

极性纳米微区诱导畴翻转增强电卡效应的机理研究

陈浩 陈意意 朱哲[†]

(湘潭大学材料科学与工程学院,湖南湘潭 411100)

摘要

为揭示极性纳米微区(PNRs)增强无铅铁电薄膜电卡效应的微观机理,采用金属有机物分解法制备 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}7\text{BaTiO}_3$ (NBT-7BT)薄膜,结合变温压电力显微镜、铁电性能测试与三维相场模拟,系统研究 PNRs 的电场/温度驱动畴演化规律及其对电卡性能的调控机制。结果表明:在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退极化温度附近,PNRs 被热激活,可显著降低畴翻转能垒,高效诱导面内 ab 畴向面外 c 畴定向翻转,使体系饱和极化强度与极化温度敏感性显著提升;在 500 kV/cm 电场下,基于麦克斯韦关系间接法计算得到薄膜于 $20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间获得最大绝热温变 $|\Delta T|=2.0\text{ K}$ 。理论上三维相场模拟精准复现了 PNRs 诱导的畴翻转过程,与实验结果高度吻合,从理论上验证了 PNRs 热-电协同激活到畴结构演化到极化增强再到电卡效应提升的完整物理机制。本研究阐明了 PNRs 调控畴结构增强电卡效应的微观本质,为设计高性能无铅铁电固态制冷材料提供了实验与理论支撑。

关键词: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}7\text{BaTiO}_3$ (NBT-7BT)薄膜; 电卡效应; 极性纳米微区; 畴翻转; 相场模拟

PACS: 77.70.+n, 77.80.Dj, 77.84.Lf, 68.55.-a, 07.05.Tp

基金: 湖南省自然科学基金面上项目(批准号: 2026JJ50366)资助的课题。

[†] 通信作者.E-mail: akzhuzhe@126.com

第一作者.E-mail: 1263451699@qq.com

1 引言

固态制冷因高效、环保、无温室气体排放,成为替代传统压缩制冷的核心技术方向,其中电卡效应是铁电/弛豫铁电材料在绝热条件下随外电场调控发生极化突变而产生温度响应的核心效应,是实现固态制冷器件化的关键^[1]。铁电材料的电卡性能直接取决于畴结构的动态演化,而极性纳米微区(PNRs)作为弛豫铁电体

中典型的短程极性有序结构,可在宽温区下随温度、外场发生聚合/分解与极化翻转,被证实是突破传统铁电体电卡效应温区窄、温变小瓶颈的关键微结构单元^[2]。

无铅 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)基固溶体在准同型相界(MPB)附近可稳定存在高密度 PNRs,且伴随连续的铁电-弛豫-反铁电相变,是电卡材料研究的理想体系^[3,4]。目前,学界已初步证实 PNRs 可优化 NBT 基材料的电卡性能: Cao 等在 NBT-6BT 陶瓷中于退极化温度附近获得 1.5 K 绝热温变,验证了 PNRs 对电卡性能的提升作用^[5]; Ma 等通过相图分析指出 PNRs 可拓宽电卡效应的温度响应窗口^[6]; Han 等通过掺杂在薄膜中引入 PNRs,证实其可增强极化响应^[7]; Ding 等、Ursic 等利用压电力显微镜(PFM)直接观测到 PNRs 在外场下的活跃动态行为^[8,9]; Zuo 等通过原位同步辐射 X 射线衍射技术在无铅弛豫铁电体中观察到 PNRs 随电场从纳米尺度向微米尺度铁电畴的演变过程^[10]; Zhao 等发展了一套定量分离铁电材料中本征晶格畸变和非本征畴壁运动贡献的通用方法,为研究 PNRs 的电场响应机制提供了重要的实验手段^[11]; Wang 等的相场模拟也表明纳米尺度畴结构对电卡性能具有关键调控作用^[12]。这些研究成果得到了多种表征技术的支持,包括压电力显微镜、同步辐射 X 射线衍射和 X 射线漫散射等^[13]。

但上述研究仍存在核心缺口:仅建立了 PNRs 与电卡性能的宏观关联,缺乏 PNRs 在外场/温度下诱导畴翻转的原位观测,未从微观畴演化层面揭示 PNRs 调控电卡效应的物理机制,更无实验表征与相场模拟结合的双向验证,严重制约 NBT 基电卡薄膜的结构设计与应用。

基于此,本文以 NBT-7BT 薄膜为研究对象,采用变温 PFM 原位表征 PNRs 的电场/温度驱动畴演化行为,结合铁电测试系统获取 P-E 回线、P-T 曲线并计算电卡绝热温变;同时建立三维相场模型,模拟 PNRs 诱导的畴翻转过程与极化分布规律。通过实验表征与理论模拟双向验证,揭示 PNRs 诱导畴翻转增强电卡效

应的微观机制，明确 PNRs、畴结构、电卡性能三者的内在关联，为无铅铁电固态制冷材料的精准设计提供理论依据与实验支撑。

2 实验分析

2.1 薄膜制备及表征方法

本文采用金属有机物分解法制备 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}7\text{BaTiO}_3$ (NBT-7BT)无铅铁电薄膜。以醋酸铋、醋酸钠、醋酸钡为 A 位源，钛酸四丁酯为 B 位源，经溶剂混合、前驱体配置、旋涂成膜、热分解与晶化退火完成制备。前驱体溶液陈化处理后，采用两步旋涂工艺沉积于 Si 衬底，经低温预处理、中温热分解去除有机物，重复旋涂调控膜厚；最终在 750 °C 氧气氛围下快速退火实现薄膜晶化。采用溅射法结合掩模版制备 Pt 圆形顶电极（孔径 50 μm ），用于后续电学测试。

X 射线衍射(XRD)使用 D8 ADVANCE 型衍射仪($\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 40 kV/40 mA)，测试 10°-75°范围物相结构，验证薄膜钙钛矿相纯度，排除杂相对 PNRs 与畴结构的干扰。扫描电子显微镜(SEM)采用日本的 JEOL(JSM-6610LV)，用于观测薄膜截面形貌，精确测定膜厚，保证电卡性能测试的一致性。原子力显微镜(AFM)和 PFM 采用 AR 公司的 MFP-3D Infinity 设备（Dart-PFM 模式），观测表面形貌、晶粒尺寸与粗糙度；开展变温 PFM 测试，原位表征 PNRs 的电场/温度驱动畴演化行为。所有 PFM 测试均采用同一扫描区域、完全一致的测试参数采集，消除热漂移、针尖状态变化对测试结果的干扰；面外 PFM 相位信号直接对应畴结构的面外极化分量，可定量表征面外 c 畴的占比变化。铁电性能测试使用 TF Analyzer 300 系统(100 Hz)，在真空高低温台中测试变温电滞回线(P - E)，获取极化参数并计算电卡绝热温变。所有变温测试均经保温预处理，消除表面吸附、静电荷与热漂移对测试结果的影响。

