

$(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 铁电致冷陶瓷的研究^{*}

肖定全 王永川 张荣龙 彭商强 杨 斌 朱建国 张 文 王洪涛

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

(1997 年 12 月 15 日收到; 1998 年 2 月 25 日收到修改稿)

概括介绍了铁电致冷基本原理, 给出了三种电生热效应, 即线性电生热效应、二次电生热效应和电场诱导一级相变型电生热效应的表达式, 测量了 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [简称为 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$], 当 $x=0.08, 0.10$ 和 0.25 时在室温附近的电生热性能, 分析了其电生热效应的起源. 研究结果表明, $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 铁电固溶体陶瓷在室温附近具有较大的电生热效应; 该效应起源于电场诱导一级相变型电生热效应和线性电生热效应; 该系列陶瓷可望用于室温附近多级铁电致冷.

PACC: 8115

1 引 言

自 1992 年召开的联合国环境与发展会议(UNCED)之后, 面向 21 世纪的社会可持续发展问题, 成为世人关注的重要问题. 目前, 致冷设备和空调器普遍采用的致冷物质氟里昂(CFC), 是消耗大气臭氧层和增加温室效应的主要有害物质之一. 为保护人类的生存环境, 国际社会已制定了《保护臭氧层维也纳国际公约》等文件, 以逐步停止生产、使用, 并最终废除 CFC 物质. 因此, 发展不含 CFC 的冰箱和其它致冷器, 是摆在科学家和工程技术人员面前的一个刻不容缓的重大课题. 就解决方法而言, 现在人们主要从两个方面来考虑: 一是研制 CFC 的代用材料, 但尚未找到性能完善的代用品; 二是根据不同的致冷原理, 寻找新的致冷材料, 研制新型致冷器. 正因为如此, 利用铁电材料的电生热效应(即逆热释电效应), 采用绝热去极化致冷以探索发展新型致冷器的可能性, 逐渐引起人们的兴趣.

首次测量铁电材料的电生热效应是 1930 年针对罗息盐(四水酒石酸钾钠)进行的^[1]. 其后, 人们对一系列的铁电和介电材料, 测量了其电生热效应. 早期的相关研究已在文献[2]中详细给出. 所研究过的材料主要有 BaTiO_3 及锆钛酸铅(PZT)系陶瓷, 一水硫酸锂($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KTaO_3 单晶和陶瓷, SrTiO_3 单晶和陶瓷, KH_2AsO_4 、 KH_2PO_4 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 晶体, 以及一些卤化物. 然而, 这些材料电生热效应均太小, 其工作温区远低于室温, 并且外加电场需相当高才具有较高的电生热效应. 例如, 利用一水硫酸锂热释电晶体作绝热去极化实验的研究结果表明^[3], 该晶体具有可测电生热效应的工作

^{*} 国家自然科学基金资助的课题(批准号: 59582012).

温区在 2 K 以下, 每立方厘米工作物质在每个循环中的吸热仅为 $3.84 \mu\text{J}$, 因此没有实用价值。

80 年代后期以来, 前苏联学者相继报道了 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ (简记为 PST) 铁电固体在室温附近具有较大电生热效应, 并指出这类材料在外电场作用下发生的由立方 $Fm\bar{3}m$ 相向菱形 $R\bar{3}m$ 相转变的结构相变, 对其电生热效应有重要贡献^[4-7]。这类材料的工作温度在室温附近 (210—310 K), 当外加电场为 20—30 kV/cm 时, 基于绝热去极化致冷可以获得的温度变化 ΔT 为 1.0—1.8 K。因而可望在室温附近进行绝热去极化致冷的实验。综合考虑实现多级绝热去极化致冷对材料的要求, 我国学者针对铌镁酸铅-钛酸铅 [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , 缩写为 PMN-PT] 固溶体铁电陶瓷的电生热效应也进行了研究^[8-11]。本文概括介绍了铁电致冷基本原理, 给出了三种电生热效应, 即线性电生热效应、二次电生热效应及电场诱导一级相变型电生热效应的表达式, 报道了 $(1-x)$ PMN- x PT 系固溶体铁电陶瓷在室温附近的电生热效应的测量结果, 并从铁电致冷基本原理出发, 对该体系的电生热效应的起源进行了分析讨论。

