



## Landau–Devonshire理论探究不同类型铁电材料的电卡效应

高荣贞 王静 王俊升 黄厚兵

## Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau–Devonshire theory

Gao Rong-Zhen Wang Jing Wang Jun-Sheng Huang Hou-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201195

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201195>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics

物理学报. 2020, 69(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200296>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

铁电材料中的极性拓扑结构

Polar topological structures in ferroelectric materials

物理学报. 2020, 69(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200311>

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报. 2017, 66(16): 167702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.167702>

铁电材料中的电畴: 形成、结构、动性及相关性能

Domains in ferroelectrics: formation, structure, mobility and related properties

物理学报. 2020, 69(12): 127704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200312>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

Landau-Devonshire 理论探究不同类型  
铁电材料的电卡效应\*高荣贞<sup>1)2)</sup> 王静<sup>1)2)</sup> 王俊升<sup>1)2)</sup> 黄厚兵<sup>1)2)†</sup>

1) (北京理工大学材料学院, 北京 100081)

2) (北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

(2020年7月24日收到; 2020年8月6日收到修改稿)

近年来, 低成本、高效、环保的电卡效应制冷材料得到了广泛研究, 其中包括无机钙钛矿、有机钙钛矿、有机聚合物、分子铁电材料和二维铁电材料等. 这些不同铁电材料的相变类型和电卡性能各异, 而造成其差异的物理起源尚不明确. 本文选择传统无机钙钛矿  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{BiFeO}_3$ , 有机钙钛矿  $[\text{MDABCO}](\text{NH}_4)\text{I}_3$ , 有机聚合物  $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ , 分子铁电体  $\text{ImClO}_4$  和二维铁电体  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  这七种材料, 利用 Landau-Devonshire 理论, 研究并对比了其温变、熵变和电卡强度. 通过分析自由能与极化之间的关系发现, 在相变点附近, 铁电材料的自由能势垒高度随温度的变化率越大, 造成的极化随温度的变化率越高, 而材料的电卡性能也越优异. 本文揭示了不同类型铁电材料电卡性能差异的物理起源, 为进一步开发具有高电卡性能的铁电材料提供理论指导.

**关键词:** 电卡效应, 铁电材料, 热力学计算, Landau-Devonshire 理论

**PACS:** 77.70.+a, 78.20.Bh, 77.80.B-, 77.84.-s

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201195

## 1 引言

制冷在现代社会中普遍存在, 而传统的蒸汽压缩制冷方法不仅效率低, 而且还会破坏环境. 因此亟需探索低成本、高效率和高能量密度的新型环保制冷材料. 自 100 年前罗息盐的发现使铁电材料走入人们视野以来, 研究学者对铁电材料和铁电物理学的深入研究有力地推动了制冷、储能、压电、数据存储等技术的发展和运用<sup>[1-6]</sup>. 铁电材料的电卡效应 (electrocaloric effect, ECE) 制冷因其节能、环保和易于小型化的特点, 成为固体制冷研究的热点.

ECE 是指在绝热条件下, 对铁电体施加或移除电场导致极化状态改变, 引起绝热温变 ( $\Delta T$ ) 或

等温熵变 ( $\Delta S$ ) 的现象. 虽然早在 1930 年 Kobeko 和 Kurtchatov<sup>[7]</sup> 在罗息盐中发现了 ECE, 直到 2006 年, Mischenko 等<sup>[8]</sup> 在  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  薄膜中发现  $\Delta T$  高达 12 K 的巨大 ECE 后, 才掀起对铁电材料 ECE 广泛研究的热潮. 一般在铁电-顺电相变温度附近, 铁电体的 ECE 达到最大值, 其强度取决于自发极化随温度的变化率. 因此, 需要进一步探索具有高极化温度变化率的新型铁电材料.

目前, 已经被报道的铁电材料包括无机钙钛矿、有机钙钛矿、有机聚合物、分子铁电体和二维铁电体等, 且这些铁电材料的电卡性能表现各异. 首先, 对于典型的无机氧化物钙钛矿铁电材料, 如钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO)、钛酸铅 ( $\text{PbTiO}_3$ , PTO)、铁酸铋 ( $\text{BiFeO}_3$ , BFO) 等, 自发极化是由离子相对位移产生的, 在较小电场时更容易翻转, 但其较

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51972028) 和国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307900) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [hbhuang@bit.edu.cn](mailto:hbhuang@bit.edu.cn)

小的击穿场强导致相变产生的温变难以大幅提升. 通常无机钙钛矿铁电材料的电卡性能可以通过化学掺杂得到改善, 如已报道的  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ <sup>[9-11]</sup>,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ <sup>[12-15]</sup>,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ <sup>[16-19]</sup>,  $\text{Y-BiFeO}_3$ <sup>[20-22]</sup> ( $Y = \text{Sm}, \text{Ba}, \text{Ti}, \text{Sr}, \text{Na}$ ) 等体系. 其次, 由于有机聚合物基铁电材料的击穿场强高、成本低、制造工艺简单, 且在偶极子的有序化和无序化过程中可以导致较大的熵变, 其电卡性能也得到了广泛研究, 典型研究体系包括二元共聚物聚偏二氟乙烯-三氟乙烯  $[\text{P}(\text{VDF-TrFE})]$ <sup>[23,24]</sup>、三元共聚物聚偏二氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯  $[\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})]$ <sup>[25]</sup> 及二元和三元的共混聚合物<sup>[26]</sup> 等. 但是, 由于铁电聚合物材料的极化是由聚合物链的偶极矩旋转产生的, 其极化强度较小, 并且需要较大的外加电场才能翻转, 因此其电卡强度较低. 研究者进一步采用了钙钛矿陶瓷和聚合物复合方法, 使纳米复合材料同时显示出高电卡强度和击穿场强<sup>[27-29]</sup>. 例如, 通过纳米复合材料的分层界面和化合物结构设计, Chen 等<sup>[29]</sup> 制备了高自发极化的 BFO 纳米颗粒嵌入的  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.21}\text{Ti}_{0.79})\text{O}_3$  纳米纤维与  $\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})$  的纳米复合材料  $\text{BFO}@ \text{BZT\_nfs}/\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})$ , 并在 75 MV/m 的电场下使电卡强度得到提高 ( $\Delta T/\Delta E \approx 0.22 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$ ). 但铁电材料的低电卡强度依然严重限制了 ECE 的实际应用.

在铁电材料电卡效应的研究中, 除了通过材料复合<sup>[27-29]</sup>、化学掺杂<sup>[30-33]</sup>、应变工程<sup>[34-36]</sup>、尺寸效应<sup>[15,37,38]</sup> 及微观畴工程<sup>[39,40]</sup> 等方法调控现有铁电材料的 ECE, 另一方面, 二维铁电体和分子铁电体等新型铁电材料体系的发现拓展了电卡效应的材料种类, 为进一步促进电卡制冷的实际应用提供了广阔的研究平台. Si 等<sup>[41]</sup> 首次报道了一种具有范德瓦耳斯层状结构的二维铁电体铜掺杂硫磷化铜 ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , CIPS) 的 ECE, 在接近室温 (315 K) 和 7.26 MV/m 电场下实现了较大的电卡强度 ( $\Delta T/\Delta E \sim 0.292 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$ ). 二维铁电材料的特征在于层间存在范德瓦耳斯弱相互作用并且易于形成范德瓦耳斯异质结构, 这就导致不同的面外极化翻转过程可能对铁电极化翻转和电卡性质具有重要影响. Wang 等<sup>[42]</sup> 利用基本的热力学描述预测了具有一级相变的  $\text{ABX}_3$  型无金属有机钙钛矿铁电体  $[\text{MDABCO}](\text{NH}_4)\text{I}_3$  (*bis-N-methyl-N'-diazabicyclo* [2.2.2]octonium-ammoniumtriiodide,  $\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_{20}\text{I}_3$ ,