2.2 物相结构与微观形貌表征

NBT-7BT 薄膜的物相、形貌与膜厚是保证 PNRs 稳定存在、畴结构均匀演化的基础，本节对其核心微结构参数进行表征。XRD 结果（图 1 (a)）表明，所制备薄膜为多晶钙钛矿结构，无明显择优取向，仅含微量焦绿石杂相，Si 衬底(111)晶面衍射峰清晰可辨，物相纯度满足铁电与电卡性能测试要求。AFM 形貌表征（图 1 (b)-(d)）显示，薄膜晶粒分布均匀、表面致密无明显孔隙，晶粒尺寸约 102 nm；均方根粗糙度 $R_q=4.500$ nm，算术平均粗糙度 $R_a=4.241$ nm，均匀的表面与晶粒结构可保证 PNRs 分布均一，避免局部畴翻转异常。SEM 截面图像（图 1 (e)）测得薄膜厚度约 203 nm，膜厚均匀可控，为后续变温 PFM 畴表征、电滞回线测试及电卡性能计算提供了稳定的样品基础。

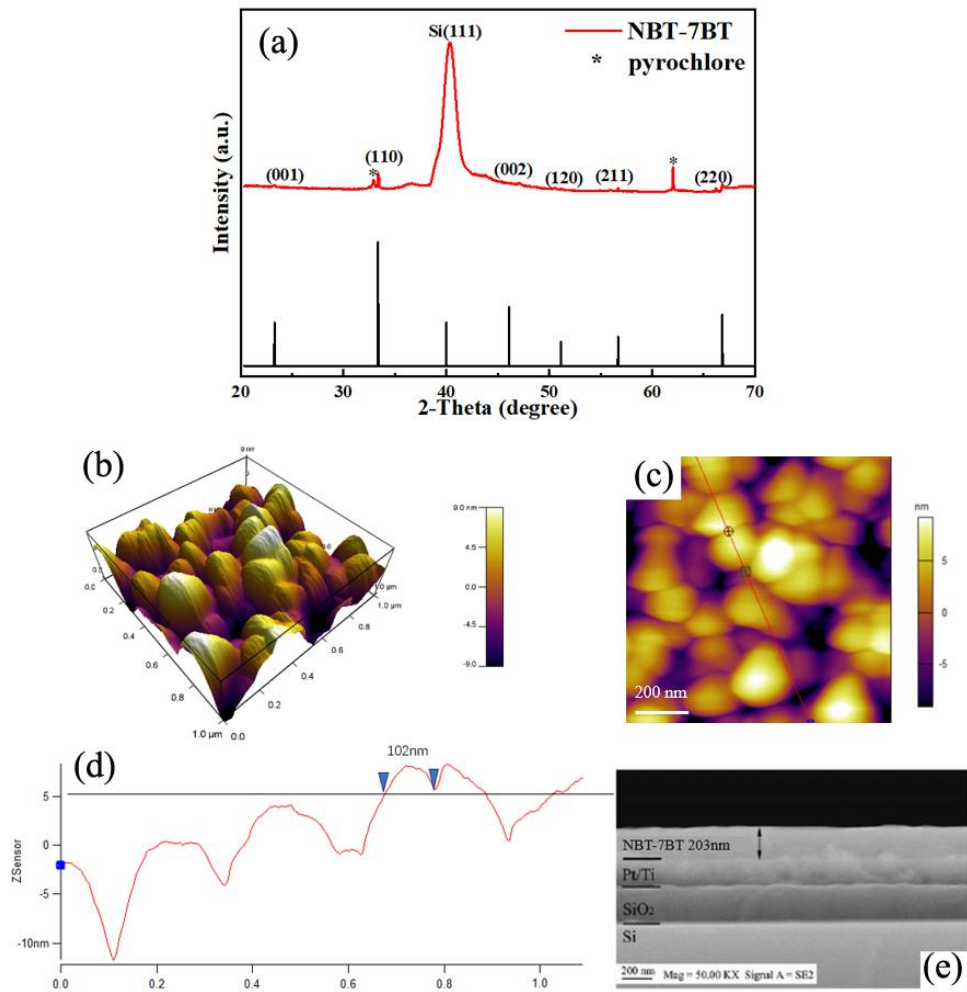


图 1 NBT-7BT 薄膜(a) XRD 图; (b) AFM $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 三维形貌图; (c) AFM $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 形貌图; (d)红色截面线轮廓图; (e) NBT-7BT 薄膜 SEM 横截面图

Fig.1 (a) XRD patter; (b) AFM1 $\mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 3D topography; (c) AFM 1 $\mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ topography; (d) Red cross-sectional line contour; (e) SEM cross-sectional view for NBT-7BT thin film

2.3 不同外场下NBT-7BT薄膜极性纳米微区的畴变演化

弛豫铁电体中，极性有序结构随温度的演化遵循公认的物理规律：高温顺电相下，钙钛矿晶胞为立方结构，正负电荷中心重合，无自发极化；随温度降低至居里温度 T_c 以上，局域晶格畸变引发正负电荷中心偏移，形成独立的局域偶极子；偶极子通过短程耦合团聚，形成几 nm 至几十 nm 的短程极性团簇，即极性纳米微区(PNRs)，该结构无固定畴壁，具有强动态可调性；随温度进一步降低至退极化温度 T_d 附近，PNRs 发生长程耦合，生长为几十至 100 nm 的纳米畴，完成短程有序向长程有序的过渡；温度持续降低至铁电相区，纳米畴进一步合并长大，形成微米级的长程有序铁电畴，具有清晰稳定的畴壁与固定极化取向，畴翻转需克服更高的能垒。PNRs 与长程铁电畴是弛豫铁电体中两类本质不同的极性结构，也是本文的核心研究对象。本文采用 PFM 对 PNRs 与畴结构进行原位表征，受限于 PFM 的空间分辨率，小于 10 nm 的局域偶极子团簇信号无法被清晰识别与定量统计，因此本文以可稳定分辨的 10~20 nm 尺寸的 PNRs 主体为研究对象。该尺寸范围与 NBT 基弛豫铁电体中 PNRs 的报道范围高度一致^[8,9]，可作为“畴翻转种子”降低畴结构的演化能垒。本节通过变温 PFM 表征，分别揭示电场与温度对 PNRs 及畴结构的调控规律，明确 PNRs、畴结构、电卡性能三者的内在关联。

2.3.1 外电场调控下 PNRs 诱导的畴翻转行为

在 NBT-7BT 薄膜中，PNRs 与铁电畴共存，在外电场下可优先被激活，诱导畴结构发生定向翻转。选取单颗晶粒开展电场调控 PFM 测试，结果如图 2 所示。这里首先对 ab 畴与 c 畴进行定义，图 2 (e)为薄膜中铁电畴的极化取向示意图：ab 畴指极化方向平行或倾斜于薄膜平面的铁电畴，面外极化分量极弱；c 畴指极

