

反铁电材料钨酸铅研究进展

李东亮¹, 唐新桂¹, 姜登辉², 蒋艳平¹, 刘秋香¹

(1. 广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510000; 2. 西安电子科技大学先进材料与纳米技术学院, 西安 710126)

摘 要: 反铁电材料因具有独特的双电滞回线特征而受到了学术界广泛关注。目前反铁电材料相关研究的深入性和全面性不足, 仍阻碍了其在更多领域的应用。因此, 进一步研究和开发反铁电材料, 对于推动科技的发展和社会的进步具有重要意义。本文综述了反铁电材料钨酸铅的研究现状, 发展趋势及应用前景。详细介绍了钨酸铅基材料的基本储能性能参数、晶体结构、相变机制、离子掺杂改性以及制备工艺等。研究表明: 钨酸铅反铁电材料具有快速充放电, 极高的功率密度和能量密度以及杰出的电卡效应, 这在储能和固态制冷等领域具有广泛的应用前景。

关键词: 钨酸铅; 反铁电; 相变机制; 储能; 电卡效应

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1451-09

网络出版时间: 2024-03-11



随着新能源和电子信息产业的发展, 能量的存储显得异常重要, 作为“工业大米”的电容器也变得不可或缺, 被广泛应用于高压输电工程、电动汽车和微电子电路等领域。陶瓷介电电容器因具有快速充放电, 极高的功率密度和能量密度等特点, 在众多储能装置中脱颖而出^[1-2]。介电电容器储能性能主要取决于电介质。目前用于介电电容器的陶瓷材料主要有 4 种: 线性电介质、铁电体(FE)、弛豫体和反铁电体(AFE)。其中反铁电体在外电场作用下, 其反平行排列的偶极子可以转变为平行排列; 当撤去外电场后, 偶极子回复到反平行排列状态, 同时剩余极化强度迅速变为零, 从而形成具有反铁电特点的双电滞回线, 并产生极大的能量密度。反铁电材料也因其具有高击穿电场、较高的饱和极化、较低的剩余极化和电滞后, 而被认为是最有发展前景的脉冲功率电容器候选材料。 PbZrO_3 (PZO)是具有代表性的 AFE 材料之一, 它在电场诱导下会产生较大的极化值, 在撤去电场后具有近零的剩余极化强度, 这使得 PZO 可以获得高的储能密度^[3-6]。但是 PZO 的电场击穿强度不理想, 同时在相变过程中会出现较为严重的极化/退极化迟滞效应, 从而导致能量损耗高和充放电效率低^[7]。

另一种极具研究潜力的 AFE 材料是 PbHfO_3 (PHO), 其晶体结构与 PZO 相似^[8-9]。尽管 Hf^{4+} 和 Zr^{4+} 的离子半径非常接近, PHO 和 PZO 在室温都是正交反铁电相, 空间群也均为 $Pbam$ 。但是有研究表明它们的价带和导带电子分布情况类似, 而禁带宽度则存在较大差别(PZO 约为 3.6 eV, PHO 约为 2.6 eV)^[10]。此外, 研究表明 PHO 有 2 种温度诱导的相变: 433 K 时具有正交对称性的反铁电相(AFE1)过渡到中间反铁电相(AFE2), 476 K 时 AFE2 过渡到具有立方对称性的顺电相^[11-12]。PHO 在 163 °C 附近的相变是与 PZO 相比的显著差异。PHO 的多次相变比较复杂, 中间相也颇具争议。同时对于偶极子排列、畴壁晶体学、相变机制等问题还有待深入探究。值得注意的是, 只有当电场足以产生 AFE-FE 相变时, 极化-电场($P-E$)电滞回线中的极化值才会急剧增加, 从而储存大量的能量。然而在 PHO 陶瓷中需要非常大的电场才能产生 AFE-FE 相变, 因此提高其击穿强度显得至关重要^[13]。此外, PHO 陶瓷很难同时获得良好的可回收能量密度和能量效率, 这也成为了目前一个亟待解决的问题。近年来研究学者们对 PHO 反铁电材料开展了一系列的研究, 也取得了许多的进展。本文总结了 PHO

收稿日期: 2023-10-29。 修订日期: 2023-12-28。

基金项目: 国家自然科学基金(12172093); 广东省自然科学基金(2021A1515012607)。

第一作者: 李东亮(1995-), 男, 博士研究生。

通信作者: 唐新桂(1963-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-10-29. Revised date: 2023-12-28.

First author: LI Dongliang (1995-), male, Doctoral candidate.

E-mail: dongl_lee1122@163.com

Correspondent author: TANG Xingui (1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xgtang@gdut.edu.cn

反铁电材料最新研究进展, 包括 AFE 材料的基本性能参数, 晶体结构和相变机制, 以及离子掺杂改性和制备工艺的调整对 PHO 材料的储能密度和效率的影响, 还有 PHO 的电卡效应等。这也为后续的研究提供了思路。

1 AFE 材料基本性能参数

AFE 材料的重要参数主要有: 介电常数(ϵ)、损耗、击穿场强、可回收能量密度、能量效率、放电能量密度等。其中介电常数反映了在电场作用下产生电极化的能力, 这是电介质材料的一个重要参数^[14]。损耗用于评估机电转化过程中的能量损失, 通常用损耗因子($\tan\theta$)和质量因子(Q)来描述。在储能电容器中, 击穿电场强度是决定储能密度和工作电场的重要参数之一, 可以用 Weibull 分布函数表示^[13, 15]:

$$X_i = \ln E_i \quad (1)$$

$$Y_i = \ln(-\ln(1 - i / (n + 1))) \quad (2)$$

其中: E_i 、 i 和 n 分别表示第 i 个样本的击穿强度、样本序列和样本总量。 X 和 Y 表示 i 的 2 个因变量, 从最小到最大排序。高的击穿强度有利于提高反铁电材料的储能密度。储能性能参数则可以通过 P - E 电滞回线积分面积计算得到^[13, 15–16]:

$$W_s = \int_0^{P_{\max}} E dP \quad (3)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP \quad (4)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_s} \times 100\% \quad (5)$$