2 铁电致冷基本原理

铁电致冷利用的是介电体材料的电生热效应 (electrocaloric effect, 缩写为 ECE)。电生热效应是指在绝热条件下, 对介电体材料施加外电场时其温度发生改变的现象, 即若绝热施加电场使介电体极化, 介电体的温度将升高; 反之, 若绝热施加反向电场使介电体去极化, 介电体的温度将降低。前者称为绝热极化加热, 后者称为绝热去极化致冷 (类似于绝热去磁致冷)。所不同的是, 绝热去极化致冷是利用电场的变化来改变材料的有序熵, 从而获得致冷效应; 而与之相对应的绝热去磁致冷是利用磁场来改变材料的有序熵, 从而获得致冷效应。

绝热去极化致冷的原理可用应力为零时介电体的热力学方程来描述^[11,12]

$$T dS = C^E dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (1)$$

式中 dS 为介电体的熵的改变, T 为绝对温度, C^E 为介电体在恒电场下的比定容比热容, E 为电场, P 为包括感应极化和自发极化在内的介电体的总极化, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ 为恒电场下介电体的极化随温度的变化率, 对热释电材料, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ 即为晶体的热释电系数。

对于绝热过程, $dS=0$, 由 (1) 式得

$$dT = - \frac{T}{C^E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2)$$

式中 $-\frac{T}{C^E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ 即为电生热系数。(2) 式可改写为

$$\Delta T = - \frac{T}{C^E} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (3)$$

上式表示当外电场由 E_1 变为 E_2 时, 由 ECE 引起的介电体温度的变化. 利用 Gibbs 自由能与极化强度 P 的函数关系, 可以计算出(3)式中的 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$. 在 $P = \chi E$ 的近似条件下, 可以分别得出介电体处于铁电相 ($P = P_s + \chi E$, $T < T_c$) 和顺电相 ($P = \chi E$, $T > T_c$) 时, 由 ECE 所引起的介电体温度变化 ΔT 与电场强度的关系分别为

$$\Delta T = \frac{T}{C^E} A_0 P_s \chi E \quad (T < T_c), \quad (4)$$

$$\Delta T = \frac{T}{2 C^E} A_0 \chi^2 E^2 \quad (T > T_c), \quad (5)$$

(4)和(5)式中, χ 为极化率, T_c 为相变温度, P_s 为铁电材料的自发极化强度, A_0 是与热力学势函数按极化强度幂指数展开后的线性项系数有关的常量.

(4)式表明, 在铁电相时, ΔT 与 E 成线性关系, 我们称之为线性电生热效应, 事实上, 该效应是指铁电材料中与自发极化强度 P_s 有关的逆热释电效应; 而(5)式表明, 当介电体处于顺电相时, 由 ECE 所引起的温度变化 ΔT 与外电场强度的平方成正比, 我们称之为二次电生热效应, 该效应在介电常量与温度相关的所有各向同性介质中, 如 SrTiO_3 和掺杂卤化物中, 都能观察到. 由于线性电生热效应远较二次电生热效应大, 故通常在铁电致冷中所指的电生热效应, 是指由(4)式描述的效应, 即逆热释电效应.

文献[4—6]指出, 若在电场作用下, 铁电材料发生电场诱导一级相变时, 在相变点处要出现很大的电生热效应. 此时, 在相变点处由 ECE 所引起的温度突变 ΔT 可由材料的相关宏观和微观参数来表征,

$$\Delta T = \frac{T_c}{C^E} \frac{dE_c}{dT} \Delta P_s = \frac{T_c}{C^E} \frac{dp_c}{dT} \Delta V, \quad (6)$$

式中, ΔP_s 和 ΔV 分别为在相变点 $T = T_c$ 处材料自发极化的突变和体积的突变, 而微分 dE_c/dT 和 dp_c/dT 分别表示在外电场 E_c 和应力 p_c 作用下, 材料相变点的漂移.

(4), (5)和(6)式就是介电体处于铁电相、顺电相和电场诱导一级相变时电生热效应的表达式.

考虑到室温多级致冷的需要, 以及由(4)—(6)式所表述的电生热效应, 我们选用 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ 弛豫性铁电陶瓷, 研究了该系列材料在室温附近的电生热效应.

