专题: 电介质材料和物理

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响*

鲁圣国^{1)2)†} 李丹丹^{1)#} 林雄威^{1)2)#} 简晓东¹⁾²⁾ 赵小波¹⁾ 姚英邦¹⁾²⁾ 陶涛¹⁾²⁾ 梁波¹⁾²⁾

1) (广东工业大学材料与能源学院,广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心,

广东省功能软凝聚态物质重点实验室,广州 510006)

2) (东莞华南设计创新院,东莞 523808)

(2020年2月27日收到; 2020年4月1日收到修改稿)

由于电场强度能够影响铁电材料的极化强度和介电常数,因此唯象系数 a₀是电场强度的隐函数.在铁电相区域,唯象系数 a₀由铁电极化强度和介电常数倒数确定,是电场的非线性函数.在顺电相区域,唯象系数 a₀由介电常数倒数确定,也是电场的非线性函数.本文研究了铁电共聚物、铁电三聚物和钛酸锶钡钙陶瓷的唯象系数与电场的关系,发现唯象系数随电场的增加而增加,最大约1倍.电卡强度被用来表征电卡材料在电场作用下的电卡效应强弱,通过研究电卡强度可以发现高效率的电卡材料.本文通过热力学理论,得到了电卡强度的解析表达式,发现唯象系数、相变温度、极化强度、比热以及相变温度处的介电常数峰值,对电卡强度具有明显的影响.该表达式适用于一级相变材料、二级相变材料、以及弛豫型铁电体.

关键词:铁电体,相变,电卡效应,电卡强度 PACS: 77.70.+a, 77.80.B-, 77.84.-s.

DOI: 10.7498/aps.69.20200296

1 引 言

电卡效应被定义为极性材料在外电场作用下 产生的等温熵变和绝热温变^[1].近年来,一些铁电 体和反铁电体表现出明显的大电卡效应,可望用于 固态制冷器件中^[2-5].在电卡效应的研究中,除了 发现新的材料外,对现有材料电卡效应的提高也是 促进电卡效应获得实际应用的方法之一.例如,一 级相变临界点处可产生较大的电卡强度 (d*T*/d*E*)^[6].

根据热力学唯象理论, 一级相变和二级相变材 料的熵变 (ΔS) = $-1/2a_0(\Delta P)^{2[1]}$, a_0 是弹性吉布 斯自由能展开式的极化强度 P的平方项的唯象系 数, ΔP 是极化强度的变化. 由于在相变温度处, 特 别是一级相变温度处极化强度的变化较大,因而一级相变应该具有较大的电卡效应.在讨论材料的热力学函数随温度变化的特性时,为了简化讨论,通常假设唯象系数a0只是温度的函数,跟电场没有关系.另一方面,唯象系数a0是居里常数 C的倒数. 在低电场下,居里常数也被看成是一个常数.由于 居里常数与介电常数-温度关系的峰值有关,因而 介电常数跟电场的关系,会直接影响居里常数.近 年来,电场对介电常数的调谐性引起了学者们广泛 的注意,主要原因在于在微波频段,介电常数的平 方根倒数与谐振器的频率成正比^[7].实验发现,对 于铁电体材料,由于电场对铁电体电畴的影响,介 电常数随电场的增加而减小,表现出电调谐的特 性^[8].而且,电调谐性在许多材料如铁电体陶瓷、单

† 通信作者. E-mail: sglu@gdut.edu.cn

© 2020 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 51872053, 51372042)、国家自然科学基金委-广东省联合基金 (批准号: U1501246)、广东省自然科学 基金重大基础研究培育项目 (批准号: 2015A030308004) 和东莞市核心技术攻关前沿项目 (批准号: 2019622101006) 资助的课题.

[#] 同等贡献作者.