MDABCO) 在 2 MV/m 的低电场和居里温度 ( $T_C$ ) 448 K 时有超大的电卡强度 ( $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  分别为  $18 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$  和  $8.06 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$ ). 该有机钙钛矿中的 A 位 MDABCO 阳离子和 B 位  $\text{NH}_4^+$  占据伪立方晶胞的体心和顶点, X 位  $\text{I}^+$  占据晶胞的侧中心. 在温度升高至  $T_C$  时发生从菱方相到立方相的铁电-顺电相变. 不同于无机钙钛矿主要来自 B 位偏心位移的铁电极化, 其铁电自发极化除了  $\text{NH}_4^+$  偏离  $(\text{NH}_4)\text{I}_6$  八面体中心的位移和通过氢键的电荷转移外, 主要源自极性 MDABCO 阳离子的有序性. 最近, Li 等<sup>[43]</sup> 也报道了具有二级铁电-顺电相变的有机-无机分子铁电体高氯酸咪唑 (*imidazolium perchlorate*,  $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$ ,  $\text{ImClO}_4$ ) 晶体的 ECE. 在该分子铁电体中, 高氯酸根阴离子 ( $[\text{ClO}_4]^-$ ) 和咪唑阳离子分别位于立方晶胞的体心和顶点. 与传统的无机位移型铁电体和铁电聚合物不同, 其铁电极化是由电荷转移导致的  $[\text{ClO}_4]^-$  的有序-无序行为引起的.  $\text{ImClO}_4$  在 1.5 MV/m 的较低电场下和  $T_C$  (373 K) 时具有较高的电卡强度 ( $\Delta S/\Delta E = 3.6 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$ ,  $\Delta T/\Delta E = 0.84 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$ ). 这些具有高电卡性能的新型电卡材料有望成为固态制冷研究的新方向.

不同铁电材料的电卡性能具有明显差异, 而造成这些差异的物理起源及不同铁电材料中复合增强电卡性能的物理机制尚不明确. 本文选取典型的单一组分无机钙钛矿 BTO, PTO, BFO, 有机聚合物  $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ , 以及新型电卡材料有机钙钛矿 MDABCO, 分子铁电体  $\text{ImClO}_4$  和二维铁电体 CIPS 这七种铁电材料, 基于 Landau-Devonshire 理论探讨不同材料的相变及电卡性能的差异来源. 本文通过对比不同材料的极化和热释电系数随温度的变化曲线及电卡性能, 从电滞回线、自由能与极化的关系及三维能量面的角度分析, 阐述了电卡性能差异的来源及潜在物理机制, 为进一步增强已知铁电材料的 ECE 和探索新型高性能电卡材料提供理论指导.

## 2 理论计算模型及参数

### 2.1 Landau-Devonshire 理论模型

Landau-Devonshire 理论被广泛地应用于铁电材料的研究中. 一般来说, 体系总能量  $F$  包括 Landau 自由能  $F_{\text{Land}}$ 、弹性能  $F_{\text{elas}}$ 、梯度能  $F_{\text{grad}}$

以及静电场能  $F_{\text{elec}}$ <sup>[6,44]</sup>:

$$F = F_{\text{Land}} + F_{\text{elas}} + F_{\text{elec}} + F_{\text{grad}}$$

$$= (f_{\text{Land}} + f_{\text{elas}} + f_{\text{elec}} + f_{\text{grad}})dV, \quad (1)$$

其中,  $f_{\text{Land}}$ ,  $f_{\text{elas}}$ ,  $f_{\text{elec}}$  和  $f_{\text{grad}}$  是对应的能量密度. 由于本文从热力学角度计算, 忽略梯度能; 对于所考虑的块体来说, 在无应力边界条件下, 弹性能为零. 所以, 本文所考虑的铁电材料的弹性吉布斯自由能密度  $G$  可以展开为以下关于极化强度  $\mathbf{P}$  的多项式:

$$G = f_{\text{Land}} + f_{\text{elec}} = \alpha_1 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)$$

$$+ \alpha_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \alpha_{12} (P_1^2 P_2^2$$

$$+ P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6)$$

$$+ \alpha_{112} [P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2)$$

$$+ P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2$$

$$+ \alpha_{1111} (P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) + \alpha_{1122} (P_1^4 P_2^4$$

$$+ P_1^4 P_3^4 + P_2^4 P_3^4) + \alpha_{1112} [P_1^6 (P_2^2 + P_3^2)$$

$$+ P_2^6 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^6 (P_1^2 + P_2^2)]$$

$$+ \alpha_{1123} (P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_2^4 P_3^2 + P_1^2 P_2^2 P_3^4)$$

$$- (E_1 P_1 + E_2 P_2 + E_3 P_3), \quad (2)$$

其中,  $P_1, P_2, P_3$  是极化矢量的在  $x, y, z$  三个方向的分量;  $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{111}, \alpha_{112}, \alpha_{123}, \alpha_{1111}, \alpha_{1122}, \alpha_{1112}, \alpha_{1123}$  是 Landau 系数.  $\alpha_1$  是温度相关项, 满足居里-韦斯定律  $\alpha_1 = (T - T_C)/(2C_0 \epsilon_0)$ ,  $T$  是温度,  $T_C$  为材料居里温度,  $C_0$  是居里常数,  $\epsilon_0$  是真空

介电常数. 从  $\alpha_{11}$  的正负可以判断材料的相变类型,  $\alpha_{11} < 0$  时, 铁电材料发生一级相变;  $\alpha_{11} > 0$  时, 发生二级相变. 本文计算所使用的铁电材料相应的 Landau 系数总结如表 1 所列.

利用自由能密度  $G$  对极化 ( $z$  方向极化) 的偏导为零 (自由能极小化), 可以得到极化与温度的关系式为

$$0 = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{P=P_3} = 2\alpha_1 P_3 + 4\alpha_{11} P_3^3$$

$$+ 6\alpha_{111} P_3^5 + 8\alpha_{1111} P_3^7 - E_3, \quad (3)$$

进而得到极化随温度的变化曲线.

## 2.2 电卡效应的热力学计算

在经典的热力学描述中, 内能的可逆变化  $dU$  遵循热力学的第一定律和第二定律:

$$dU = TdS + \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + E_i dD_i, \quad (4)$$

其中,  $T, \sigma_{ij}$  和  $E_i$  分别是温度、应力和电场;  $dS, d\epsilon_{ij}$  和  $dD_i$  分别是熵、应变和电位移的变化.

如果选择  $T, \sigma_{ij}$  和  $E_i$  为自变量, 则相应的热力学函数为吉布斯自由能. 该系统的吉布斯总自由能为

$$G = U - TS - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} - E_i D_i. \quad (5)$$

然后取  $G$  的微分得到

$$dG = -SdT - \epsilon_{ij} d\sigma_{ij} - D_i dE_i. \quad (6)$$

根据 (6) 式, 当其他两个变量恒定时, 可以得到

表 1 不同铁电材料的 Landau 系数

Table 1. Landau coefficients of different kinds of ferroelectric materials.

