

准同型相界钛酸铋钠基铁电固溶体的 电卡效应研究

唐瑾, 王飞飞, 李岩, 田承越, 汪青, 石旺舟

(上海师范大学 数理学院, 上海 200234)

摘要: 利用铁电材料的电卡效应实现致冷成为当前国内外的研究热点之一. 基于 Maxwell 关系, 围绕着准同型相界组分的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基无铅铁电固溶体, 研究了其电卡效应, 结果表明: 该体系在 5 kV/mm 的外电场下, 显示出优异的致冷特性, 温度的变化量可达到 1.15 K, 相应的致冷强度可达 $0.23 \text{ K} \cdot \text{mm}/\text{kV}$, 在全新的固态致冷器件中显示出应用前景.

关键词: 电卡; 无铅; 铁电致冷; 准同型相界

中图分类号: TB 34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5137(2015)02-0127-05

0 引言

电卡效应是热释电效应的逆效应, 它是指在极性材料中由于外加电场的改变而引起系统的极化状态的变化, 从而产生绝热温变或等温熵变^[1]. 电卡效应提供了一种全新的固态制冷的办法, 与传统的压缩致冷方法相比, 铁电致冷具有高效率、环保、健康等优点; 与磁致冷相比较, 外电场的调控更加容易, 有利于设计及器件的小型化, 因此近来受到国内外研究人员的广泛关注, 在一些固态的设备制冷上有着非常重要的应用前景^[2].

电卡效应的研究最早可以追溯到 1930 年, Kobeco 和 Kurtschatov 在罗息盐中发现了电卡效应^[3]. 但在当时由于效应比较弱, 没有进行定量表征, 直到 1956 年才首次报道了 SrTiO_3 具体的数值^[4]. 1960 ~ 1970 年左右, 掀起了电卡效应的研究热潮, 但是由于铁电材料性能的限制, 电卡效应都相对较弱, 测得的绝热温变大都在 1 K 以下. 2006 年, 国际上 Mischenko 等人率先在 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ (PZT) 薄膜中报道了较大的绝热温变, 在居里温度附近, 电卡效应达到 $0.48 \text{ K}/\text{V}$ ^[5]. 随后, 围绕薄膜体系的电卡效应的研究取得了进一步突破, 温变可达到十几 K^[6-8].

值得注意的是, 尽管在薄膜体系中的温变量已经取得较大突破, 但这是在非常大的电场下获得的 (如一般需要 $30 \sim 50 \text{ kV}/\text{mm}$)^[6,8], 并且由于薄膜的体积很小, 因此总的致冷量与体材料相比仍有较大差距. 围绕着铁电陶瓷与单晶体系的研究因此吸引了国内外广泛的研究兴趣, 已报道的代表性铁电体系有 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 和 $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PZN-PT)^[9-12]. 但是这些体系中, 铅基体系高的含铅量对环境与人体构成巨大危害, 欧盟、部分的亚洲地区和美国地区的环境立法机构均要求禁止使用铅基体系^[13-14]. 因此, 发展新型的无铅铁电材料并逐步取代含铅体系显得尤其重要^[15]. 根据研究结果可知, 电卡效应的强弱与相变过程、极化状态等有着密切的关系, 而这些因素与组分、温度以及外界电场又有着直

收稿日期: 2014-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(11204179, 61376010); 上海市教委“晨光计划”(11CG49)

通信作者: 王飞飞, 中国上海市徐汇区桂林路 100 号, 上海师范大学数理学院光电子材料与器件重点实验室, 邮编 200234, E-mail: ffwang@shnu.edu.cn; 石旺舟, 中国上海市徐汇区桂林路 100 号, 上海师范大学数理学院光电子材料与器件重点实验室, 邮编 200234, E-mail: wzshi@shnu.edu.cn

接关系. 在前期工作中, 本文作者报道了具有准同型相界的三元固溶体系 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_{0.3} - \text{BaTiO}_3$ ^[16-18], 系统地研究了外界温度、电场等因素对其结构与性能的影响, 鉴于准同型相界组分通常显示出最优的机电响应, 本研究将重点针对该体系在准同型相界组分展开研究.

1 实验

采用传统的固相烧结方法, 制备了准同型相界组分 Mn 改性的 $0.895 \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.04\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_{0.3} - 0.065\text{BaTiO}_3$ (BNKBMT) 陶瓷, 具体过程可参考本文作者前期研究工作^[18]. 利用 X 射线衍射仪 (D8 Focus, Bruker, Germany) 对样品的结构进行分析, 利用阻抗分析仪 (Agilent HP4294A, Santa Clara, CA) 测试样品的介电性能, 采用铁电分析仪 (TF2000 analyzer, Aixacct, Aachen, Germany) 测试了不同温度的电滞回线, 采用 DSC (DSC-2C, Perkin Elmer, America) 测试了样品的热容.

