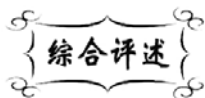


中图分类号: TB66
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 06-0369-21
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.08.001



面向高效固态制冷应用的铁电陶瓷材料

白 洋^{1,2}, 李建厅^{1,2}, 秦士强^{1,2}, 李俊杰^{1,2}, 苏小坡^{1,2}, 李中华^{1,2},
殷若伟^{1,2}, 乔利杰^{1,2}, 王 雨³

¹ 北京科技大学 北京市材料基因工程高精尖中心, 北京 100083

² 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083

³ 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031

摘 要: 近 10 年来, 基于电卡效应的铁电制冷技术成为铁电研究领域的新兴热点之一。电卡效应指通过施加或移去电场使铁电体等电介质材料产生绝热温变或等温熵变的物理现象。铁电制冷由于具有能量效率高、器件结构简单、易于小型化、操控便捷、成本低廉、环境友好等诸多优点, 被认为是一种有巨大发展潜力的新型高效固态制冷技术。本文首先简要介绍了电卡效应的研究背景, 回顾了其发展历程, 之后以提升电卡性能的两大关键因素(即热释电系数和击穿场强)为主线, 介绍了近年来不同体系、不同类型铁电材料电卡效应的典型研究成果, 最后对电卡制冷研究与应用的发展进行了总结与展望。

关键词: 铁电材料; 电卡效应; 固态制冷; 相变

Ferroelectric Ceramics for High-Efficient Solid-State Refrigeration

BAI Yang^{1,2}, LI Jian-Ting^{1,2}, QIN Shi-Qiang^{1,2}, LI Jun-Jie^{1,2}, SU Xiao-Po^{1,2},
LI Zhong-Hua^{1,2}, YIN Ruo-Wei^{1,2}, QIAO Li-Jie^{1,2}, WANG Yu³

¹ Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

² Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

³ School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

Abstract. In the recent decade, the ferroelectric refrigeration technology based on electrocaloric effect (ECE) has become one of the emerging hotspots in the field of ferroelectric researches. ECE

收稿日期: 2018-08-10

收到修改稿日期: 2018-10-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51741202; 51372018); 国家重点研发专项 (2018YFB0704301)。

通讯作者: 白 洋 (1979 -), 男, 北京市人, 教授。E-mail: baiy@mater.ustb.edu.cn。

refers to a reversible adiabatic temperature change and/or isothermal entropy change when an electric field is applied on or withdrawn from a dielectric material, especially ferroelectrics. Ferroelectric refrigeration is regarded as a promising candidate for the highly-efficient solid-state refrigeration due to advantages of high energy efficiency, simple device structure, easy miniaturization, convenient manipulation, low cost, and environmental friendliness. Firstly, this paper briefly introduces the application background and reviews the history of ECE researches. And then, taken the pyroelectric coefficient and dielectric strength as two dominant factors to enhance ECE, it reviews recent ECE researches for different material systems and different types of sample. Finally, some summary and prospect are proposed for further development and practical application of ECE.

Keywords: Ferroelectric materials; Electrocaloric effect; Solid-state refrigeration; Phase transition

能源危机和环境污染已成为制约当今社会绿色可持续发展的两大关键问题。冰箱、空调等传统制冷设备大量使用氟利昂类制冷剂, 不仅给人类造成了巨大的环境生态危机, 而且设备本身对电能的大量消耗也是加剧能源危机的重要因素。据调查, 美国家庭电能消耗有 1/3 用于冰箱、空调等各种制冷设备。此外, 在生产、生活中占据了关键地位的电子技术领域, 高效微制冷器也是制约高端微型电子设备发展的主要瓶颈之一。

从上世纪 60 年代起, 半导体芯片的发展遵循摩尔定律 (即每两年芯片晶体管数量加倍、性能倍增) 呈指数级飞速发展, 电子设备趋于小型化、集成化、多功能化。但近年来, 单一芯片的性能提升却呈现一定的停滞现象, 其重要原因就是单位体积内封装过多电子元件导致的大量放热严重限制了器件的工作稳定性, 同时造成的局部过热会大大缩短元器件的服役寿命。热失效已经成为电子设备最主要的失效方式, 成为制约电子设备安全高效运行的关键, 限制了设备性能的进一步提升^[1]。因此, 环境友好、能量效率高的固态制冷技术已成为全球研究的热点, 其中基于铁电材料电卡效应 (Electrocaloric Effect, ECE) 的制冷技术由于其能效比远高于压缩机等传统制冷技术, 而且具有结构简单、易于小型化、操控便捷、成本低廉、环境友好等优点, 被认为是一种非常有发展潜力的高效固态制冷技术。近年来, 电卡制冷研究也迅速成为铁电领域的热点方向。

铁电制冷基于电卡效应, 即对极性材料施加电场, 材料中的电偶极子从无序变为有序, 熵减小导致绝热温度增加; 移去电场后, 电偶极子从有序变为无序, 熵增加导致绝热温度下降, 对外吸收的热量可以用于制冷。

1 发展历程与理论争议

早在上世纪 30 年代, Kobeko 和 Kurchatov 就在罗息盐中发现了电卡效应^[2]。但由于信号微弱, 当时并未实测出准确数值。而后, 在更多的极性材料体系中测得了电卡效应。经过研究发现, 相比于其他极性材料, 铁电材料的电卡效应最为显著, 因此铁电材料自上世纪 60 年代起成为此后电卡效应研究的主要对象。但是直至本世纪初, 电卡效应的研究总体上进展缓慢, 而且其物理描述在学术界也还存在严重的争议。2006 年, Scott 在发表于 *Science* 的文章^[3]中就指出电卡效应物理机制的学术争议一直困扰着本领域研究者。更有甚者, 铁电领域三本经典教科书也存在着对电卡效应截然对立的物理描述: Fatuzzo 和 Merz^[4] 认为电卡效应只存在于居里温度 T_C 以上, 而在居里温度以下电卡效应会消失; Mitsui、Tatsuzaki 和 Nakamura 的观点^[5]则恰恰相反, 认为电卡效应在居里温度以上为零而只能在居里温度以下观测到; 而 Jona 和 Shirane^[6] 则认为上述两者的观点都不对, 电卡效应在居里温度以上、以下都存在, 而且在居里温度之上会存在一个最大值。物理描述的长期争议不仅困

扰了人们对电卡效应的深入理解,而且还严重阻碍了电卡材料设计,这是电卡效应发展缓慢的重要原因之一。直至 2011 年和 2012 年,北京科技大学白洋等人与美国 Cohen 教授课题组分别利用直接实验测试^[7]和分子动力学模拟^[8]证实了居里温度两侧均存在显著的电卡效应,但电卡效应峰值出现于居里温度以上,且随外加电场增加向高温方向移动。上述研究证明了 Jona/Shirane 观点的正确性,从而使这个长期悬而未决的学术争议形成了一个明确的结论。

阻碍电卡效应研究发展的另一个重要原因则与早期的实验技术有关。早期的研究者多以各种铁电陶瓷、单晶等块体样品为研究对象,由于微观结构中不可避免地存在各种缺陷,块体样品只能承受较低的外加电场,击穿电场通常只有几十 kV/cm,所获得的电卡效应微弱,其绝热温变通常在 1 K 左右甚至更低,而且性能较优的材料都来自于铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-PT) 等含铅体系^[9-14]。因此,电卡效应一直没有表现出关键性的应用价值,相关研究在铁电领域也未被人们广泛关注。

本世纪初,随着半导体薄膜制备技术的发展,铁电薄膜质量大幅提升,可以承受超高电场,进而发现了超高电场下的巨电卡效应,从此铁电材料电卡效应研究进入了新阶段。2006 年,英国剑桥大学的 Mischenko 等人^[3]制备了 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜,通过施加 776 kV/cm 的超高电场获得了绝热温差 $\Delta T_{\max} = 12 \text{ K}$ 的巨电卡效应。该成果在 *Science* 上发表后引起了电卡制冷的研究热潮。2008 年,美国宾州州立大学的章启明等人也在 *Science* 上发表论文,报道了他们制备的聚偏氟乙烯 (PVDF) 基铁电聚合物薄膜,并获得了 ΔT_{\max} 高达 12 K 的巨电卡效应的研究成果。

除薄膜外,人们还把样品尺寸范围扩大到微米级厚度的铁电厚膜样品,以求在保持较大制冷温变的同时获得更大的有效制冷体积,从而产生更为优异的实际致冷效果。白洋等人^[16]制备了 BaTiO_3 基多层陶瓷厚膜,直接热流测试结果表明该多层厚膜的性能可以媲美薄膜,例如可耐受 800 kV/cm 的超高电场、在 80°C 下产生高达 10.1 J/(kg·K) 的等温熵变 ($\Delta T = 7.1 \text{ K}$),这一结果显示无铅铁电陶瓷多层厚膜的巨大制冷潜力以及迈向实用器件的高度可行性。

在近 10 年中,人们对各种铁电材料展开了更为广泛的研究,研究工作已经覆盖了铁电、反铁电材料的单晶、陶瓷、薄膜、厚膜以及有机铁电薄膜和铁电液晶等。研究者陆续在多种材料中获得了巨电卡效应,数种材料表现出了诱人的应用前景,电卡效应研究也成为了铁电领域的热点方向。

在铁电电卡材料研究取得快速进展的同时,铁电制冷器件设计在近年来也取得了长足的进步。2017 年,美国加州大学裴启兵课题组^[17]在 *Science* 上报道了一种高效微型电卡制冷器, PVDF 柔性铁电制冷器的制冷功率达到了 2.8 W/g、制冷能效 (Coefficient of Performance) 更是高达 13,远远超过了压缩机等传统制冷技术和其他新型固态制冷方案。

随着新型电卡制冷材料、制冷介质多层结构、热开关与热循环设计的不断开拓,铁电制冷器件的可实用化指日可待。

一般而言,铁电材料的电卡效应绝热温变可以借助于 Maxwell 关系描述:

$$\Delta T = \frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{C} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (1)$$

式中, E_1 和 E_2 为初始电场强度和最后施加的电场强度, $(\partial P/\partial T)_E$ 为一定电场强度 E 下的热释电系数, ρ 为材料的密度, C 为材料的比热。根据上述公式可知,电卡效应由工作场强 (E) 和热释电系数 $(\partial P/\partial T)_E$ 这两个因素共同决定,电场强度或热释电系数越高,电卡效应越强。这两个因素都与材料的化学组成和微观结构密切相关,其中热释电系数主要取决于材料组成,而工作电场强度则受击穿场强制约,主要取决于尺度参数和微观结构。在本文的第 2 章和第 3 章中,我们将分别以热释电系数提升及工作电场增强为主线回顾电卡效应研究进展。

2 电卡效应优化之热释电系数提升

按照相变行为划分, 铁电材料主要包括正常铁电体、弛豫铁电体等类别。

以钛酸钡为代表的正常铁电体具有典型的一级相变, 在相变点附近极化强度随温度剧烈变化, 具有很高的热释电系数, 但是整体相变温区较窄, 因而实际应用范围受到限制。通过对钛酸钡等正常铁电体进行各种离子掺杂取代, 在室温附近同时获得较高的热释电系数和较宽的相变温区, 是目前优化正常铁电体电卡效应的主要途径之一。

与正常铁电体内的长程有序铁电畴结构不同, 弛豫铁电体内部存在有极性纳米微区 (Polar Nanoregions, PNRs)。极性纳米微区具有短程有序、长程无序的特点, 对电场和温度激励具有明显的弛豫性特征。弛豫铁电体在顺电相和铁电相之间还存在着遍历态和非遍历态。因此, 随温度降低, 弛豫铁电体将依次经历从顺电相到遍历态 (转变温度为 T_E)、从遍历态到非遍历态 (转变温度为 T_f) 以及从非遍历态到铁电相 (转变温度为 T_m) 的一系列相变过程。由于遍历态和非遍历态的存在, 弛豫铁电体的电卡效应峰较宽, 为实现宽工作温区的铁电制冷提供了条件, 这是目前优化铁电材料电卡效应的另一个主要途径。

