同时, Sr-PLZ-*x* 薄膜的容忍因子逐步降低, 转折电场不断增大, 反铁电性逐渐增强, 击穿场强有所提高, 储能性能得到提高。在 *x*=0.03 时, Sr-PLZ-*x* 反铁电薄膜的储能密度和储能效率分别达到 31.7 J/cm<sup>3</sup> 和 71%, 储能性能最优。同时掺入 Sr<sup>2+</sup>也使得 Sr-PLZ-*x* 反铁电薄膜的疲劳性能进一步优化, 其中 *x*=0.12 组分薄膜样品在经历了 10<sup>7</sup> 次循环后, 储能密度和储能效率仅有 3.4% 和 2.7% 的衰减。综上所述, A 位 La/Sr 共掺杂可有效提高 PZO 基反铁电薄膜的储能性能。

**关键词:** 元素掺杂; 铅酸铅; 反铁电; 储能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-1022-07

## Preparation and Energy Storage Properties of A-site La/Sr Co-doped PbZrO<sub>3</sub> Thin Films

SHEN Hao<sup>1</sup>, CHEN Qianqian<sup>1</sup>, ZHOU Boxiang<sup>1</sup>, TANG Xiaodong<sup>1</sup>, ZHANG Yuanyuan<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Chongqing Institute of East China Normal University, Chongqing 401120, China)

**Abstract:** Antiferroelectric materials have been extensively studied in the field of dielectric energy storage due to their ultra-high power density. Lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>, PZO), as a prototype of antiferroelectric material, has been one of the most studied antiferroelectric materials, and research on enhancing energy storage performance of PZO-based materials is a hotspot of the current study. In this work, further improvement of the energy storage performance of PZO-based antiferroelectric thin films was realized by further doping small-radius Sr<sup>2+</sup> into the A-site of the PZO perovskite structure on the basis of La<sup>3+</sup>-doped PZO. A series of antiferroelectric thin films of A-site La/Sr co-doped Pb<sub>0.94-x</sub>La<sub>0.04</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (Sr-PLZ-*x*, *x* = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12) were prepared by Sol-Gel method, and the

收稿日期: 2024-02-28; 收到修改稿日期: 2024-03-11; 网络出版日期: 2024-03-30

基金项目: 重庆市自然科学基金(CSTB2022NSCQ-MSX1474)

Natural Science Foundation of Chongqing Municipality (CSTB2022NSCQ-MSX1474)

作者简介: 沈浩(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: sh17855518188@163.com

SHEN Hao (1990-), male, Master candidate. E-mail: sh17855518188@163.com

通信作者: 张媛媛, 副教授. E-mail: yyzhang@ee.ecnu.edu.cn

ZHANG Yuanyuan, associate professor. E-mail: yyzhang@ee.ecnu.edu.cn

effects of Sr<sup>2+</sup> doping on the crystal structure and electrical properties such as ferroelectricity, energy storage, and fatigue properties of Sr-PLZ-*x* antiferroelectric films were systematically investigated. The results show that with the doping of Sr<sup>2+</sup>, the lattice constants are gradually reduced, and the saturation polarization of the films is first slightly increased and then maintained, but finally gradually decreased. The tolerance factors of Sr-PLZ-*x* films are reduced with increasing Sr<sup>2+</sup> doping content, while the antiferroelectricities of the films are enhanced. Both the switching field and the breakdown strength are increased, resulting in an improved energy storage performance of Sr-PLZ-*x* films. At *x*=0.03, the energy storage performance of Sr-PLZ-*x* antiferroelectric film reaches the highest, with the energy storage density and efficiency are 31.7 J/cm<sup>3</sup> and 71%, respectively. Meanwhile, the doping of Sr<sup>2+</sup> also makes the fatigue characteristics of Sr-PLZ-*x* antiferroelectric films further improved. The *x*=0.12 antiferroelectric film exhibits only 3.4% and 2.7% degradation in energy storage density and energy storage efficiency after 10<sup>7</sup> cycles. In summary, the method of A-site La/Sr co-doping can effectively improve the energy storage performance of PZO-based antiferroelectric films.

**Key words:** elemental doping; lead zirconate; antiferroelectric; energy storage

满足日益增长的全球能源需求是当前科技发展的重要挑战之一。由于反铁电材料具有充/放电速度快、损耗低等优点,在新型高功率脉冲电容器领域具有广泛的应用前景,受到诸多科研工作者的关注<sup>[1-4]</sup>。反铁电材料储能是基于电场作用下的能量转换,其物理本质是双电滞回线。当外加电场大于正向转折电场( $E_{AF}$ ,反铁电相转变到铁电相时的电场强度)时,初始反铁电相转换为铁电相,电能即转换为极化势能;当电场撤除并小于反向转折电场( $E_{FA}$ ,铁电相转变到反铁电相时的电场强度)时,亚稳的铁电相又重新转换到反铁电相,内部能量瞬时释放,产生较强的脉冲功率<sup>[5]</sup>。电容器的主要性能指标是储能

密度( $W_s = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP$ )和储能效率( $\eta = \frac{W_s}{W_s + W_{loss}}$ )<sup>[6]</sup>,