晶、薄膜、铁电聚合物、有机/无机复合材料中观察 到,并且对影响电调谐性的各种因素进行了深入系 统的研究^[9-11].Ye等^[12]在锆钛酸钡厚膜陶瓷中观 察到了大电卡效应,并且根据实际测量的电卡效应 与唯象系数的关系推断唯象系数跟电场是相关的. 因此,这些结果都表明唯象系数与电场的关系是值 得研究和探讨的.

本文将要分析我们得到的和文献发表的实验 结果,然后通过唯象理论进行拟合得到唯象系数强 烈地依赖于电场强度.进一步,通过热力学关系, 得到了电卡强度与唯象系数、极化强度、比热和介 电常数的关系,计算了聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)材 料的电卡强度,讨论了影响电卡强度的各种因素.

2 唯象理论

近年来, 唯象理论被应用到各种铁电体的电卡效应的计算中. 在应力自由的边界条件下, 相变温度附近弹性吉布斯自由能 G可以展开为极化强度 P的级数^[13]:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}a_0 \left(T - T_0\right)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 + \dots - EP,$$
(1)

其中, T 为绝对温度; T_0 为居里-外斯温度; E 为外 电场强度; 参数 a_0 , b, c 称为朗道唯象系数, 通常 假定为与温度无关.这里, 假定极化强度矢量和电 场强度矢量在同一方向.在给定的温度和电场下, 系统达到热平衡, 且有 $\partial G/\partial P = 0$.其平衡态方程 可以写为

$$E = a_0 (T - T_0) P + bP^3 + cP^5 + \cdots, \qquad (2)$$

方程 (2) 表示在一定的外电场作用下,极化强度随 温度的变化关系.进一步地,将方程 (2) 两边对极 化强度再求导数,得到介电常数倒数与极化强度的 关系:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\partial E}{\partial P} = a_0 \left(T - T_0 \right) + 3bP^2 + 5cP^4 + \cdots . \quad (3)$$

在顺电相时,极化强度为零,方程(3)可以写为

$$\frac{1}{\varepsilon} = a_0 \left(T - T_0 \right), \tag{4}$$

此即居里-外斯定律, $\varepsilon_r = C/(T - T_0)$. 与方程 (4) 比较, 可知 $a_0 = 1/\varepsilon_0 \cdot C$. 因此, 唯象系数可以通过 相变温度以上拟合居里-外斯定律得到. 要计算铁电体的电卡效应,需要计算等温熵变 和绝热温变.根据热力学理论^[1],熵是弹性吉布斯 自由能对温度的负导数,即 $\Delta S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p}$,所以 等温熵变可以通过方程 (1) 对温度求导数得到,即:

$$\Delta S = -\frac{1}{2}a_0 P^2. \tag{5}$$

由于 $\Delta T = -T\Delta S/C_E$,得到绝热温变:

$$\Delta T = \frac{T}{2C_{\rm E}} a_0 P^2, \tag{6}$$

这里 C_E 是比热容. 方程 (6) 表明, 在外电场下具有 较大的唯象系数 a₀和极化强度 P 的铁电体具有较 大的电卡效应. 考虑到在顺电相时, 极化强度为零, 此时绝热温变也为零, 因此外加电场对绝热温变的 影响可以通过方程 (6) 对电场求导数得到, 即:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}E} = \frac{a_0\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}TP}{c_\mathrm{E}}.\tag{7}$$

(7) 式左边称为电卡强度 (electrocaloric strength), 它是温度、介电常数、比热和极化强度的函数.可 以看出温度,特别是四方相-立方相的相变温度能 够影响电卡强度.较高的相变温度可以得到较大的 电卡强度,由于铌酸锂晶体具有较高的相变温度 (1480 K),所以第一性原理计算表明^[14],铌酸锂具 有较大的电卡效应.极化强度对电卡强度的影响是 通过方程 (5),即影响铁电材料的熵变或温变.对 于介电常数,它本身就是极化强度随电场的变化 率,因而它能通过电场产生的极化强度引起熵变或 温变来影响电卡效应.值得强调的是,在相变温度 处介电常数出现尖峰,通常比极化强度的变化或比 热的变化要大,所以介电常数峰值对电卡强度的影 响要比极化强度和比热的影响大.对于线性介电 体,介电常数对熵的贡献可以表示为

$$S = S_0(T) + \frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2\left(\frac{\partial\varepsilon_r}{\partial T}\right),\tag{8}$$