2.1 钛酸钡系铁电陶瓷

作为具有一级相变的典型正常铁电体, 钛酸钡 (BaTiO_3) 具有非常高的电卡强度 ($\Delta T/\Delta E$)。纯钛酸钡单晶的电卡效应可以达到 $4.8 \text{ K}^{[18]}$, 钛酸钡陶瓷的电卡效应也可达到 1.5 K 左右。但是其过于狭窄的相变温区 ($\leq 10 \text{ K}$) 以及较高的居里温度 ($\sim 400 \text{ K}$) 限制了其实际应用。

近年来, 为了拓宽相变温区并降低相变温度, 人们对 BaTiO_3 陶瓷进行了大量的掺杂改性研究, 通过碱金属离子、过渡族金属离子及稀土离子掺杂等方法来调控陶瓷的相变温度及电卡效应。按晶格占位分类, 离子取代包括 A 位掺杂、B 位掺杂和 A/B 位共掺三种方式。通过调控钛酸钡的相结构, 实现多相共存, 增加材料内部电偶极子的可极化方向, 使其在外电场作用下更容易沿电场方向定向排列, 从而获得更好的极化特性和电卡效应。

对于 A 位掺杂, Sr^{2+} 取代部分 Ba^{2+} 形成钛酸锶钡 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 固溶体^[19], 可以有效拓宽电卡效应峰的宽度; 同时, 由于 SrTiO_3 在室温下是顺电相, 因此 Sr^{2+} 取代可以降低相变温度。但是, Sr^{2+} 取代引起的相变弥散会使热释电系数降低, 导致电卡效应绝热温变峰值 ΔT_{\max} 下降。如图 1 所示, 随着 Sr 掺杂量的增加, 铁电相变逐渐弥散, 居里峰被压低并展宽; 当 Sr 含量为 35% 时, 电卡效应峰移动到室温附近, 工作温区与钛酸钡相比明显展宽, 且最大绝热温变为 $\Delta T_{\max} = 0.42 \text{ K}$ (@20 kV/cm)。

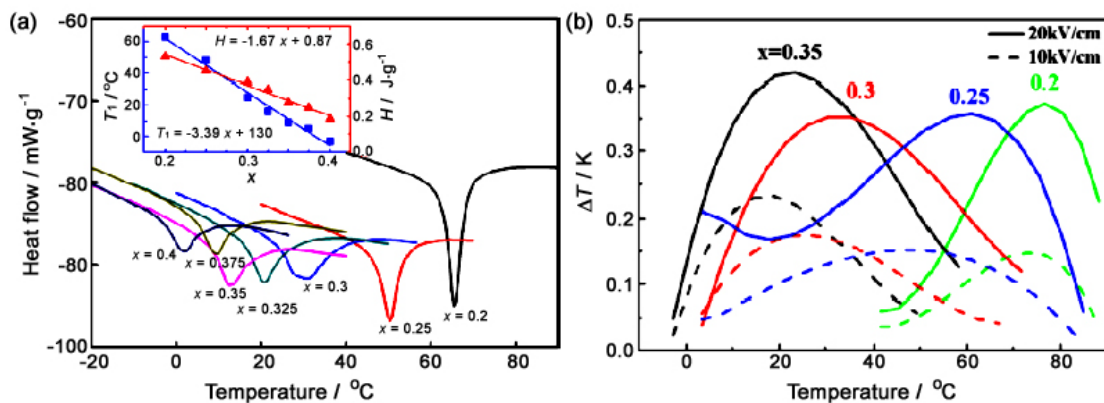


图 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 陶瓷的 (a) 热流曲线和 (b) 电卡效应
Figure 1 (a) Heat flow curves and (b) electrocaloric temperature change of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics

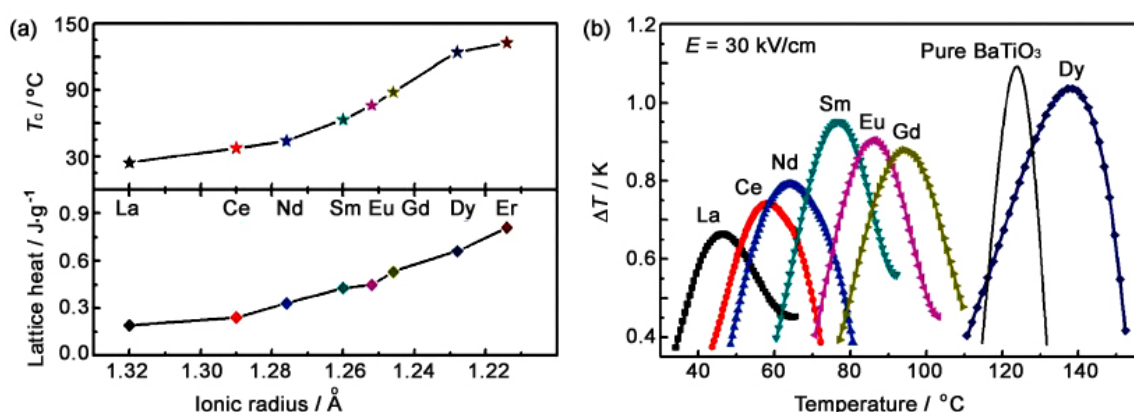


图 2 不同稀土元素掺杂钛酸钡陶瓷性能比较: (a) 居里温度、相变潜热与离子半径之间的关系; (b) 电卡效应绝热温变随温度的变化

Figure 2 Property comparison for various rare-earth elements doped $BaTiO_3$ ceramics: (a) variation of Curie temperature and latent heat with rare-earth ionic radius; (b) temperature dependence of electrocaloric temperature change

采用 SPS 烧结可以获得更为致密的铁电陶瓷, 使得击穿场强显著提升。刘小强等人^[20]制备的 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}Ti_{0.997}Mn_{0.003}O_3$ 陶瓷在 130 kV/cm 电场下获得了 ΔT_{max} 高达 3.1 K 的电卡效应。

白洋等人^[21]系统地研究了稀土元素掺杂对钛酸钡陶瓷电卡效应的影响, 结果如图 2 所示: 随着掺杂离子半径的增大, 晶格的四方度减小, 极化强度减弱, 居里温度逐渐降低, 电卡效应在略高于居里温度附近最显著。 $Ba_{0.94}Sm_{0.04}TiO_3$ 陶瓷在 30 kV/cm 电场下, 电卡效应可以达到 $\Delta T_{max} = 0.92$ K, 同时电卡强度达到 $\Delta T_{max}/\Delta E = 0.31$ K·m·MV⁻¹。该研究还证明, 半径较大的掺杂离子可以使钛酸钡的一级相变更加弥散, 从而获得较宽的相变温区, 如 $Ba_{0.94}La_{0.04}TiO_3$ 陶瓷的电卡效应绝热温变可以达到 $\Delta T_{max} = 0.68$ K, 电卡效应半峰宽约为 20 K。此外, 通过不同稀土离子掺杂可以实现电卡效应峰从室温到 413 K 的宽温度范围调控。

上述研究表明, A 位掺杂可以降低钛酸钡铁电相变温度, 使原本的一级相变更加弥散, 显著拓宽电卡制冷工作温区, 但 A 位掺杂也会造成电卡效应峰值相应降低。而且, 异价离子取代具有比等价离子取代更为显著的调控幅度, 添加少量取代离子即可实现更大幅度的性能调制。

对于 B 位掺杂, Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Hf^{4+} 和 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 位置也可以有效地调控钛酸钡陶瓷的铁电相变特性, 达到拓宽电卡效应峰、降低相变温度的目的。鲁圣国等人^[22]研究了 $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ 陶瓷的电卡效应, 在 30 kV/cm 电场下, 利用直接法测试得到了 $\Delta T_{max} = 2.1$ K ($T = 393$ K) 的优异电卡效应。此外, B 位掺杂可以在原本四方铁电相中诱导出新的菱方相或者正交相, 从而形成多相共存点或者多相共存区域, 即准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB)。一般而言, 在准同型相界附近存在复杂的物理机制与多种相结构共存, 这可能会导致更为优异的电卡效应。章启明研究组^[23]制备了准同型相界附近的 $BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ 陶瓷, 并添加玻璃相以提高击穿场强, 在 145 kV/cm 电场下获得了非常优异的电卡效应 ($\Delta T_{max} = 4.5$ K); 该研究组还制备了相同成分的多层厚膜, 在 195 kV/cm 电场下获得了更优的电卡效应 $\Delta T_{max} = 7$ K^[24]。刘洋和娄晓杰等人^[25]制备了 Sn^{4+} 取代的钛酸钡陶瓷, 在 $BaTi_{0.895}Sn_{0.105}O_3$ 成分点实现菱方、正交、四方和立方多相共存, 获得了 $\Delta T_{max} = 0.61$ K 的优异电卡效应 (图 3)。与此类似, Hf^{4+} 取代 Ti^{4+} 也可以在 $BaHf_{0.11}Ti_{0.89}O_3$ 成分点实现菱方、正交、四方和立方多相共存^[26], 而且多相共存点出现在室温附近, 并显示优异的电卡强度 $\Delta T_{max}/\Delta E = 0.35$ K·m·MV⁻¹ (图 4)。大量研究表明, 在多相共存点处铁电体内部的相结构变得更为弥散, 多构型熵增是获取优异电卡效应的关键。

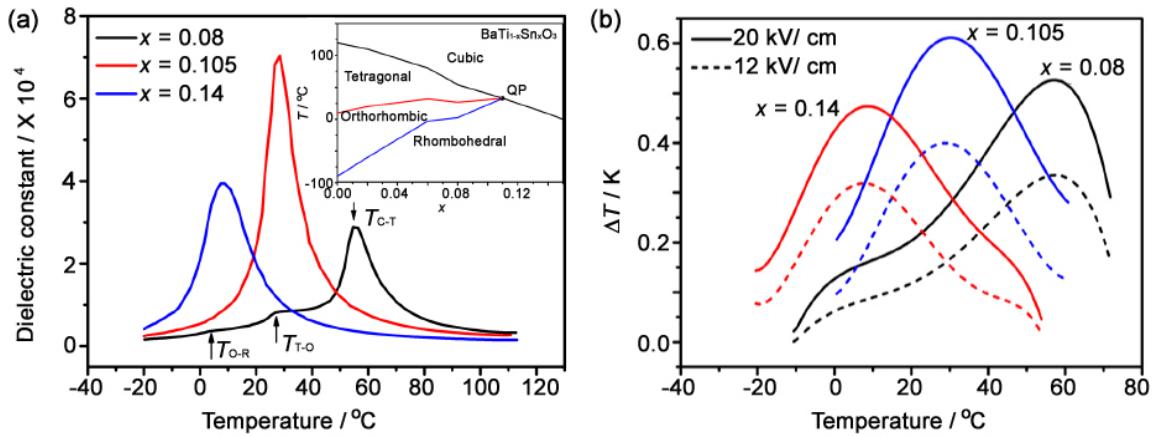


图 3. BaTi_{1-x}Sn_xO₃ 陶瓷的 (a) 介电常数和相图 (插图) 以及 (b) 电卡效应温变
 FIG.3. Temperature dependence of (a) dielectric constant and (b) electrocaloric temperature change of BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics, where the inset of (a) shows the phase diagram.

