铁电性和偶极子转向对电卡效应的影响

潘瑞琨¹, 潘一路¹, 陈勇^{1,2*}, 张蕾¹, 郑克玉¹, 程佳吉¹, 曹万强^{1*}

1. 湖北大学材料科学与工程学院, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062;

2. 湖北大学物理与电子科学学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062

*联系人, 陈勇, E-mail: chenyong@hubu.edu.cn; 曹万强, E-mail: caowanq@163.com

收稿日期: 2019-09-15; 接受日期: 2019-11-11; 网络出版日期: 2019-12-11

摘要 在外加电场作用下铁电体中各个方向的偶极子能级发生变化, 其取向概率随之变化, 对应于偶极子转向到电场方向. 同向排列的偶极子发生耦合产生了铁电性, 引起了可逆变化的铁电畴, 导致极化强度呈电滞回线. 本文用铁电体理论研究了电场作用下偶极子转向和耦合对电卡效应的影响. 结果表明: 电卡效应表现出温变的放热峰, 主要由偶极子转向导致的熵变引起, 随电场的增大移向高温, 并从铁电相越过居里温度到顺电相. 耦合铁电畴效应会产生放热, 它随温度的升高而降低. 数值模拟的研究结论能够说明相关的实验结果.

关键词 铁电体, 电卡效应, 熵, 极化强度, 耦合

PACS: 77.22.Ej, 77.70.+a, 77.80.-e

1 引言

在外电场作用下, 极性材料发生吸热或放热的现象被称之为电卡效应(Electrocaloric Effect, ECE)^[1,2]. 电卡效应是在1930年开始研究的^[3], 并在各种铁电体及其薄膜中进行了广泛的研究, 如BaTiO₃^[4], PZT^[5,6], Pb(ScTa)O₃^[7]和PMN-PT^[8]. 由于温差较小, 实用意义不大. 最近, 因在无机^[9-16]和有机铁电材料^[17]中发现了大的电卡效应而使其重新获得了人们的关注, 最典型的是Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃陶瓷薄膜^[9]和[P(VDF-TrFE)]铁电聚合物与P(VDF-TrFE-CFE)共聚物^[10]. 在利用5 V电压实现高效微型固体制冷器件、集成片式制冷、传感器和医用设备的温度调控方面, 电卡效应极具应用前景.

在电卡效应中大的熵变和绝热温度变化^[1-3]要求铁电体具有大的极化强度变化. 然而, 目前的电卡效应理论研究的是电场方向的极化强度随电场的变化^[18-20], 没有考虑偶极子转向对熵的影响, 也没有考虑与电滞回线相关的铁电性的作用^[21,22]. 铁电性的强弱对电卡效应有至关重要的影响, 因为实验观测到铁电性减弱及变为反铁电体时, 电卡效应减弱并呈现相反的效应.

铁电体中有一个临界的居里温度, 高于此温度为无偶极子的顺电相, 被认为ECE消失^[23,24]. 然而, 电场会诱导偶极子, 诱发场致相变, 因而会导致ECE^[25].

晶体中偶极子的有序性及其变化可以用统计物理的方法结合晶体的相结构精确得到: 在电场作用下, 偶

引用格式: 潘瑞琨, 潘一路, 陈勇, 等. 铁电性和偶极子转向对电卡效应的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 037701

Pan R K, Pan Y L, Chen Y, et al. Influence of ferroelectricity and dipole turning on electrocaloric effect (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 037701, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0326](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0326)

极子沿电场方向为低能量取向方向, 因而在强电场作用下, 偶极子几乎全部沿电场方向排列, 有序程度极大, 微观状态数近似为零, 熵也近似为零. 因而运用统计原理推导电场对熵的影响机理是可行的.

铁电体中, 偶极子的耦合成畴及畴的解耦也对应吸热放热效应, 从而对外呈现ECE.

本文以朗道-德文希尔的铁电理论为基础, 用平衡时的吉布斯自由能表示相应偶极子的能级. 利用电场对吉布斯自由能的影响和玻耳兹曼统计探讨电场对偶极子取向方向概率变化的影响, 从而得到偶极子取向熵及对应的放热与电场强度和温度的关系. 再基于电场作用下铁电畴的形成机理, 研究放热效应与电场和温度的关系. 综合两种效应, 将理论结果进行数值模拟, 解释了实验结果, 并给出了合理的说明.

2 电场对偶极子的作用机理

2.1 偶极子排列方式的能量关系

偶极子的方向被定义为从负电荷指向正电荷; 偶极矩 $\mu=ql$, 其中, q 是电荷量, l 是正负电荷间的距离. 极化强度与偶极矩的关系是: $P=N\mu$, 其中, N 是单位体积内的偶极子数.

根据铁电体的晶格结构, 可以确定偶极子可能的排列方式. 根据最简单的排列方式, 可以区分能量状态. 如图1所示, 由于偶极子之间存在库仑作用, 相同电荷相邻会产生排斥作用增大能量, 而相异电荷相邻会产生吸引作用降低能量. 偶极子也是如此, 反向排

图1 (网络版彩图)偶极子的4种排列方式. (a) 同向平行排列; (b) 同向反平行排列; (c) 左右反平行排列; (d) 左右平行排列

Figure 1 (Color online) Four arrangements of dipoles. (a) Parallel arrangement; (b) antiparallel arrangement; (c) left and right antiparallel arrangement; (d) left and right parallel arrangement.