化方向垂直于薄膜平面（沿厚度方向）的铁电畴，面外极化信号显著。

面外 PFM 相位图中，暗区对应面内 ab 畴（面外极化分量极弱），亮区对应面外 c 畴（面外极化分量显著），二者的面积占比可通过 ImageJ 软件对相位图进行灰度统计定量获得。0 V 原始状态下，晶粒相位图以暗色为主，面内 ab 畴占比约 86%，面外 c 畴占比仅约 14%，极化以面内 ab 畴为主，仅存在少量休眠态 PNRs（图 2 (b)）；施加 3 V 针尖电压后，晶粒内出现大量 10~20 nm 的亮区，对应 PNRs 被电场优先激活，该尺寸与本节开篇定义的 PNRs 研究范围完全一致，验证了观测对象的准确性。此时局部 ab 畴开始向 c 畴定向翻转，统计结果显示 c 畴占比升至约 28%， ab 畴占比同步降至约 72%（图 2 (c)）；电压升至 6 V 时，亮区（ c 畴）显著扩大，暗区（ ab 畴）大幅减少， c 畴占比进一步升至约 46%， ab 畴占比降至约 54%，表明电场提升进一步激活 PNRs，大幅促进 ab 畴向 c 畴的定向翻转（图 2 (d)）。上述结果证实：外电场通过激活 PNRs 显著降低畴翻转能垒，是驱动 NBT-7BT 薄膜 ab 畴向 c 畴定向翻转的核心诱因， c 畴体积分数的提升将直接增强体系的宏观极化强度，为电卡效应优化奠定了核心结构基础。

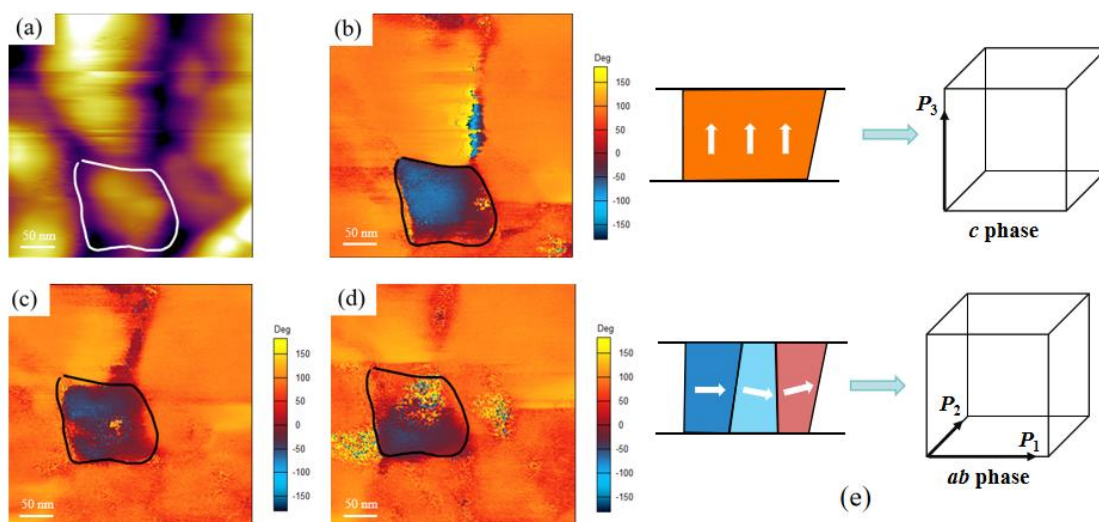


图2 外电场调控下NBT-7BT薄膜的PNRs诱导畴翻转行为 (a) NBT-7BT单颗晶粒形貌图; (b) 0 V, (c) 3 V, (d) 6 V 针尖电压下的面外 PFM 相位图; (e)铁电畴的极化取向示意图

Fig. 2. Morphology of NBT-7BT single grain (a) and phase images after application of voltage (b)

0V, (c) 3V, (d) 6V, (e) Schematic diagram of polarization orientation in ferroelectric domains

2.3.2 变温条件下 PNRs 的激活与相变耦合行为

电卡效应的温度响应本质是材料极化熵变的宏观体现，而极化熵变与 PNRs 的温度驱动演化、物相相变直接相关。本节通过变温 PFM 与变温电滞回线联合测试，揭示温度对 PNRs、畴结构及相变的调控规律。为明确体系的相变特征、退极化温度 T_d 、以及 PNRs 热激活的临界条件，本节采用三组可重复、可量化的独立判据，对变温测试结果进行系统分析：① 畴结构判据：变温 PFM 观测到的长程铁电畴消失、动态极性纳米微区大量形成、面外极化对比度突变；② 铁电性能判据：变温电滞回线的线型突变、矫顽场的显著变化；③ 极化响应判据：恒定电场下极化强度随温度的变化率 $(\partial P/\partial T)_E$ 的突变峰值。

如图 3 所示，分别给出了不同温度下的相位振幅及电滞回线图。20 °C 时，从图 3 (a)-(c) 中可知，体系以长程铁电畴为主，PFM 相位图呈现明暗交替的典型铁电畴特征，灰度统计结果显示面外 c 畴占比仅约 21%，极化以面内 ab 畴为主，PNRs 处于休眠态，对应电滞回线为标准饱和铁电型；30 °C 时，如图 3(d)-(f)所示，畴结构转为均匀的浅灰相间特征，10~20 nm 的 PNRs 被热激活并大量形成，面外畴对比度显著提升，c 畴占比骤升至约 35%，对应体系发生铁电-弛豫相变，畴翻转能垒降至最低，电滞回线呈现弛豫铁电体特有的“细腰”特征，饱和极化强度显著升高，完全符合前文设定的退极化温度 T_d 与 PNRs 热激活判据，该温度为 PNRs 调控畴结构的临界温度，也是电卡性能的最优温度区间；140 °C 下如图 3 (g)-(i) 所示，PNRs 逐渐分解消失，体系向反铁电相转变，晶粒内以大尺寸铁电畴为主，c 畴占比回落至约 24%，电滞回线呈现反铁电特征的双曲形态，畴间耦合作用减弱，极化响应显著降低。

结合上述变温测试结果与本节设定的三项判据，可确定本体系的退极化温度

$T_d \approx 30\text{ }^\circ\text{C}$ ，该温度为铁电相向弛豫相转变的临界温度，对应体系完整的相变序列为：室温铁电相 $\rightarrow 30\text{ }^\circ\text{C}$ （ T_d ，铁电-弛豫相变临界温度） $\rightarrow 140\text{ }^\circ\text{C}$ （ T_c ，弛豫-反铁电/顺电相变温度）。 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下，三项判据均得到完全验证：PFM 观测到长程铁电畴消失、 $10\sim 20\text{ nm}$ 的动态 PNRs 大量形成，面外极化对比度显著提升；电滞回线从铁电相的饱和方型转为弛豫相典型的“细腰型”，矫顽场较 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下降 42%；同时该温度下 $(\partial P/\partial T)_E$ 出现突变峰值，完全符合 PNRs 热激活的临界特征。