其中: W_s 为总的储能密度; W_{rec} 为可回收能量密度; η 为能量效率; P 、 P_r 、 E 分别为极化强度、剩余极化强度和外加电场。放电能量密度(W_d)则可由式(6)确定^[17]:

$$W_d = R \int i(t)^2 dt / V \quad (6)$$

其中: R 为过阻尼试验中的总负载电阻; V 为样品的有效体积; $i(t)$ 为不同放电时间下的放电电流。此外, 电流密度(C_d)和功率密度(P_d)也是 2 个非常关键的参数, 可由式(7)和式(8)计算^[18–19]:

$$C_d = I_{\max} / S \quad (7)$$

$$P_d = EI_{\max} / 2S \quad (8)$$

其中: $I_{\max}$ 为最大电流; S 为电极面积; E 为电场。

2 PHO 相变机制和离子掺杂改性

目前对于 PHO 反铁电材料的研究主要集中在材料的晶体结构、相变机理、储能性能(包括可回收

能量密度和能量效率, 以及充放电能量密度等)和电卡效应等方面。PHO 的晶体结构和相变机制还存在许多争议之处, 其相关研究也相对较少, 还有待进一步探索。而 PHO 的储能性能则取得了一定进展, 许多提升储能性能的方法相继开发出来, 如通过离子掺杂改性和优化制备工艺来提升 PHO 的储能性能, 这也为 PHO 材料应用于储能器件打下了坚实基础。

2.1 PHO 晶体结构和相变

为了更好的理解 PHO 反铁电材料晶体结构和相变机理, 进而提升其储能性能, 并应用于储能和脉冲功率等器件中, 研究学者们进行了一系列的探索。Fan 等^[20]使用透射电子显微镜(TEM)对 PHO 和 PZO 的畴结构进行了较为全面的研究, 揭示了反铁电畴内的反平行 Pb 位移, 并发现在 PHO 中存在一种“三叶草型”的畴结构(图 1a)。而 PZO 同时具有“三叶草型”和“层状型”畴结构, 这使得其畴结构更为复杂。Chauhan 等^[21]发现在高温下 PHO 的中间相是正交的 *Imma* 族群, Pb^{2+} 沿[001]立方方向反平行排列。Tsai 等^[22]发现在 SrTiO_3 (STO)基底上生长的不同取向的外延反铁电 PHO 薄膜具有显著的极化各向异性和储能特性(图 1b)。并通过对薄膜取向的优化, 提高了 PHO 薄膜的能量密度。温度相关的 P - E 回线分析表明, AFE-FE 相变的温度范围为 473~483 K。

2.2 PHO 离子掺杂改性

PHO 的储能性能主要受到离子位移, 晶格畸变和晶粒尺寸等因素的影响。因此离子掺杂成为调整 PHO 的电学性能, 进而提升可回收能量密度和能量效率, 以及充放电能量密度等储能特性的一种重要途径。值得注意的是, PHO 具有 ABO_3 钙钛矿结构, Pb 位于晶胞顶角位置, Hf 占据体心位置, O 位于面心位置。对 PHO 化学掺杂修饰(如 A 位掺杂, B 位掺杂或者 A/B 位复合掺杂)可以有效调整 AFE-FE 的相变电场或者优化击穿强度, 从而提升储能性能。 ABO_3 钙钛矿材料相稳定性可由式(9)计算^[13, 15]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (9)$$

其中: R_A 、 R_B 和 R_O 分别代表 A 位、B 位和氧离子半径。高的 t 有利于形成铁电相, 低 t 则有利于形成反铁电相。若是反铁电相太稳定, 无法在击穿之前转变为铁电相, P - E 回路则会表现为线性电介质, 从而导致低能量密度^[23]。因此针对不同位点需要选择合适半径的离子进行掺杂, 以获得最佳电学性能。

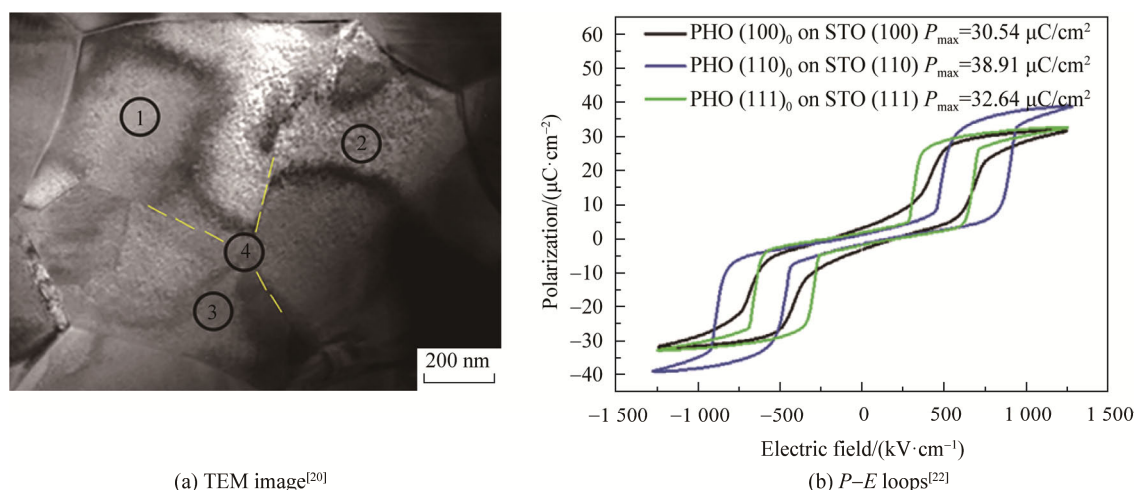


图 1 PHO 的三叶草型畴结构的 TEM 照片和 3 种取向的 PHO 薄膜的反铁电特性

Fig. 1 TEM bright-field image of a cloverleaf pattern of antiferroelectric (AFE) domains in PbHfO_3 (PHO) and AFE characteristics of three oriented PHO films

2.2.1 A 位掺杂 在具有钙钛矿结构的 PHO 中, A 位可以掺杂半径小的离子增强反铁电性, 或者掺杂大半径离子增强铁电性。Sr、Ba、La、Sn 等是常见的掺杂元素。Megha 等^[24]发现 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{HfO}_3$ 薄膜的击穿强度达到了 $(5.1 \pm 0.5) \text{ MV/cm}$, 并获得了 $(77.0 \pm 5.0) \text{ J/cm}^3$ 的储能密度和 $97.0\% \pm 2\%$ 的效率。这主要是因为 Sr 的引入增加了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HfO}_3$ 薄膜的击穿强度, 并降低电滞损耗, 从而提高了储能密度和效率。Xu 等^[25]在高电场下观察到了 La 掺杂的 PHO 陶瓷具有多重相变行为。Hu 等^[26]采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{HfO}_3$ 反铁电纳米膜具有正交钙钛矿结构和良好的结晶度。研究表明 La 掺杂改变了薄膜晶格的长程有序结构, 从而产生了更高的击穿强度和更好的电滞回线。 x 为 0.01 时, 薄膜的