其中 $P_{max}$ 和 $P_r$ 分别为薄膜的饱和极化强度和剩余极化强度, $E$ 为电场强度, $W_{loss}$ 表示放电过程中的能量损耗。

锆酸铅(PbZrO<sub>3</sub>, PZO)是反铁电材料的典型代表,但是由于其击穿电场偏低,回滞较大,使得纯PZO基反铁电材料的储能性能并不理想。经过研究人员的长期探索,提升PZO基反铁电材料储能性能的主要途径是提高转折电场,减小回滞,并进一步提高击穿强度,进而提高储能密度和储能效率。目前,大多数研究主要通过化学组成设计以及薄膜结构设计等来实现<sup>[7-12]</sup>。化学组成设计主要依据容忍因子 $t$ 进行。通常来说,容忍因子越小,反铁电相越稳定;容忍因子越大,铁电相越稳定<sup>[13-14]</sup>。在ABO<sub>3</sub>型

钙钛矿结构中,可根据 $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$ 计算容忍因

子。其中, $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$ 分别为A位离子、B位离子和

氧离子半径。不难看出,A位引入离子半径较小的元素,B位引入离子半径较大的元素,可使容忍因子减小,反铁电相稳定性增强,材料的转折电场增大<sup>[15]</sup>。PZO基反铁电材料中,在A位掺入具有较小离子半径La<sup>3+</sup>(0.136 nm),可以大大提高反铁电相的稳定性,吸引了研究人员的广泛注意<sup>[7,16-19]</sup>。Bharadwaja等<sup>[16-17]</sup>在不同La<sup>3+</sup>含量的(Pb,L a)ZrO<sub>3</sub>薄膜研究中指出,掺入小离子半径的La<sup>3+</sup>使得室温下薄膜的介电常数从220增至325。此外,随着La<sup>3+</sup>含量增大,居里温度不断降低,同时介电常数峰值显著降低,并在高含量La<sup>3+</sup>掺杂的薄膜中观察到类似于弛豫铁电材料中常有的介电常数峰扩散现象。Cai等<sup>[7]</sup>通过改变PZO基薄膜中掺入的La<sup>3+</sup>含量,发现随着La<sup>3+</sup>含量增大,薄膜转折电场不断增强,同时逐渐呈现弛豫特性。相比于纯PZO薄膜15.1 J/cm<sup>3</sup>的储能密度,Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.1</sub>ZrO<sub>3</sub>薄膜的储能密度可达到23.1 J/cm<sup>3</sup>,储能效率也由56%提高到73%。与此同时,由于La<sup>3+</sup>对Pb<sup>2+</sup>的不等价取代会产生A位空位,且理论计算说明晶格应力 $\sigma$ 会增加反铁电相和铁电相之间的能量势垒,进而增强薄膜的反铁电性<sup>[7]</sup>。然而,随着La<sup>3+</sup>掺杂量的进一步增加,薄膜弛豫特性明显增强,能量转换效率不断提升,但与此同时饱和极化却明显下降,这不利于储能密度的进一步提升。优化La<sup>3+</sup>掺杂量在改善PZO薄膜的转折电场、储能效率的同时,还可以保持高饱和极化强度,储能密度和储能效率达到La<sup>3+</sup>掺杂的相对最优值。A位第II主族元素(离子半径Ca<sup>2+</sup>: 0.134 nm; Sr<sup>2+</sup>: 0.144 nm; Ba<sup>2+</sup>: 0.161 nm)的掺杂也较为常见。Hao等<sup>[20]</sup>通过用Sr<sup>2+</sup>取代Pb<sup>2+</sup>制备了(Pb<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>)ZrO<sub>3</sub>薄膜,实验发现掺杂后的薄膜转折电场及居里温度明

显提高,该薄膜在 600 kV/cm 的电场下,储能密度由纯 PZO 的  $13 \text{ J/cm}^3$  提高到  $14.5 \text{ J/cm}^3$ ,同时,储能效率由 68% 上升到 78%。而当离子半径更大的  $\text{Ba}^{2+}$  取代  $\text{Pb}^{2+}$  时,薄膜的转折电场减小,意味着反铁电性减弱<sup>[21]</sup>。Yuan 等<sup>[15]</sup>在  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  三种元素掺杂的 PZO 薄膜中再次验证了容忍因子规则。在 PZO 陶瓷中, A/B 位 La/Ti 共掺杂<sup>[22-24]</sup>、B 位 Ti/Sn 共掺杂<sup>[25-26]</sup>已得到广泛研究,极大扩展了反铁电相区域。但是目前,在 PZO 材料中 A 位共掺杂的研究文献报道相对较少。

本工作拟以  $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{ZrO}_3$  为基体,在 A 位引入  $\text{Sr}^{2+}$ ,制备 A 位 La/Sr 共掺杂的  $\text{Pb}_{0.94-x}\text{La}_{0.04}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  (Sr-PLZ- $x$ ,  $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ ) 反铁电薄膜,研究  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量  $x$  对 Sr-PLZ- $x$  反铁电薄膜的显微结构调控规律,探索 A 位 La/Sr 共掺杂对材料性能的影响,进一步阐明化学组成设计对其电学性能、储能及疲劳特性影响机制,为开发基于反铁电材料的高性能储能电容器等新型电子器件提供坚实的材料支撑。