图 2 证实，外电场可通过激活 PNRs 实现 ab 畴向 c 畴的高效翻转，为极化大幅变化提供了物理基础；图 3 进一步证实， $30\text{ }^\circ\text{C}$ 附近 PNRs 发生热激活，体系进入弛豫相，畴翻转能垒降至最低，构成了畴翻转的最佳温度条件。本文 NBT-7BT 薄膜在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ （退极化温度 T_d ）附近发生铁电-弛豫相变，PNRs 被热激活后处于动态最活跃状态，是调控畴翻转与电卡性能的核心结构单元。二者共同表明：在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 这一临界温度下，外电场施加时，ab 畴向 c 畴的翻转最为剧烈，极化强度发生突变，使得极化温度系数 $\partial P/\partial T$ 达到最大，最终带来电卡绝热温变的显著提升。

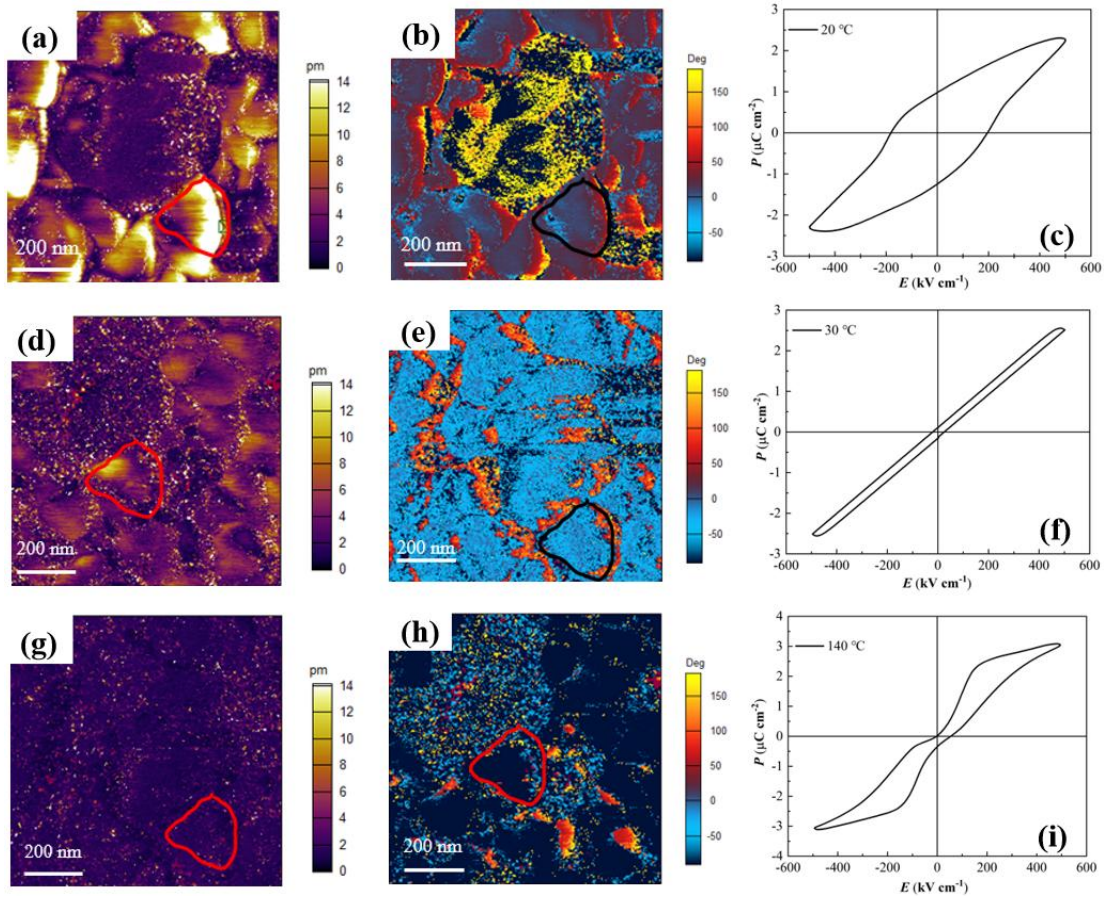


图 3 NBT-7BT 薄膜不同温度下的畴结构与铁电性能 (a)-(c) 20 °C 下的面外 PFM 振幅图, 相位图与电滞回线; (d)-(f) 30 °C 下的面外 PFM 振幅图, 相位图与电滞回线; (g)-(i) 140 °C 下的面外 PFM 振幅图, 相位图与电滞回线

Fig. 3. Amplitude, phase images and hysteresis loops of NBT-7BT film at 20 °C (a)-(c); 30 °C (d)-(f); 140 °C (g)-(i)

2.4 NBT-7BT 薄膜铁电性能实验表征与绝热温变评估

本节基于 2.3 节 PNRs 驱动的畴演化规律, 通过变温电滞回线测试获取极化参数, 计算电卡效应核心指标绝热温变 ΔT , 定量验证 PNRs 激活→畴翻转→极化提升→电卡效应增强的微观机制, 完成实验证据链的闭环。

电卡绝热温变是衡量固态制冷性能的核心参数, 其物理本质为外电场调控下材料极化熵变引发的温度响应, 可通过麦克斯韦关系推导获得, 计算公式为^[14]:

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

式中: ρ 为材料密度, C 为定压比热容, $(\partial P / \partial T)_E$ 为恒定电场下极化随温度

的变化率， E_1 、 E_2 为初始与终止电场。本文计算中采用文献公认参数：

$\rho=5.994 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ， $C=468 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{kg})^{-1}$ ^[15]。

500 kV/cm 电场下的变温电滞回线(图 4 (a))显示,NBT-7BT 薄膜在 20~290 °C 范围内依次呈现铁电相、弛豫相、反铁电相、顺电相特征，相变规律与变温 PFM 观测结果完全一致。20~30 °C（退极化温度 T_d 附近）：PNRs 被热激活，大量 ab 畴向 c 畴翻转，体系饱和极化强度 P_s 与剩余极化强度 P_r 急剧上升，电滞回线呈现弛豫铁电体典型“细腰”特征；30~140 °C：反铁电相向弛豫相翻转，PNRs 二次激活， P_s 持续增大，畴壁能垒降低进一步促进极化翻转；140 °C 以上：PNRs 完全消失，体系进入反铁电/顺电相， P_s 增长趋于平缓，极化响应显著减弱。饱和极化强度随温度变化曲线（图 4 (b)）直接印证：20~30 °C 的 PNRs 激活区间，是极化强度提升最显著的温区，这与 2.3 节 PFM 观测的畴结构突变温度完全吻合，证明 c 畴数量增加是极化提升的直接原因。