Coefficients	BaTiO <sub>3</sub> <sup>[45]</sup>	PbTiO <sub>3</sub> <sup>[46]</sup>	BiFeO <sub>3</sub> <sup>[47]</sup>	ImClO <sub>4</sub> <sup>[43]</sup>	[MDABCO] (NH <sub>4</sub> )I <sub>3</sub> <sup>[42]</sup>	CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> <sup>[41]</sup>	P(VDF-TrFE) <sup>[26]</sup>
$\alpha_1/C^{-2} \cdot m^2 \cdot N$	$5.0 \times 10^5 \times 160 \times$ $[\text{Coth}(\frac{160}{T}) - \text{Coth}(\frac{160}{390})]$	$3.8 \times 10^5 \times$ $(T - 752)$	$4.646 \times 10^5 \times$ $(T - 1103)$	$7.533 \times 10^7 \times$ $(T - 373)$	$4.01 \times 10^6 \times$ $(T - 437)$	$1.76 \times 10^7 \times$ $(T - 315)$	$1.412 \times 10^7 \times$ $(T - 315)$
$\alpha_{11}/C^{-4} \cdot m^6 \cdot N$	$-1.154 \times 10^8$	$-0.73 \times 10^8$	$2.290 \times 10^8$	$1.5 \times 10^{11}$	$-7.032 \times 10^9$	$1.38 \times 10^{11}$	$-1.842 \times 10^{11}$
$\alpha_{12}/C^{-4} \cdot m^6 \cdot N$	$6.530 \times 10^8$	$7.5 \times 10^8$	$3.064 \times 10^8$		$1.124 \times 10^8$		
$\alpha_{111}/C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$	$-2.106 \times 10^9$	$2.6 \times 10^8$	$5.99 \times 10^9$	$2 \times 10^{12}$	$\alpha_{111}(T)$	$6.81 \times 10^{13}$	$2.585 \times 10^{13}$
$\alpha_{112}/C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$	$4.091 \times 10^9$	$6.1 \times 10^8$	$-3.340 \times 10^8$		0		
$\alpha_{123}/C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$	$-6.688 \times 10^9$	$-3.7 \times 10^9$	$-1.778 \times 10^9$		$-2.018 \times 10^{10}$		
$\alpha_{1111}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	$7.590 \times 10^{10}$						
$\alpha_{1112}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	$-2.193 \times 10^{10}$						
$\alpha_{1122}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	$-2.221 \times 10^{10}$						
$\alpha_{1123}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	$2.416 \times 10^{10}$						

注:  $\alpha_{111}(T): T > T_0(437 \text{ K}), \alpha_{111} = 3 \times 10^{11}; T \leq T_0, \alpha_{111} = -3.5085 \times 10^9 \times 55 [\text{Coth}(\frac{55}{T}) - \text{Coth}(\frac{55}{523})]$ .

$$\begin{aligned}
 -S &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}, E_i}, \quad -\varepsilon_{ij} = \left( \frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, E_i}, \\
 -D_i &= \left( \frac{\partial G}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma_{ij}}.
 \end{aligned} \quad (7)$$

$S$  对  $E_i$  进行微分可得

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma_{ij}} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_i} \right)_{\sigma_{ij}}. \quad (8)$$

$D_i$  对  $T$  进行微分可得

$$- \left( \frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}, E_i} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T} \right)_{\sigma_{ij}}. \quad (9)$$

将 (8) 式与 (9) 式进行比较, 可以得到 Maxwell 关系:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma_{ij}} = \left( \frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}, E_i}. \quad (10)$$

根据 (10) 式, 当应力或应变恒定时, 对于给定外部电场从  $E_a$  到  $E_b$  的等温变化, ECE 的场致熵变化可通过以下公式计算:

$$S = - \int_{E_a}^{E_b} \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{E_i} dE. \quad (11)$$

绝热条件施加电场时, 相应的温度变化可由下式给出:

$$T = - \int_{E_a}^{E_b} \frac{T}{C} \left( \frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{E_i} dE. \quad (12)$$

这里,  $\rho$  为材料的质量密度,  $C$  为比热容,  $\frac{\partial D_i}{\partial T}$  为热释电系数. 本文计算所使用的铁电材料的比热容和密度总结在表 2 中. 根据 (11) 式和 (12) 式, 为了获得更大的  $\Delta S$  和  $\Delta T$ , 电卡材料需要具有较大的热电系数和较高的击穿场强. 这种基于 Maxwell 关系的间接测量方法通常可以根据理论计算或者实验测量的极化随温度的变化计算出  $\Delta S$  和  $\Delta T$ . 应该指出的是, 文中所施加电场皆为  $z$  方向电场, 故而计算得的极化、 $\Delta S$  和  $\Delta T$  都是沿  $z$  方向. 此外, 本文计算所用温度间隔皆为 1 K.

表 2 不同铁电材料的比热容和密度

Table 2. Specific heat capacity and density of different ferroelectric materials.

Parameters	BaTiO <sub>3</sub> <sup>[35,37,42]</sup>	PbTiO <sub>3</sub> <sup>[36,48,49]</sup>	BiFeO <sub>3</sub> <sup>[20]</sup>	ImClO <sub>4</sub> <sup>[43]</sup>	[MDABCO](NH <sub>4</sub> )I <sub>3</sub> <sup>[42]</sup>	CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> <sup>[41]</sup>	P(VDF-TrFE) <sup>[50,51]</sup>
$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	6020	8300	8346	1719	4039	3405	1886
$C/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$3.05 \times 10^6$	$3.9 \times 10^6$	$2.88 \times 10^6$	$2.423 \times 10^6$	$4.039 \times 10^6$	$1.896 \times 10^6$	$2.244 \times 10^6$

### 3 结果与讨论

铁电材料中具有自发极化的铁电相只在特定的温度范围内存在, 超过转变温度则为顺电相, 铁电相与顺电相的转变温度称为居里温度  $T_C$ . 如图 1(a) 所示, 通过热力学能量极小化可以得到 BTO, PTO, BFO, ImClO<sub>4</sub>, MDABCO, CIPS, P(VDF-TrFE) 在电场为 0 时极化随温度的变化, 对应的  $T_C$  分别为 396, 766, 1103, 373, 447, 315, 340 K. 从不同铁电材料的自发极化大小可以看出, 与其他铁电体相比, 传统无机钙钛矿铁电体 BTO, PTO, BFO 具有较大的自发极化. 而其他铁电体的极化虽相对较小, 其相变温度较低, 更接近于室温. 由图 1(a) 还可以明显看出, 未加电场的极化-温度曲线分为两种类型, 一级相变和二级相变. 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO, P(VDF-TrFE) 的自发极化随着温度上升至  $T_C$  而突然下降到零. 二级相变材料 BFO, ImClO<sub>4</sub>, CIPS 随着温度上升

到  $T_C$ , 自发极化逐渐地下降到零. 在施加 5 MV/m 外加电场后, 由极化-温度曲线 (图 1(b)) 可以看到, 在电场作用下, 原本的一级相变向二级相变转变.

将极化-温度曲线进行微分计算得到热释电系数, 在电场为 5 MV/m 时, 一级相变材料和二级相变材料热释电系数随温度的变化曲线分别显示在图 1(c) 和图 1(d) 中. 可以明显看出, 与二级相变材料相比, 一级相变材料普遍具有较大的热释电系数, 这与极化-温度曲线相对应. 一级相变较陡的极化-温度曲线导致的较大极化变化率使材料具有较大的热释电系数, 但其相变温区较窄. 而二级相变较为平缓的极化-温度曲线虽然使二级相变材料 BFO, ImClO<sub>4</sub>, CIPS 的热释电系数相对较小, 但其具有较宽的相变温区, 这使其更适用于实际的电卡制冷应用. 在所计算的一级相变材料中, 无金属有机钙钛矿 MDABCO 具有最大的热释电系数, 而二级相变材料中分子铁电体 ImClO<sub>4</sub> 具有最大的热释电系数.