## 1 实验方法

### 1.1 薄膜制备

采用溶胶-凝胶法在 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备  $\text{Pb}_{0.94-x}\text{La}_{0.04}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  (Sr-PLZ- $x$ ,  $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ ) 薄膜。首先按照各组份化学计量比称量高纯度醋酸铅( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 国药集团,纯度  $\geq 99.5\%$ )、醋酸镧( $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Sigma, 纯度  $\geq 99\%$ ) 和醋酸锶( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Sigma, 分析纯),为了避免铅在退火过程中挥发,加入了过量 10% 的醋酸铅。将称量好的药品倒入干燥洁净的圆底烧瓶中并加入适量醋酸,充分搅拌加热,再加入适量乙酰丙酮稳定剂,同时在 100 °C 下加热回流 40 min,直至全部溶解。溶液冷却至室温后,按照化学计量比向混合溶液中加入正丙醇锆( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , Sigma, 纯度  $\geq 70\%$ )。使用磁力搅拌器以 1000 r/min 转速搅拌 30 min 使溶液充分混合。静置 24 h 后,最终得到浓度为 0.1 mol/L 的 Sr-PLZ- $x$  前驱体溶液。使用  $\phi 250 \mu\text{m}$  孔径的针孔过滤器过滤前驱体溶液,去除溶液中较大颗粒的杂质。在匀胶机上旋涂,得到厚度均匀的湿膜。将湿膜放入快速退火炉中,在 200 °C 下保温 120 s,在 400 °C 下保温 120 s,最后在 650 °C 保温 180 s。重复上述步骤,获得目标厚度的薄膜。

### 1.2 结构表征和性能测试

本实验采用荷兰帕纳科公司生产的锐影 X 射线

衍射系统(XRD)对薄膜物相结构进行测试分析。使用美国 Asylum Research 的 Cypher 系统以及 Zeiss GeminiSEM 450 热场扫描电子显微镜(SEM)对薄膜样品的表面和截面显微结构进行表征,获得表面形貌和截面厚度等信息。采用德国 aixACCT 公司研发生产的 TF Analyzer 3000 铁电分析仪对薄膜的室温电滞回线、击穿场强和疲劳性能进行测试。

## 2 结果和讨论

### 2.1 物相和结构表征

图 1(a)展示了不同  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的 Sr-PLZ- $x$  薄膜的 XRD 谱图。由图可知,所有 Sr-PLZ- $x$  薄膜均呈现多晶特征,由于受到 Pt 衬底的(111)取向影响, Sr-PLZ- $x$  薄膜的(111)衍射峰强度要明显高于其他衍射峰,表明 Sr-PLZ- $x$  薄膜的(111)择优取向<sup>[7,27]</sup>。为了更清晰地观察  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂对 Sr-PLZ- $x$  薄膜结构的影响,对(111)衍射峰进行放大处理,结果如图 1(b)所示。随着  $\text{Sr}^{2+}$  的不断掺入,(111)衍射峰逐渐向更高的角度偏移,这意味着越来越多的  $\text{Sr}^{2+}$  成功掺入  $\text{PbZrO}_3$  晶体内部,半径更小的  $\text{Sr}^{2+}$  取代了 A 位  $\text{Pb}^{2+}$ ,导致晶胞体积减小,晶格常数减小。

为了得到溶胶-凝胶法制备的 Sr-PLZ- $x$  薄膜生长质量和薄膜厚度等细节信息,利用 SEM 分别观测 Sr-PLZ- $x$  薄膜的表面和截面形貌。图 2 为 Sr-PLZ- $x$  薄膜的截面 SEM 形貌,薄膜断面结构致密规整,有明显的柱状生长特征,表明薄膜的生长质量较好。薄膜与衬底之间界面清晰可辨,所制备的 Sr-PLZ- $x$  薄膜厚度均在 270 nm 左右。

### 2.2 铁电性能分析

图 3(a-e)展示了不同  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的 Sr-PLZ- $x$  薄膜