储能性能最好, 可回收能量密度达到了 26.7 J/cm^3 , 储能效率为 68.4% (如图 2)。Ma 等^[27]利用脉冲激光沉积技术在 STO 基底上沉积了 $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{HfO}_3$ 薄膜, 并揭示了从 100% BaHfO_3 成分到 100% PbHfO_3 的顺电-弛豫铁电-铁电-反铁电转变。其中 $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$ 异质结构表现出典型的弛豫铁电行为, 具有介电可调谐性和良好的储能能力。

此外, Nadeem 等^[28]利用第一性原理计算了 Bi、Sn 和 Ti 掺杂 PHO 后的晶体结构和电子能带, 发现掺杂后晶格参数和单位晶胞体积略有增加。当掺杂浓度增加时, 材料带隙会因 s 态、p 态、d 态和 f 态的杂化而产生变化。除了掺杂 4.2% 的 Bi 外, Bi、Sn 和 Ti 所有浓度掺杂都会使 PHO 从间接带隙变为直接带隙。

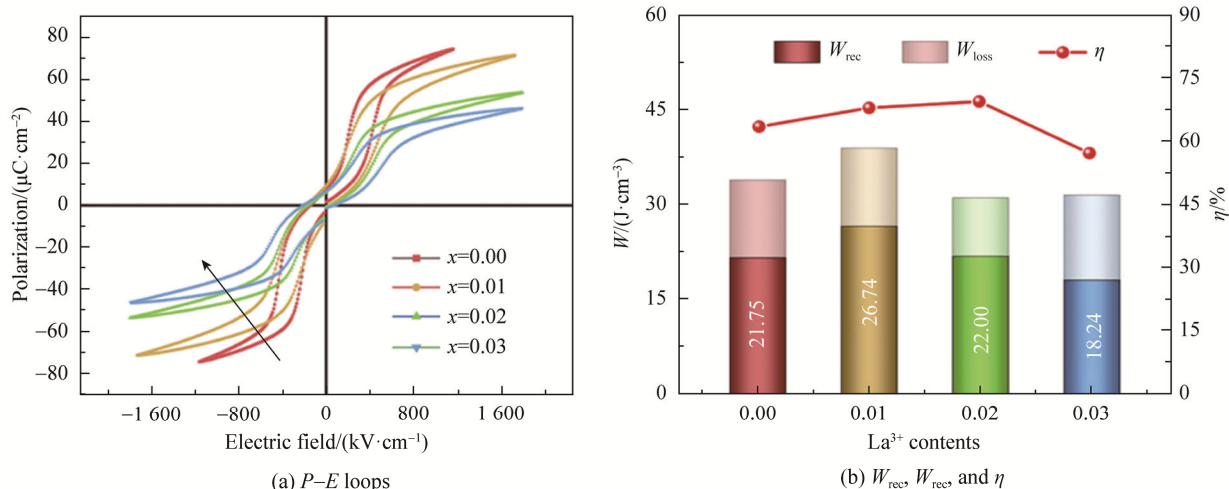


图 2 $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{HfO}_3$ 薄膜的 P - E 电滞回线和 W_{rec} 、 W_{loss} 和 η ^[26]

Fig. 2 P - E loops and recoverable energy density (W_{rec}), loss energy density (W_{loss}), energy storage efficiency (η) of $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{HfO}_3$ films^[26]

2.2.2 B 位掺杂 B 位离子决定性能, 掺杂主要有等价取代和非等价取代。目前对于 Sn 掺杂 B 位研究较多。Jankowska-Sumara 等^[29–30]发现 Sn 掺杂的 $\text{Pb}(\text{Hf}_{0.77}\text{Sn}_{0.23})\text{O}_3$ 存在 3 种结构相变: 首先会从低温反铁电相(A1)到第 2 个反铁电相(A2), 然后 A2 再转变到中间相, 最后转变为顺电相。较低温度的 A2 是由 Pb 晶格不相称的移位产生, 较高温度的中间相归因于氧八面体的倾斜, 主要以反相倾斜的形式存在(A2 相中也存在)。Piekara 等^[31]也对 $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 单晶进行了一系列研究。并指出 A1 到 A2 和 A2 到中间相的相变具有一级相变特征, 而从中间相到顺电相则具有二级相变特征, 并且中间相的温度范围与 Sn^{4+} 浓度有关。与此同时, Liu 等^[32]发现在 $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$

陶瓷中, 随着 Sn^{4+} 含量的升高, 反铁电转变为中间反铁电相的相变温度逐渐降低。当 $x \geq 0.1$ 时, 在 225 °C 左右出现铁电相, 并且随着 Sn^{4+} 浓度的增加, 从铁电相转变为顺电相的相变温度升高。近期 $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 陶瓷的储能性能研究也有了一定进展。Ge 等^[15]使用固相法制备了 $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 陶瓷。在 P - E 电滞回线中观察到反铁电到铁电体的转变。尽管铁电极化有所降低, 但由于反铁电到铁电转变电场增加, 最终使得储能容量增加。因此获得了最大可回收能量密度 $[(10.2 \pm 0.4) \text{ J/cm}^3]$ 和能量效率(78.9%)。同时还具有 1556 A/cm^2 的高电流密度, 巨大的功率密度为 233 MW/cm^3 和快速放电率($t_{0.9} < 360 \text{ ns}$), 在 300 kV/cm 时获得最大放电能量密度(7.8 J/cm^3) (见图 3)。