这里假定介电常数是与电场无关的量.对于铁电体,方程(5)以及方程(6)可以用来确定电卡效应. 对于比热,具有一级相变单晶体的比热出现尖峰, 其对电卡强度的影响较大.对于多晶材料,比热是 温度的弱函数.但是比热是电场的函数,电卡强度 峰值会受到比热峰值的影响.

回到唯象系数*a*₀,在外电场作用下,具有一级 相变铁电体的极化强度在居里温度以上不为零.对 于钛酸钡晶体,通过方程 (1)—(3) 以及表1 的参 数,对各种电场下的极化强度和介电常数进行了模 拟计算.图1显示的是钛酸钡晶体的极化强度和介 电常数倒数与温度的关系.可以看到介电常数倒数 与温度曲线的斜率随外加电场而改变.假定在电场 作用下,在温度高于居里温度时居里-外斯定律仍 然成立,即:

$$\frac{1}{\varepsilon} = a_0' \left(T - T_0 \right), \tag{9}$$

其中 a'_0 是与温度和电场有关的参量. 当 E = 0 时, $a'_0 = a_0$,即方程 (4). 图 2 是外加电场时由介电常 数倒数与温度关系的线性拟合得到的 a'_0 与温度和

表 1 用于理论模拟的钛酸钡的参数^[15] Table 1. Parameters of BaTiO₃ used for theoretical simulation^[15].

唯象系数符号	唯象系数数值
a_0	1.15×10^6
b	$-5.24 imes10^9$
С	$2.16 imes 10^{10}$



图 1 钛酸钡晶体极化强度 (a) 和介电常数倒数 (b) 在外 电场作用下与温度的关系

Fig. 1. (a) Polarization and (b) reciprocal of permittivity of $BaTiO_3$ as a function of temperature at various external electric fields.

电场的关系. 很明显, 在电场作用下, 参数 a₀ 在相 变温度附近达到最大值. 此外, 注意到在适当的电 场下可以得到最大的 a₀, 意味着在该电场下可以得 到较大的电卡效应.





3 实验结果和讨论

对聚(偏氟乙烯-三氟乙烯) 55 mol%/45 mol% 共聚物的介电常数与温度和电场关系的实验结果 进行了分析^[16]. 图 3(a) 给出了聚 (偏氟乙烯-三氟乙 烯) 55 mol%/45 mol% 共聚物在不同电场下的介电 常数与温度的关系.升温降温测试和剩余极化强度 与温度的关系清晰地表明,发生在聚(偏氟乙烯-三 氟乙烯) 55 mol%/45 mol% 共聚物内的铁电-顺电 相变是二级相变. 通过介电常数温度关系和极化强 度的温度关系可以得到唯象系数 a₀, b 以及 a'₀^[16]. 图 3(b) 为介电常数倒数与温度和电场的函数关系. 根据方程 (9) 可以得到唯象系数 a' 与电场的关系 (图 3(c)). 在图 3(c) 中, 外电场为0时, a'_0 = 2.43 × $10^7 \, \text{V·m·C}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 而当外电场 $E = 10 \, \text{MV/m}$ 时, $a'_0 = 3.27 \times 10^7 \,\mathrm{V \cdot m \cdot C^{-1} \cdot K^{-1}},$ 增加了 35%. 但是从 E = 20 MV/m开始, 唯象系数 a'_0 开始减小, 这种现 象与下面看到的现象略有不同,即后面两种材料没 有这样明显的先升后降的现象. 这一现象产生的原 因在于聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯) 55 mol%/45 mol% 共聚物的相变温度约为 70°C, 其软化温度约为 90—100°C^[17]. 这个温度正好是利用介电常数倒数 与温度关系的线性拟合得到唯象系数的温度.由于 共聚物的软化, 高电场产生的麦克斯韦应力 [18] 能

对聚合物的形状产生改变,从而影响其介电性能, 即使得其介电常数升高,从而使得介电常数倒数与 温度曲线的斜率减小,导致唯象系数 a',减小.这种 现象在聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯)中较弱, 因为其相变温度在室温附近.