恒定电场下极化温度系数 $(\partial P/\partial T)_E$ 是连接畴演化与电卡效应的关键物理量（图 4 (c)）。在 20~30 °C PNRs 激活区间， $(\partial P/\partial T)_E$ 达到最大值，表明该温区极化对温度与电场的敏感性最高，是电卡效应的最优工作区间；随温度升高 PNRs 逐渐分解， $(\partial P/\partial T)_E$ 快速下降并趋于零，电卡响应随之减弱。

绝热温变计算结果（图 4 (d)）显示：在 500 kV/cm 电场下，NBT-7BT 薄膜在 20~30 °C 区间获得最大绝热温变 $|\Delta T|=2.0 \text{ K}$ ，该温区恰好对应 PNRs 激活、ab 畴向 c 畴高效翻转的临界区间；温度超过 140 °C 后，PNRs 消失、畴翻转受限，绝热温变降至最低，顺电相下几乎无电卡响应。

针对上述绝热温变计算结果，本文从测试系统、数据采集、参数选取三个维度开展了完整的误差传递分析，以验证结果的可靠性。其中，极化强度测试采用的 TF Analyzer 3000 铁电分析仪系统相对误差为 $\pm 2\%$ ，高低温样品台的控温精度

为 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，对应极化温度系数 $(\partial P/\partial T)_E$ 的计算相对误差为 $\pm 1.5\%$ ；通过 SEM 截面测试得到薄膜厚度为 $203\pm 5\text{ nm}$ ，膜厚测量的相对误差为 $\pm 2.5\%$ ，对应电场强度的计算相对误差为 $\pm 2.5\%$ ；密度与定压比热容采用 NBT 基体系文献公认值，相对误差为 $\pm 3\%$ 。经误差传递公式计算，本文最大绝热温变的总相对误差为 $\pm 6\%$ ，即最终结果可表述为 $|\Delta T|=2.0\pm 0.12\text{ K}$ ，所有测试均在 5 个不同的 Pt 电极位点重复进行，数据重复性偏差小于 3%，结果可靠。

结合图 2（电场致畴翻转）、图 3（温度致 PNRs 激活）、图 4（电卡性能峰值）的全链条证据，可明确 PNRs 增强电卡效应的核心路径：30 $^{\circ}\text{C}$ 附近 PNRs 热激活 $\rightarrow$ 降低畴翻转能垒 $\rightarrow$ 诱导 ab 畴向 c 畴翻转 $\rightarrow$ c 畴数量与极化强度提升 $\rightarrow(\partial P/\partial T)_E$ 峰值 $\rightarrow$ 绝热温变显著增强。

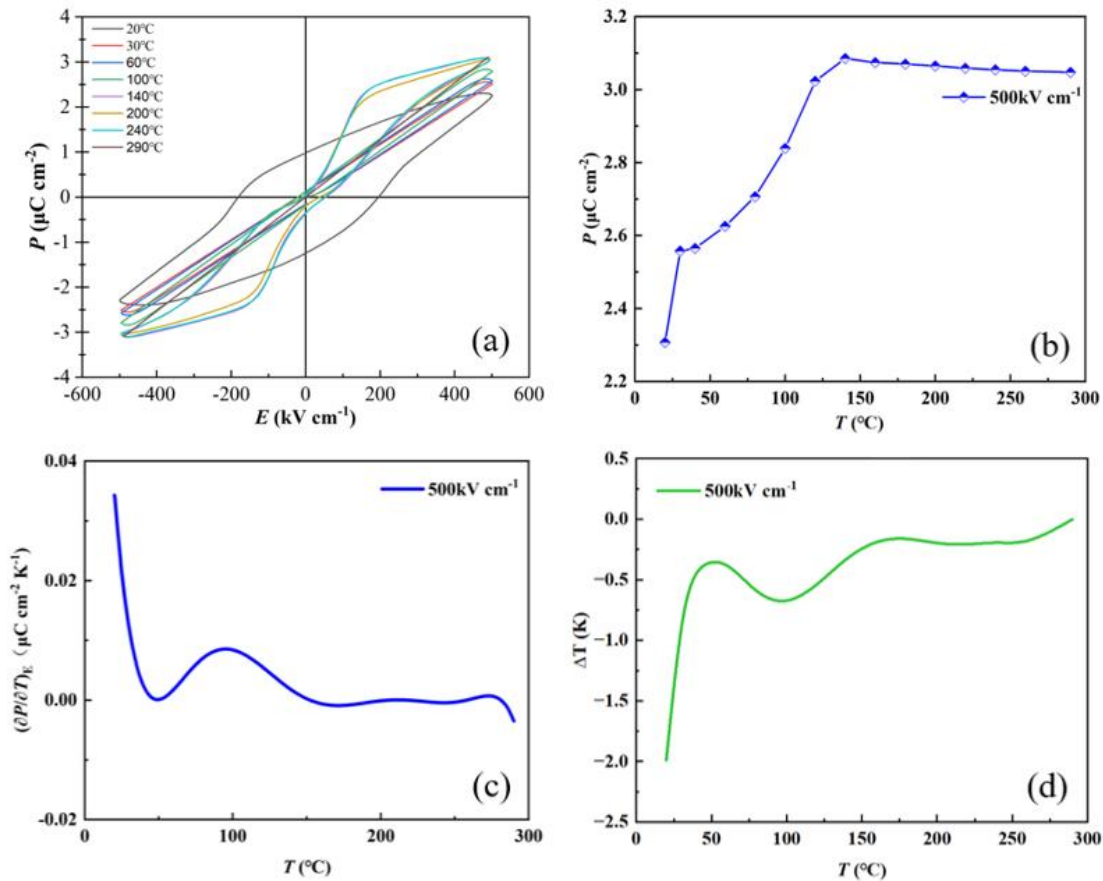


图 4 NBT-7BT 薄膜 500 kV cm^{-1} 下(a)不同温度电滞回线图, (b) P - T , (c) $(\partial P/\partial T)$

$\text{d}E-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ - T , (d) ΔT - T

Fig. 4. Under the 500 kV cm⁻¹, (a) electric hysteresis loops under different temperatures, (b)

$$P-T \text{ (c) } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E - T, \text{ (d) } \Delta T-T \text{ curves of NBT-7BT film}$$

3 理论模拟

本章基于实验观测的PNRs畴演化规律，构建NBT-7BT三维单晶相场模型，直接对标图2（电场致畴翻转）与图3（30 °C PNRs 热激活），从理论层面验证PNRs诱导ab畴向c畴翻转、增强极化响应的微观机制，完成“实验表征+理论模拟”的机理闭环。

3.1 理论模型

采用含时金兹堡-朗道(TDGL)方程描述铁电极化的时空演化，核心方程如下

[16-18]:

$$\frac{\partial P_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta P_i(\mathbf{r}, t)} (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