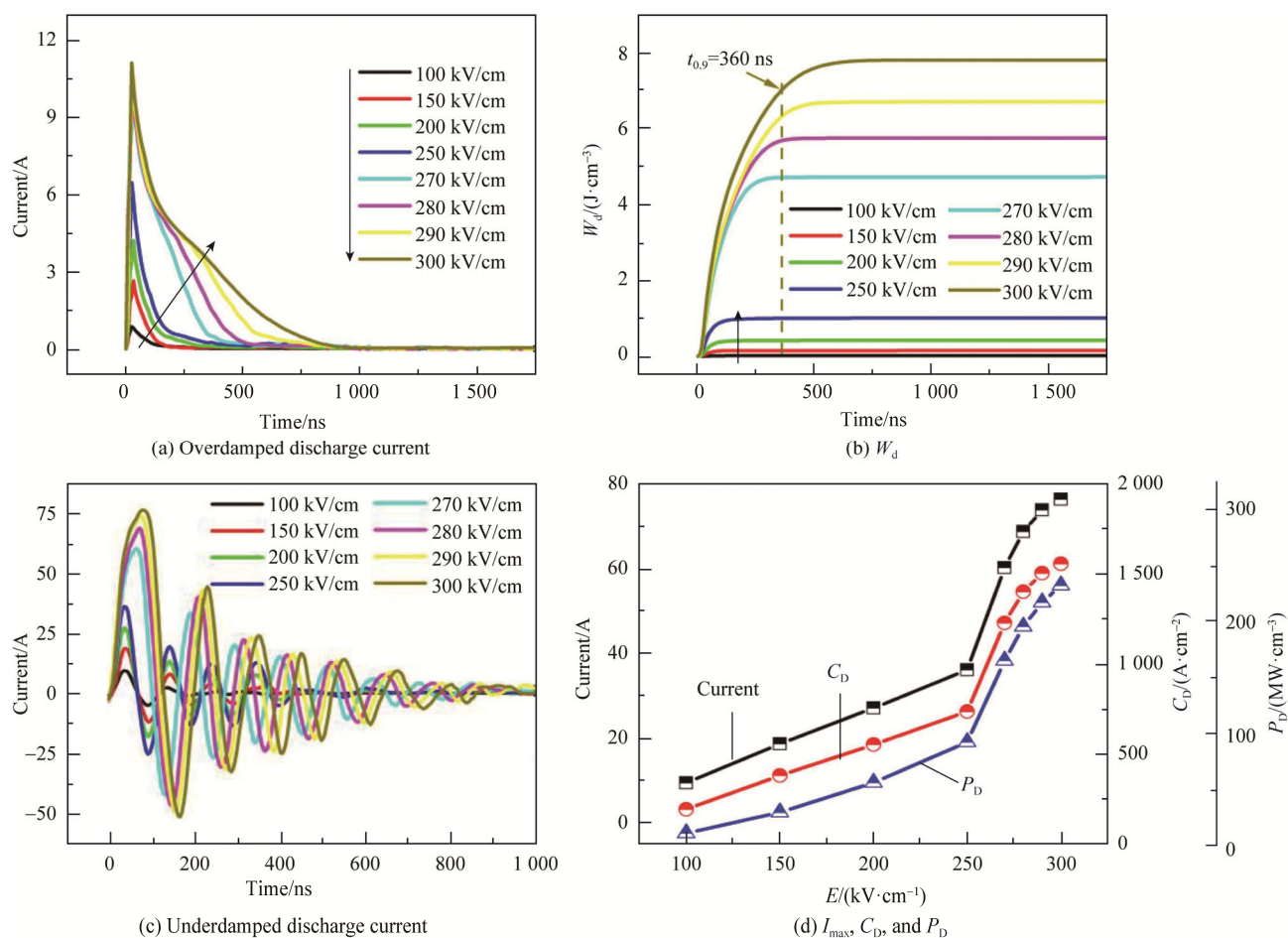


图 3 $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3-0.075$ 陶瓷在不同电场下的过阻尼放电电流曲线, 放电能量密度曲线, 脉冲欠阻尼放电曲线和 $I_{\max}$ 、 C_D 和 P_D 与电场的关系图^[15]

Fig. 3 Overdamped discharge current curves, discharge energy density and pulsed underdamped discharge curves of the $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3-0.075$ ceramic at various electric fields and $I_{\max}$, C_D , and P_D as a function of the electric field^[15]

此外, Ge 等^[33]制备了 $\text{Pb}(\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) 陶瓷, 发现 Ti^{4+} 掺杂可以显著地调节反铁电到铁电相的转变电场。并且随着 Ti^{4+} 浓度的增加, 在室温该陶瓷从正交对称反铁电相逐渐转变为六方对称铁电相。其中 $\text{Pb}(\text{Hf}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ 陶瓷在 190 kV/cm

的低电场下, 其可回收能量密度为 4.2 J/cm^3 , 效率为 65.3%。在 170 kV/cm 的低电场下, 获得了优异的充放电性能(放电时间(71 ns)、放电能量密度(2.8 J/cm^3))、电流密度(1190 A/cm^2)和功率密度(101 MW/cm^3)。Song 等^[34]采用化学沉积工艺制备了

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_3$ 薄膜。结果表明 Zr/Hf 比值影响着储能性能, 最大极化值和可回收能量密度随 Hf 含量的增加而减小。 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.9}\text{Hf}_{0.1})\text{O}_3$ 在 800 kV/cm 条件下, 可回收能量密度达到了 11.3 J/cm^3 , 但是能量效率较低仅为 55.0% 。Chao 等^[35]发现在 $\text{Pb}_{0.988}(\text{Hf}_{0.945}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.03-x}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3$ 体系中正交反铁电相和少量的四方铁电相共存, 并且随着 Sn 含量的增加, 反铁电性显著增强。

2.2.3 A、B 位复合掺杂 除了 A 或 B 位点单独掺杂外, A 和 B 位点还可以共同掺杂。Xu 等^[36]发现在 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 陶瓷中, Ti 含量的增加会影响反铁电相稳定性, 并降低反铁电到铁电的转变电场。在 $0 \leq x \leq 0.08$ 时, 具有双电滞回线, 在去除电场后会恢复到反铁电相。而 $x=0.10$ 时, 撤去电场后会保持铁电状态, 形成类似铁电的单电滞回线。Ge 等^[13]则制备了 $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x)\text{Hf}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$ 陶瓷。实验数据表明 La 的掺杂增加了该陶瓷的击穿场强,