图 3 (a) 聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯) 55 mol%/45 mol% 共聚 物介电常数与温度和电场的关系; (b) 介电常数倒数与温 度和电场的关系; (c) 唯象系数 a₀ 与电场的关系, 图中实线 是为了观察方便

Fig. 3. (a) Permittivity of P(VDF-TrFE) 55 mol%/45 mol% as a function of electric field and temperature; (b) reciprocal of permittivity as a function of temperature and electric field; (c) a'_0 as a function of electric field and linear fitting, and the solid line occurred is guided for observation.

此外,也研究了聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙 烯)(P(VDF-TrFE-CFE)) 69.7 mol%/30.3 mol%/ 6.05 mol% 三聚物的唯象系数与电场的函数关 系^[16]. 图 4(a) 为介电常数倒数与温度和电场的函 数关系. 图 4(b) 是唯象系数 a'o与电场 E 的关系. 从 图 4(b) 可以看出: 当E = 30 MV/m 时, $a'_0 \approx 4.0 \times$ 10^7 V·m·C⁻¹·K⁻¹; 当E = 60 MV/m 时, $a'_0 \approx 7.5 \times$ 10⁷ V·m·C⁻¹·K⁻¹. 相对于最低点, 增加了约 90%.



(a) 聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯)(P(VDF-图 4 TrFE-CFE)) 69.7 mol%/30.3 mol%/6.05 mol% 三聚物介电 常数倒数与温度和电场的关系; (b) 相应的唯象系数 a₀与 电场的关系

Fig. 4. (a) Reciprocal of permittivity of the (P(VDF-TrFE-CFE)) 69.7 mol%/30.3 mol%/6.05 mol% as a function of temperature and electric field; (b) the corresponding a'_0 as a function of electric field.

图 5(a) 显示了 Ba_{0.85}Ca_{0.05}Sr_{0.1}TiO₃ 陶瓷介电 常数倒数与温度和电场的函数关系^[19]. 图 5(b) 是 唯象系数 a'_0 与电场 E 的关系. 在 E = 1 MV/m 时, $a'_0 \approx 5.0 \times 10^5 \,\mathrm{V \cdot m \cdot C^{-1} \cdot K^{-1}}$. $\overleftarrow{E} = 2 \,\mathrm{MV/m} \,\mathrm{bf}$, $a'_0 \approx 1.17 \times 10^6 \text{ V·m·C}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. a'_0 增加 1 倍以上.

图 6 所示为聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯)(P(VDF-



图 5 (a) Ba_{0.85}Ca_{0.05}Sr_{0.1}TiO₃ 陶瓷介电常数倒数与温度和电场的函数关系; (b) 相应的唯象系数 a'_0与电场的关系

Fig. 5. (a) Reciprocal of permittivity of $Ba_{0.85}Ca_{0.05}Sr_{0.1}TiO_3$ ceramics as a function of temperature and electric field; (b) the corresponding a'_0 as a function of electric field.



图 6 聚 (偏氟乙烯-三氟乙烯) 55 mol%/45 mol% 共聚物的电卡强度 (d*T*/d*E*) 与温度、电场和频率的关系 (a) *f* = 0.1 kHz; (b) *f* = 1 kHz; (c) *f* = 10 kHz; (d) *f* = 100 kHz

Fig. 6. Electrocaloric strength (dT/dE) of P(VDF-TrFE) 55 mol%/45 mol% copolymer as a function of temperature, electric field and frequency: (a) f = 0.1 kHz; (b) f = 1 kHz; (c) f = 10 kHz; (d) f = 100 kHz.