式中：L 为朗道动力学系数，P_i (i=1,2,3) 为自发极化分量，F 为体系总自由能，由整个计算体积 V 内的自由能密度 f 积分得到：

$$F = \iiint_V f dV \quad (3)$$

自由能密度 f 全面包含铁电畴演化的核心能量项，由朗道体自由能密度、弹性变形能密度、极化梯度能密度、静电能密度四部分构成，可精准描述极化翻转、畴壁运动与畴结构翻转的热力学行为。

依据实验 AFM 观测的晶粒形貌与尺寸，建立 200 nm×200 nm×50 nm 三维单晶模型（图 5）：x/y 方向采用周期性边界条件，z 方向施加垂直电场（与实验 PFM 针尖电场条件对标），温度场施加于整个晶粒区域。

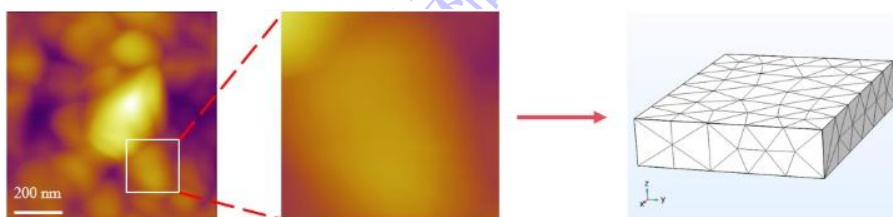


图 5 NBT-7BT 三维单晶模型及网格划分

Fig. 5. NBT-7BT 3D single crystal model and meshing

模型初始态的畴结构与 PNRs 分布完全对应本文实验 0 V 下的 PFM 原位观测结果：基体为长程铁电畴，极化取向以面内 ab 畴为主，面外 c 畴初始占比约 15%，与实验统计值一致；在基体中随机引入 10~20 nm 的球形 PNRs 区域，其自发极化取向随机分布，总体积分数约 12%，与实验初始态观测到的休眠态 PNRs 尺寸、占比完全匹配，保证模拟初始条件与实验状态完全对应。

对于固溶体 NBT-xBT，其能量项的处理方式为 NBT 与 BTO 能量项的线性组合，具体的组合方式为

$$F_{\text{NBT-xBT}} = xF_{\text{NBT}} + (1-x)F_{\text{BTO}} \quad (4)$$

从文献^[19]可分别得到 NBT-9BT 和 BTO 材料的 Landau 系数、弹性系数、耦合系数、自发极化数。在 NBT-9BT 复合材料中，NBT 和 BTO 的占比分别为 0.91、0.09，故根据它们在复合材料中占比，利用(4)式可求得 NBT 的 Landau 系数、弹性系数、耦合系数、自发极化数。最后仍使用公式(4)的线性组合来计算给出 NBT-7BT 的各项能量参数，具体参数见表 1。

表 1 NBT-7BT 各项能量的参数

Table 1 Parameters for NBT-7BT

Coefficients	NBT-7BT
a_1 ($10^5 \cdot \text{m}^2 \text{N} / \text{C}^2$)	5.115(T-533)
a_{11} ($10^8 \cdot \text{m}^6 \text{N} / \text{C}^4$)	0.86
a_{12} ($10^8 \cdot \text{m}^6 \text{N} / \text{C}^4$)	3.11
a_{111} ($10^8 \cdot \text{m}^{10} \text{N} / \text{C}^4$)	4.34
a_{112} ($10^9 \cdot \text{m}^{10} \text{N} / \text{C}^4$)	8.001
a_{123} ($10^{10} \cdot \text{m}^{10} \text{N} / \text{C}^4$)	4.69
c_{11} ($10^{11} \cdot \text{N} / \text{m}^2$)	1.71
c_{12} ($10^{11} \cdot \text{N} / \text{m}^2$)	0.96
c_{44} ($10^{11} \cdot \text{N} / \text{m}^2$)	0.83

q_{11} ($\text{m}^4\text{N}/\text{C}^2$)	0.133
q_{12} ($\text{m}^4\text{N}/\text{C}^2$)	-0.026
q_{44} ($\text{m}^4\text{N}/\text{C}^2$)	0.072
P_0 (C/m^2)	0.38

表 1 中所有模拟参数的取值均有明确依据，与本文实验体系高度匹配。其中，朗道体自由能系数、弹性刚度系数、电致伸缩系数 q_{ij} ，基于 NBT 与 BT 端元材料的基础参数，通过固溶体线性组合公式（式 4）计算得到，端元参数取自 NBT 基体系相场模拟经典文献^[19]；所有参数均通过本文实验测得的室温饱和极化强度、矫顽场进行拟合验证，模拟值与实验测试值偏差小于 5%；自发极化强度 P_0 取值与本文实验测得的室温饱和极化强度匹配，为实验拟合值；极化梯度能系数 κ 取值为 $1.0 \times 10^{-10} \text{ C}^{-2} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{N}$ ，为 NBT 基铁电材料相场模拟的通用经典取值，取自文献^[10]；朗道动力学系数 L 取值为 $2.0 \times 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ，取自铁电相场模拟经典文献^[16]，可保证畴演化的动力学过程与本文实验 PFM 测试的时间尺度完全匹配。

本模型的核心目标为复刻实验中两大关键过程：电场激活 PNRs 诱导 ab 畴向 c 畴翻转和 30 °C 热激活 PNRs 引发相变与极化增强，进而实现理论与实验的直接对照。PFM 测试中通过探针施加直流电压，为实现模拟与实验的对标，根据薄膜厚度 $d = 203 \text{ nm}$ ，将实验施加电压按 $E = U/d$ 换算为等效电场强度：实验中 3 V、6 V 直流电压分别对应场强约 148 kV/cm、296 kV/cm。相场模拟中直接施加上述等效电场，以此精准复现实验中外电场驱动 PNRs 激活与畴翻转的真实过程。

3.2 极化与畴结构演化模拟

3.2.1 电场驱动畴演化

室温下不同电场的极化云图与畴分布如图 6 所示。在未施加电场的初始态下，极化随机分布，以面内 ab 畴为主，存在大量无规 PNRs 微区；在电场增加到 148 ~ 296 kV/cm (3~6 V) 时，PNRs 被电场激活，约 30 nm 的极性微区优先翻转，诱导

ab 畴向面外 c 畴翻转, c 畴数量与极化强度显著提升; 当电场反向为 -296 kV/cm (-6 V), 极化整体反向为 c-畴, 微区翻转响应仍强于长程铁电畴。上述结论与 Castro 等人^[20]利用 PFM 在 BFO 薄膜中观察到的结果一致, 即 PNRs 能降低极化定向能垒, 促进 ab 畴向 c 畴转变。模拟结果证实了 PNRs 是电场下畴翻转的“核心种子”, 可显著降低 $ab \rightarrow c$ 畴的翻转能垒, 与本文原位 PFM 观测完全一致。