2 结果与讨论

根据 XRD 结果, 从慢扫的 (111) 和 (200) 两个特征衍射峰 (分别对应三方相与四方相) 中可以看出, BNKBMT 陶瓷处于准同型相界组分, 室温下铁电三方相和四方相共存^[18]. 图 1(a) 是 BNKBMT 陶瓷极化后的介电常数和损耗随温度的变化曲线, 测试温度为 25 ~ 400 °C, 测试频率为 100 Hz ~ 100 kHz. 从图 1(a) 可以看出, 样品具有较宽的介电峰, 显示出典型的弥散性相变过程, 并且有两个特征温度, 一个对应退极化温度 T_d , 通常由介电损耗的峰值温度来确定, 另一个是介电常数的峰值温度 T_m . 图 1(a) 表明, 对于极化后的样品, 当温度低于 T_d 时, 介电常数几乎不随测试频率的变化而变化, 表明在外加电场的作用下, 铁电微畴结构转化为宏畴结构. 当温度超过 T_d 时, 因为温度扰动使得铁电宏畴结构被破坏, 介电常数显示出强的色散现象. T_m 附近有很宽的介电峰, 表明了 BNKBMT 的弥散性相变特征, 这主要是因为体系中 A 位有多种离子 (Bi^{3+} , Na^+ , Ba^{2+} , K^+) 存在, 引起微区间成分的不均匀而造成的^[18].

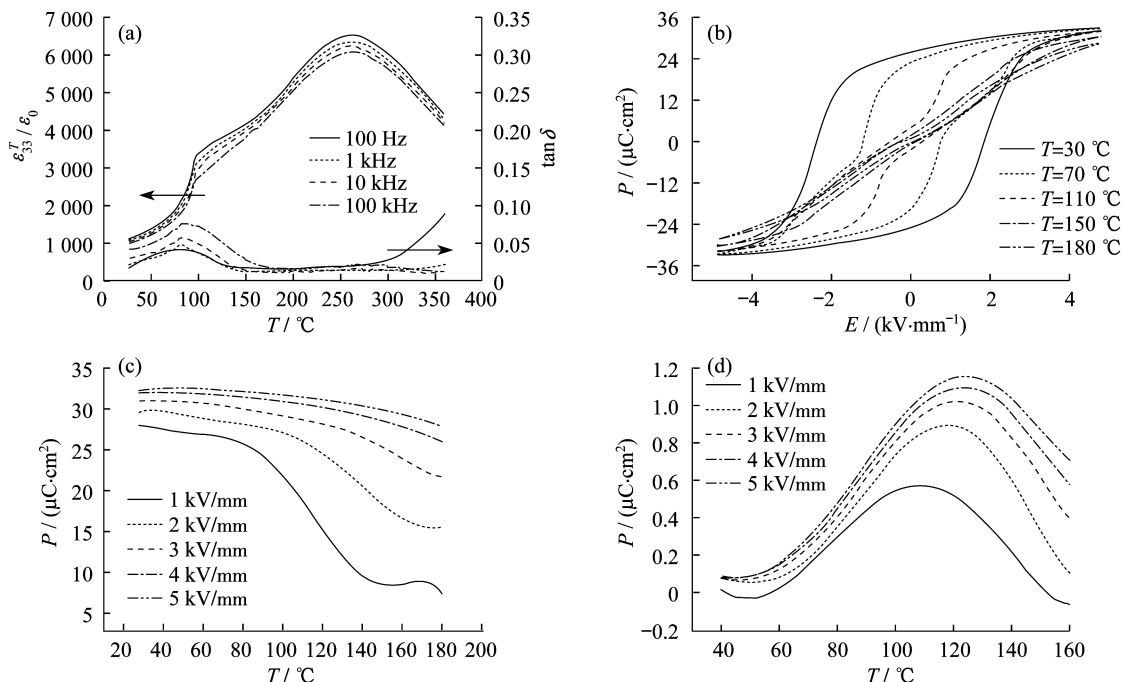


图 1 (a) BNKBMT 极化后的介电常数和损耗不同频率下随温度的变化曲线; (b) 10 Hz 下不同温度的电滞回线; (c) 不同电场下极化强度随温度的变化曲线; (d) 不同电场与温度下的电卡系数

图 1(b) 是 BNKBMT 不同温度下的电滞回线,测试电场 5 kV/mm,频率为 10 Hz. 从图 1(b) 中可以看出,随着温度不断升高,剩余极化和矫顽场均不断减小,当温度接近退极化温度(70 °C) 时,电滞回线呈现明显的双电滞回线的特点. 对出现双电滞回线的原因,早期认为是由于陶瓷从三方铁电相到反铁电相的相变引起的,但目前仍然存在争议,没有有力的证据报道. 当温度超过 180 °C,电滞回线表现一般电介质的响应.