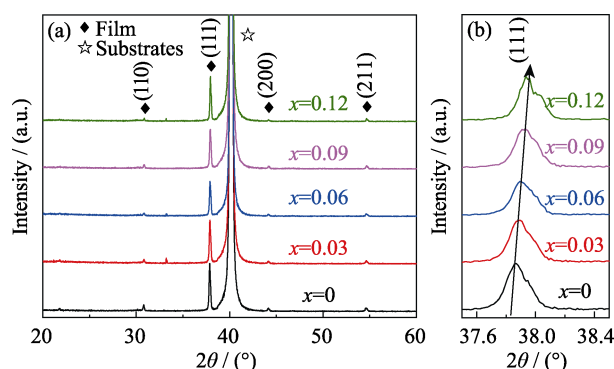
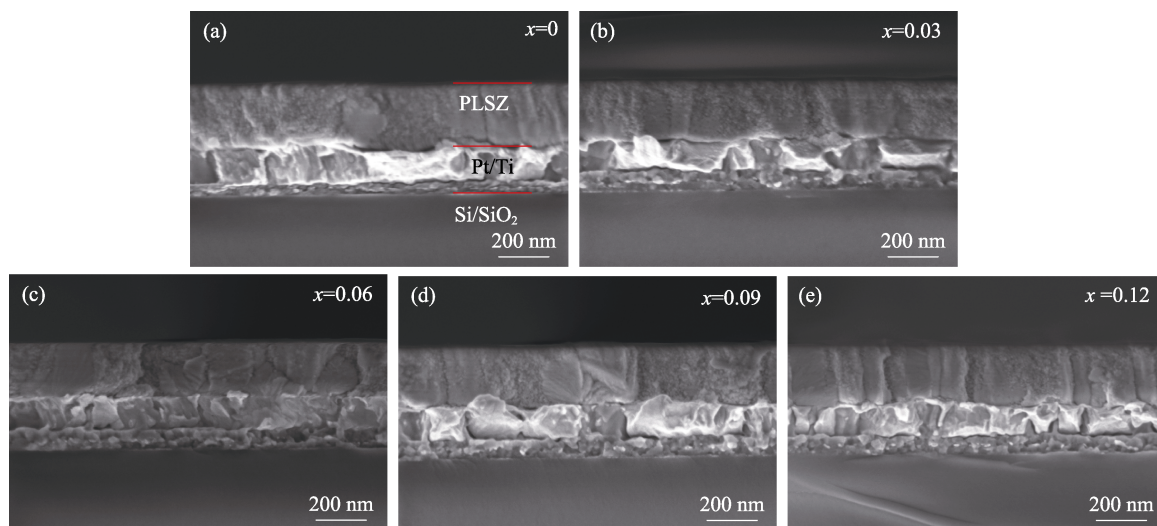
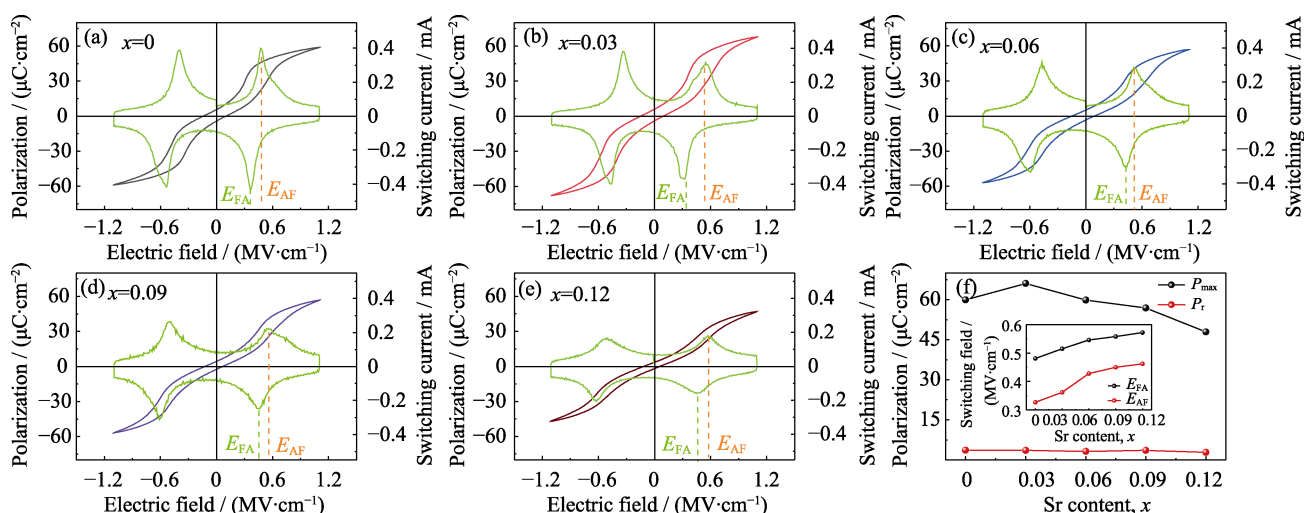


图 1 在 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 上生长的 Sr-PLZ- $x$  薄膜的 XRD 谱图(a)以及(111)衍射峰附近的 XRD 放大图(b)

Fig. 1 XRD patterns of Sr-PLZ- $x$  films grown on Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (a) and enlarged XRD patterns at the (111) diffraction peak (b)

图2 Sr-PLZ- $x$  薄膜样品的 SEM 截面照片Fig. 2 Cross-section SEM images of Sr-PLZ- $x$  thin films(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.03$ ; (c)  $x=0.06$ ; (d)  $x=0.09$ ; (e)  $x=0.12$ 图3 Sr-PLZ- $x$  薄膜样品的  $P$ - $E$  回线和相应  $I$ - $E$  曲线(a~e)以及转折电场  $E_{AF}$ 、 $E_{FA}$  随  $Sr^{2+}$  掺杂量的变化关系(f)Fig. 3  $P$ - $E$  hysteresis loops and  $I$ - $E$  curves of Sr-PLZ- $x$  thin films (a-e) and switching fields  $E_{AF}$  and  $E_{FA}$  as a function of  $Sr^{2+}$  doping content (f)

Colorful figures are available on website

在室温下的双极电滞( $P$ - $E$ )回线和对应的翻转电流( $I$ - $E$ )曲线, 所有测试均在 1 kHz 的测试频率和 1.1 MV/cm 的电场下进行。在所有薄膜中均清晰地观察到典型的反铁电双电滞回线以及具有四个明显开关电流峰的  $I$ - $E$  曲线, 其中位于第一象限的正向转折电场  $E_{AF}$ (从反铁电相到铁电相)和反向转折电场  $E_{FA}$ (从铁电相到反铁电相)已用相应符号在图中标记出。