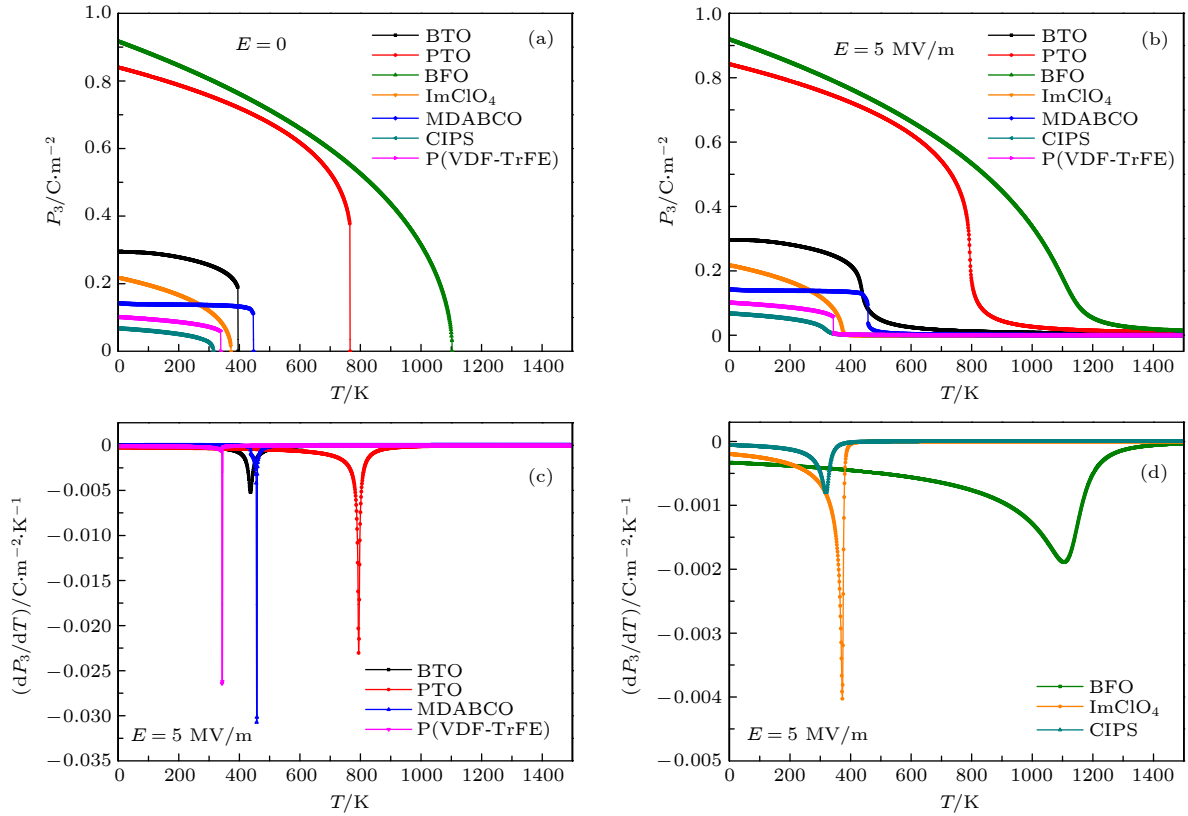


图 1 不同铁电材料的极化及热释电系数随温度的变化 (a), (b) BTO, PTO, BFO,  $\text{ImClO}_4$ , MDABCO, CIPS, P(VDF-TrFE) 在电场为 0 (a) 和 5 MV/m (b) 时极化随温度的变化; (c) 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO, P(VDF-TrFE) 在电场为 5 MV/m 时热释电系数随温度的变化; (d) 二级相变材料 BFO,  $\text{ImClO}_4$ , CIPS 在电场为 5 MV/m 时热释电系数随温度的变化

Fig. 1. Temperature dependent polarization and pyroelectric coefficients obtained in different ferroelectric materials: (a), (b) Temperature-dependent polarization for BTO, PTO, BFO,  $\text{ImClO}_4$ , MDABCO, CIPS, and P(VDF-TrFE) with the electric field of 0 and 5 MV/m, respectively; (c) temperature dependent pyroelectric coefficients for the first-order phase transition materials BTO, PTO, MDABCO and P(VDF-TrFE) with the electric field of 5 MV/m; (d) temperature dependent pyroelectric coefficients for the second-order phase transition materials BFO,  $\text{ImClO}_4$  and CIPS with the electric field of 5 MV/m.

利用 (11) 式和 (12) 式及图 1 所示的极化-温度曲线, 可以计算得到在 5 MV/m 外加电场下各种铁电材料 ECE 的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  随温度的变化曲线 (图 2). 与热释电系数曲线类似, 一级相变材料普遍具有比二级相变材料相对大的  $\Delta S$  和  $\Delta T$ , 且在居里点附近极化的不连续变化导致熵和温度的跃变, 而极化连续变化的二级相变材料的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  峰则具有较宽的温度区间. 如图 2(a) 和图 2(c) 所示, 在一级相变材料中, P(VDF-TrFE) 和 MDABCO 分别在 343 K 和 457 K 时具有超大的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  值, 其中  $\Delta S$  分别达到  $138.28 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $70.07 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 而  $\Delta T$  分别达到 39.86 和 32 K. 与热释电系数不同, P(VDF-TrFE) 具有比 MDABCO 稍大的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  值, 这是由于 P(VDF-TrFE) 材料具有更小的密度和比热容. 而 BTO 和 PTO 则具有较小的  $\Delta S$  和  $\Delta T$ . 在 5 MV/m 的外加电场

下, 计算得到的 PTO 在 794 K 时的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  为  $14.18 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和 24 K, BTO 在 436 K 时的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  为  $4.34 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和 3.73 K. 在二级相变材料中 (图 2(b) 和图 2(d)), BFO 在 1109 K 时的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  分别为  $1.13 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和 3.64 K,  $\text{ImClO}_4$  在 373 K 时的  $\Delta S$  和  $\Delta T$  分别为  $11.72 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和 3.1 K, BFO 的  $\Delta S$  较小但  $\Delta T$  较大, 这是由于其相变温度较高. BFO 虽然具有较宽的制冷温度范围, 但其  $T_C$  远远大于室温, 且具有较大漏电流, 不适用于实际的制冷应用. 而综合  $\Delta S$ 、 $\Delta T$  和温度区间来看, 二级相变材料分子铁电体  $\text{ImClO}_4$  具有可以与 BFO 和一级相变材料 BTO 相媲美的电卡性能, 且相变温度更接近于室温, 是实际室温电卡制冷材料非常有前景的选择之一. 此外, 二维铁电材料 CIPS 在 5 MV/m 的电场下具有最小的  $\Delta S$  和  $\Delta T$ , 在 319 K 时  $\Delta S$  和  $\Delta T$  仅有  $1.17 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