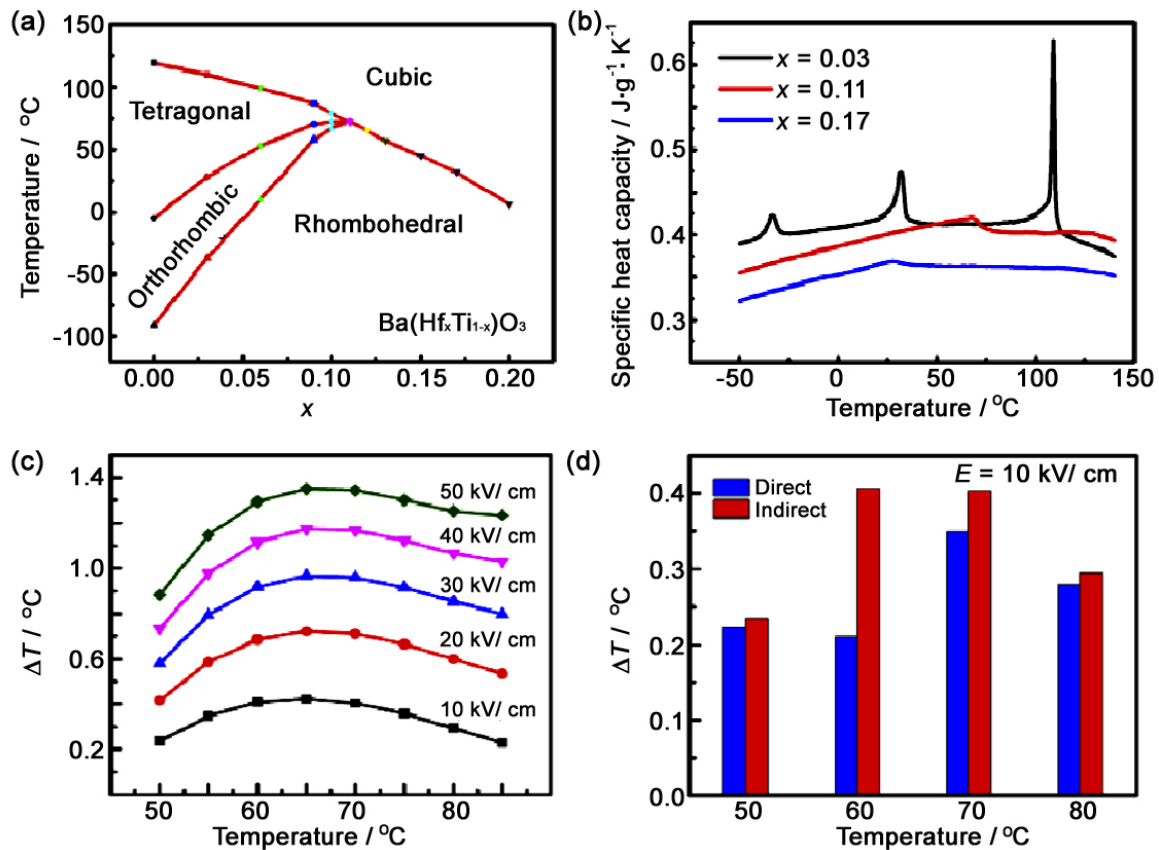


图 4 Hf 掺杂钛酸钡的 (a) 成分相图、(b) 热容曲线以及 Ba(Hf_{0.11}Ti_{0.89})O₃ 陶瓷的 (c) 电卡效应及 (d) 在 $E = 10 \text{ kV/cm}$ 条件下电卡效应直接法和间接法比较
 Figure 4 Properties of Hf-doped BaTiO₃ ceramics: (a) phase diagram; (b) specific heat capacity; (c) electrocaloric temperature change and (d) comparison of the directly and indirectly measured electrocaloric data under 10 kV/cm of Ba(Hf_{0.11}Ti_{0.89})O₃ ceramics

此外, A/B 位共掺也是获取优异电卡效应的途径之一, 其中最典型的的就是 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 分别取代 A 位和 B 位所得到的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ 。通过掺杂元素的适当调节, 可以使铁电相变充分弥散, 并在室温附近获得多相共存点。例如, 白洋等人^[27]制备的 $\text{Ba}_{0.91}\text{Ca}_{0.09}\text{Zr}_{0.14}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_3$ 陶瓷在室温下表现出

了 $\Delta T_{\max} = 0.33 \text{ K}$ (@20 kV/cm) 且半峰宽达到 95 K 的优异电卡性能。此后, 该材料体系成为国际电卡研究的焦点之一, 德国、法国、斯洛文尼亚、印度、突尼斯等多个国家的研究小组对这种材料的单晶或陶瓷试样的电卡特性进行了大量研究^[28–32]。

综上所述, 纯钛酸钡具有非常高的电卡效应峰值和电卡强度, 但相变温度高、相变温区窄等缺点限制了其实际应用。因此, 大量研究通过掺杂改性来优化其电卡性能。A 位掺杂可以有效降低相变温度, 使一级相变弥散化, 但电卡效应峰值会一定程度地降低。B 位掺杂和 A/B 位共掺杂通常可以诱导新的极性相产生, 有利于形成多相共存点。在多相共存点附近, 各极性相之间的能量势垒很低, 电偶极子存在更多取向可能, 因此温度和电场的共同作用下, 材料更容易极化或者相变, 有利于产生更优异的电卡效应。

2.2 锆钛酸铅 (PZT) 系铁电陶瓷

PZT 系材料是正交反铁电体锆酸铅 (PbZrO_3) 和四方铁电体钛酸铅 (PbTiO_3) 的固溶体^[33,34]。如图 5 所示, 其相结构会随着 Zr/Ti 比例的变化而呈现正交反铁电相、菱方铁电相和四方铁电相。另外, La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等 A 位取代离子以及 Sn^{4+} 、 Nb^{5+} 等 B 位取代离子也可以对 PZT 材料的结构和性能进行调控^[34–39]。目前, 对 PZT 系材料电卡效应的研究主要集中于四方铁电相和富锆反铁电相。

在铁电四方相区, PZT 的居里温度都高于 630 K (如图 5 所示^[33]), 难以适应制冷器件的实用要求。 La^{3+} 取代 PZT 铁电材料中 A 位 Pb^{2+} 是一种比较常用的降低居里温度的手段。唐新桂等人^[40]研究了不同 La^{3+} 改性 PbTiO_3 的电卡效应, 通过热敏电阻直接测量出 $(\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 陶瓷的高绝热温变 $\Delta T_{\max} = 1.67 \text{ K}$, 并且在 350 K ~ 400 K 的宽温区内电卡效应都高于 1.5 K。Ra 等人^[41]采用低温固相烧结法制备了 $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 陶瓷, 通过基于 Maxwell 关系的间接计算表征电卡效应, 在居里温度 (463 K) 附近所得电卡效应数值较低, $\Delta T_{\max} = 0.19 \text{ K}$ (@30 kV/cm)。

在 Zr 含量较高时, La^{3+} 取代还可能会导致正常铁电体向弛豫铁电体的转变, 因此基于 Maxwell 关系的间接法计算不再适用^[42]。张光祖等人^[43]用热压烧结法制备了具有相近成分的高密度铁电陶瓷

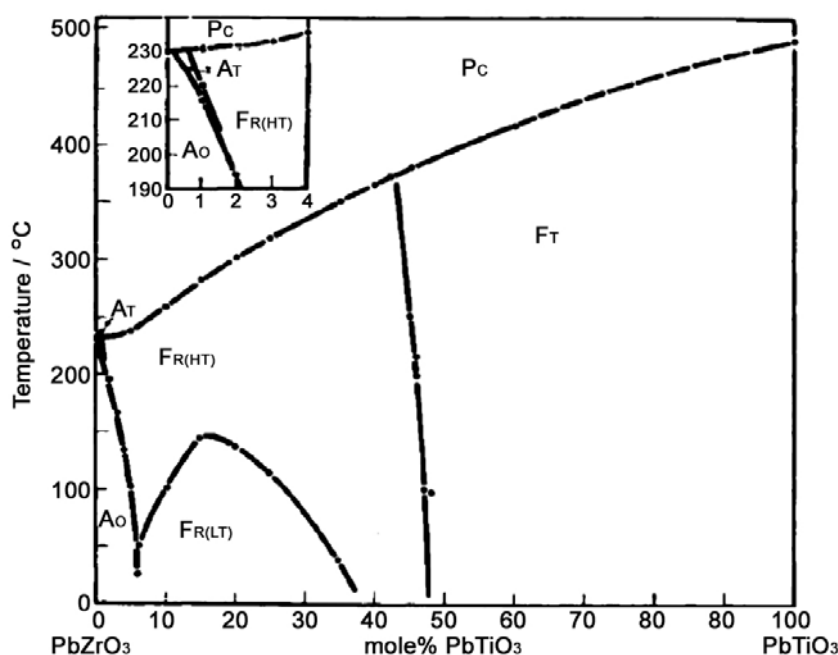


图 5 PbZrO_3 - PbTiO_3 二元相图^[33]

Figure 5 Binary phase diagram of the PbZrO_3 - PbTiO_3 system

$(\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$, 通过热流传感器和量热计直接测量出高达 $\Delta T_{\max} = 3.1 \text{ K}$ (@200 kV/cm) 的电卡温变。

与四方铁电相的 PZT 陶瓷相比, 铅基富锆反铁电材料具有更丰富的相变过程和更有趣的电卡现象。2006 年, Mischenko 等人^[3]在 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜中发现了高达 $\Delta T_{\max} = 12 \text{ K}$ 的巨电卡效应, 其主要原因就是居里温度附近外电场导致顺电相到铁电相的转变。2011 年, Young 等人^[44]在相同组分的 PZT 薄膜中发现了负电卡效应。随后, Pirc 等人通过理论模拟和热敏电阻直接测试研究了 PbZrO_3 和 $\text{Pb}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{ZrO}_3$ 陶瓷的电卡效应, 分别获得了 $\Delta T = -1.5 \text{ K}$ 和 $\Delta T = -0.6 \text{ K}$ 的负电卡温变^[45, 46]。此外, 作者所在课题组也通过差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 直接测试出了 $\text{Pb}_{0.93}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 反铁电陶瓷具有 $\Delta T = -0.8 \text{ K}$ 的负电卡响应, 其试样的等温 (323 K) 热流曲线随电场变化过程中的实时变化曲线如图 6 (a) 所示。这些实验研究有力地证实了 PZT 反铁电材料中负电卡效应的存在, 只是负电卡温变的数值往往较小, 还不能满足实际应用的需求。

2015 年, 刘洋等人^[47]采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 反铁电薄膜, 并在室温附近 (332 K) 获得了 $\Delta T = -5.76 \text{ K}$ 的巨大负电卡效应, 如图 6 (b) 所示。他们认为, 在零场条件下反铁电体中相邻偶极子反平行排列, 在适当电场作用下偶极子会沿着电场方向转动, 产生非共线偏移, 导致熵的增加, 从而造成了负电卡现象。2018 年, 德国达姆施塔特工业大学的 Novak 等人^[48]研究了 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.58}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ 陶瓷中不同温区电卡效应的起源, 认为其电卡效应包含偶极熵

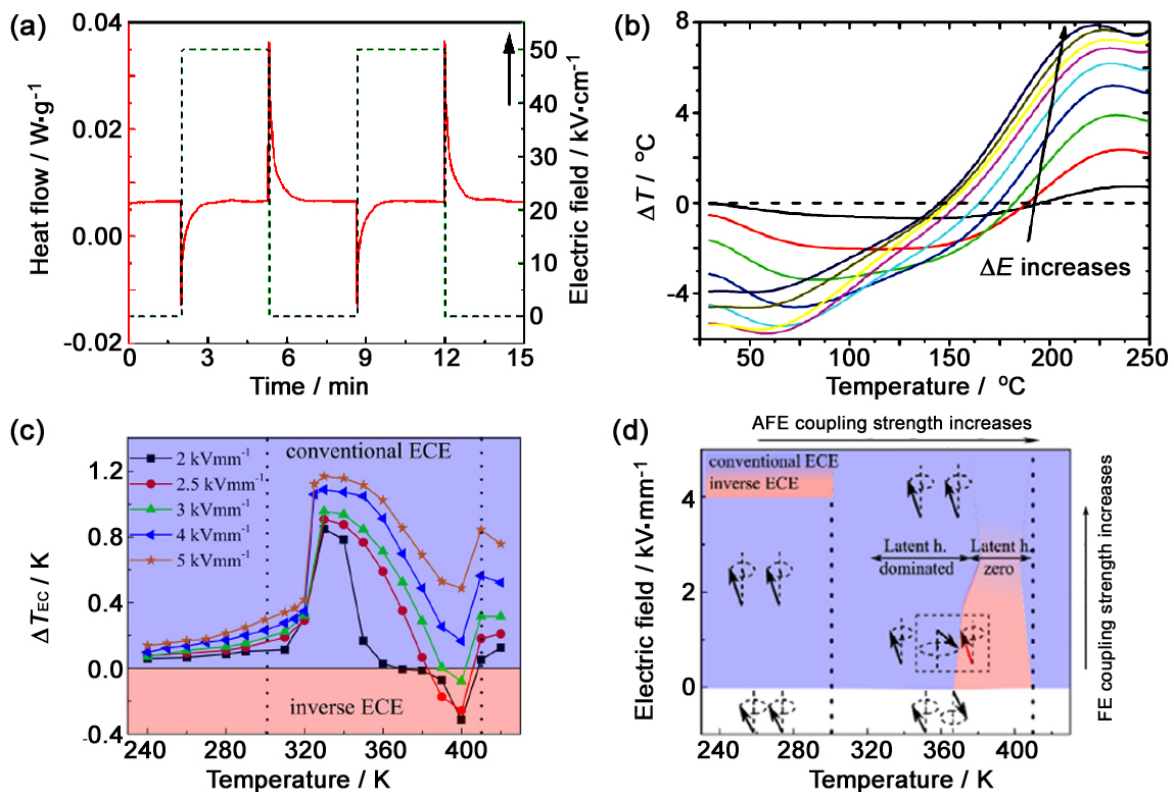


图 6 (a) DSC 测试 $\text{Pb}_{0.93}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 陶瓷典型的负电卡效应热流响应; (b) Maxwell 关系计算 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 薄膜的电卡效应; (c) 热敏电阻测试 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.58}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ 陶瓷电卡绝热温度变化与温度的关系; (d) 电卡效应的机理示意图