为了清楚地对比不同  $Sr^{2+}$  掺杂量对 Sr-PLZ- $x$  薄膜铁电性能的影响, 图 3(f)展示了在 1.1 MV/cm 电场下 Sr-PLZ- $x$  薄膜的饱和极化强度( $P_{max}$ )和剩余极化强度( $P_r$ )与  $Sr^{2+}$  掺杂量之间的关系, 其中插图不同  $Sr^{2+}$  掺杂量 Sr-PLZ- $x$  薄膜的正向转折电场  $E_{AF}$  以及反向转折电场  $E_{FA}$  变化情况。随着  $Sr^{2+}$  掺杂量不

断增大,  $P_r$  保持相对稳定, 且维持在相对较低的数值。而  $P_{max}$  随着  $Sr^{2+}$  掺杂量从  $x=0$  增加到  $x=0.12$ , 先略有增加并保持在 60  $\mu C/cm^2$  左右, 后逐渐降低至 45  $\mu C/cm^2$ 。这说明通过 La/Sr 共掺杂的策略, 可以避免单掺杂量过多而造成的  $P_{max}$  下降过快的弛豫现象。Pan 等<sup>[28]</sup>研究发现, 压应力会导致势阱的自由能增大, 并引起势谷向低极化方向移动, 因此在 Sr-PLZ- $x$  反铁电薄膜样品中, 掺入的  $Sr^{2+}$  越多, 晶格中产生的压缩应力越大,  $P_{max}$  随之降低。另外, PZO 反铁电材料的  $P_{max}$  与 A 位离子的相对位移密切相关<sup>[29-30]</sup>。在 Sr-PLZ- $x$  反铁电薄膜中由于 A 位  $Pb^{2+}$  被  $Sr^{2+}$  取代, 导致 A 位  $Pb^{2+}$  的数量减小, 从而使得  $P_{max}$  减小。值得注意的是, 当  $Sr^{2+}$  掺杂量  $x=0.03$  时,



$P_{\max}$  相比  $x=0$  时出现略微上升, 这可能是由于  $\text{Sr}^{2+}$  的掺入引起晶胞体积减小, 增大了 A 位  $\text{Pb}^{2+}$  的相对位移<sup>[31]</sup>。 $\text{Sr}^{2+}$  的掺入使得  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜的转折电场明显提高, 在  $x=0.12$  时,  $E_{\text{AF}}$  和  $E_{\text{FA}}$  分别达到 0.46 MV/cm 和 0.57 MV/cm, 同时  $E_{\text{AF}}$  与  $E_{\text{FA}}$  之间的差值随着  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的增加不断减小, 这对提升薄膜的储能密度和储能效率十分有利。 $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜的转折电场的变化可能与容忍因子以及晶格应力的改变有关。根据 Cai 等<sup>[7]</sup>和 Zhang 等<sup>[32]</sup>的研究以及容忍因子的规律可知, 当小半径  $\text{Sr}^{2+}$  取代 A 位  $\text{Pb}^{2+}$  时, 容忍因子减小, 薄膜的反铁电性增强, 转折电场增加。同时, 掺杂在 PZO 晶格中引入内部压应力进一步增大反铁电相和铁电相之间的能量势垒, 增强薄膜的反铁电性, 有利于反铁电薄膜储能密度和效率的提升<sup>[13-15]</sup>。

### 2.3 储能特性分析

为了探究  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜的储能潜力, 利用 Weibull 分布函数对薄膜的击穿场强( $E_{\text{BDS}}$ )进行统计分析, 结果如图 4(a)所示。掺入  $\text{Sr}^{2+}$  在一定程度上提高了  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜的击穿场强, 其中  $x=0.03$  薄膜样品的击穿场强达到了 1.556 MV/cm, 这与 Hao 等<sup>[20]</sup>在  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})\text{ZrO}_3$  薄膜中发现  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂提高薄膜击穿场强的结果一致。通过计算得到不同浓度  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂的  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜在各自击穿电场下的储能密度( $W_{\text{re}}$ )和储能效率( $\eta$ ), 如图 4(b)所示,  $x=0.03$  组分薄

膜具有最优的储能密度, 达到  $31.7 \text{ J/cm}^3$ , 这得益于该组分薄膜具有较高的击穿场强和饱和极化强度。随着  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的不断增大, 储能效率不断提高, 整体都保持较高水平, 其中  $x=0.03$  组分薄膜的储能效率达到了 71%。图 4(c, d)分别展示了所有薄膜的储能密度和储能效率随电场不断增大直至击穿时的变化情况。所有  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜的储能密度随着外加电场的增加呈现线性增长趋势, 同时储能效率不断降低, 但 La/Sr 共掺杂的  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜直至击穿时储能效率均保持在 70%以上。

### 2.4 疲劳特性分析

在反铁电薄膜中, 由于薄膜和电极界面处存在开关电场诱导的电荷注入现象, 可能会导致局部相分解, 从而产生极化疲劳现象, 这对反铁电薄膜性能的长期稳定有不利影响<sup>[33]</sup>。图 5 为  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜的疲劳特性, 所有回线均在 1 MV/cm 的场强和 1 kHz 的频率下测量, 其中插图展示了薄膜经过多次循环后的电滞回线。随着  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的不断增大, 薄膜的储能密度和储能效率稳定性得到提升, 在经过  $10^7$  次循环后  $x=0$  组分薄膜的储能密度  $W_{\text{re}}$  降低了 16.3%, 而  $x=0.12$  组分薄膜仅有 3.4% 的衰减。Hao 等<sup>[21]</sup>在  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂 PZO 薄膜的研究中指出,  $\text{Sr-O}$  键的键能 (426 kJ/mol) 要强于  $\text{Pb-O}$  键 (382 kJ/mol), 掺入  $\text{Sr}^{2+}$  使得氧空位密度降低, 且氧空位迁移受到抑制。因此, La/Sr 共掺杂的  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜中,  $\text{Sr}^{2+}$