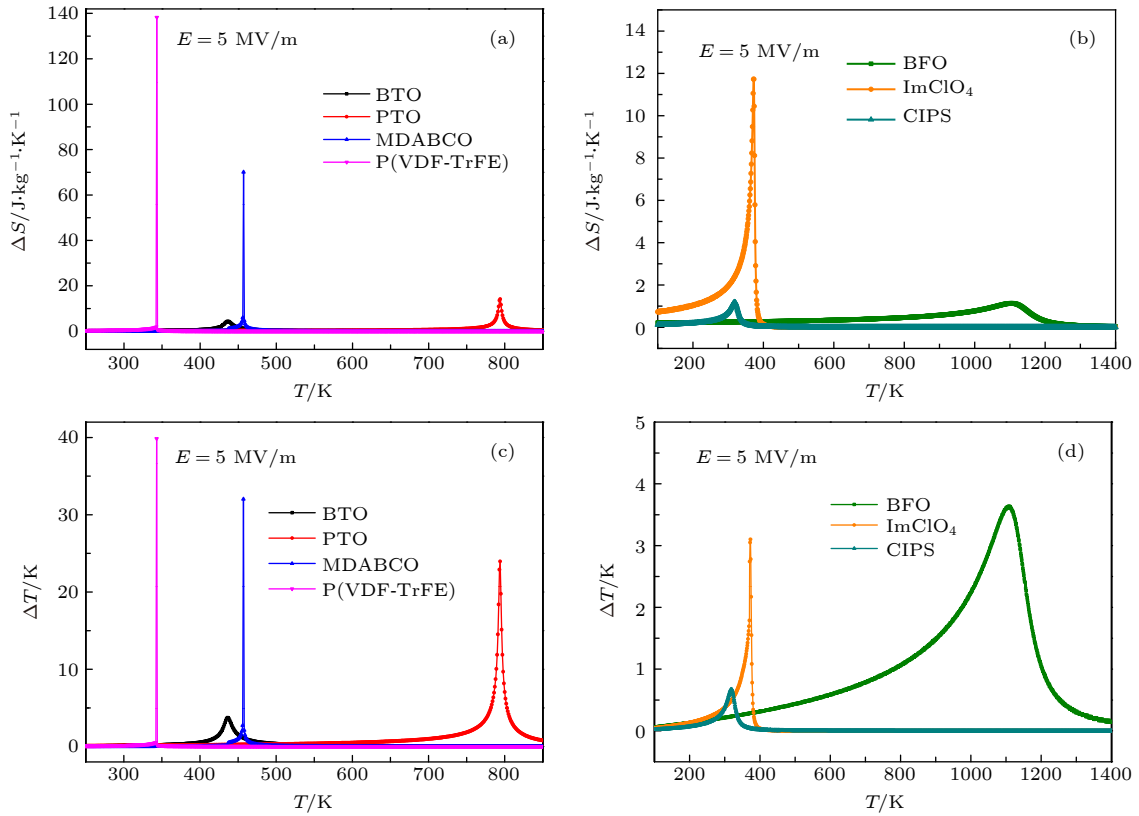


图 2 不同铁电材料的等温熵变和绝热温变在电场为  $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$  时随温度的变化 (a), (c) 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO 和 P(VDF-TrFE) 等熵变和绝热温变随温度的变化; (b), (d) 二级相变材料 BFO,  $\text{ImClO}_4$  和 CIPS 等熵变和绝热温变随温度的变化

Fig. 2. Temperature dependent  $\Delta S$  and  $\Delta T$  from different ferroelectric materials when the applied electric field is  $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ : (a), (c) Temperature dependent  $\Delta S$  and  $\Delta T$  from the first-order phase transition materials BTO, PTO, MDABCO and P(VDF-TrFE), respectively; (b), (d) temperature dependent  $\Delta S$  and  $\Delta T$  from the second-order phase transition materials BFO,  $\text{ImClO}_4$  and CIPS, respectively.

和  $0.67 \text{ K}$ , 但其  $T_C$  最接近于室温且为二级相变材料, 同样适用于室温下的电卡制冷。

图 3 是不同铁电材料的电卡强度  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  随温度的变化以及与文献中研究结果的对比. 图中实线是在较小电场  $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$  时的计算结果, 整体规律与图 2 中  $\Delta S$  和  $\Delta T$  的变化情况类似. 通过与已有工作进行对比, 本文计算新型电卡材料 MDABCO,  $\text{ImClO}_4$  和 CIPS 的  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  最大值与文献中的数据相近<sup>[41–43]</sup>. 计算结果显示有机聚合物 P(VDF-TrFE) 在较小的电场  $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$  下具有最大的电卡强度, 但与实验中所得结果相差较大 (图 3(a) 和图 3(c)), 这是因为在实验中, 有机聚合物施加的电场强度较大. 为了证实这一点, 我们计算了施加较大电场时 P(VDF-TrFE) 的电卡强度 (图 3(a) 和图 3(c) 中带符号的虚线),  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  分别为  $2.51 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$  和  $0.798 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$ , 与实验结果非常接

近<sup>[24]</sup>. 除了聚合物 P(VDF-TrFE) 以外, 在施加较小的电场  $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$  时, 有机钙钛矿 MDABCO 具有最大的电卡强度,  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  分别高达  $14.01 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$  和  $6.4 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$ , 远大于其他传统无机钙钛矿材料、有机聚合物以及分子铁电体  $\text{ImClO}_4$ . 此外, 尽管  $\text{ImClO}_4$  的电卡强度不及 MDABCO, 但已经可以与传统的无机钙钛矿材料相比, 并且二级相变赋予其较宽的温区且其相变温度接近室温. 综上所述, 新型电卡材料无金属钙钛矿 MDABCO 与分子铁电体  $\text{ImClO}_4$  是用于低电场高性能固态冷却的非常有前景的铁电材料.

下面进一步探究不同铁电材料电卡性能差异的物理机制. 图 4 为通过热力学计算得到的一级相变材料 MDABCO、BTO 和二级相变材料  $\text{ImClO}_4$ 、CIPS 的电滞回线. 由于 ECE 的熵变和温变取决于相变, 因此应选择相变温度附近进行研究. 选择接近  $T_C$  时的温度  $T_C - 5$ ,  $T_C - 3$ ,  $T_C - 1$  (K) 来进