3 PMN-PT 系铁电陶瓷的制备与电生热性能

3.1 $(1-x)\text{PMN}$ - $x\text{PT}$ 系陶瓷的制备

$(1-x)\text{PMN}$ - $x\text{PT}$ 系铁电陶瓷是典型的弛豫性铁电陶瓷^[13,14]. 由于 PMN 材料的本征居里温度 T_{c_0} 较低(约为 $-60\text{ }^\circ\text{C}$), 其介电常量随温度的关系呈弥散特征, 介电常量的最大值(即表观居里温度)出现在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右; 而 PT 材料的居里温度较高 ($T_c = 490\text{ }^\circ\text{C}$), 故在 $(1-x)\text{PMN}$ - $x\text{PT}$ 固溶体体系中, 选择适当的 x 值, 将会使 PMN-PT 铁电陶瓷的居

里温度移至室温附近,并随 x 值的改变而改变。

实验用样品的名义成分为 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3$, 三种供 ECE 测试用的样品的 x 值分别为 0.08, 0.10 和 0.25. 采用 MgO , Nb_2O_5 , PbO 和 TiO_2 等氧化物原料, 先用二步合成法制备 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 再与已合成的 PbTiO_3 粉料混合, 按常规陶瓷制备工艺制备出 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 固溶体陶瓷. 在所测试的所有样品中, MgO 和 PbO 均过量 2% mol, 样品烧成温度为 $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 1 h, 升温速率约为 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 的分析结果表明, 所有测试用样品都具有钙钛矿结构, 焦绿石相成分很少, 烧成的陶瓷结构致密、晶粒完整. 有关制备工艺的详细介绍, 将另文发表^[15].

3.2 电生热效应的测量方法

自己组装的电生热效应测试装置如图 1 所示. 样品连同夹具浸于硅油中 (以防高压放电打火), 样品的温度变化及硅油 (样品所在的环境) 的温度变化分别由两套铂箔热电偶测量, 并由中国测试计量研究院生产的 JT-1 型温度显示仪显示, 该显示仪有专用冰点调节器, 整套仪器在测试前经中国测试计量研究院校准. 测试样品的热电偶的工作端与样品侧面紧邻, 由调压变压器实现硅油的温度控制, 施于样品上的直流高压由 JC-4 型介质击穿装置提供.

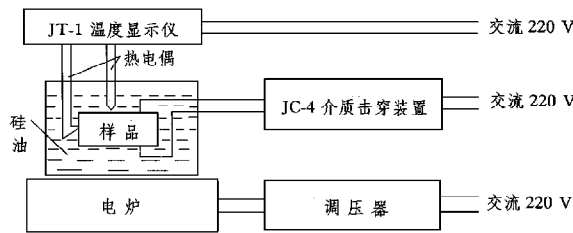


图 1 PMN-PT 系铁电陶瓷电生热效应测试装置示意图

由图 1 所示的测试条件可知, 该装置测出的是绝热条件下的温度改变. 由于对所测样品事前未经极化处理, 当外加电场后, 使陶瓷样品部分极化, 所以, 实际测出的是外加电场后样品的温度升高 (即绝热极化加热). 由关于铁电体的热力学理论可知^[16], 绝热极化加热与绝热去极化致冷是等价的, 绝热极化加热系数与绝热去极化致冷系数也是完全一致的. 因此, 通过图 1 所示装置测出的温度改变, 就是所测样品的电生热效应.

3.3 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 系陶瓷样品电生热效应的测量结果

选用 3 种陶瓷配方, 即在 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 固溶体系列中, 分别取 $x=0.08, 0.10$ 和 0.25 三种组分, 按 3.1 节中的方法制备陶瓷样品, 其尺寸为 $\phi 10 \times 3\text{ mm}$, 上下两表面经抛光后, 制备银电极供测试用. 所施加的外电场为 $1.5\text{ kV}/\text{mm}$, 三种样品在施加外电场后的温度改变 ($\Delta T, ^\circ\text{C}$) 与环境温度 ($^\circ\text{C}$) 的关系, 在图 2 中给出. 利用 ZC36 型 $10^{17}\text{ }\Omega$ 超高电阻 10^{-14} A 微电流测试仪, 测得本试验中所用样品的电阻率为 $10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 量级, 由此可以计算出, 在本实验所施加外电场的情况下, 由漏电流的欧姆热引起的样品的温度升高小于 $0.01\text{ }^\circ\text{C}$, 远在本实验的温度检测灵敏度以下. 由此可以确认, 所测得的样品温度改变为电生热效应所致.