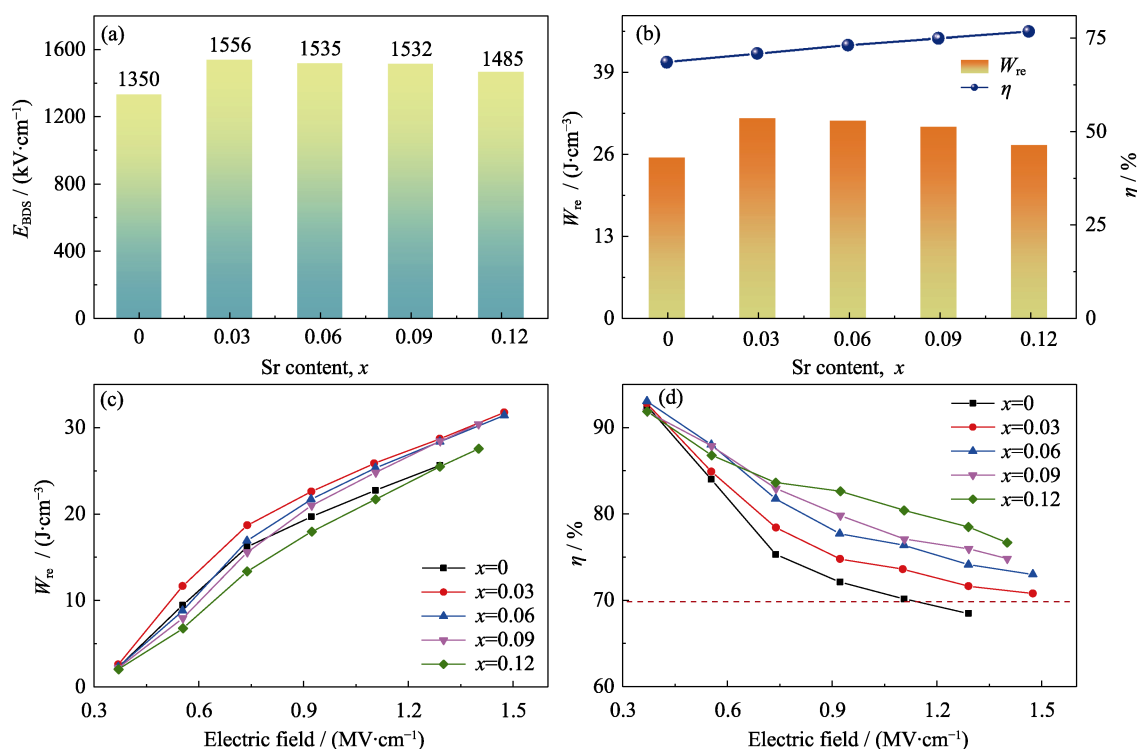
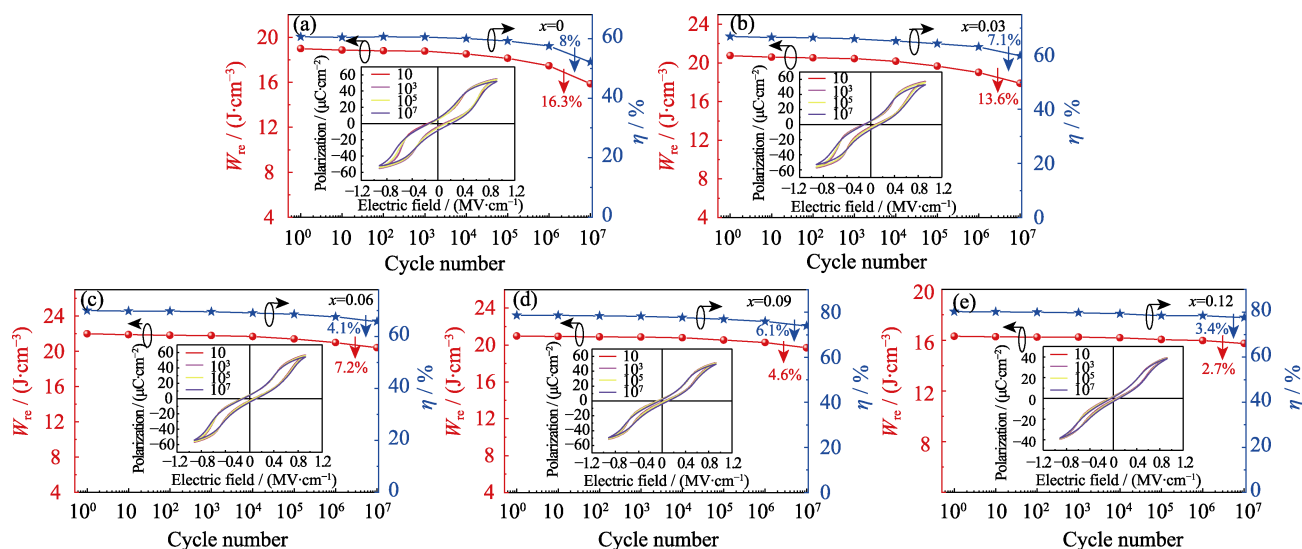