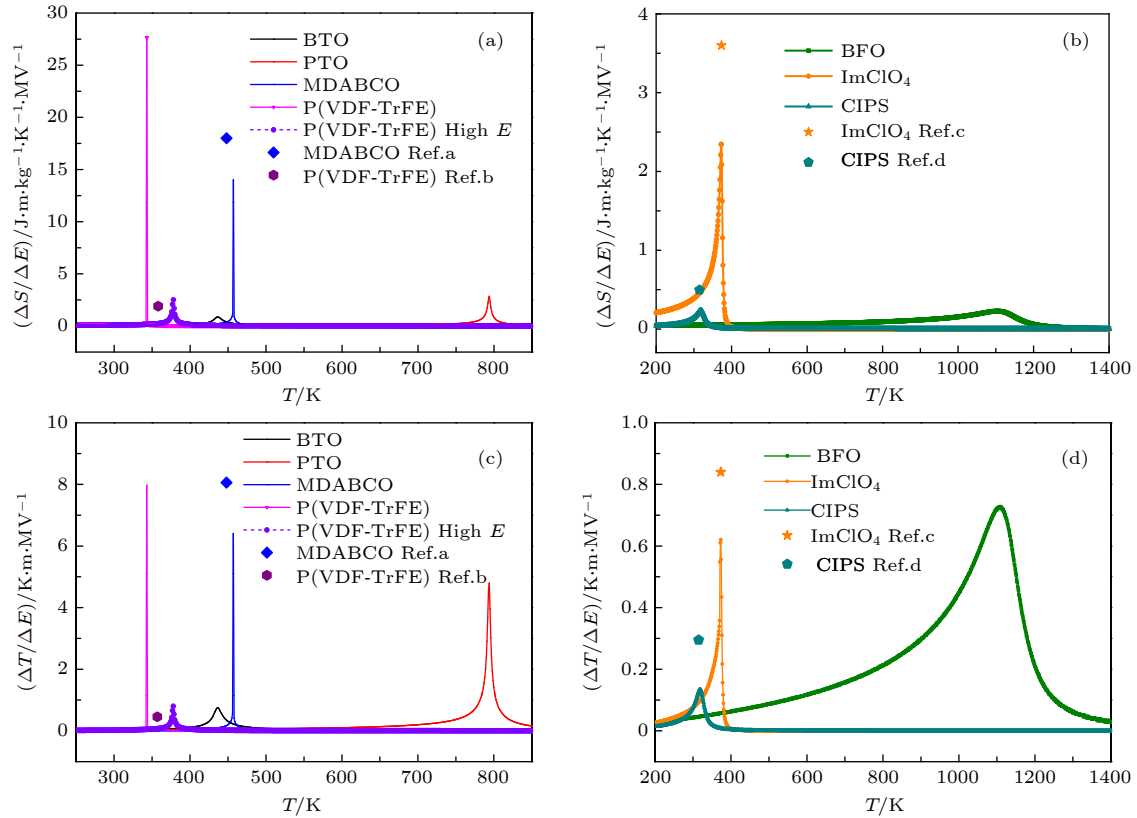


图 3 不同铁电材料的电卡强度  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  随温度的变化 (a), (c) 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO 和 P(VDF-TrFE)  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  随温度的变化; (b), (d) 二级相变材料 BFO,  $\text{ImClO}_4$  和 CIPS 的  $\Delta S/\Delta E$  和  $\Delta T/\Delta E$  随温度的变化 (图中实线代表在电场为 5 MV/m 时的计算结果, 带符号的虚线代表 P(VDF-TrFE) 在较大电场 (40 MV/m) 的计算结果, 符号代表参考文献中数据. Ref.a, Ref.b, Ref.c, Ref.d 分别对应参考文献 [42]、文献 [24]、文献 [43]、文献 [41])

Fig. 3. Temperature dependent EC strength  $\Delta S/\Delta E$  and  $\Delta T/\Delta E$  from different ferroelectric materials: (a), (c) Temperature dependent  $\Delta S/\Delta E$  and  $\Delta T/\Delta E$  from first-order phase transition materials BTO, PTO, MDABCO and P(VDF-TrFE); (b), (d) temperature dependent  $\Delta S/\Delta E$  and  $\Delta T/\Delta E$  from the second-order phase change materials BFO,  $\text{ImClO}_4$  and CIPS. The solid lines in the figure indicate the calculation results when the electric field is 5 MV/m, and the dotted lines with symbols indicate the calculation results of P(VDF-TrFE) in a larger electric field (40 MV/m). The symbols indicate the data in the references, Ref.a, Ref.b, Ref.c, Ref.d correspond to Ref. [42], Ref. [24], Ref. [43], Ref. [41] respectively.

行计算分析. 计算结果表明, 在电场强度为  $2 \times 10^7$  V/m 时, MDABCO, BTO,  $\text{ImClO}_4$ , CIPS 的饱和极化随温度的变化率分别为  $0.704 \times 10^{-3}$ ,  $0.563 \times 10^{-3}$ ,  $2.3 \times 10^{-3}$ ,  $0.375 \times 10^{-3}$  C·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>. 一级相变材料中, MDABCO 具有比 BTO 更大的极化温度的变化率, 而二级相变材料  $\text{ImClO}_4$  具有比 CIPS 更大的极化温度的变化率, 这很好地对应了它们的热释电系数的关系和 ECE 性能的差异.

图 5 为由热力学计算得到的 MDABCO, BTO,  $\text{ImClO}_4$ , CIPS 四种铁电材料在  $T_C - 5$ ,  $T_C - 3$ ,  $T_C - 1$  (K) 温度下的自由能随极化的变化曲线及在  $T_C - 5$  (K) 的温度下的三维自由能曲面图. 结合图 5 插图中的三维自由能曲面和二维自由能-极化曲线可以看出, 与 BTO 和 CIPS 相比, MDABCO 和  $\text{ImClO}_4$  具有较高的能量和势垒高度, 这对应于

图 4 的电滞回线中 MDABCO 和  $\text{ImClO}_4$  较高的矫顽电场. 通过自由能-极化曲线可以计算得到, MDABCO, BTO,  $\text{ImClO}_4$ , CIPS 对应的能量最低点势垒高度随温度变化率分别为  $12.77 \times 10^4$ ,  $1.78 \times 10^4$ ,  $5.58 \times 10^4$ ,  $0.294 \times 10^4$  J·m<sup>-3</sup>·K<sup>-1</sup>, 相应的极化随温度变化率分别为  $3.5 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $4.72 \times 10^{-3}$ ,  $2.13 \times 10^{-3}$  C·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>. 从以上结果可以看出, 与 BTO 和 CIPS 相比, 在相变点附近, MDABCO 和  $\text{ImClO}_4$  具有较高的势垒高度随温度变化率和极化温度变化率, 这两种材料优异的电卡性能可能归因于其较高的势垒高度变化率和极化变化率耦合共同促进了 ECE. 而 MDABCO 与 BTO、 $\text{ImClO}_4$  与 CIPS 极化大小相近, 但 MDABCO 和  $\text{ImClO}_4$  在相变点附近极化的变化率更大, 说明其较高的势垒高度变化率增大了其极化温度



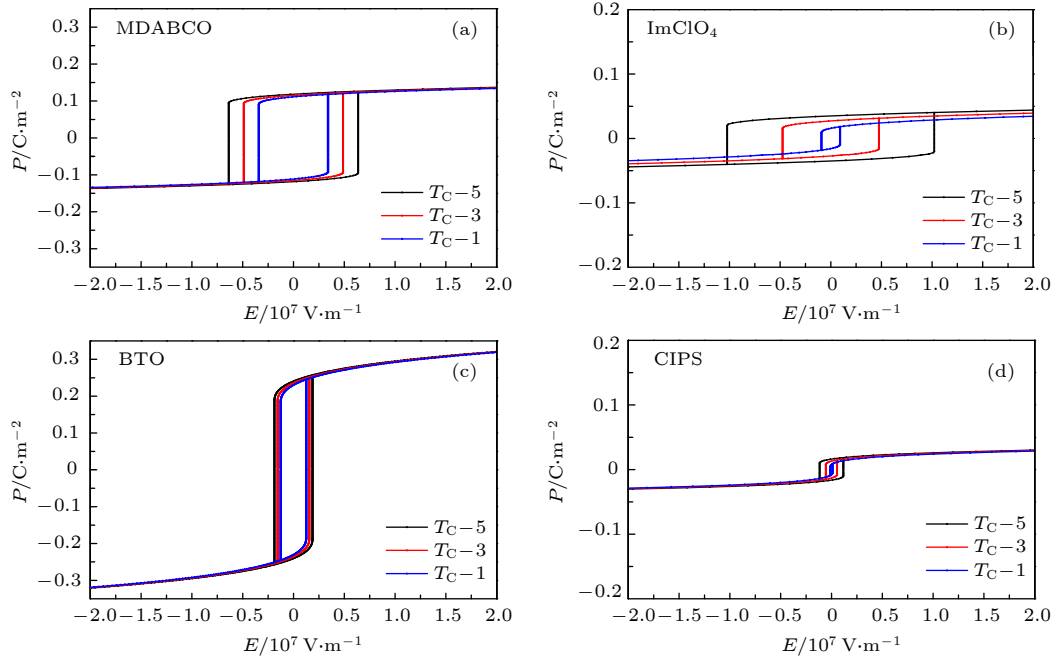


图4 不同铁电材料在  $T_C - 5$ ,  $T_C - 3$ ,  $T_C - 1$  (K) 温度下的电滞回线 (a), (c) 一级相变材料 MDABCO 和 BTO 极化随电场的变化; (b), (d) 二级相变材料  $\text{ImClO}_4$  和 CIPS 极化随电场的变化