TrFE) 55 mol%/45 mol% 共聚物的电卡强度与温度、电场和频率的关系. 该共聚物在 209 MV/m 的电场和 80 °C 的温度下,具有 12 K 的电卡绝热温变 ($dT/dE = 0.5 \times 10^{-7}$ K·V·m⁻¹ ^[20]). 从图 6 可知: 1) 计算的电卡强度比用间接法得到的电卡强度大1 倍左右; 2) 电卡强度随温度的增加而减小,原因 在于该共聚物的相变温度约为 70 °C, 介电常数-温 度峰值也在 70 °C 附近.由于极化强度随电场的增 加而增加,所以电卡强度也随之增加; 3) 从增加的 幅值来看,在不同温度下电卡强度与电场约为线性 关系; 4) 聚合物的电卡强度比锡钛酸锶钡陶瓷的 电卡强度 (计算值约为 2 × 10⁻⁶ K·V·m⁻¹, 实验值 约为 0.52 × 10⁻⁶ K·V·m^{-1 [21]}) 小一个数量级. 原因 在于虽然聚合物表现出较大的电卡温变 (约 12 K), 但是其矫顽电场 (约 50 MV/m) 远大于铁电陶瓷 的矫顽电场 (约 2 MV/m). 可见铁电陶瓷比铁电 聚合物具有更高的电卡强度. 到目前为止,实验得 到的最大的钛酸钡单晶的电卡强度为 2.2 × 10⁻⁶ K·V·m^{-1[22]}. 可见,对于目前研究的电卡制冷材料, 在电卡强度方面还有较大的提升空间.

4 结 论

本文通过对聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)55 mol%/ 45 mol% 共聚物、聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙 烯)三聚物及钛酸锶钙钡陶瓷中电场对介电常数-温度关系的影响,得到电场对铁电体唯象系数有明 显的影响,最大增加值约1倍.因而在弱场下通过 热力学得到的电卡计算公式在强场下需要考虑电 场的影响,由于唯象系数的增加,其电卡效应也会 相应增加.进一步得到了电卡强度(dT/dE)的解 析表达式,得到电卡强度与相转变温度、极化强 度、比热和介电常数有关系,特别是介电常数-温度 峰值对电卡强度的峰值有较大的影响.计算结果表 明,聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)共聚物的电卡强度比 锡钛酸锶钡厚膜陶瓷的低一个数量级,因而聚合物 需要更高的电场激励.

参考文献

 Lines M E, Glass A M (translated by Zhong W L) 1989 Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Beijing: Science Press) pp159-162 (in Chinese) [莱因斯 M E, 格拉斯 A M 著 (钟维烈 译) 1989 铁电体及有关材料的原理和应用 (北京: 科学出版社) 第159—162页]