有利于提高储能性能。因此在 360 kV/cm 的电场下, 同时具有较大的可回收能量密度 (11.2 J/cm^3) 和高的能量效率 (88.9%), 以及显著的放电能量密度 (8.5 J/cm^3) 和超快放电速率 ($t_{0.9} < 221 \text{ ns}$)。该陶瓷的电流密度和功率密度也分别达到了 2098 A/cm^2 和 378 MW/cm^3 。此外, Chao 等^[37]制备了 $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Hf}_x\text{Sn}_{1-x})_{0.995}\text{O}_3$ ($x=0.49, 0.55, 0.60, 0.65, \text{H1-H4}$) 陶瓷, 并发现晶粒细化和紧凑结构可以显著提升陶瓷的击穿场强, 从而提高储能性能。其可回收能量密度最大为 12.2 J/cm^3 , 能量效率为 92.0% , 放电能量密度为 5.3 J/cm^3 , 放电速率 $t_{0.9}=103 \text{ ns}$, 功率密度为 245 MW/cm^3 (见图 4)。Guo 等^[38]使轧膜成型法制备了 $\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_x\text{La}_{0.075-x}(\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.98125+x/4}\text{O}_3$ 陶瓷。研究发现 Ba 和 La 有利于调整相转变电场, 提升饱和及极化值, 减小电滞后, 从而提高储能性能。在 $\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.045}\text{La}_{0.03}(\text{Hf}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.9925}\text{O}_3$ 体系中可回收能量密度可达到 7.3 J/cm^3 , 储能效率为 91.0% 。

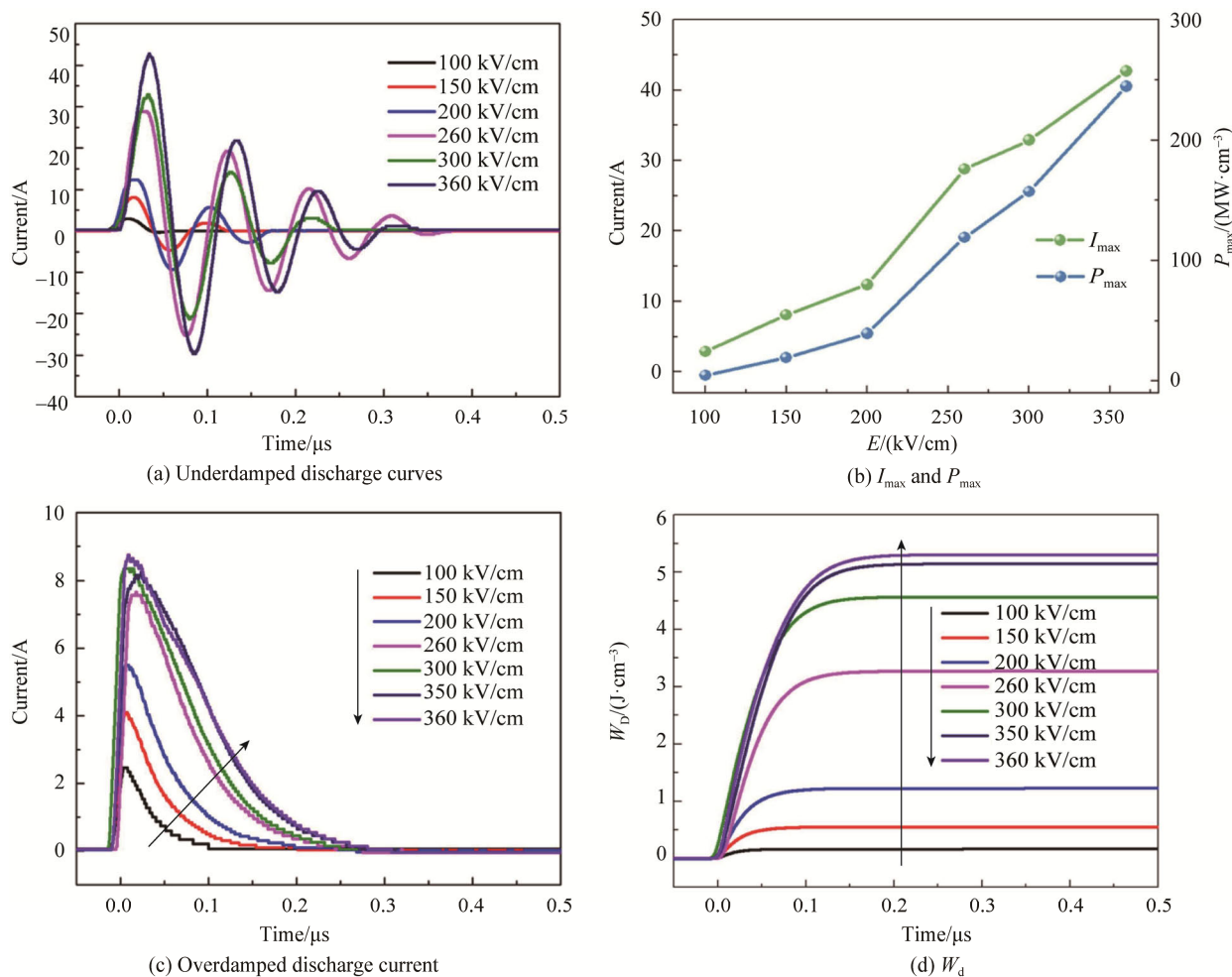


图 4 H4 陶瓷的欠阻尼放电 ($I-t$) 曲线, $I_{\max}$ 和 $P_{\max}$ 与电场的关系图, 过阻尼放电电流曲线和放电能量密度与电场的关系图^[37]
 Fig. 4 Underdamped discharge ($I-t$) curves, $I_{\max}$ and $P_{\max}$ as function of electric field, overdamped discharge current curves and discharge density (W_d) as a function of electric field of the H4 ceramic^[37]

3 PHO 反铁电材料的应用

PHO 反铁电材料作为一种电介质主要应用于储能领域。同时因其具有优异的电卡效应也有希望应用于电路制冷等领域。

3.1 PHO 的储能性能

PHO 在能量存储方面具有巨大的应用潜力,但是不同制备工艺对 PHO 的晶体结构和储能性能有着巨大的影响。Wei 等^[19]报道了使用轧膜成型法(RP)制备的 PHO 陶瓷。实验数据表明轧膜成型法明显减小了晶粒尺寸,增加了体积密度,使得击穿强度达到了 268 kV/cm,这明显高于常规固相法制备的 PHO 陶瓷(219 kV/cm)。同时获得了 7.6 J/cm³ 的可回收能量密度, 80.8% 的能量效率。在 250 kV/cm 条件下, 其电流密度为 1 381 A/cm² (图 5a), 超高峰值功