Fig. 4. Hysteresis loops of different ferroelectric materials at temperature of  $T_C - 5$ ,  $T_C - 3$ ,  $T_C - 1$  (K): (a), (c) Electric-field dependent of polarization from the first-order phase transition materials MDABCO and BTO; (b), (d) electric-field dependent of polarization from the second-order phase transition materials  $\text{ImClO}_4$  and CIPS.

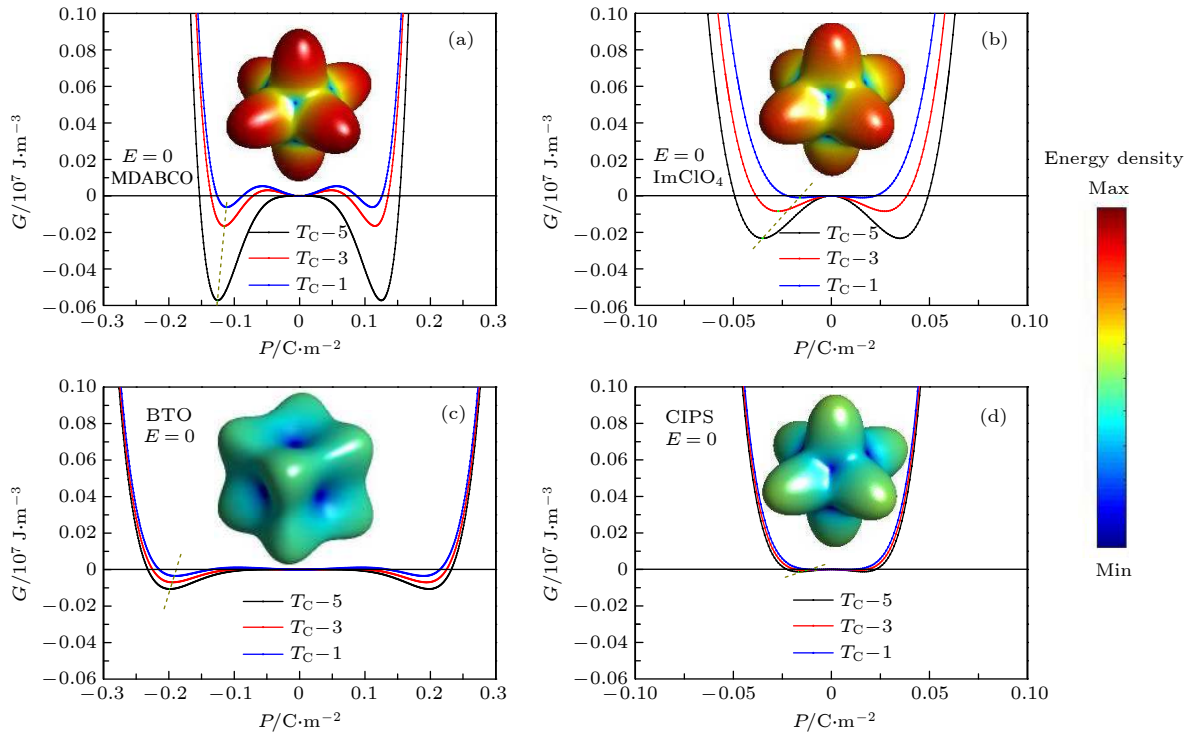


图5 不同铁电材料在  $T_C - 5$ ,  $T_C - 3$ ,  $T_C - 1$  (K) 温度下自由能随极化的变化 (a), (c) 一级相变材料 MDABCO 和 BTO 自由能随极化的变化; (b), (d) 二级相变材料  $\text{ImClO}_4$  和 CIPS 自由能随极化的变化; 图中三维彩色插入图为不同铁电材料在  $T_C - 5$  (K) 温度下的三维自由能曲面图

Fig. 5. Free energy as a function of polarization from different ferroelectric materials at the temperature of  $T_C - 5$ ,  $T_C - 3$ ,  $T_C - 1$  (K): (a), (c) Free energy curves as a function of polarization from first-order phase transition materials MDABCO and BTO; (b), (d) free energy curves as a function of polarization from second-order phase transition materials  $\text{ImClO}_4$  and CIPS. Three-dimensional inset figures show three-dimensional free energy surface at  $T_C - 5$  (K) from different ferroelectric materials.

变化率, 进而增强了 ECE. 这进一步揭示了这两种材料热释电系数和电卡强度优异的内在原因, 即较高的自由能势垒高度随温度变化率使材料具有优异的电卡性能.

## 4 结 论

基于 Landau-Devonshire 理论的热力学计算, 本文从一级相变和二级相变的角度对比讨论了不同类型的铁电体, 包括无机钙钛矿 BTO, PTO, BFO, 有机钙钛矿 MDABCO, 有机聚合物 P(VDF-TrFE), 分子铁电体  $\text{ImClO}_4$  和二维铁电体 CIPS 的相变和电卡性能. 不同材料的热释电系数、电卡强度、电滞回线及自由能极化曲线显示, 一级相变材料有机钙钛矿 MDABCO 和二级相变材料分子铁电体  $\text{ImClO}_4$  具有优异的 ECE 和电卡制冷前景. 其优异的电卡性能主要归因于其较高的自由能势垒和势垒高度随温度的变化率. 在未来新型铁电电卡材料的研究中, 可以通过寻找自由能势垒高度随温度变化快的材料, 这类材料在铁电宏观性能上具有较高的极化温度变化率, 可以获得较高的电卡效应. 本文详细分析了不同类型铁电材料的电卡特性及其差异的本征物理起源, 为进一步开发高性能的电卡材料和促进电卡制冷的实际应用提供理论指导.