- [2] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 Science 311 1270
- [3] Neese B, Chu B J, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 Science 321 821
- [4] Correia T, Zhang Q 2014 Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers (Berlin, Heidelberg, London: Springer Verlag) pp1–15
- [5] Scott J F 2011 Ann. Rev. Mater. Res. 41 229
- [6] Lu S G, Zhang Q M 2012 J. Adv. Dielectr. 2 1230011
- [7] Okaya A, Barash L F 1962 *Proc. IRE* **50** 2081
- [8] Lu S G, Neese B, Chu B J, Wang Y, Zhang Q M 2008 Appl. Phys. Lett. 93 042905
- [9] Lu S G, Xu Z K, Chen H D 2005 Phys. Rev. B 72 054120
- [10] Padmini P, Taylor T R, Lefevre M J, Nagra A S, York R A, Speck J S 1999 Appl. Phys. Lett. 75 3186
- [11] Zhi Y, Chen A, Guo R Y, Bhalla A S 2002 Appl. Phys. Lett. 81 1285
- [12] Ye H J, Qian X S, Jeong D Y, Zhang S J, Zhou Y, Shao W Z, Zhen L, Zhang Q M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 152908
- [13] Amin A, Cross L E, Newnham R E 1981 Ferroelectrics 37 647
- [14] Rose M C, Cohen R E 2012 Phys. Rev. Lett. 109 209903
- [15] Buessem W R, Cross L E, Goswami A K 1966 J. Am. Ceram. Soc. 49 33
- [16] Lu S G, Rozic B, Kutnjiak Z, Zhang Q M 2011 Integr. Ferroelectr. 125 176
- [17] Inoue M, Tada Y, Suganuma K, Ishiguro H 2007 Polym. Degrad. Stab. 92 1833
- [18] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q B, Joseph J 2000 Science 287 836
- [19] Yang X L 2013 M. S. Thesis (Tianjin: Tianjin Normal University) (in Chinese) [杨学良 2013 硕士学位论文 (天津: 天 津师范大学)]
- [20] Lu S G, Zhang Q M 2009 Adv. Mater. 21 1983
- [21] Horchidan N, Ianculescu A, Vasilescu C, Deluca M, Musteata V, Ursic H, Frunza R, Malic B, Mitoseriu L 2014 J. Eur. Ceram. Soc. 34 3661
- [22] Moya X, Stern-Taulats E, Crossley S, González-Alonso D, Kar-Narayan S, Planes A, Mañosa L, Mathur N D 2013 Adv. Mater. 25 1360

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics^{*}

Lu Sheng-Guo $^{1)2)\dagger}$ Li Dan-Dan $^{1)\#}$ Lin Xiong-Wei $^{1)2)\#}$ Jian Xiao-Dong $^{1)2)}$ Zhao Xiao-Bo $^{1)}$ Yao Ying-Bang $^{1)2)}$ Tao Tao $^{1)2)}$ Liang Bo $^{1)2)}$

1) (Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, Guangdong Provincial Research Center on

Smart Materials and Energy Conversion Devices, School of Materials and Energy,

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

2) (Dongguan South China Design Innovation Institute, Dongguan 523808, China)
 (Received 27 February 2020; revised manuscript received 1 April 2020)

Abstract

As the electric field can affect the polarization and dielectric constant, the phenomenological coefficient a_0 is an implicit function of electric field. The phenomenological coefficient a_0 is determined by the polarization and the reciprocal of permittivity, and a nonlinear function of electric field in the ferroelectric phase regime. In the paraelectric phase regime, however, a_0 is merely subjected to the reciprocal of permittivity, and also a nonlinear function of electric field. In this paper, we investigate the electric field dependence of phenomenological coefficient in ferroelectric copolymers, terpolymers and $Ba_{0.85}Ca_{0.05}Sr_{0.1}TiO_3$ ceramics. It is indicated that the phenomenological coefficient increases with the increasing electric field, the maximum value is obtained to be about 2 times the original value. Moreover, the electrocaloric strength is used to measure the magnitude of electrocaloric effect of electrocaloric materials in an external electric field. It is found that the phenomenological coefficient, phase transition, specific heat capacity, and permittivity versus temperature peak value at the phase transition temperature have a clear influence on the electrocaloric strength. The expression can be applied to 1^{st} order, 2^{nd} order phase transition materials and relaxor ferroelectrics.

Keywords: ferroelectrics, phase transition, electrocaloric effect, electrocaloric strength

PACS: 77.70.+a, 77.80.B-, 77.84.-s.

DOI: 10.7498/aps.69.20200296

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51872053, 51372042), the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and Guangdong Province of China (Grant No. U1501246), the Key Basic Research and Cultivation Program of the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2015A030308004), and the Frontier Project of Key Core Technolgy of Dongguan, China (Grant No. 2019622101006).

 $^{^{\#}\,}$ These authors contributed equally.

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail: <code>sglu@gdut.edu.cn</code>