Figure 6 (a) Typical negative electrocaloric signal measured in $\text{Pb}_{0.93}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ceramics by DSC; (b) electrocaloric temperature change ΔT of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ thin films calculated by the Maxwell relation; (c) temperature dependence of ΔT of $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.58}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ ceramics measured by thermistor; (d) schematic representation of a possible mechanism responsible for the electrocaloric behavior

变 (负电卡效应) 和场致相变潜热 (正电卡效应) 两部分贡献。如图 6 (c)、6 (d) 所示, 在较低温度时, 场致反铁电到铁电相变为一级相变, 相变潜热会掩盖偶极熵变, 表现为正电卡效应; 在较高温度时, 场致相变为二级相变, 相变潜热为 0, 表现为负电卡效应。

近年来, 在其他一些反铁电陶瓷中也相继发现了较为显著的巨负电卡效应, 比较有代表性的有: $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.95}\text{O}_3$ 陶瓷 ($\Delta T = -5$ K, @373 K & 60 kV/cm)^[49], $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.94-x}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_3$ 陶瓷 ($\Delta T = -14.1$ K, @323 K & 110 kV/cm)^[50] 和 $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.99}\text{O}_3$ 陶瓷 ($\Delta T = -12.45$ K, @460 K & 50 kV/cm)^[51]。需要指出的是, 这些工作都利用了 Maxwell 关系间接表征电卡效应, 计算中往往会用到未完全极化的电滞回线, 因此其计算所得负电卡效应的数值可能会远高于实际值。目前, 关于 PZT 基反铁电材料中负电卡效应的研究仍然主要采用基于 Maxwell 关系的间接法计算, 所获结果需要直接法测试的验证与支撑。

2.3 铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-xPT) 系铁电陶瓷

铌镁酸铅-钛酸铅 (PMN-xPT) 是一类最常见的弛豫铁电体, 具有优异的电卡特性。2008 年, Hagberg 等人^[10]报道了 PMN-10PT 铁电陶瓷在 24 kV/cm 电场下, 在室温附近可以产生 $\Delta T_{\text{max}} = 0.56$ K 的电卡效应, 并且相变温区达到 18 K。而由相图^[52]可知, PT 含量在 $28 \leq x \leq 35$ 范围内才为 PMN-xPT 体系的准同型相界区域。此后, 大部分研究都集中于准同型相界区域的 PMN-xPT 铁电陶瓷, 期望获得优异的电卡效应。Rožič 等人^[53]研究了 PMN-30PT 铁电陶瓷, 通过直接法测试, 在 90 kV/cm 电场下获得了 $\Delta T_{\text{max}} = 2.5$ K 的优异电卡效应 (图 7), 该研究也证明了在多相临界点附近可以获得最优电卡强度值。Peräntie 等人^[54]发现 PMN-xPT 陶瓷在低电场下可形成由 PNR 熵变引起的电卡效应峰值, 随电场进一步增加, PNR 逐渐转变为长程铁电畴, 同时电卡效应峰逐渐往高温方向移动。2015 年, 白洋等人^[55]系统研究了 PMN-xPT 陶瓷的电卡效应, 研究结果表明 PMN-xPT 体系存在多种结构相变, 每一个相变都会导致一个电卡效应峰的出现, 而且准同型相界区域具有最优的极化强度与电卡特性。当 $x = 10$ 或 25 时, 材料发生菱方-立方相变, 电卡效应存在一个峰值; 在 $x = 30$ 、33、35 的准同型相界区域内, 电卡效应出现两个峰值, 分别对应菱方-四方相变和四方-立方相变。材料在准同型相界附近获得强电卡效应和宽相变温区, 绝热温变在 20 kV/cm 电场下达到 $\Delta T_{\text{max}} = 0.60$ K (图 8)。

此外, Chen 等人^[56]用直接法和间接法研究了稀土元素 La 掺杂 PMN-12PT 陶瓷的电卡效应。间接法测试结果显示, 电卡效应在 30 kV/cm 电场下可以达到 $\Delta T_{\text{max}} = 2.5$ K; 但是直接法测试结果则显示, 电卡效应在 40 kV/cm 电场下只有 0.4 K, 而且直接法和间接法结果所展现的整体变化趋势也有

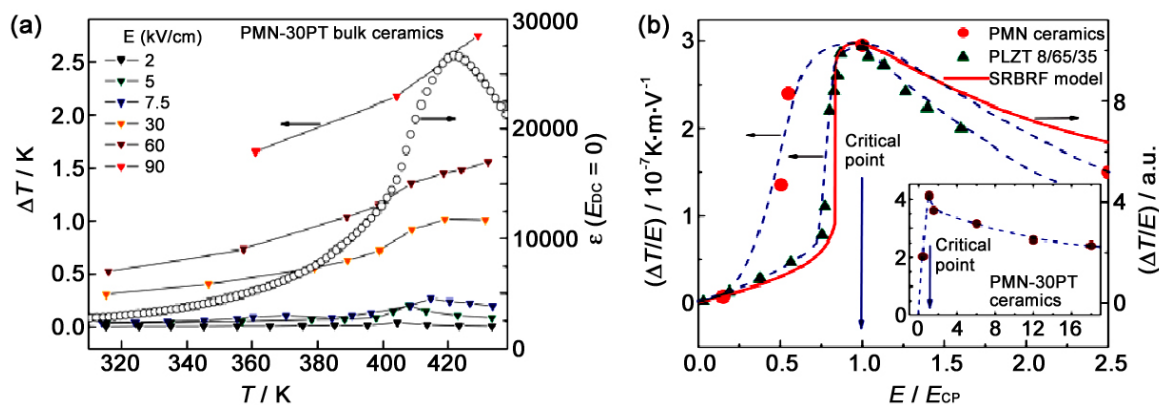


图 7 (a) PMN-30PT 铁电陶瓷的电卡效应及 (b) 多相共存点的电场依赖性

Figure 7 (a) Electrocaloric effect of PMN-30PT ferroelectric ceramics and (b) electric-field dependence of electrocaloric response for the critical point of multiphase coexistence

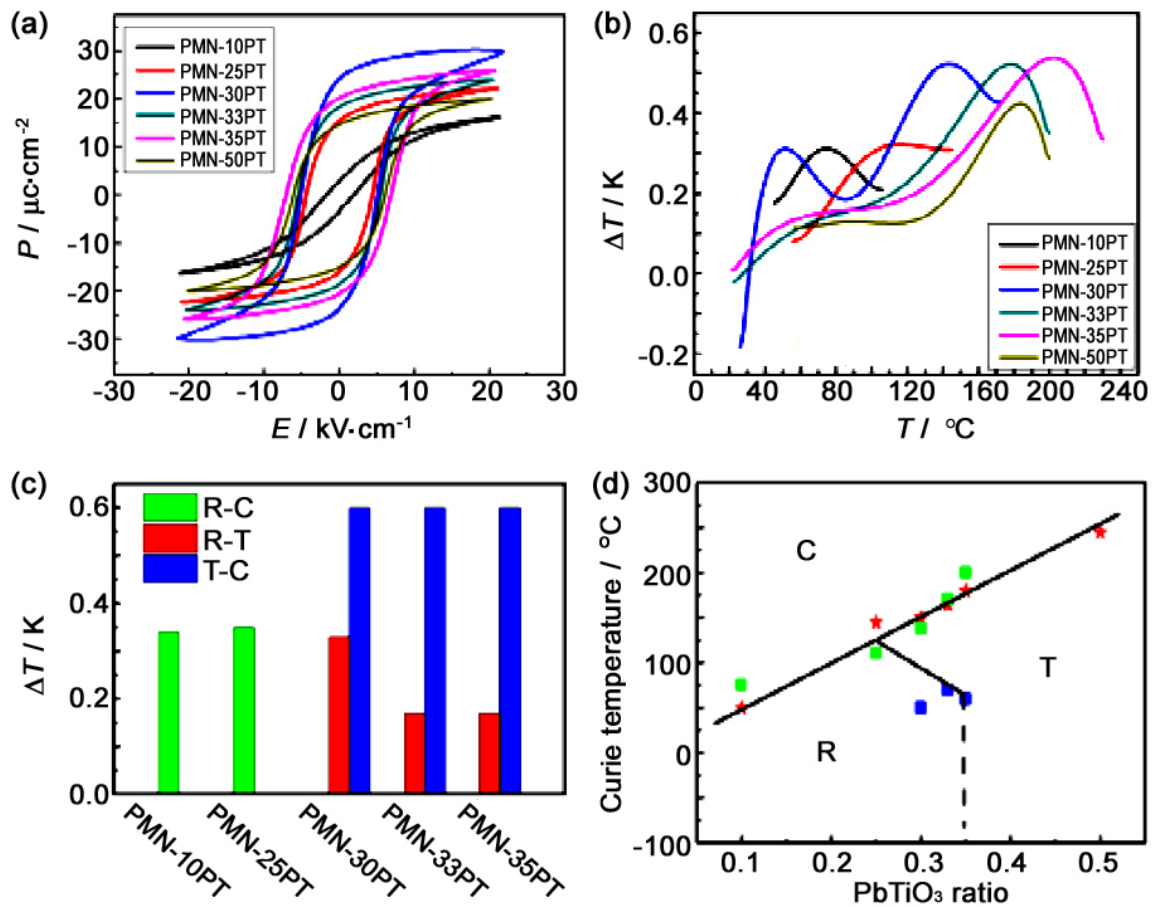


图 8 PMN-xPT 铁电陶瓷的 (a) 电滞回线; (b) 电卡效应随温度变化曲线; (c) 电卡效应峰值比较以及 (d) PMN-xPT 相图

Figure 8 Properties of PMN-xPT ceramics: (a) ferroelectric hysteresis loops; (b) temperature dependence of electrocaloric temperature change; (c) comparison of multiple electrocaloric peaks ΔT_{\max} for different compositions; and (d) phase diagram

明显的差异。这说明在研究弛豫铁电体的电卡效应时, 基于 Maxwell 关系的间接表征法具有明显局限性, 而直接法测试结果才能更真实地反应出材料的实际物理性能。

2.4 钛酸铋钠 (NBT) 系铁电陶瓷

钛酸铋钠铁电陶瓷也是一种备受关注的弛豫铁电体, 自 60 年前被发现以来, 其介电、铁电和相变行为就一直被广泛研究。

NBT 在室温下为菱方钙钛矿结构^[57], 随温度的升高, NBT 的相变过程为: 室温菱方相 $R \rightarrow$ 中间单斜相 $M \rightarrow$ 高温顺电相 C 。相变过程中会出现一些大片层状的铁电畴, 导致在相中间出现部分极性纳米微区, 使得相变过程更为弛豫, 相变温区较宽。纯 NBT 的铁电-顺电相变温度在 620 K 左右, 不利于制冷器件的实际应用。为了降低居里温度、优化铁电特性, 往往在 NBT 陶瓷中固溶其他铁电材料, 如钛酸锶 (SrTiO_3)、钛酸钡 (BaTiO_3)、铌酸钠 (NaNbO_3) 以及铌酸钾钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$) 等, 使材料可以在室温附近具有较高的压电、热释电和电卡性能, 以满足实际应用的需求。