图 4  $\text{Sr-PLZ-}x$  薄膜样品的储能性能

Fig. 4 Energy-storage properties of  $\text{Sr-PLZ-}x$  thin films

(a, b) Variations of (a)  $E_{\text{BDS}}$ , (b)  $W_{\text{re}}$  and  $\eta$  with  $\text{Sr}^{2+}$  doping content; (c)  $W_{\text{re}}$  and (d)  $\eta$  of  $\text{Sr-PLZ-}x$  thin films measured at different electric fields

图5 Sr-PLZ- $x$  薄膜样品的疲劳特性Fig. 5 Fatigue properties of Sr-PLZ- $x$  thin films(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.03$ ; (c)  $x=0.06$ ; (d)  $x=0.09$ ; (e)  $x=0.12$ 

掺杂量增大使得 Sr-PLZ- $x$  薄膜的耐疲劳性得到增强。材料的疲劳特性受到多重因素的影响,在反铁电材料中,反铁电相的原胞体积一般小于铁电相,因此电场诱导反铁电到铁电相变过程会产生体积差和电致应变,导致薄膜微观结构破坏,微裂纹产生,局部有效场降低,进而造成能够发生相变的区域减少,使得薄膜在循环测试之后出现饱和及极化强度降低、储能效率下降等疲劳现象<sup>[7,34]</sup>。在本实验中,从XRD结果可以得知Sr<sup>2+</sup>掺杂后薄膜的晶格常数进一步减小,这对降低薄膜中电场诱导应变、减少微裂纹的扩展是有利的。除此之外,掺杂后电滞回线形状变得更加纤细,正向和反向转折电场逐渐靠近,储能效率提高,能量损耗和热量积累减小,进而改善疲劳性能<sup>[35]</sup>。

### 3 结论

本工作采用溶胶-凝胶法制备了A位La/Sr共掺杂的Pb<sub>0.94-x</sub>La<sub>0.04</sub>Sr<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>(Sr-PLZ- $x$ ,  $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ )反铁电薄膜,系统研究了Sr-PLZ- $x$ 薄膜的微观结构以及相关电学性能。研究表明,随着Pb<sup>2+</sup>逐渐被离子半径更小的Sr<sup>2+</sup>取代,XRD谱图中(111)衍射峰向更高角度移动,晶格常数不断减小。电滞回线分析表明,随着 $x$ 的增加,Sr-PLZ- $x$ 薄膜的 $P_{\max}$ 先略有增加并保持,后逐渐降低,并且转折电场不断增大,反铁电性逐渐增强。这说明La/Sr共掺杂可以在一定程度上避免单掺杂量过多而造成 $P_{\max}$ 下降过快的现象。同时,掺入Sr<sup>2+</sup>使薄膜的转折电场增强,电滞回线细化,这都有利于储能性能的优化。在

$x=0.03$ 时,Sr-PLZ- $x$ 反铁电薄膜的储能密度和储能效率分别达到31.7 J/cm<sup>3</sup>和71%,储能性能最优。另外,与单掺杂相比,La/Sr共掺杂的Sr-PLZ- $x$ 薄膜耐疲劳性得到提升,其中 $x=0.12$ 组分薄膜样品在经历了10<sup>7</sup>次循环后,储能密度仅有3.4%的衰减。结果证明,A位La/Sr共掺杂可提升PZO基反铁电薄膜材料的储能性能,为获得高性能脉冲功率器件提供了良好的材料基础。

### 参考文献:

- [1] HAO X H, ZHAI J W, KONG L B, *et al.* A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials. *Progress in Materials Science*, 2014, **63**: 1.
- [2] WANG X W, YANG F, YU K X, *et al.* PbZrO<sub>3</sub>-based antiferroelectric thin films for high-performance energy storage: a review. *Advanced Materials Technologies*, 2023, **8(10)**: 2202044.
- [3] ZHANG M H, FULANOVIC L, ZHAO C H, *et al.* Review on field-induced phase transitions in lead-free NaNbO<sub>3</sub>-based antiferroelectric perovskite oxides for energy storage. *Journal of Materiomics*, 2023, **9(1)**: 1.
- [4] KO D L, HSIN T, LAI Y H, *et al.* High-stability transparent flexible energy storage based on PbZrO<sub>3</sub>/muscovite heterostructure. *Nano Energy*, 2021, **87**: 106149.
- [5] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, *et al.* High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(42)**: 1803665.
- [6] GUO B, JIN F, LI L, *et al.* Design strategies of high-performance lead-free electroceramics for energy storage applications. *Rare Metals*, 2024, **43(3)**: 853.
- [7] CAI H H, YAN S G, ZHOU M X, *et al.* Significantly improved energy storage properties and cycling stability in La-doped PbZrO<sub>3</sub> antiferroelectric thin films by chemical pressure tailoring. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(15)**: 4761.
- [8] AHN C W, AMARSANAA G, WON S S, *et al.* Antiferroelectric