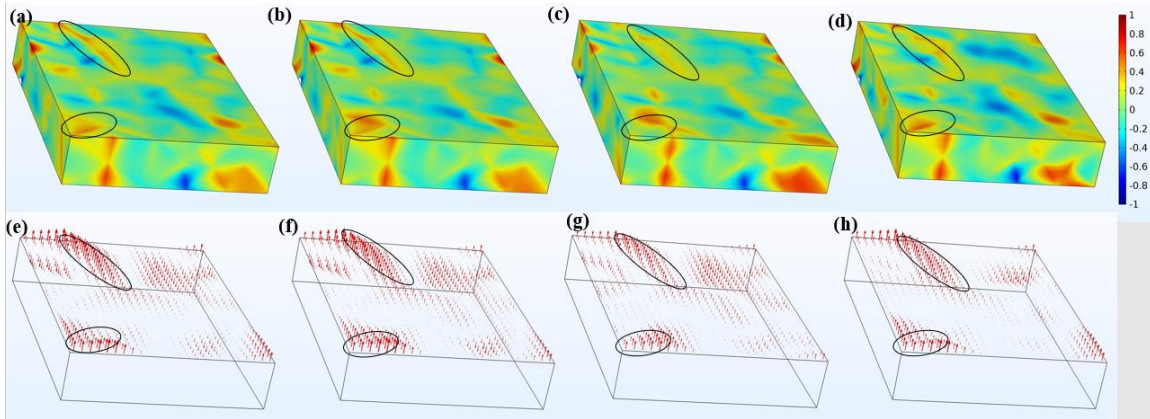


图 6 室温下 NBT-7BT 三维单晶在不同电压下的极化云图: (a) 0; (b) 148; (c) 296; (d) -296 kV/cm, 及不同电压下的畴态分布图: (e) 0; (f) 148; (g) 296; (h) -296 kV/cm

Fig. 6. The polarization distribution diagrams of NBT-7BT single crystal at different voltages at room temperature: (a) 0; (b) 148; (c) 296; (d) -296 kV/cm; the three-dimensional domain structure diagram of NBT-7BT single crystal at different voltages at room temperature: (e) 0; (f) 148; (g) 296; (h) -296 kV/cm

3.2.2 温度驱动畴演化

不同温度下的极化演化如图 7 所示。20 °C 时, 以长程铁电畴为主, PNRs 处于休眠态, c 畴占比低($\sim 20\%$); 30 °C 下 PNRs 被热激活, c 畴占比骤升至约 35%, 极化强度显著提升, 对应实验中铁电 $\rightarrow$ 弛豫相变, 与图 3 的 PFM 与电滞回线结果高度吻合, 此温度也即退极化温度 T_d ; 140 °C 下 PNRs 逐渐分解, 大尺寸畴占主导, 极化响应减弱; 当温度升温到 290 °C 时, 进入顺电相, PNRs 完全消失, 畴翻转能力丧失。该现象与 Meng 等^[21]在 KTN 材料中的研究结果相符合即: 高于特征温度时, 新形成的 PNRs 之间关联性弱, 难以形成宏观极化, 从而降低电卡性能。模拟结果也与实验图 3 的结论一致: 证实 30 °C 是 PNRs 热激活的临界

温度，该温度下畴翻转效率最高，是电卡性能达峰的理论根源。

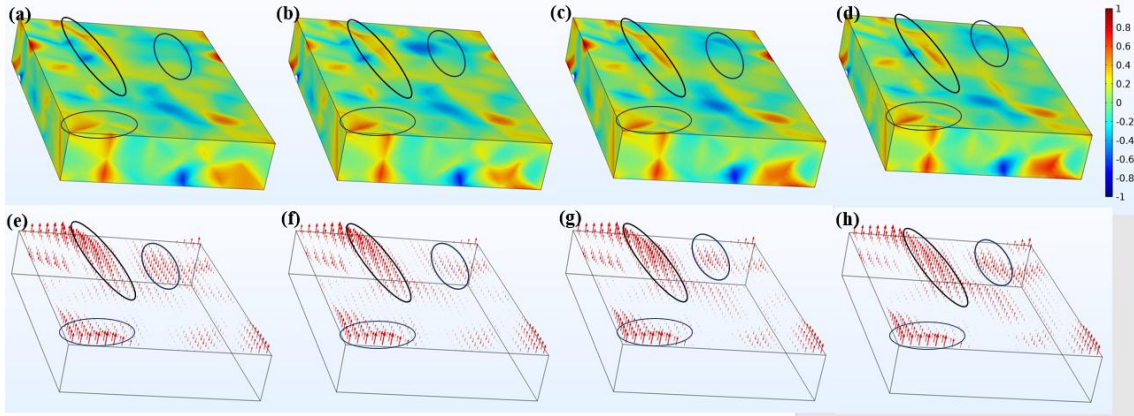


图 7 NBT-7BT 三维单晶在不同温度下的极化云图: (a) 20; (b) 30; (c) 140; (d) 290 °C, 及不同温度下的三维畴态分布图: (e) 20; (f) 30; (g) 140; (h) 290 °C

Fig. 7. The polarization distribution diagrams of NBT-7BT single crystal at different temperatures: (a) 20; (b) 30; (c) 140; (d) 290 °C; the three-dimensional domain structure diagram of NBT-7BT single crystal at different voltage: (e) 20; (f) 30; (g) 140; (h) 290 °C

4 机理讨论

铁电材料电卡效应的本质，是绝热条件下外电场调控极化状态突变引发的极化熵变，其绝热温变 ΔT 由恒定电场下极化强度的温度敏感性 $(\partial P / \partial T)_E$ 直接决定，而 PNRs、纳米畴与长程铁电畴三类极性结构，对极化强度变化与极化熵变的贡献存在本质差异：长程铁电畴畴壁稳定、翻转能垒高，电场/温度调控下极化变化量小，对熵变贡献极低（本文 20 °C 铁电相下仅获 $|\Delta T|=0.3$ K）；纳米畴翻转能垒中等，对极化响应有一定贡献，但灵敏度显著低于 PNRs；PNRs 无固定畴壁、动态特性强，热-电协同下极易激活，不仅自身可快速翻转，还可作为“畴翻转种子”大幅降低能垒，诱导大范围畴结构定向演化，是极化突变与熵变提升的核心来源（本文 30 °C PNRs 激活区间获最大 $|\Delta T|=2.0$ K，140 °C PNRs 分解后 ΔT 降至 0.5 K 以下）。

本文结合变温 PFM 表征、铁电性能测试与三维相场模拟结果完整闭环验证

了“PNRs 热-电协同激活→畴翻转→极化增强→电卡效应提升”的核心物理机制：

PNRs 热-电协同激活：实验观测到 30 °C（退极化温度 T_d ）铁电-弛豫相变区间，PNRs 从休眠态转为热激活态，体积分数从 20 °C 的 12% 升至 32%，矫顽场下降 42%；相场模拟精准复现了这一过程，30 °C 下 PNRs 占比模拟值与实验偏差小于 5%，证实温度与电场协同为 PNRs 激活提供了热力学条件。