哈尔滨工业大学李伟力课题组^[58]制备了 NBT-xST 铁电陶瓷, 发现随着 ST 含量的增加, 材料相变温度逐渐降低, 准同型相界附近的 NBT-26ST 具有最优的电卡效应, 在 50 kV/cm 电场下获得电卡效应 $\Delta T_{\max} = 1.5$ K, 并且其对应温度在室温附近。Zannen 等人^[59]制备了 Nd、Dy、Ho 和 Er 四种稀

土元素分别掺杂的 NBT 的陶瓷材料, 发现在 90 kV/cm 电场下, Nd、Dy 改性陶瓷获得了高于 1.8 K 的电卡绝热温变, 而 Ho、Er 改性陶瓷的电卡效应仅为 1 K 左右。

对于 BaTiO₃ 固溶的 NBT 陶瓷, 在 BaTiO₃ 固溶量较少时, 陶瓷基本上保持 NBT 结构和性能不变; 当 BaTiO₃ 固溶量较高时, 陶瓷呈现 T 相; 而当 BaTiO₃ 固溶量约为 6% 时 (NBT-6BT) 则会形成准同型相界 (MPB), 因此 NBT-6BT 陶瓷的电卡性能广受关注。李伟力课题组^[60]研究了 NBT-6BT 陶瓷的电卡效应, 在 373 K 时, 电卡效应最大值可以达到 1.5 K (@50 kV/cm) (图 9)。La 掺杂 94NBT-6BT 可以获得更为优异的电卡效应, 当 La 掺杂量为 0.5 wt% 时, 电卡效应可以达到 2.61 K^[61]。

虽然大量研究关注了 NBT 系铁电陶瓷的电卡效应, 但是由于 NBT 的电导率较高, 在间接法测试过程中由于漏电流较大容易产生明显的误差; 而且 NBT 陶瓷具有较高的矫顽场, 难以完全极化, 因此对于间接法表征 NBT 系铁电材料电卡性能的准确性目前还存在有争议。这里, 我们着重介绍采用直接法测试的研究工作。

2015 年, Le Goupil 等人^[62]制备了准同型相界区域的 0.82(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.18(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ 陶瓷, 并采用直接法研究了其电卡效应。在电场强度 $E = 22$ kV/cm 时, 材料在 433 K 获得最大电卡效应为 $\Delta T_{\max} = 0.73$ K。该研究再次表明, 直接法和间接法存在明显差异, 即低温下间接法测试中电滞回线的不饱和现象可能造成负电卡效应的假象。但是, 在 NBT 基铁电陶瓷中, 并非所有负电卡效应都是假象。直接法测试结果显示, 在电场强度为 5 kV/cm 时, 材料会产生一个由弱极化相引起的负电卡效应 ($\Delta T \approx -0.02$ K)。2016 年, Turki 等人^[63]利用直接法和间接法研究了 2% Gd₂O₃ 掺杂 94NBT-6BT 陶瓷的电卡效应, 发现直接法和间接法测试结果存在着完全相反的趋势: 间接法结果显示, 材料在低温下呈现负电卡效应, 且随着温度升高逐渐变为正电卡效应; 而直接法测试在较宽的温度范围内都观测到了较大的负电卡效应。

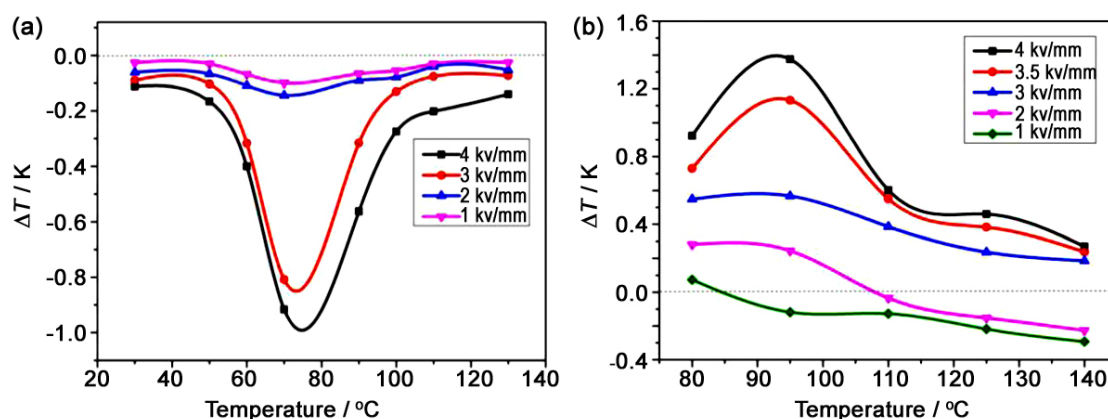


图 9 DSC 直接法测试 NBT 基陶瓷电卡效应: (a) NBT-6BT; (b) 2% Gd 取代 NBT-6BT
Figure 9 Temperature dependence of electrocaloric temperature change ΔT obtained by the direct DSC measurement for (a) NBT-6BT and (b) 2Gd NBT-6BT ceramics

2017 年, 同济大学翟继卫课题组^[64]采用直接法测试研究了 94NBT-6BT- x SBT ($x = 0 \sim 0.24$) 陶瓷的电卡效应, 发现在 30 kV/cm 以下的低电场下, 电卡效应峰值出现在 $x = 0.04$ 处; 而电场强度增加到 40 kV/cm 以上, 电卡效应值最大的成分变为 $x = 0.08$, 该变化推测与极性纳米微区和长程铁电畴之间的转变有关。

虽然 NBT 基陶瓷作为无铅铁电陶瓷具有优异的铁电特性和电卡效应潜力, 但是目前大量研究表明直接测试和间接测试所得结果存在显著的差异, 而且 NBT 基陶瓷内部复杂的物理机制等问题也仍需进一步解决。

2.5 铌酸钾钠 (KNN) 系铁电陶瓷

作为一种典型的无铅弛豫铁电体, 铌酸钾钠 ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) 基铁电材料由于具有优异的压电和铁电性能而备受人们关注^[65-68], 但是目前对其电卡效应的研究还很少。2015 年, Koruza 等人^[69]通过直接法测试研究了 85KNN-15ST 陶瓷的电卡效应, 发现在 159 kV/cm 电场下电卡效应的最大值在相变温度 (340 K) 附近可达 1.9 K, 而且由于 KNN 的弛豫特性, 其电卡效应峰宽可达 80 K。

此外, 通过 Li、Ta、Sb 掺杂的 KNN 陶瓷, 可以形成类似于准同型相界的多晶型相界 (PPB), 在 PPB 附近材料具有较高的压电性能。同理, 在多晶型相界区域也可能获得优异的电卡效应。2016 年, 白洋等人^[70]通过 DSC 直接法测试和基于 Maxwell 方程的间接法测试研究了在 PPB 区域附近 ($\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x})(\text{Nb}_{0.92-x}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3-x\text{LiTaO}_3$ 陶瓷的电卡效应, 当电场强度为 20 kV/cm 时, $x = 0.02, 0.0375, 0.45$ 陶瓷的电卡效应最大值分别为 0.41 K (@353 K)、0.30 K (@310 K)、0.16 K (@290K), 其电卡效应峰分别对应着各自的正交-四方相变温度。因此, 可以通过调节 LiTaO_3 含量实现室温到 370 K 宽温区范围的电卡制冷调节。西安交通大学娄晓杰课题组^[71]也研究了多晶型相界区域的 $(1-x)(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3-x\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ 陶瓷的电卡效应, 发现在 40 kV/cm 电场下电卡效应达到 $\Delta T_{\max} = 0.51 \text{ K}$ (@350 K)。

2.6 铁电单晶

除了铁电多晶陶瓷被广泛研究以外, 各种铁电单晶也受到高度重视, 其中钛酸钡单晶和 PMN-xPT 单晶的电卡效应更被广泛研究。

钛酸钡 (BaTiO_3 , BTO) 具有典型的一级相变, 其单晶在居里点附近可以在很低的电场下产生非常巨大的电卡效应。Moya 等人^[72]通过直接法和间接法研究了 BTO 单晶在铁电-顺电相变附近的电卡效应。直接法测试结果显示, 在 4 kV/cm 电场下电卡效应即高达 $\Delta T_{\max} = 0.60 \text{ K}$ 。白洋等人的研究结果^[18]显示, 全新的钛酸钡单晶在 10 kV/cm 电场下可产生极高的电卡效应 $\Delta T_{\max} = 4.8 \text{ K}$; 但是随外加电场循环与温度循环次数的增加, 电卡性能会成倍衰减。Singh 等人^[73]制备了 $\text{Ba}_{0.835}\text{Ca}_{0.165}\text{Zr}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}$ 单晶并研究了其电卡效应, 研究结果表明在 12 kV/cm 电场下, 电卡效应可达 $\Delta T_{\max} = 0.46 \text{ K}$ 。

PMN-xPT 单晶具有优异的压电和电致伸缩性^[74-77], 其电卡效应也得到了广泛关注。宁波大学罗来慧等人^[78]研究了 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 取向 PMN-29PT 单晶四方-立方相变附近的电卡效应, 结果显示在 50 kV/cm 电场下 $\langle 111 \rangle$ 取向单晶的电卡效应约为 2 K, 峰值位于 158°C; $\langle 001 \rangle$ 取向单晶的电卡效应约为 2.3 K, 峰值位于 171°C。Le Goupil 等人^[79]用直接法研究了 $\langle 001 \rangle$ 取向 PMN-30PT 单晶的电卡性能, 发现在 10 kV/cm 电场下四方-立方相变温度附近的电卡效应可达 $\Delta T_{\max} = 0.65 \text{ K}$, 这之前白洋等人^[80]的间接法测试结果相符。此外, 他们还采用直接测试在低温区表征出负电卡效应 ($\Delta T_{\max} = -0.15 \text{ K}$), 该负电卡效应来源于外电场方向与材料自身极化方向不共线所导致的由室温菱方相向高温四方相的相转变。

由于单晶中晶界等晶体学缺陷远少于多晶陶瓷, 铁电畴和相变对外部电场和温度激励的响应更加敏感, 所以单晶的热释电系数通常高于同组分的多晶陶瓷。但是, 铁电单晶抗电场击穿能力差, 在电场和温度耦合作用下容易失效。因此, 铁电单晶对于研究电卡效应的基本物理规律意义重大, 但是应用于实际制冷器件还有很大的缺陷。

3 电卡效应优化之电场强度提升

2006 年之前, 对电卡效应的研究大都是以块体试样为研究对象, 由于所能施加的外电场强度很低, 最终产生的绝热温变也很低, 不能满足实际应用的需求。其中, 报道最高的电卡性能是

$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.20}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{O}_3$ 陶瓷在 30 kV/cm 电场下产生的 2.5 K 的绝热温变^[81]。

如前所述, 由 Maxwell 方程可知, 提高电卡效应绝热温变的两个关键因素为热释电系数和电场强度。然而, 材料的工作电场受其击穿场强的限制, 并不能无限增加, 因此提高材料的击穿场强是改善电卡性能的关键因素。一般而言, 材料的击穿电场与试样厚度的关系可以表示为:

$$E_b \propto h^{-n} \quad (\text{kV/cm}) \quad (2)$$

其中, E_b 为击穿电场, h 为试样厚度, n 是由微观结构和电荷转移确定的拟合参数^[82]。通常, 体材料中会存在大量微观缺陷, 导致击穿场强降低, 其击穿场强往往只有几十 kV/cm。即使采用 SPS 烧结、热压烧结或加入玻璃相等方式来改善显微结构, n 值也难以大幅下降, 块体试样的击穿场强很难突破 200 kV/cm。因此, 大幅降低介质层厚度成为显著提升击穿场强的最可行方案。块体试样的尺寸一般在毫米量级, 而薄膜的厚度可以达到几十至数百纳米量级, 即厚度下降了 3~4 个数量级, 因此薄膜的工作电场更高, 通常可以达到 600 kV/cm~2000 kV/cm。