- thin-film capacitors with high energy-storage densities, low energy losses, and fast discharge times. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(48): 26381.
- [9] GAO H C, HAO X H, ZHANG Q W, *et al.* Electrocaloric effect and energy-storage performance in grain-size-engineered PBLZT antiferroelectric thick films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27**(10): 10309.
- [10] ZOU K L, HE C H, YU Y X, *et al.* Ultrahigh energy efficiency and large discharge energy density in flexible dielectric nanocomposites with  $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{x}\text{Ti}_{0.5-x})\text{O}_3$  antiferroelectric nanofillers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(11): 12847.
- [11] LI Y Z, LIN J L, BAI Y, *et al.* Ultrahigh-energy storage properties of  $(\text{PbCa})\text{ZrO}_3$  antiferroelectric thin films *via* constructing a pyrochlore nanocrystalline structure. *ACS Nano*, 2020, **14**(6): 6857.
- [12] PENG B L, ZHANG Q, LI X, *et al.* Large energy storage density and high thermal stability in a highly textured (111)-oriented  $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$  relaxor thin film with the coexistence of antiferroelectric and ferroelectric phases. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(24): 13512.
- [13] YANG L T, KONG X, LI F, *et al.* Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 2019, **102**: 72.
- [14] BAETTIG P, SCHELLE C F, LESAR R, *et al.* Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(6): 1376.
- [15] YUAN Y, SUN B W, GUO M Y, *et al.* Antiferroelectric-ferroelectric phase transition and negative electrocaloric effect in alkaline-earth element doped  $\text{PbZrO}_3$  thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **899**: 163165.
- [16] BHARADWAJ S S N, SAHA S, BHATTACHARYA S, *et al.* Dielectric properties of La-modified antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, **88**(1): 22.
- [17] BHARADWAJ S S N, LAHA A, HALDER S, *et al.* Reversible and irreversible switching processes in pure and lanthanum modified lead zirconate thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, **94**(2/3): 218.
- [18] PARUI J, KRUPANIDHI S B. Enhancement of charge and energy storage in Sol-Gel derived pure and La-modified  $\text{PbZrO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(19): 192901.
- [19] BHARADWAJ S S N, KRUPANIDHI S B. Study of La-modified antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  thin films. *Thin Solid Films*, 2003, **423**(1): 88.
- [20] HAO X H, ZHAI J W, YAO X. Improved energy storage performance and fatigue endurance of Sr-doped  $\text{PbZrO}_3$  antiferroelectric thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(5): 1133.
- [21] HAO X H, ZHAI J W, ZHOU J, *et al.* Structure and electrical properties of  $\text{PbZrO}_3$  antiferroelectric thin films doped with barium and strontium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(2): 271.
- [22] HAERTLING G H, LAND C E. Hot-pressed  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics for electrooptic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, **54**: 1.
- [23] DAI X H, VIEHLAND D. Effects of lanthanum modification on the antiferroelectric-ferroelectric stability of high zirconium-content lead zirconate titanate. *Journal of Applied Physics*, 1994, **76**(6): 3701.
- [24] BREVAL E, WANG C, DOUGHERTY J P, *et al.* PLZT phases near lead zirconate: 2. determination by capacitance and polarization. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(12): 3681.
- [25] PAN W Y, ZHANG Q M, BHALLA A, *et al.* Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72**(4): 571.
- [26] HAO X H, ZHAI J W. Electric-field tunable electrocaloric effects from phase transition between antiferroelectric and ferroelectric phase. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(2): 022902.
- [27] ZHANG T D, LI W L, HOU Y F, *et al.* High-energy storage density and excellent temperature stability in antiferroelectric/ferroelectric bilayer thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(7): 3080.
- [28] PAN Z B, WANG P, HOU X, *et al.* Fatigue-free aurivillius phase ferroelectric thin films with ultrahigh energy storage performance. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(31): 2001536.
- [29] JIANG S L, ZHANG L, ZHANG G Z, *et al.* Effect of Zr:Sn ratio in the lead lanthanum zirconate stannate titanate anti-ferroelectric ceramics on energy storage properties. *Ceramics International*, 2013, **39**(5): 5571.
- [30] LIU X H, LI Y, SUN N N, *et al.* High energy-storage performance of PLZS antiferroelectric multilayer ceramic capacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, **7**(3): 756.
- [31] ZHANG Q F, DAN Y, CHEN J, *et al.* Effects of composition and temperature on energy storage properties of  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,S n,Ti})\text{O}_3$  antiferroelectric ceramics. *Ceramics International*, 2017, **43**(14): 11428.
- [32] ZHANG T D, ZHAO Y, LI W L, *et al.* High energy storage density at low electric field of  $\text{ABO}_3$  antiferroelectric films with ionic pair doping. *Energy Storage Materials*, 2019, **18**: 238.
- [33] LOU X J, WANG J. Unipolar and bipolar fatigue in antiferroelectric lead zirconate thin films and evidences for switching-induced charge injection inducing fatigue. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(10): 102906.
- [34] ZHOU L, ZIMMERMANN A, ZENG Y P, *et al.* Fatigue of field-induced strain in antiferroelectric  $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.77}\text{Sn}_{0.14}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(8): 1591.
- [35] LIU X, ZHAO Y Y. Research progress of antiferroelectric energy storage ceramics. *Electronic Components and Materials*, 2020, **39**(11): 55.