## 参 考 文 献

- [1] Shi J Y, Han D L, Li Z C, Yang L, Lu S G, Zhong Z F, Chen J P, Zhang Q M, Qian X S 2019 *Joule* **3** 1200
- [2] Liu G, Kong L, Hu Q, Zhang S 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 021405
- [3] Wang J J, Su Y J, Wang B, Ouyang J, Ren Y H, Chen L Q 2020 *Nano Energy* **72** 104665
- [4] Xing J, Tan Z, Zheng T, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127707 (in Chinese) [邢洁, 谭智, 郑婷, 吴家刚, 肖定全, 朱建国 2020 物理学报 **69** 127707]
- [5] Lu S G, Li D D, Lin X W, Jian X D, Zhao X B, Yao Y B, Tao T, Liang B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127701 (in Chinese) [鲁圣国, 李丹丹, 林雄威, 简晓东, 赵小波, 姚英邦, 陶涛, 梁波 2020 物理学报 **69** 127701]
- [6] Liu D, Wang J, Wang J S, Huang H B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127801 (in Chinese) [刘迪, 王静, 王俊升, 黄厚兵 2020 物理学报 **69** 127801]
- [7] Kobeco P, Kurtchatov I 1930 *Z. Phys.* **66** 192
- [8] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [9] Chen C, Wang S, Zhang T, Zhang C, Chi Q, Li W 2020 *RSC Adv.* **10** 6603
- [10] Prasad S, Hou X, Zhang J, Wu S, Wang J 2020 *IEEE Trans. Electron Devices* **67** 1769
- [11] Karthik J, Martin L W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 032904
- [12] Sun X H, Huang H B, Ma X, Wen Y, Dang Z M 2018 *J. Ceram. Sci. Technol.* **9** 201
- [13] Zhang G Z, Zhang X S, Huang H B, Wang J J, Li Q, Chen L Q, Wang Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 4811
- [14] Huang Y H, Wang J J, Yang T N, Wu Y J, Chen X M, Chen L Q 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 102901
- [15] Huang H B, Zhang G Z, Ma X Q, Liang D S, Wang J S, Liu Y, Wang Q, Chen L Q 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 1566
- [16] Zhou Y, Lin Q, Liub W, Wang D 2016 *RSC Adv.* **6** 14084
- [17] Hanani Z, Mezzane D, Amjoud M, Razumnaya A G, Fourcade S, Gagou Y, Hoummada K, El Marssi M, Goune M 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 6430
- [18] Bai Y, Han X, Qiao L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 252904
- [19] Weyland F, Hayati R, Novak N 2019 *Ceram. Int.* **45** 11408
- [20] Sun X H, Huang H B, Jafri H M, Wang J S, Wen Y, Dang Z M 2019 *Appl. Sci.* **9** 1672
- [21] Li F, Zhai J, Shen B, Zeng H, Jian X, Lu S 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 185
- [22] Zheng G P, Uddin S, Zheng X, Yang J 2016 *J. Alloys Compd.* **663** 249
- [23] Matsushita Y, Yoshimura T, Kiriya D, Fujimura N 2020 *Appl. Phys. Express* **13** 041007
- [24] Aziguli H, Liu Y, Zhang G Z, Jiang S L, Yu P, Wang Q 2019 *Europhys. Lett.* **125** 57001
- [25] Li J, Zhao X, Zhang T, Qian X, Hou Y, Yang L, Zhang Q M 2017 *Phase Transitions* **90** 99
- [26] Qian X S, Yang T N, Zhang T, Chen L Q, Zhang Q M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 142902
- [27] Qian J, Peng R, Shen Z, Jiang J, Xue F, Yang T, Chen L, Shen Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1801949
- [28] Zhang G, Zhang X, Yang T, Li Q, Chen L Q, Jiang S, Wang Q 2015 *ACS Nano* **9** 7164
- [29] Chen Y, Qian J, Yu J, Guo M, Zhang Q, Jiang J, Shen Z, Chen L Q, Shen Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907927
- [30] Yang Y, Zhou Z, Ke X, Wang Y, Su X, Li J, Bai Y, Ren X 2020 *Scr. Mater.* **174** 44
- [31] Zhao C, Yang J, Huang Y, Hao X, Wu J 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25526
- [32] Mendez-Gonzalez Y, Pelaiz-Barranco A, Guerra J D S 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 162902
- [33] Lu B, Li P, Tang Z, Yao Y, Gao X, Kleemann W, Lu S G 2017 *Sci. Rep.* **7** 45335
- [34] Sun X H, Huang H B, Wang J S, Wen Y Q, Dang Z M 2019 *J. Alloys Compd.* **777** 821
- [35] Wu H H, Zhu J, Zhang T Y 2015 *Nano Energy* **16** 419
- [36] Hou X, Wu H, Li H, Chen H, Wang J 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 465401
- [37] Wu H H, Zhu J, Zhang T Y 2015 *RSC Adv.* **5** 37476
- [38] Liu Z, Yang B, Cao W, Lookman T 2018 *Phys. Status Solidi B* **255** 1700469
- [39] Hou X, Li H, Shimada T, Kitamura T, Wang J 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 124103
- [40] Zeng Y K, Li B, Wang J B, Zhong X L, Wang W, Wang F, Zhou Y C 2014 *RSC Adv.* **4** 30211
- [41] Si M W, Saha A K, Liao P Y, Gao S J, Neumayer S M, Jian J, Qin J K, Wisinger N B, Wang H Y, Maksymovych P, Wu W Z, Gupta S K, Ye P D 2019 *ACS Nano* **13** 8760
- [42] Wang J J, Fortino D, Wang B, Zhao X, Chen L Q 2019 *Adv. Mater.* **32** 1906224
- [43] Li W R, Jafri H M, Zhang C, Zhang Y J, Zhang H B, Huang H B, Jiang S L, Zhang G Z 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 16189
- [44] Liu D, Zhao R, Jafri H M, Wang J S, Huang H B 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 112903

- [45] Wang J J, Wu P P, Ma X Q, Chen L Q 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 114105
- [46] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, Chen L Q 2002 *Acta Mater.* **50** 395
- [47] Hsieh Y H, Xue F, Yang T N, Liu H J, Zhu Y M, Chen Y C, Zhan Q, Duan C G, Chen L Q, He Q, Chu Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 13199
- [48] Bai G, Qin X, Xie Q, Gao C 2019 *Physica B* **560** 208
- [49] Huang C, Yang H B, Gao C F 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 154102
- [50] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q, Yang J 2011 *Eur. Phys. J. B* **84** 25
- [51] Bai G, Liu D, Gao C 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 164105

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

## Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau-Devonshire theory\*

Gao Rong-Zhen<sup>1)2)</sup> Wang Jing<sup>1)2)</sup> Wang Jun-Sheng<sup>1)2)</sup> Huang Hou-Bing<sup>1)2)†</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

( Received 24 July 2020; revised manuscript received 6 August 2020 )

### Abstract

The electrocaloric effects in various types of materials, including inorganic perovskites, organic perovskites, organic polymers, molecular ferroelectrics and two-dimensional ferroelectric materials, possess great potential in realizing solid-state cooling devices due to the advantages of low-cost, high-efficiency and environmental friendly. Different ferroelectric materials have distinct characteristics in terms of phase transition and electrocaloric response. The mechanism for enhancing the electrocaloric effect currently remains elusive. Here, typical inorganic perovskite  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BiFeO}_3$ , organic perovskite  $[\text{MDABCO}](\text{NH}_4)\text{I}_3$ , organic polymer  $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ , molecular ferroelectric  $\text{ImClO}_4$  and two-dimensional ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  are selected to analyze the origins of their electrocaloric effects based on the Landau-Devonshire theory. The temperature-dependent pyroelectric coefficients and electrocaloric performances of different ferroelectric materials indicate that the first-order phase transition material MDABCO and the second-order phase transition material  $\text{ImClO}_4$  have excellent performances for electrocaloric refrigeration. The predicted results also strongly suggest that near the phase transition point of the ferroelectric material, the variation rate of free energy barrier height with temperature contributes to the polarizability change with temperature, resulting in enhanced electrocaloric effect. This present work provides a theoretical basis and a new insight into the further development of ferroelectric materials with high electrocaloric response.

**Keywords:** electrocaloric effect, ferroelectric material, thermodynamic calculation, Landau-Devonshire theory

**PACS:** 77.70.+a, 78.20.Bh, 77.80.B-, 77.84.-s

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201195

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972028) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0307900).

† Corresponding author. E-mail: [hbhuang@bit.edu.cn](mailto:hbhuang@bit.edu.cn)