基于上述思路, 英国剑桥大学 Mischenko 等人^[3]于 2006 年首先报道了厚度为 350 nm 的反铁电 $\text{Pb}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜的巨电卡效应, 在施加 480 kV/cm 超高电场的条件下产生了 12 K 的绝热温变。2008 年, 美国宾州州立大学章启明课题组^[15]报道了两种厚度约为 1 μm 的铁电聚合物薄膜的巨电卡效应, P(VDF-TrFE) 和 P(VDF-TrFE-CFE) 分别在 2090 kV/cm 和 3070 kV/cm 电场下, 均产生了高达 12 K 的绝热温变^[83]。在这两个开创性的工作中, 低维薄膜试样在较低电压下形成超高电场强度是产生巨电卡效应的关键因素, 自此引发了人们对各种铁电薄膜电卡效应的大量研究。

由于基底的约束作用, 薄膜的吸放热所需能量增大, 导致薄膜的热释电系数比相应块体试样略低, 但薄膜的外加电场远高于块体, 综合而言薄膜的电卡效应远高于块体, 可以达到 5 K~50 K。近 10 余年来, 关于无机铁电薄膜材料的研究工作主要集中于 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ^[84]、 $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ^[85]、PMN-PT^[9,86-91]、 PbZrO_3 ^[92]、 $(\text{Pb},\text{Ba})\text{ZrO}_3$ ^[93]、 $\text{Pb}(\text{Sc},\text{Ta})\text{O}_3$ ^[94]、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ^[95]等体系。例如, Saranya 等人^[9]报道了准同型相界附近的 PMN-PT 薄膜在 140°C、750 kV/cm 电场下得到 $\Delta T_{\text{max}} = 31$ K 的巨电卡效应。郝喜红等人^[96]制备了 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.18}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$ 反铁电薄膜, 在 998 kV/cm 电场下获得了 $\Delta T_{\text{max}} = 53$ K 的绝热温变。

除提高绝热温变以外, 制冷工作温区也逐渐趋于室温。广东工业大学鲁圣国等人^[85]研究了 $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 弛豫铁电薄膜的电卡效应, 在 318 K、1200 kV/cm 电场条件下实现了 ΔT_{max}

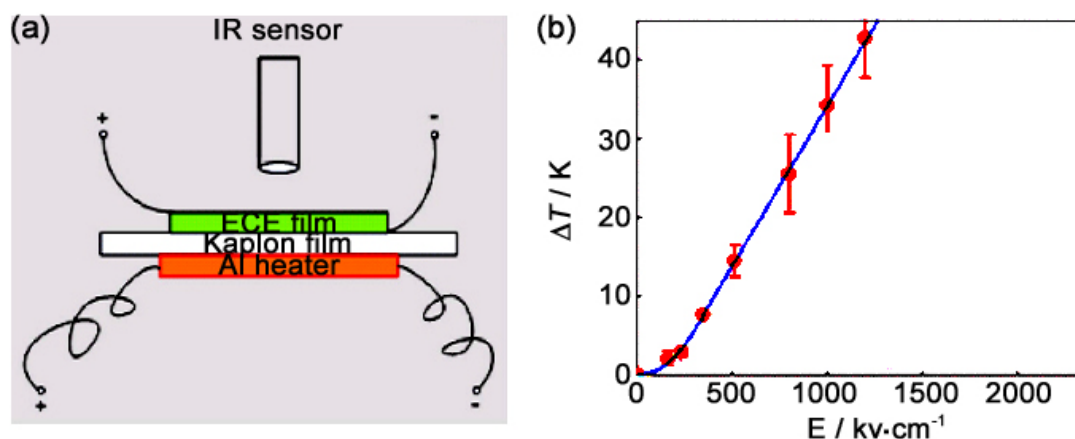


图 10 (a) 电卡效应的红外测温直接表征示意图; (b) $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 薄膜的电卡效应
Figure (a) Schematic of electrocaloric measurement setup by IR sensor and (b) electrocaloric effect of $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ thin films

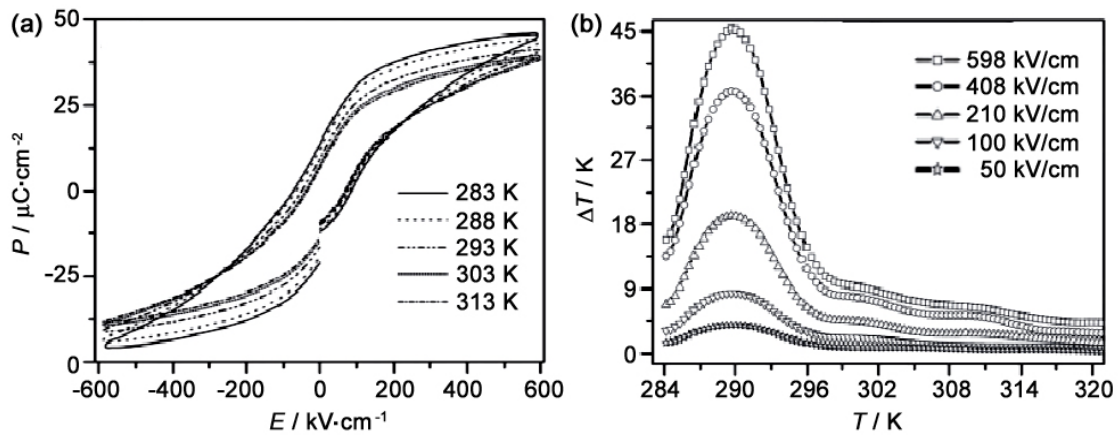


图 11 $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ 薄膜 (a) 不同温度下的电滞回线及其 (b) 电卡效应

Figure 11 (a) Ferroelectric hysteresis loops under different temperatures and (b) electrocaloric effect of $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ thin films

= 40 K 的绝热温变 (图 10)。相对于正常铁电体, 弛豫铁电体的大电卡效应源于大量无序的偶极在施加电场时引起额外的熵变。彭彪林等人^[93]对反铁电和铁电相共存的弛豫铁电薄膜 $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ 进行研究, 在 290 K、598 kV/cm 电场下, 得到了 $\Delta T_{\max} = 45$ K 的绝热温变, 实现了室温下的巨大绝热温变 (图 11)。

陶瓷具有脆性强、易开裂的特性, 块体试样能承受的应力较小, 而薄膜的最大失配应变高达 6%, 相当于 6 GPa ~ 60 GPa 的应力作用, 因此对于薄膜试样就增加了通过应力工程调节电卡效应的新手段。薄膜基底的夹持作用可以产生应力和失配应变, 改变薄膜的边界条件, 进而影响电卡效应的峰值大小、位置、相变顺序和热滞后等等。由于在实验上对薄膜施加应力比较困难, 相关研究很少^[97-99], 许多研究者从理论模拟上对此进行了研究^[83, 100-102]。Zhang 等人^[102]利用热力学理论研究了失配应变对 BaTiO_3 薄膜电卡效应的影响, 结果表明拉应变使电卡效应峰向低温移动, 而压应变的作用则正好相反。实验上, 彭彪林等人^[103]制备了以 LaNiO_3/Pt 为基底的 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 弛豫反铁电薄膜, 采用分层热处理的方式引入面内张应力, 发现增加层内拉应力可以增强电卡效应。现有的实验方法对薄膜施加的应力依然有限, 今后的研究可以通过特殊热处理方式或使用柔性衬底引入更大的应变, 应可进一步加大对薄膜电卡效应的调制能力。

相比于单晶和陶瓷等块体试样, 薄膜可以耐受更高的工作电场, 并由此产生更高的电卡效应绝热温变。然而, 薄膜的有效体积过小, 使其实际吸热量依然非常有限, 不能满足实际应用的要求。此外, 由于生长条件的限制, 薄膜难以脱离基底而独立存在, 薄膜和基底的热交换也会大大降低其制冷效率。因此, 薄膜在走向实际应用的过程中还存在很大障碍。

为解决上述问题, 人们将视角转向陶瓷厚膜试样, 尤其是多层陶瓷电容器 (Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC) 结构, 期待以多层陶瓷厚膜代替薄膜作为铁电制冷的工作介质获得更大的实际制冷量。一方面, 陶瓷厚膜的厚度在几微米至几十微米, 可以耐受数百 kV/cm 的超高电场, 产生与薄膜近似的巨电卡效应; 另一方面, 多层厚膜的有效体积远远高于薄膜, 采用成熟的流延工艺制备的 MLCC 总层数可达 100 层以上, 巨大的有效体积使其实际吸热量可高出薄膜 3 个数量级以上, 因此多层厚膜是可实用化铁电制冷器的优选方案之一。

2009 年, 英国剑桥大学的 Kar-Narayan 等人^[104]研究了商用 MLCC (由 Y5V 型 BaTiO_3 陶瓷介质层和 Ni 叉指电极层构成) 的电卡效应, 通过 Pt-100 薄膜热电阻直接测量样品温度变化, 在 300 kV/cm 电场下测试出 $\Delta T = 0.5$ K 的电卡温变。事实上, MLCC 的有效工作区域只是叉指电极相互重叠区域

之间的电介质层部分, 因此其有效工作体积小于总体积, 而有效工作体积产生的电卡温变又会与四周无效体积发生热交换, 使得表观温度变化偏小。考虑到 MLCC 的具体构造, 白洋等人^[7]利用直接的等温热流 (DSC) 测试了流延成型的 BaTiO₃ 基多层陶瓷厚膜 (图 12), 将试样的整体吸放热流还原至有效电介质层, 发现在 353 K、800 kV/cm 电场下, 有效工作区域的电卡效应可以高达 $\Delta T = 7.1$ K, 远高于块体的电卡效应。同时, 该电卡效应吸放热量也远高于相变潜热, 其原因在于相变潜热对应于顺电无序态与铁电自发极化态之间的能量差异, 而当外电场远高于矫顽场时, 电极化强度远高于自发极化态, 其与顺电态之间的能量差进一步加大。

为了更进一步分析有效工作区域和无效区域之间电卡温变的区别, 刘洋等人^[105,106]利用红外热像仪直接观测了 Y5V 型 BaTiO₃ 基 MLCC 的电卡温变, 发现有效工作区域和无效区域之间存在 0.285 K 的温变差异, 相当于平均电卡温变的 50% 左右。因此, 在保证 MLCC 抗击穿能力的前提下, 优化 MLCC 结构, 提升有效工作体积占比, 可以一定程度上提高 MLCC 的制冷效率。Usui 等人^[107]制备了不同有效工作体积占比的 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ 的多层厚膜试样, 并利用热敏电阻和红外

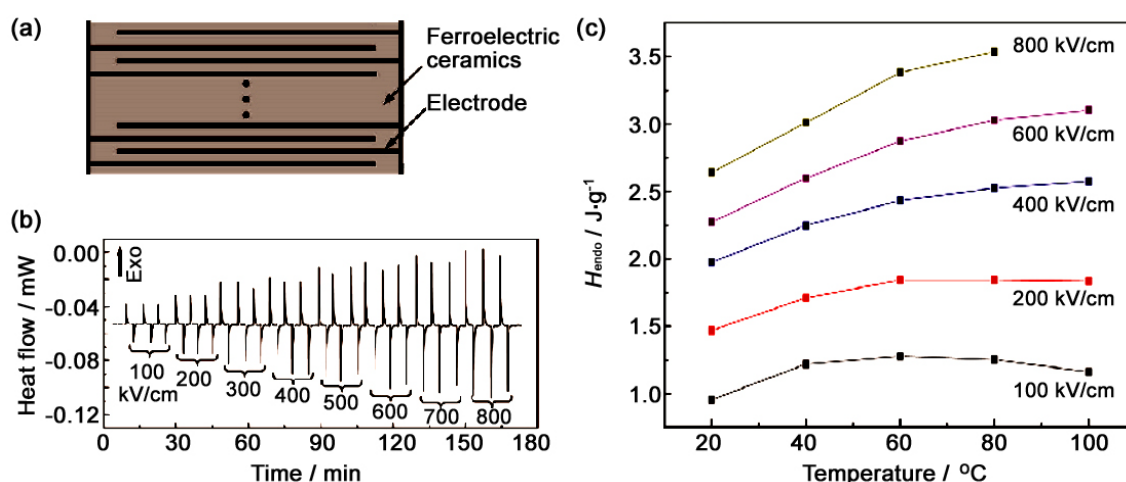


图 12 BTO 基多层陶瓷厚膜的 (a) 微观形貌结构图、(b) 直接法测试热流曲线以及 (c) 电卡效应焓变值 H
Figure 12 (a) Microstructure schematic, (b) heat flow curves in an isothermal process by the direct DSC measurement and (c) temperature dependence of enthalpy, H , change under different electric fields for of BaTiO₃ multi-layer ceramic thick films