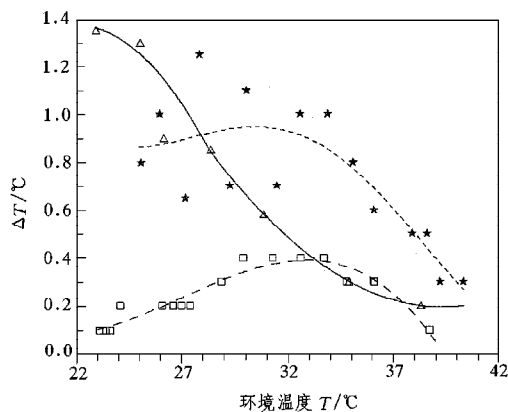


图2 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 铁电固溶体中三种陶瓷材料 ($x=0.08(\Delta)$, $0.10(\star)$ 和 $0.25(\square)$) 的电生热效应与环境温度的关系

4 讨 论

1. 图2的测试结果表明,对测试的 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 系3种组分的铁电固溶体陶瓷,在室温附近均观察到了较大的电生热效应.有的样品(如 $x=0.10$)在不太强的外电场(1.5 kV/mm)作用下,在比较宽的温度范围内($25\text{—}35\text{ }^\circ\text{C}$),均呈现出较大的电生热效应(ΔT 约为 1 K),而对 $x=0.08$ 的样品,当温度低于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ΔT 值还远大于 1 K ,这与文献[4—7]报道的钽铌酸铅 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (简记为PST)的电生热效应相当.但无论是从材料制备工艺以及原材料价格上,还是从对材料体系的深入了解上, $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 均比PST优越,这预示着 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 固溶体铁电陶瓷材料体系,在铁电致冷器件研究上有应用的可能性.

2. 图2的结果还表明,在 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 固溶体铁电陶瓷体系中,对同一个组分,材料在较大温度区间(大于 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围)内,均呈现较大的电生热效应;对不同的组分,材料呈现较大电生热效应的温度区间不同,如当 $x=0.08$ 时,电生热效应 ΔT 大于 1 K 的温度区间在约为($15\text{—}27$) $^\circ\text{C}$,而当 $x=0.10$ 时, ΔT 约为 1 K 的温度区间在($25\text{—}35$) $^\circ\text{C}$.文献[8]的作者测定了 $0.95\text{PMN}-0.05\text{PT}$ 铁电固溶体陶瓷的电生热效应,发现该种材料在约($8\text{—}18$) $^\circ\text{C}$ 的温度区间内,其电生热效应可在 1 K 以上.这一结果与本文讨论的 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 铁电固溶体陶瓷的电生热行为是一致的.

由上述讨论可知,在 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 铁电固溶体陶瓷体系中,利用不同的配方,即可实现室温致冷中所需的在不同环境温度下的多级致冷.

3. PMN-PT是弛豫性铁电体,其相变属弥散性的弛豫相变,即在高于居里点的温度上,已出现微电畴,亦即出现永久性偶极矩,因此,即使在居里点以上,也可以通过外电场来控制电偶极矩的有序熵,即在外电场下实现线性电生热效应.

对PMN弛豫性铁电体的深入研究表明^[17,18],PMN在阈值电场强度 $E_{\text{th}}=1.75$

kV/cm 时, 将在其本征居里点 T_c (213 K) 附近发生电场诱导一级相变, 此时, PMN 将从顺电立方相转变为铁电 $3m$ 相, 并随着产生较大的电场诱导极化强度的改变. 显然, 对本文所用的材料, $(1-x)$ PMN- x PT ($x=0.08, 0.10$ 和 0.25), 在施加外电场强度为 1.5 kV/mm (远大于 PMN 的阈值电场强度 E_{th}) 时, 材料也将发生电场诱导一级相变, 并伴随出现较大的电场诱导极化强度的相变. 由 (6) 式可知, 这时将出现较大的电生热效应.