率密度达 170 MW/cm³。Li 等^[16]使用冷等静压法(CIP)制备 PbHfO₃ 陶瓷。研究发现冷等静压同样可以使晶粒尺寸减小,这对陶瓷的微观结构有极大改善,从而提高击穿场强。并获得了 11.4 J/cm³ 的可回收能量密度, 能量效率也达到了 88.2%, 放电电流密度为 1 557 A/cm² (图 5b), 功率密度为 233 MW/cm³。此外, Hanrahan 等^[39]报道了由原子层沉积前驱体制备的 PHO 薄膜。温度相关的介电常数和极化测试显示在 185 °C 时存在相变。薄膜的可回收能量密度达到 16.0 J/cm³ (在 2 MV/cm 时)。Huang 等^[40]使用溶胶-凝胶法制备了 PHO 薄膜,发现退火温度会影响样品结晶度和相的组成。在 650 °C 退火的 PHO 薄膜同时存在细晶和非晶相,因此具有良好的可回收能量密度(24.9 J/cm³)和能量效率(73.0%)。

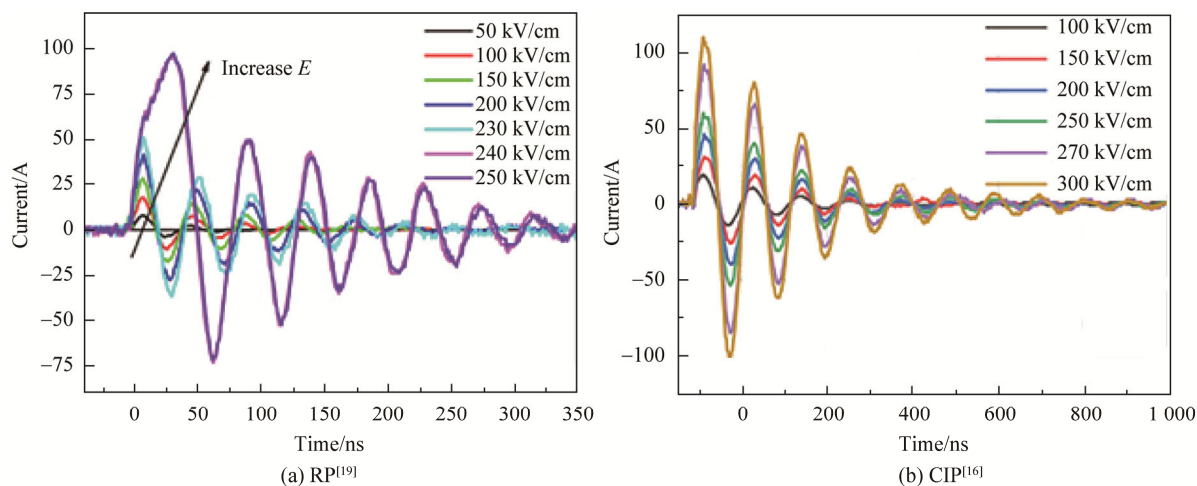


图 5 RP 法和 CIP 法制备的 PHO 陶瓷在不同电场下脉冲放电-电流时间($I-t$)曲线^[19]

Fig. 5 Pulse discharge current-time ($I-t$) curves of PHO ceramics by the tape rolling (RP) method and the cold isostatic pressing (CIP) method respectively under different electric fields^[19]

3.2 PHO 电卡效应

随着电子技术的发展,传统的制冷技术已不能满足集成电路的制冷要求,开发新型制冷技术成为研究热点,其中电卡效应制冷技术受到了广泛关注^[41–44]。PHO 是一种具有电卡效应的材料,在固态制冷中有很大的应用前景。Huang 等^[45]使用溶胶凝胶法制备了 PbHfO₃ 薄膜。首次在室温获得了显著的温度变化 ($\Delta T \sim -7.7$ K) 和可接受的电卡强度 ($|\Delta T/\Delta E| \sim 0.023$ K·cm/kV)。进一步地, Huang 等^[46]还制备了掺 Ba²⁺的(Pb,Ba)HfO₃ 薄膜。并发现随着 Ba²⁺的加入该薄膜逐渐由反铁电转变为铁电体,同时介电峰向低温方向移动,在 Pb_{0.8}Ba_{0.2}HfO₃ 铁电薄膜中获得了最大温度变化 $\Delta T=41.1$ K。分析表明,在相变温度附近能级势垒高度的快速变化有利于获得大的极化变

化和高 ΔT 。此外, Tachibana 等^[47]探究了反铁电钙钛矿材料的高温导热性,分析表明 PbHfO₃ 在居里温度具有玻璃状导热性,这表明其顺电相中存在大的非谐波畸变。目前对于 PHO 材料的电卡效应研究较少,因此需要进一步探索。

4 总结与展望

总结了近年来国内外对 PHO 反铁电材料的研究现状,包括晶体结构、相变机制、制备工艺和离子掺杂改性等。PHO 作为反铁电材料具有典型的双电滞回线特征,较大的饱和极化值,近零的剩余极化和较大的击穿强度。此外,研究表明通过离子掺杂改性是提升 PHO 储能性能的重要途径。完善 PHO 基反铁电材料的相变机理,以及在提升可回收能量