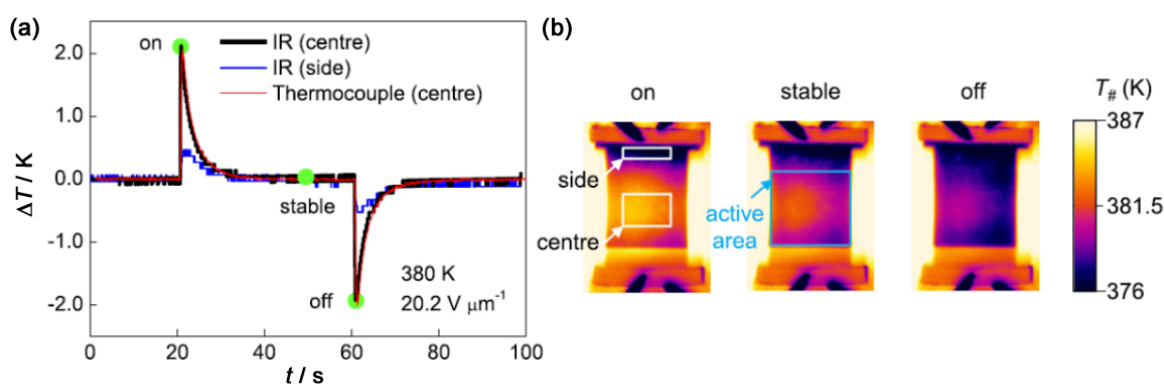


图 13 (a) 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ 基 MLCC 中心区域与边缘区域的直接法 (红外热像仪和热电偶) 电卡效应测试结果对比; (b) 图 (a) 中三个典型时间点 MLCC 的温度分布图

Figure 13 (a) Comparison of the direct electrocaloric effects on the center area and the side area in 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ multilayer capacitors by IR camera and thermocouple; (b) Temperature maps at three representative times (green dots in (a))

热像仪同时研究了其电卡效应。结果表明, 在 288 kV/cm 电场下, 随着有效体积占比的增加, MLCC 中心区域 (远离无效区域) 的电卡温变逐渐增加直至达到饱和值 2.7 K (图 13)。

4 总结与展望

发现于上世纪 30 年代的电卡效应在近 10 年中焕发了勃勃生机。2006 年、2008 年发表于 *Science* 的论文推动电卡效应成为铁电研究领域的热点。随后, 关于电卡效应物理机制、电卡材料设计制备以及相关理论模拟等工作被大量开展并取得了可观的突破。此外, 以 2017 年 *Science* 文章为代表的许多研究也在铁电制冷器结构与制冷循环设计等紧贴实用化发展的方面取得了诸多进展, 可以有力地推动铁电制冷技术快速走向实际产业化应用。这些研究进展表明, 铁电制冷作为新一代固态制冷技术具有能量效率高、易小型化、操控简便、环境友好、价额低廉等突出优点, 有望用于解决当今电子技术继续高速可持续发展的瓶颈, 推动高端电子产品的快速发展。

目前, 电卡材料研究也仍然存在有许多问题需要解决, 尤其是电卡材料设计中有一系列矛盾需要解决。例如, 实际应用希望电卡材料具有高电卡绝热温变以提升制冷能力、宽工作温区以增强实际使用范围、低工作温度临近室温以适用于更广泛的应用领域, 但是这些特性在实际材料中总是相互矛盾, 难以同时满足大温变、宽温区、低工作温度的要求, 是否可以提出新思路同时在这些特性上都取得突破, 是对研究者的一大挑战。此外, 高热释电系数与大工作电场是获得高电卡效应的两个关键因素, 介质薄层化是提升材料介电强度的有效手段, 但是薄膜 (或厚膜) 的热释电系数往往显著低于相应的块体试样, 而且同一试样的热释电系数也会随着外加电场的提升而显著降低, 而通过引入第二相等方法来提升击穿场强也通常会引起热释电系数下降, 因此是否有更好的方案来平衡上述二者的矛盾也是一个很重要的问题。

本文从提高铁电陶瓷材料的热释电系数和提高电场强度两方面总结了电卡效应发展历程中的一些典型工作, 并对目前电卡效应发展所面临的问题进行了全面分析。虽挂一漏万, 我们仍希望本文可以为今后的电卡效应研究提供一些有益的参考性意见, 为加快电卡效应的研究进程以及为铁电制冷技术早日实现工业化、商业化尽绵薄之力。

参考文献

- [1] MITCHELL WM. Why the semiconductor industry will soon abandon its pursuit of Moore's law. Now things could get a lot more interesting [J]. *Nature*, 2016, 530: 144–147.
- [2] KOBOKO P, KURTSCHATOV J. Dielektrische Eigenschaften der seignettesalzkristalle [J]. *Zeitschrift für Physik A*, 1930, 66 (3): 192–205.
- [3] MISCHENKO AS, ZHANG Q, SCOTT JF, et al. Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ [J]. *Science*, 2006, 311 (5765): 1270–1271.
- [4] FATUZZO E, MERZ WJ. *Ferroelectricity* [M]. The Netherlands: North-Holland Publishing, 1967.
- [5] MITSUI T, TATSUZAKI I, NAKAMURAE. *An introduction to the physics of ferroelectrics* [M]. Switzerland, Yverdon: Gordon & Breach Science Publishers, 1976.
- [6] JONA F, SHIRANE G. *Ferroelectric Crystals* [M]. The Netherlands: Pergamon Press, 1962.
- [7] BAI Y, ZHENG G, DING K, et al. The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO_3 thick film [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110 (9): No. 94103.
- [8] ROSE MC, COHEN RE. Giant electrocaloric effect around T_c [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109 (18): No. 187604.
- [9] SARANYA D, CHAUDHURI AR, PARUI J, et al. Electrocaloric effect of PMN-PT thin films near morphotropic phase boundary [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2009, 32 (3): 259–262.

- [10] HAGBERG J, UUSIMÄKI A, JANTUNEN H. Electrocaloric characteristics in reactive sintered $0.87\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.13\text{PbTiO}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92 (13): No. 132909.
- [11] MISCHENKO AS, ZHANG Q, WHATMORE RW, et al. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ near room temperature [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (24): No. 242912.
- [12] ZHANG T, TANG X, GE P, et al. Orientation related electrocaloric effect and dielectric phase transitions of relaxor PMN-PT single crystals [J]. Ceramics International, 2017, 43 (18): 16300–16305.
- [13] ZHOU Y, LI Q, ZHUO F, et al. Anisotropic field induced phase transitions and negative electrocaloric effect in rhombohedral Mn doped $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ single crystals [J]. Ceramics International, 2018, 44 (8): 9045–9052.
- [14] SHAOBO L, YANQIU L. Research on the electrocaloric effect of PMN/PT solid solution for ferroelectrics MEMS microcooler [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 113 (1): 46–49.
- [15] NEESE B, CHU B, LU S, et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature [J]. Science, 2008, 321 (5890): 821–823.
- [16] BAI Y, ZHENG G, SHI S. Direct measurement of giant electrocaloric effect in BaTiO_3 multilayer thick film structure beyond theoretical prediction [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96 (19): No. 192902.
- [17] MA R, ZHANG Z, TONG K, et al. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation [J]. Science, 2017, 357 (6356): 1130–1134.
- [18] BAI Y, HAN X, ZHENG X, et al. Both high reliability and giant electrocaloric strength in BaTiO_3 ceramics [J]. Scientific Reports, 2013, 3: No. 2895.
- [19] BAI Y, HAN X, DING K, et al. Combined effects of diffuse phase transition and microstructure on the electrocaloric effect in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103 (16): No. 162902.
- [20] LIU XQ, CHEN TT, WU YJ, et al. Enhanced electrocaloric effects in spark plasma-sintered $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ -based ceramics at room temperature [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 106 (4): 1021–1023.
- [21] HAN F, BAI Y, QIAO L, et al. A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO_3 ceramics [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4 (9): 1842–1849.
- [22] JIAN X, LU B, LI D, et al. Direct measurement of large electrocaloric effect in $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (5): 4801–4807.
- [23] QIAN XS, YE HJ, ZHANG YT, et al. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO_3 ceramics [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24 (9): 1300–1305.
- [24] YE HJ, QIAN XS, JEONG DY, et al. Giant electrocaloric effect in $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thick film [J]. Applied Physics Letters, 2014, 105 (15): No. 152908.
- [25] LUO Z, ZHANG D, LIU Y, et al. Enhanced electrocaloric effect in lead-free $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics near room temperature [J]. Applied Physics Letters, 2014, 105 (10): No. 102904.
- [26] LI J, ZHANG D, QIN S, et al. Large room-temperature electrocaloric effect in lead-free $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics under low electric field [J]. Acta Materialia, 2016, 115: 58–67.
- [27] BAI Y, HAN X, QIAO L. Optimized electrocaloric refrigeration capacity in lead-free $(1-x)\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102 (25): No. 252904.
- [28] KADDOUSSI H, LAHMAR A, GAGOU Y, et al. Indirect and direct electrocaloric measurements of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics ($x = 0.05, x = 0.20$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 667: 198–203.
- [29] KADDOUSSI H, LAHMAR A, GAGOU Y, et al. Sequence of structural transitions and electrocaloric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 713: 164–179.
- [30] KADDOUSSI H, LAHMAR A, GAGOU Y, et al. Electro-caloric effect in lead-free ferroelectric $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})_{0.925}\text{Sn}_{0.075}\text{O}_3$ ceramics [J]. Ceramics International, 2015, 41 (10): 15103–15110.
- [31] PATEL S, SHARMA P, VAISH R. Enhanced electrocaloric effect in $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ferroelectric ceramics [J]. Phase Transitions, 2016, 89 (11): 1062–1073.

- [32] BEN ABDESSALEM M, KRIAA I, AYDI A, et al. Large electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ceramics under strong electric field at room-temperature [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (12): 13595–13601.
- [33] SAWAGUCHI E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1953, 8 (5): 615–629.
- [34] JAFFE B. Antiferroelectric ceramics with field-enforced transitions: a new nonlinear circuit element [J]. *Proceedings of the IRE*, 1961, 49 (8): 1264–1267.
- [35] PAN M, MARKOWSKI KA, PARK S, et al. Antiferroelectric-to-ferroelectric phase switching PLSnZT ceramics: I, structure, compositional modification and electrical properties [C] // KULWICKI BM, AMIN A, SAFARI A. *Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Vol. 2. USA, Piscataway: IEEE Service Center, 1996: 267–271.
- [36] BERLINCOURT D, KRUEGER H, JAFFE B. Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1964, 25 (7): 659–674.
- [37] FRITZ IJ, KECK JD. Pressure-temperature phase diagrams for several modified lead zirconate ceramics [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1978, 39 (11): 1163–1167.
- [38] LAND CE. Bistable optical information storage using antiferroelectric-phase lead lanthanum zirconate titanate ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71 (11): 905–908.
- [39] SHIRANE G. Ferroelectricity and antiferroelectricity in ceramic PbZrO_3 containing Ba or Sr [J]. *Physical Review*, 1952, 86 (2): 219–227.
- [40] ZHANG T, HUANG X, TANG X, et al. Enhanced electrocaloric analysis and energy-storage performance of lanthanum modified lead titanate ceramics for potential solid-state refrigeration applications [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8 (1): No. 396.
- [41] RA C, YOO J, CHOL S, et al. Electrocaloric effect of inorganic low temperature sintering $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ceramics [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015, 87: No. 012084.
- [42] LU B, LI P, TANG Z, et al. Large electrocaloric effect in relaxor ferroelectric and antiferroelectric lanthanum doped lead zirconatetitanate ceramics [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: No. 45335.
- [43] ZHANG G, CHEN Z, FAN B, et al. Large enhancement of the electrocaloric effect in PLZT ceramics prepared by hot-pressing [J]. *APL Materials*, 2016, 4 (6): No. 64103.
- [44] YOUNG JS. Indirect measurement of the electrocaloric effect [D]. UK, Cambridge: University of Cambridge, Ph.D. Thesis, 2012.
- [45] PIRC R, ROŽIČ B, KORUZA J, et al. Negative electrocaloric effect in antiferroelectric PbZrO_3 [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2014, 107 (1): No. 17002.
- [46] PIRC R, ROŽIČ B, KORUZA J, et al. Anomalous dielectric and thermal properties of Ba-doped PbZrO_3 ceramics [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27 (45): No. 455902.
- [47] GENG W, LIU Y, MENG X, et al. Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric La-doped $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ thin films near room temperature [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (20): 3165–3169.
- [48] NOVAK N, WEYLAND F, PATEL S, et al. Interplay of conventional with inverse electrocaloric response in $(\text{Pb,Nb})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric materials [J]. *Physical Review B*, 2018, 97 (9): No. 94113.
- [49] MENDEZ-GONZÁLEZ Y, PELÁIZ-BARRANCO A, YANG T, et al. Enhanced electrocaloric effect in La-based PZT antiferroelectric ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112 (12): No. 122904.
- [50] ZHUO F, LI Q, GAO J, et al. Giant negative electrocaloric effect in $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ antiferroelectrics near room temperature [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (14): 11747–11755.
- [51] NIU Z, JIANG Y, TANG X, et al. Giant negative electrocaloric effect in B-site non-stoichiometric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1+y}\text{O}_3$ anti-ferroelectric ceramics [J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6 (7): 384–389.
- [52] KIAT J, UESU Y, DKHIL B, et al. Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds [J]. *Physical Review B*, 2002, 65 (6): No. 64106.