从以上讨论可以看出, 对 $(1-x)$ PMN- x PT 铁电固溶体陶瓷, 在较宽的温度范围内测得的较大的电生热效应, 实际上是由 (6) 式表示的电场诱导一级相变电生热效应和由 (4) 式所表示的线性电生热效应之和.

- [1] P. Kobeco and J. Kurschatov, *Ziet fur Physik*, **66**(1930), 192.
- [2] R. Radebaugh, W.N. Lawless, J.D. Siegwarth and A.J. Morrow, *Cryogenics*, (April, 1979), 187.
- [3] S.B. Lang, *Ferroelectrics*, **11**(1976), 519.
- [4] L.A. Shebanov, E.H. Birks and K.J. Borman, *Ferroelectrics*, **90**(1989), 165.
- [5] Y. V. Sinyavsky, N. D. Pashkov, Y. M. Gorovoy G. E. Lugansky, and L. A. Shebanov, *Ferroelectrics*, **90**(1989), 213.
- [6] L.A. Shebanov and K. Borman, *Ferroelectrics*, **127**(1992), 143.
- [7] L.A. Shebanov, A. Sternberg, W.N. Lawless and K. Borman, *Ferroelectrics*, **184**(1996), 239.
- [8] Luo Haihua, Luo Yuji and Zhang Jinxiu, *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, **33**(1994), 69 (in Chinese).
- [9] D.Q. Xiao, B. Yang, J.G. Zhu and Z.H. Qian, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **18A**(1994), 605.
- [10] D.Q. Xiao, B. Yang, S.Q. Peng, Y.C. Wang and J.G. Zhu, *Ferroelectrics*, **195**(1997), 93.
- [11] Xiao Dingquan, Yang Bin, Zhu Jianguo, Qian Zhenghong and Du Xiaosong, *Wuli (Physics)*, **23**(1994), 288 (in Chinese).
- [12] W.P. Mason, *Crystal Physics of Interaction Processes* (Academic Press, New York, 1966).
- [13] Yao Xi and Chen Zhili, *Piezoelectrics and Acousto-optics*, **6**(1984), 1 (in Chinese).
- [14] Qiu Zhengxiang, Ph.D Thesis, (Tsinghua University, 1990) (in Chinese).
- [15] R.L. Zhang, S.Q. Peng, D.Q. Xiao, Y.C. Wang, B. Yang, P. Yu, W. Zhang and J.G. Zhu, *Cryst. Res. Technol.* (accepted for publication).
- [16] Xiao Dingquan and Wang Min, *Crystal Physics* (Sichuan University Press, Chengdu, China, 1989) (in Chinese).
- [17] Zuo-Guang Ye and Hans Schmid, *Ferroelectrics*, **145**(1993), 83.
- [18] Zuo-Guang Ye, *Ferroelectrics*, **184**(1996), 193.

INVESTIGATION OF $(1-x)$ PMN- x PT FERROELECTRIC REFRIGERATION CERAMICS*

XIAO DING-QUAN WANG YONG-CHUAN ZHANG RONG-LONG PENG SHANG-QIANG

YANG BIN ZHU JIAN-GUO ZHANG WEN WANG HONG-TAO

(*Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064*)

(Received 15 December 1997; revised manuscript received 25 February 1998)

ABSTRACT

In recent years, the electrocaloric effect (abbr. ECE) of dielectrics has attracted attention for ferroelectric refrigerating application. The fundamentals of ferroelectric refrigeration and the expressions of three types of ECEs, i. e., linear, quadratic and field-induced first-order phase transition electrocaloric effects, are presented in this paper. The ECE properties of $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ [abbr. $(1-x)$ PMN- x PT] ferroelectric ceramics ($x=0.08, 0.10$, and 0.25 respectively) at room temperature were measured and analyzed. It is found that the large electrocaloric effect of $(1-x)$ PMN- x PT ferroelectric ceramics about room temperature is due to the electric-induced first-order phase transition and linear electrocaloric effects, and these ceramics could be used in ferroelectric multi-stage refrigeration.

PACC: 8115

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China under the Grant No. 59582012.