密度的同时提高能量效率是未来的重要研究方向。尽管 PHO 反铁电材料的多重相变机制依旧存在许多争议, 储能性能也有待提高, 应用范围也需要进一步探索。但是 PHO 在目前研究中表现出的快速充放电能力, 极高的可回收能量密度和功率密度, 以及杰出的电卡效应, 都表明了它在储能和固态制冷等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] PAN H, LI F, LIU Y, et al. Ultrahigh-energy density lead-free dielectric films via polymorphic nanodomain design[J]. *Science*, 2019, 365(6453): 578–582.
- [2] PALNEEDI H, PEDDIGARI M, HWANG G T, et al. High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: Progress and outlook[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(42): 1803665.
- [3] TANAKA M, SAITO R, TSUZUKI K. Electron microscopic studies on domain structure of PbZrO_3 [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1982, 21(2R): 291.
- [4] SHEN G J, SHEN K. Electron microscope study of domains in PbZrO_3 [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(20): 5153–5156.
- [5] WEI X K, JIA C L, DU H C, et al. An unconventional transient phase with cycloidal order of polarization in energy-storage antiferroelectric PbZrO_3 [J]. *Adv Mater*, 2020, 32(9): e1907208.
- [6] LIU X H, ZHU J Y, LI Y, et al. High-performance PbZrO_3 -based antiferroelectric multilayer capacitors based on multiple enhancement strategy[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136729.
- [7] ZHANG T D, SHI Z Z, YIN C, et al. Tunable polarization-driven superior energy storage performance in PbZrO_3 thin films[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(5): 930–942.
- [8] FESENKO O E, BELYUNIS L E. The temperature–electric field phase diagram of lead hafnate[J]. *Ferroelectrics*, 1980, 29(1): 95–98.
- [9] SHIRANE Ge, PEPINSHY R. Phase transitions in antiferroelectric PbHfO_3 [J]. *Phys Rev*, 1953, 91(4): 812–815.
- [10] RASHID M, MAHMOOD Q, BABAR F, et al. Study of mechanical, electronic and optical properties of PbZrO_3 and PbHfO_3 ; DFT approach[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(6): 066311.
- [11] SAMARA G A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the antiferroelectric perovskites: PbZrO_3 and PbHfO_3 [J]. *Phys Rev B*, 1970, 1(9): 3777.
- [12] CORKER D L, GLAZER A M, KAMINSKY W, et al. Investigation into the crystal structure of the perovskite lead hafnate, PbHfO_3 [J]. *Acta Crystallogr Sect B*, 1998, 54(1): 18–28.
- [13] GE P Z, TANG X G, MENG K, et al. Ultrahigh energy storage density and superior discharge power density in a novel antiferroelectric lead hafnate[J]. *Mater Today Phys*, 2022, 24: 100681.
- [14] DONG Y Z, ZOU K, LIANG R H, et al. Review of BiScO_3 – PbTiO_3 piezoelectric materials for high temperature applications: Fundamental, progress, and perspective[J]. *Prog Mater Sci*, 2023, 132: 101026.
- [15] GE P Z, TANG X G, MENG K, et al. Energy storage density and charge–discharge properties of $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132540.
- [16] LI S F, GE P Z, TANG H, et al. Energy storage and dielectric properties of PbHfO_3 antiferroelectric ceramics[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(10): 12174–12182.
- [17] QI H, ZUO R Z, XIE A W, et al. Excellent energy-storage properties of NaNbO_3 -based lead-free antiferroelectric orthorhombic P-phase (Pbma) ceramics with repeatable double polarization-field loops[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(13): 3703–3709.
- [18] WANG H S, LIU Y C, YANG T Q, et al. Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(7): 1807321.
- [19] WEI J, YANG T Q, WANG H S. Excellent energy storage and charge–discharge performances in PbHfO_3 antiferroelectric ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2–3): 624–630.
- [20] FAN Z M, MA T, WEI J, et al. TEM investigation of the domain structure in PbHfO_3 and PbZrO_3 antiferroelectric perovskites[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55(12): 4953–4961.
- [21] CHAUHAN V, WANG B X, YE Z G. Structure, antiferroelectricity and energy-storage performance of lead hafnate in a wide temperature range[J]. *Materials*, 2023, 16(11): 4144.
- [22] TSAI M F, ZHENG Y Z, LU S C, et al. Antiferroelectric anisotropy of epitaxial PbHfO_3 films for flexible energy storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(42): 2105060.
- [23] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 72–108.
- [24] ACHARYA M, BANYAS E, RAMESH M, et al. Exploring the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{HfO}_3$ system and potential for high capacitive energy storage density and efficiency[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(1): 2105967.
- [25] XU R, ZHU Q S, XU Z, et al. High energy and power density achieved in $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}\text{HfO}_3$ antiferroelectric ceramics with multiple phase transition[J]. *Appl Phys Lett*, 2022, 120(5): 052904.
- [26] HU J, LI W H, TANG X G, et al. Enhancement of energy storage density and efficiency of PbHfO_3 doped with La antiferroelectric thin films[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(1): 120–126.
- [27] MA C H, LIAO Y K, ZHENG Y Z, et al. Synthesis of a new ferroelectric relaxor based on a combination of antiferroelectric and paraelectric systems[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(19): 22278–22286.
- [28] NADEEM J, KIRAN Z, ZEBA I, et al. A detailed computational study to investigate the influence of metals (Bi, Sn, Ti) substitution on phase transition, electronic band structure and their implications on optical, elastic, anisotropic and mechanical properties of PbHfO_3 [J]. *Opt Quantum Electron*, 2022, 55(1): 45.
- [29] JANKOWSKA-SUMARA I, KO J H, MAJCHROWSKI A. The complexity of structural phase transitions in $\text{Pb}(\text{Hf}_{0.92}\text{Sn}_{0.08})\text{O}_3$ single crystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(11): 5990–6001.
- [30] JANKOWSKA-SUMARA I, PAŚCIAK M, KĄDZIOLKA-GAWEL M, et al. Local properties and phase transitions in Sn doped antiferroelectric PbHfO_3 single crystal[J]. *J Phys Condens Matter*, 2020, 32(43): 435402.
- [31] PIEKARA A, KO J H, LEE J W, et al. Effect of Sn addition on thermodynamic, dielectric, optical, and acoustic properties of lead hafnate[J]. *Phys Status Solidi A*, 2020, 217(12): 1900958.
- [32] LIU Z G, GE P Z, TANG H, et al. High-temperature dielectric properties and impedance spectroscopy of $\text{PbHf}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics[J]. *IET Nanodielectr*, 2020, 3(4): 131–137.
- [33] GE P Z, TANG X G, LIU Q X, et al. Superior energy and power density realized in $\text{Pb}(\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ system at low electric field[J]. *Energy Mater Adv*, 2023, 4: 0025.
- [34] SONG J D, IWAMOTO Y, IJIMA T, et al. Electrical properties of antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_3$ films fabricated by chemical solution deposition[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2022, 61: SN1010.