PNRs 诱导畴定向翻转：实验 PFM 结果显示，0 → 6 V 电场下，PNRs 激活驱动面内 ab 畴向面外 c 畴定向翻转，c 畴占比从 14% 升至 46%；相场模拟在等效电场下得到 c 畴占比从 15% 升至 44%，与实验定量匹配，证实 PNRs 是畴定向翻转的核心驱动力。

极化增强与电卡效应提升：20 → 30 °C 区间，随 c 畴占比提升，体系饱和极化强度 P_s 提升 28%，对应 $(\partial P / \partial T)_E$ 达到峰值，对应最大 $|\Delta T| = 2.0 K$ ，总相对误差 $\pm 6\%$ ，数据重复性良好；相场模拟极化熵变的温度依赖趋势与实验完全吻合，从理论与实验双向验证了机理的完整性。

与已报道的同类无铅铁电薄膜相比，本工作在 500 kV/cm 中等电场下获得的 2.0 K 绝热温变，处于 NBT 基体系国际先进水平，优于同电场下 Cao 等^[5]报道的 NBT-6BT 陶瓷、Han 等^[7]报道的 NBT 基复合薄膜的性能；更关键的是，已报道的 NBT 基、KNN 基、BFO 基无铅薄膜电卡效应峰值多集中在 40 °C 以上的中高温区间，而本工作将峰值锁定在 20~30 °C 室温区间，完美适配固态制冷实用场景，解决了传统材料峰值温度偏离应用需求的核心瓶颈。

5 结 论

本文采用变温 PFM 原位表征、铁电性能测试与三维相场模拟相结合的方法，系统揭示了 PNRs 诱导畴翻转增强 NBT-7BT 薄膜电卡效应的微观机制，得到以下核心结论：NBT-7BT 薄膜在 30 °C（退极化温度）发生铁电-弛豫相变，PNRs 被热

激活，可显著降低畴翻转能垒，高效诱导面内ab畴向面外c畴定向翻转，这是电卡性能提升的核心结构起源。500 kV/cm电场下，薄膜在20~30 °C区间获得最大绝热温变 $|\Delta T|=2.0$ K，该温区与PNRs激活、c畴体积分数与极化强度同步峰值的区间完全吻合，证实畴结构演化直接决定电卡效应强弱。三维相场模拟精准复现了PNRs的电场/温度驱动畴演化行为，与实验结果高度一致，从理论上验证了PNRs热-电协同激活→畴翻转→极化增强→电卡效应提升的完整机理。本研究明晰了PNRs调控畴结构增强电卡效应的物理本质，为设计高性能无铅铁电固态制冷材料提供了可靠的实验依据与理论支撑。

参考文献

- [1] Neese B, Chu B J, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science*. **321** 821
- [2] Li F, Wang X, Long M S, Tan D, Shan L, Wang C C, Yan H X 2025 *Acta Mater.* **293** 121093
- [3] Gaur R, Das D, Singh S 2025 *Ceram. Int.* **51** 9320
- [4] Subramani Supriya 2022 *J. Inorg. and Organomet. P.* **32** 3659
- [5] Cao W P, Li W L, Xu D, Hou Y F, Wang W, Fei W D 2014 *Ceram. Int.* **40** 9273
- [6] Ma C, Tan X 2010 *Solid State Commun.* **150** 1497
- [7] Han Y J, Qian J, Yang C H. 2019 *Ceram. Int.* **45** 22737
- [8] Ding J, Zhang Y L, Zhai Y Z, Su Z, Liu J J, Chen J W, Pan Z B 2022 *Ceram. Int.* **48** 6062
- [9] Ursic H, Drnovsek S, Malic B. 2016 *J. Phys. D Appl. Phys.* **49** 115304
- [10] Zuo R, Qi H, Fu J, Li J F, Li L 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 132901
- [11] Zhao C, Hou D, Chung C-C, Zhou H, Kynast A, Hennig E, Liu W, Li S, Jones J L 2018 *Acta Mater.* **158** 369
- [12] Wang J, Liu M, Zhang Y, Shimada T, Shi S Q, Kitamura T 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 164102

- [13] Zhang G J, Yang H, Zhang N 2020 *Acta Phys.Sin.* **12** 127711(in Chinese) [张冠杰, 杨豪, 张楠 2020 物理学报 **12** 127711]
- [14] Jain M, Majumder S B, Katiyar R S, Miranda F A, Van Keuls F W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1911
- [15] Peng B L, Fan H Q, Zhang Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
- [16] Chen L Q 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1835
- [17] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [18] Hu H L, Chen L Q 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 492
- [19] Patel S, Lalitha K V, Saurabh N 2022 *Materials* **15** 87
- [20] Castro A, Martins M A, Ferreira L P, Godinho M, Vilarinho P M, Ferreira P 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7788
- [21] Meng X D, Dong Y N, Hu J J, Jin S, Liu M X, Sun X J, Wang Y, Tian H 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 072906

Investigation on the mechanism of enhanced electrocaloric effect via polar nanoregion-induced domain switching*

Chen Hao Chen Yiyi Zhu Zhe[†]

(School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

Abstract

To uncover how polar nanoregions (PNRs) regulate the electrocaloric effect in lead-free ferroelectric thin films, we fabricated $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}7\text{BaTiO}_3$ (NBT-7BT) films via metal-organic decomposition. Using variable-temperature piezoresponse force microscopy (PFM), ferroelectric characterization, and three-dimensional phase-field simulations, we systematically probed the electric field- and temperature-driven domain evolution of PNRs. Our results reveal that near the

depolarization temperature ($T_d \approx 30\text{ }^\circ\text{C}$), thermally activated PNRs substantially reduce the domain switching energy barrier, efficiently inducing directional switching from in-plane ab domains to out-of-plane c domains. Consequently, both the saturation polarization (P_s) and its temperature sensitivity are substantially enhanced. Under an applied electric field of 500 kV/cm, the film achieves a maximum adiabatic temperature change $|\Delta T| = 2.0\text{ K}$ in the range of 20-30 $^\circ\text{C}$, as determined by the indirect method based on Maxwell relations. The three-dimensional phase-field simulations accurately reproduce this PNR-induced switching process, showing excellent agreement with experiments and theoretically validating the complete physical chain: “thermally assisted electrical activation of PNRs→domain structure evolution→polarization enhancement→improved electrocaloric performance.” This work elucidates the microscopic origin of the PNR-tailored electrocaloric enhancement and provides robust experimental and theoretical guidance for designing high-performance, lead-free ferroelectrics for solid-state cooling applications.

Keywords: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -7BaTiO₃(NBT-7BT) thin films; Electrocaloric effect, Polar nanoregions (PNRs); Domain switching; Phase-field simulation

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province of China (Grant No.2026JJ50366) .