- [53] ROŽIČ B, KOSEC M, URŠIČ H, et al. Influence of the critical point on the electrocaloric response of relaxor ferroelectrics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110 (6): No. 64118.
- [54] PERÄNTIE J, TAILOR HN, HAGBERG J, et al. Electrocaloric properties in relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ system [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114 (17): No. 174105.
- [55] BAI Y, WEI D, QIAO L. Control multiple electrocaloric effect peak in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ by phase composition and crystal orientation [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107 (19): No. 192904.
- [56] CHEN G, ZHANG Y, CHU X, et al. Large electrocaloric effect in La-doped $0.88\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.12\text{PbTiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 785–791.
- [57] JONES GO, THOMAS PA. The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$: a new variant of the perovskite structure [J]. *Acta Crystallographica B*, 2000, 56 (3): 426–430.
- [58] CAO WP, LI WL, BAI T, et al. Enhanced electrical properties in lead-free NBT–BT ceramics by series ST substitution [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (7): 8438–8444.
- [59] ZANNEN M, LAHMAR A, ASBANI B, et al. Electrocaloric effect and luminescence properties of lanthanide doped $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead free materials [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107 (3): No. 32905.
- [60] CAO WP, LI WL, XU D, et al. Enhanced electrocaloric effect in lead-free NBT-based ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (7): 9273–9278.
- [61] LI Q, WANG J, MA L, et al. Large electrocaloric effect in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics by La_2O_3 addition [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 74: 57–61.
- [62] LE GOUPIL F, BENNETT J, AXELSSON A, et al. Electrocaloric enhancement near the morphotropic phase boundary in lead-free NBT-KBT ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107 (17): No. 172903.
- [63] TURKI O, SLIMANI A, SEVEYRAT L, et al. Structural, dielectric, ferroelectric, and electrocaloric properties of 2% Gd_2O_3 doping $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120 (5): No. 54102.
- [64] LI F, CHEN G, LIU X, et al. Phase-composition and temperature dependence of electrocaloric effect in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{0.1})\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (15): 4732–4740.
- [65] ZUO R, FU J. Rhombohedra-tetragonal phase coexistence and piezoelectric properties of $(\text{NaK})(\text{NbSb})\text{O}_3\text{-LiTaO}_3\text{-BaZrO}_3$ lead-free ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (5): 1467–1470.
- [66] HOLLENSTEIN E, DAVIS M, DAMJANOVIC D, et al. Piezoelectric properties of Li-and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87 (18): No. 182905.
- [67] LIN D, KWOK KW, LAM KH, et al. Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li-and Sb-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics [J]. *Journal of Physics D*, 2007, 40 (11): No. 3500.
- [68] FU J, ZUO R. The A-site Li^+ driven orthorhombic-tetragonal ferroelectric phase transition and evolving local structures in $(\text{Na,K})(\text{Nb,Sb})\text{O}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102 (12): No. 122902.
- [69] KORUZA J, ROŽIČ B, CORDOYIANNIS G, et al. Large electrocaloric effect in lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106 (20): No. 202905.
- [70] LI J, BAI Y, QIN S, et al. Direct and indirect characterization of electrocaloric effect in $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ based lead-free ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109 (16): No. 162902.
- [71] WANG X, WU J, DKHIL B, et al. Enhanced electrocaloric effect near polymorphic phase boundary in lead-free potassium sodium niobate ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110 (6): No. 63904.
- [72] MOYA X, STERN TAULATS E, CROSSLEY S, et al. Giant electrocaloric strength in single-crystal BaTiO_3 [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (9): 1360–1365.
- [73] SINGH G, BHAUMIK I, GANESAMOORTHY S, et al. Electrocaloric effect in $0.45\text{BaZrTi}_{0.8}\text{O}_3\text{-}0.55\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ single crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102 (8): No. 82902.
- [74] PARK S, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82 (4): 1804–1811.

- [75] FU H, COHEN R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics [J]. *Nature*, 2000, 403 (6767): 281–283.
- [76] LIU H, CHEN J, FAN L, et al. Critical role of monoclinic polarization rotation in high-performance perovskite piezoelectric materials [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119 (1): No. 17601.
- [77] XU G, VIEHLAND D, LI J F, et al. Evidence of decoupled lattice distortion and ferroelectric polarization in the relaxor system PMN-xPT [J]. *Physical Review B*, 2003, 68 (21): No. 212410.
- [78] LUO L, DIETZE M, SOLTERBECK C, et al. Orientation and phase transition dependence of the electrocaloric effect in 0.71PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.29PbTiO₃ single crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101 (6): No. 62907.
- [79] GOUPIL FL, BERENOV A, AXELSSON A, et al. Direct and indirect electrocaloric measurements on <001> PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-30PbTiO₃ single crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111 (12): No. 124109.
- [80] LI J, QIN S, BAI Y, et al. Flexible control of positive and negative electrocaloric effects under multiple fields for a giant improvement of cooling capacity [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111 (9): No. 93901.
- [81] TUTTLE BA, PAYNE DA. The effects of microstructure on the electrocaloric properties of Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 1981, 37 (1): 603–606.
- [82] FORLANI F, MINNAJA N. Thickness influence in breakdown phenomena of thin dielectric films [J]. *Physica Status Solidi B*, 1964, 4 (2): 311–324.
- [83] QIU JH, JIANG Q. Misfit strain dependence of electrocaloric effect in epitaxial Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103 (8): No. 84105.
- [84] CHUKKA R, CHEAH JW, CHEN Z, et al. Enhanced cooling capacities of ferroelectric materials at morphotropic phase boundaries [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98 (24): No. 242902.
- [85] LU SG, ROŽIČ B, ZHANG QM, et al. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97 (16): No. 162904.
- [86] HAO X, YUE Z, XU J, et al. Energy-storage performance and electrocaloric effect in (100)-oriented Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ antiferroelectric thick films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110 (6): No. 64109.
- [87] HE Y, LI XM, GAO XD, et al. Enhanced electrocaloric properties of PMN-PT thin films with LSCO buffer layers [J]. *Functional Materials Letters*, 2011, 4 (1): 45–48.
- [88] FENG Z, SHI D, DOU S. Large electrocaloric effect in highly (001)-oriented 0.67PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.33PbTiO₃ thin films [J]. *Solid State Communications*, 2011, 151 (2): 123–126.
- [89] FENG Z, SHI D, ZENG R, et al. Large electrocaloric effect of highly (100)-oriented 0.68PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.32PbTiO₃ thin films with a Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃/PbO_x buffer layer [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519 (16): 5433–5436.
- [90] MISCHENKO AS, ZHANG Q, WHATMORE RW, et al. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric 0.9PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.1PbTiO₃ near room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89 (24): No. 242912.
- [91] CORREIA TM, YOUNG JS, WHATMORE RW, et al. Investigation of the electrocaloric effect in a PbMg_{2/3}Nb_{1/3}O₃-PbTiO₃ relaxor thin film [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95 (18): No. 182904.
- [92] PARUI J, KRUPANIDHI SB. Electrocaloric effect in antiferroelectric PbZrO₃ thin films [J]. *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters*, 2008, 2 (5): 230–232.
- [93] PENG B, FAN H, ZHANG Q. A giant electrocaloric effect in nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases coexisting in a relaxor Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO₃ thin film at room temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (23): 2987–2992.
- [94] CORREIA TM, KAR-NARAYAN S, YOUNG JS, et al. PST thin films for electrocaloric coolers [J]. *Journal of Physics D*, 2011, 44 (16): No. 165407.
- [95] CHEN H, REN T, WU X, et al. Giant electrocaloric effect in lead-free thin film of strontium bismuth tantalite [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94 (18): No. 182902.
- [96] ZHAO Y, HAO X, ZHANG Q. A giant electrocaloric effect of a Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.75}Sn_{0.18}Ti_{0.07})O₃

- antiferroelectric thick film at room temperature [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3 (8): 1694–1699.
- [97] HAENI JH, IRVIN P, CHANG W, et al. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃ [J]. Nature, 2004, 430 (7001): 758–761.
- [98] ZUO Z, CHEN B, WANG B, et al. Strain assisted electrocaloric effect in PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ films on 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃ substrate [J]. Scientific Reports, 2015, 5: No. 16164.
- [99] ROH I, KWON B, BAEK S, et al. Thickness-dependent electrocaloric effect in Pb_{0.9}La_{0.1}Zr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ films grown by sol-gel process [J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45 (2): 1057–1064.
- [100] AKCAY G, ALPAY SP, ROSSETTI JR GA, et al. Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103: No. 24104.
- [101] LIU ZK, LI X, ZHANG QM. Maximizing the number of coexisting phases near invariant critical points for giant electrocaloric and electromechanical responses in ferroelectrics [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101 (8): No. 82904.
- [102] ZHANG X, WANG JB, LI B, et al. Sizable electrocaloric effect in a wide temperature range tuned by tensile misfit strain in BaTiO₃ thin films [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109 (12): No. 126102.
- [103] PENG B, ZHANG Q, LYU Y, et al. Thermal strain induced large electrocaloric effect of relaxor thin film on LaNiO₃/Pt composite electrode with the coexistence of nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases in a broad temperature range [J]. Nano energy, 2018, 47: 285–293.
- [104] KAR-NARAYAN S, MATHUR ND. Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95 (24): No. 242903.
- [105] LIU Y, STROZYK H, DKHIL B, et al. Insight into electrocaloric cooling power in multilayer capacitors using infra-red camera [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109 (21): No. 212902.
- [106] LIU Y, DKHIL B, DEFAY E. Spatially resolved imaging of electrocaloric effect and the resultant heat flux in multilayer capacitors [J]. ACS Energy Letters, 2016, 1 (3): 521–528.
- [107] USUI T, HIROSE S, ANDO A, et al. Effect of inactive volume on thermocouple measurements of electrocaloric temperature change in multilayer capacitors of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ [J]. Journal of Physics D, 2017, 50 (42): No. 424002.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



白洋，现任北京科技大学教授、博士生导师。分别与 2001 年和 2006 年在清华大学获学士、博士学位。入选首批“国家高层次人才特殊支持计划 (万人计划)——青年拔尖人才”、教育部“新世纪优秀人才支持计划”、“北京市高校青年英才计划”。现任中国青年科协材料专委会委员、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、中国仪表功能材料学会理事、电子元器件关键材料与技术专委会常务副秘书长。主要研究方向为功能陶瓷基超材料 (Metamaterials)、铁电制冷材料、软磁铁氧体材料等，至今已发表 SCI 检索论文 120 余篇，他引 2000 余次。