- [35] CHAO W N, WEI J, YANG T Q, et al. Phase transition behavior of $\text{Pb}(\text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ ceramics at morphotropic phase boundary[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(3): 2185–2192.
- [36] XU R, WANG M J, ZHU Q S, et al. Investigation on antiferroelectricity of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics with low Ti content ($0 \leq x \leq 0.1$)[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(12): 7438–7445.
- [37] CHAO W N, TIAN L Y, YANG T Q, et al. Excellent energy storage performance achieved in novel PbHfO_3 -based antiferroelectric ceramics via grain size engineering[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133814.
- [38] GUO J J, YANG T Q. Giant energy storage density in Ba, La Co-doped PbHfO_3 -based antiferroelectric ceramics by a rolling process[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 888: 161539.
- [39] HANRAHAN B, MILESI-BRAULT C, LEFF A, et al. The other model antiferroelectric: PbHfO_3 thin films from ALD precursors[J]. *APL Mater*, 2021, 9(2): 021108.
- [40] HUANG X X, ZHANG T F, WANG W, et al. Tailoring energy-storage performance in antiferroelectric PbHfO_3 thin films[J]. *Mater Des*, 2021, 204: 109666.
- [41] NAIR B, USUI T, CROSSLEY S, et al. Large electrocaloric effects in oxide multilayer capacitors over a wide temperature range[J]. *Nature*, 2019, 575(7783): 468–472.
- [42] LIU Y, SCOTT J F, DKHIL B. Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives[J]. *Appl Phys Rev*, 2016, 3(3): 031102.
- [43] ZHANG Y L, LI W L, WANG Z Y, et al. Perovskite $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ thin films with defect dipoles for high energy-storage and electrocaloric performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(41): 37947–37954.
- [44] PENG B L, ZHANG Q, GANG B, et al. Phase-transition induced giant negative electrocaloric effect in a lead-free relaxor ferroelectric thin film[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(5): 1708–1717.
- [45] HUANG X X, ZHANG T F, GAO R Z, et al. Large room temperature negative electrocaloric effect in novel antiferroelectric PbHfO_3 films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 21331–21337.
- [46] HUANG X X, GE P Z, ZHANG T F, et al. Composition-tailor induced electrocaloric effect near room temperature in $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{HfO}_3$ films[J]. *J Materiomics*, 2023, 9(3): 502–509.
- [47] TACHIBANA M, MORI T K. High-temperature thermal conductivity of ferroelectric and antiferroelectric perovskites[J]. *Appl Phys Express*, 2022, 15(12): 121003.

Recent Development on Antiferroelectric Lead Hafnate

LI Dongliang¹, TANG Xingui¹, JIANG Denghui², JIANG Yanpiang¹, LIU Qiuxiang¹

(1. School of Physics & Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China)

Extended Abstract

Antiferroelectric materials are considered as the most promising candidate materials for pulsed power capacitors due to their high breakdown electric field, high saturation polarization, low remanent polarization, and electrical hysteresis. The absence of deep and comprehensive research on antiferroelectric materials still hinders its application. Hence, a further research on antiferroelectric materials is of great importance to promote the development of science and technology and the progress of society.

PbHfO_3 (PHO) is a special antiferroelectric material with a perovskite structure. Its unique double hysteresis loop becomes a research hotspot. PHO has a high recoverable energy density and a great energy efficiency, which can be used to develop high-performance energy storage devices such as supercapacitors and pulse power capacitors. In addition, PHO antiferroelectric materials also have superior electrocaloric effects, which can achieve energy recovery and utilization at different temperatures, thus providing a novel approach for thermal energy utilization and energy conversion. The research of PHO antiferroelectric materials mainly focuses on the crystal structure, phase transition mechanism, energy storage performance (*i.e.*, recoverable energy density, energy efficiency, charge/discharge energy density, *etc.*), and electrocaloric effect.

There are still many controversies on the crystal structure and phase transition mechanism of PHO. The multiple-phase transition process is rather complex. At present, it is generally believed that PHO has two temperature-induced phase transitions, *i.e.*, the orthogonal symmetry antiferroelectric phase (AFE1) transitions to the intermediate antiferroelectric phase (AFE2) at 433 K, and the AFE2 transitions to the cubic symmetry paraelectric phase at 476 K. However, little work on the intermediate antiferroelectric phase has been reported yet. Some research work was carried out in the energy storage performance of PHO. Ion displacement, lattice distortion, and grain size are the major factors affecting the energy storage performance. As a result, ion doping becomes an effective way to adjust the electrical properties of PHO, thereby improving the energy storage characteristics such as recoverable energy density and energy efficiency, as well as charge and discharge energy density. The performance can be tuned by A-site, B-site, or A/B-site doping since PHO has a perovskite structure. For instance, A-site doping with elements such as Sr, Ba, La, *etc.* can change the lattice structure and improve the breakdown strength of the system, thus increasing the energy storage performance. B-site doping with Sn, Zr, and Ti can also be used to enhance the antiferroelectricity of the system to achieve a high recoverable energy density. A/B co-doping is also an effective way to improve the energy storage performance of PHO. In addition, the preparation process has a great influence on the crystal structure and energy storage performance of PHO. The rolling process and cold isostatic pressing can reduce the grain size of PHO to achieve the effect of fine crystal reinforcement, which increases its breakdown strength and achieves the excellent recoverable energy density and efficiency. In addition, the electrocaloric effect of PHO-based antiferroelectric materials

gives it broad application prospects in electrocaloric refrigeration. At an external electric field, PHO exhibits a polarization reversal to produce a significant thermal effect, thereby achieving efficient refrigeration. The electrocaloric refrigeration method has a higher energy utilization efficiency and a lower power consumption, compared with the conventional mechanical refrigeration method.

Summary and prospects This review represented recent development and application on the antiferroelectric lead hafnate. The basic energy storage parameters, crystal structure, phase transition mechanism, ion doping modification and preparation of PbHfO_3 -based materials were introduced. In contrast to energy storage and refrigeration applications, PHO also has a wide range of potential applications in other fields. The unique crystal structure and phase transition mechanism of PHO enable the development of sensors and logic devices. Its antiferroelectric properties can be used to create electronic devices with a ultra-low power consumption, such as antiferroelectric transistors and memory devices. Although several important advances are made in the investigation of PHO, it still has some challenges. For instance, the multi-phase transition mechanism is still controversial, the intermediate phase is unclear, the breakdown field strength is not high enough, and the saturation polarization value needs to be further improved. It is impossible to achieve a high energy density and a high recoverable energy density simultaneously. However, the existing research shows that PHO has broad application prospects in the fields of energy storage and solid-state refrigeration due to its fast charging and discharging capacity, extremely high recoverable energy density and power density, and superior electrocaloric effect.

Keywords lead hafnate; antiferroelectric; phase transformation mechanism; energy storage; electrocaloric effects