根据 Maxwell 关系 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T$, 对电介质材料,由外加电场所引起的可逆绝热温度变化可由以下方程求得^[19]:

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

上式中 ρ 为材料的密度, C 为材料的热容, E_1 和 E_2 分别为开始和最终外加电场. 从测试结果来看,在温度为 20 ~ 200 °C 范围, BNKBMT 的比热容变化很小,约为 0.406 J/(g · K); 另外, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ 由对不同温度下的电滞回线采用六阶多项式进行拟合得到,结果如图 1(c) 所示;陶瓷的密度采用阿基米德排水法进行测量, $\rho = 5.99 \text{ g/cm}^3$. 为了确保 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E < 0$, 设置 $E_1 = 0$, E_2 为陶瓷样品施加的最大电场,由此可根据方程 (1) 计算出 ΔT .

图 1(d) 为计算得到的不同电场下 BNKBMT 陶瓷的 ΔT 随温度的变化关系. 从图 1(d) 中可以看出,与介温频谱相似,相应的 ΔT 随温度增加也呈现宽的峰,对应的峰值温度位于 T_d 附近(100 °C @ 1 kV/mm). 随着电场的增加, ΔT 的峰值不断增大,这是由于在高电场下, BNKBMT 的有序程度增加,相应的熵减少的缘故. 在 5 kV/mm 的电场下, ΔT 的最大值可达到 1.15 K.

表 1 小结了近期报道的相关铁电单晶、陶瓷体系的电卡效应,从表 1 中可以看出,与其他无铅体系相比,准同型相界 BNKBMT 体系呈现较高的电卡强度,达到 0.23 K · mm/kV,与铅基体系也相接近,显示了 BNKBMT 在制冷器件应用中具有一定的优势.

表 1 部分铁电体材料的电卡效应的比较

材料	形式	T (°C)	ΔT_{\max} (K)	ΔE (kV/mm)	$\alpha = \Delta T_{\max} / \Delta E$ (K · mm/kV)	参考文献
BNKBMT	陶瓷	124	1.15	5	0.23	本文工作
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.065\text{BaTiO}_3 - 0.02\text{SrTiO}_3$	陶瓷	126	1.07	4	0.27	[20]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.065\text{BaTiO}_3 - 0.18\text{SrTiO}_3$	陶瓷	71	0.75	4	0.19	[20]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.065\text{BaTiO}_3 - 0.22\text{SrTiO}_3$	陶瓷	45	0.66	4	0.17	[20]
$\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3 - \text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$	陶瓷	~110	0.33	2	0.17	[13]
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	陶瓷	140	-0.33	5	-0.07	[19]
$0.92\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.08\text{BaTiO}_3$	陶瓷	100	0.2	4	0.05	[19]
$\text{Mn} - \text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ (SPS)	陶瓷	25	3.08	13	0.23	[21]
$\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$	陶瓷	16	0.23	1	0.23	[22]
$\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Zr}_{0.085}\text{Ti}_{0.915}\text{O}_3$	陶瓷	85	0.6	4	0.15	[23]
$0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.1\text{PbTiO}_3$	单晶	50	1	4	0.25	[24]
$0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.29\text{PbTiO}_3$	单晶	~160	2	5	0.4	[25]
PZT-5	陶瓷	30	0.15	2.8	0.05	[26]
$0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.1\text{PbTiO}_3$	陶瓷	50	0.45	2.9	0.15	[27]

3 结 论

本研究利用 Maxwell 关系研究了准同型相界组分 BNKBMT 陶瓷的电卡效应,结果表明,在退极化温度

附近,具有最大电卡效应,5 kV/mm 的电场下, ΔT_{\max} 值达到 1.15 K,相应的致冷强度可达 0.23 K·mm/kV,在新型环境友好的铁电制冷器件中显示出一定的应用前景。

参考文献:

- [1] SCOTT J F. Electrocaloric materials[J]. Annual Review of Materials Research,2011,41:229-240.
- [2] LU S G,TANG X G,WU S H. Large electrocaloric effect in ferroelectric materials[J]. Journal of Inorganic Materials,2014,29(1):06-07.
- [3] KOBECO P,KURCHATOV I V. Dielectric properties of rochelle salt crystal[J]. Zeitschrift für Physikalische,1930,66:192-205.
- [4] GRÄNICHER H. Induzierte ferroelektrizität von SrTiO₃ bei sehr tiefen temperatur und über die kalterzeugung durch adiabatische entpolarisierung[J]. Helvetica Physica Acta,1956,29:210-212.
- [5] MISCHENKO A S,ZHANG Q,SCOTT J F, et al. Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃[J]. Science,2006,311(5765):1270-1271.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] CHEN H,REN T L,WU X M, et al. Giant electrocaloric effect in lead-free thin film of strontium bismuth tantalite[J]. Applied Physics Letters,2009,94(18):182902.
- [9] PERÄNTIE J,HAGBERG J,UUSIMÄKI A, et al. Electric-field-induced dielectric and temperature changes in a (011)-oriented Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃[J]. Physical Review B,2010,82(13):134119.
- [10] VALANT M,DUNNE L J,AXELSSON A K, et al. Electrocaloric effect in a ferroelectric Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal[J]. Physical Review B,2010,81(21):214110.
- [11] GOUPIL F L,BERENOV A,AXELSSON A K, et al. Direct and indirect electrocaloric measurements on (001)-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-30PbTiO₃ single crystals[J]. Applied Physics Letters,2012,111(12):124109.
- [12] HAGBERG J,UUSIMÄKI A,JANTUNEN H. Electrocaloric characteristics in reactive sintered 0.87Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.13PbTiO₃[J]. Applied Physics Letters,2008,92:132909.
- [13] BAI Y,HAN X,QIAO L J. Optimized electrocaloric refrigeration capacity in lead-free (1-x)BaZr_{0.02}Ti_{0.08}O₃-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ ceramics[J]. Applied Physics Letters,2013,102(25):252904.
- [14] Directive 2002/95/EC, On the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment[S]. European Union: Official Journal of the European Communities,2003.
- [15] TAKENAKA T,NAGATA H. Current status and prospect of lead-free piezoelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society,2005,25(12):2693-2700.
- [16] SUN R,ZHANG Q,FANG B, et al. Dielectric, electromechanical coupling properties of Mn-doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free single crystal[J]. Applied Physics A,2011,103(1):199-205.
- [17] ZHANG Q H,ZHANG Y Y,WANG F F, et al. Enhanced piezoelectric and ferroelectric properties in Mn-doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ single crystals[J]. Applied Physics Letters,2009,95(10):102904.
- [18] XU M,WANG F F,WANG T, et al. Phase diagram and electric properties of the (Mn,K)-modified Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics[J]. Journal of Materials Science,2011,46(13):4675-4682.
- [19] BAI Y,ZHENG G P,SHI S Q, et al. Abnormal electrocaloric effect of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free ferroelectric ceramics above room temperature[J]. Materials Research Bulletin,2011,46:1866-1869.
- [20] TANG J,WANG F F,SHI W Z. Influence of the composition-induced structure evolution on the electrocaloric effect in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based solid solution[J]. Ceramics International,2015,41:3888-3893.

- [21] LIU X Q, CHEN T T, WU Y J, 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, 96(4):1021–1023.
- [22] 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):162902.
- [23] WANG J F, YANG T Q, CHEN S C, et al. Nonadiabatic direct measurement electrocaloric effect in lead-free $\text{Ba}, \text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550:561–563.
- [24] LUO L H, CHEN H B, ZHU Y J, et al. Pyroelectric and electrocaloric effect of (111) oriented 0.9PMN-0.1PT single crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(32):8149–8152.
- [25] WANG J F, YANG T Q, WEI K, et al. Temperature-electric field hysteresis loop of electrocaloric effect in ferroelectricity-direct measurement and analysis of electrocaloric effect. [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(15):152907.
- [26] SHEBANOV L, BORMAN K, LAWLESS W N, et al. Electrocaloric effect in some perovskite ferroelectric ceramics and multilayer capacitors[J]. *Ferroelectrics*, 2002, 273(1):137–142.
- [27] LUO L H, DIETZE M, SOLTERBECK C H, et al. Orientation and phase transition dependence of the electrocaloric effect in $0.71\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.29\text{PbTiO}_3$ single crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(6):062907.

The electrocaloric effect of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based solid solution with the composition around the morphotropic phase boundary

TANG Jin, WANG Feifei, LI Yan, TIAN Chengyue, WANG Qing, SHI Wangzhou
(College of Mathematics Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Recently, the electrocaloric effect of ferroelectric materials has attracted much attention at home and abroad due to its potential applications in solid-state refrigeration. In this paper, based on Maxwell relations, we study the electrocaloric effect of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free ferroelectric quasi-solid solution with the composition focusing around the morphotropic phase boundary. The results show that the system has excellent refrigeration characteristics under external electric field of 5 kV/mm and the amount of change in temperature reaches 1.15 K. The corresponding refrigeration strength reaches $0.23 \text{ K} \cdot \text{mm}/\text{kV}$, showing the prospect of applications in new environmental-friendly solid-state cooling devices.

Key words: electrocaloric effect; lead-free; ferroelectric refrigeration; morphotropic phase boundary

(责任编辑:顾浩然)