列会降低能量. 如图1(a)和(c)两种排列方式会有较低的能量和较好的稳定性. 单纯考虑偶极子, 相互反平行排列会较为稳定. 然而, 在正常铁电体的偶极子间存在氧离子与二价金属离子的平面, 会影响偶极子的排列, 使平行排列的偶极子在电场下发生耦合, 形成更低能量的状态. 强烈的耦合形成铁电畴, 产生偶极子的集合效应.

2.2 电场对偶极子的作用

考虑一维情况. 当电场作用在偶极子上. 若偶极子与其方向相同, 正负电荷沿电场方向均受拉力而伸长; 若偶极子与其方向相反, 正负电荷沿电场方向均受压力而缩短; 与电场方向垂直的偶极子受旋转力作用但长度不变. 二阶相变铁电体在电场作用下的偶极子长度变化对应的极化强度变化可通过吉布斯自由能确定:

$$G_1(E) = G_{10} + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2(E) + \frac{1}{4}\beta P^4(E) - EP(E). \quad (1)$$

为方便起见, 将其简单表示为

$$G(E) = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2(E) + \frac{1}{4}\beta P^4(E) - EP(E). \quad (2)$$

平衡时 G 对 P 的一阶导数为零:

$$\partial G(E) / \partial P(E) = 0 : \alpha_0(T - T_0)P(E) + \beta P^3(E) - E = 0. \quad (3)$$

根据式(2)作图, 得到了图2(a), 其吉布斯自由能在正反两个方向均有能谷. 两个能谷点根据正反方向横坐标表示为 P_+ 和 P_- , 其数值随电场增加而变化: P_+ 为正值且不断增大, P_- 为负值且绝对值不断减小.

在式(3)中, 若给定了参量数值, 则可通过设计程序, 对 P 求解. 在 $E>0$ 时有一个过零点的虚解和两个实解 P_+ 和 P_- , 它们分别为正反电场方向的极化强度, 与电场的关系如图2(b)所示.

对应于图2(b)分别为 $A \rightarrow B$ 及 $A' \rightarrow B'$ 的变化. 至某个临界电场 E_0 时 P_- 的能谷消失, P_- 全部翻转变为 P_+ , 对应于图2(b)中 $B' \rightarrow B$ 的变化. 再增大电场, P_+ 从 $B \rightarrow C$.

根据电场对 P_- 能谷的影响规律, 临界电场 E_0 可以通过 G 对 P_- 的一阶和二阶导数均为零导出:

图 2 (网络版彩图) (a) 电场对吉布斯自由能的影响; (b) 电场对极化强度的影响

Figure 2 (Color online) (a) Influence of electric field on Gibbs free energy; (b) influence of electric field on polarization.

$$E_0 = \frac{2\alpha_0(T_0 - T)}{3} \cdot \left(\frac{\alpha_0(T_0 - T)}{3\beta} \right)^{1/2}, \quad T_0 \geq T. \quad (4)$$

式(4)意味着, 随着温度的增加, 越接近居里温度 T_0 , 临界电场 E_0 越接近于零. 在电滞回线的测量中, 电场强度达到临界值也会观察到这种突变.

在加电场测量极化强度及相关物理量的实验中, P_+ 和 P_- 共同对电极表面的电荷量产生影响, 它表现在两个方面: 极化强度数值的变化和正反方向偶极子取向概率的变化, 其影响规律为

$$P_t = \rho_+ P_+ + \rho_- P_-, \quad (5)$$

其中, P_t 为实验测量的极化强度, ρ_+ 和 ρ_- 分别为正和反方向偶极子的取向概率. 当反向偶极子发生翻转时, P_t 值会发生突变, 与 ρ_+ 和 ρ_- 相关的物理量均会发生突变, 且越接近居里温度, 突变的临界电场越小. P_+ 和 P_- 可由式(3)得到, ρ_+ 和 ρ_- 可用下列方法得到.

如果仅考虑正反电场的两个方向, 则能级变化会引起偶极子取向概率的变化, 能级越低取向概率越大, 正反方向偶极子的取向概率分别近似为

$$\rho_+ = \frac{\exp(-G(P_+, E)/kT)}{\exp(-G(P_+, E)/kT) + \exp(-G(P_-, E)/kT)}, \quad (6)$$

$$\rho_- = \frac{\exp(-G(P_-, E)/kT)}{\exp(-G(P_+, E)/kT) + \exp(-G(P_-, E)/kT)}. \quad (7)$$

考虑三维二阶相变铁电体的四方相结构, 偶极子存在(100)轴向的6个等价位. 即6个方向能量相同, 偶极子的比例相同. 设电场沿 x 的正方向, 根据电场对偶极子排列方式的影响, 可以得到偶极子排列熵的变化.

加电场后偶极子在正、负和垂直于电场方向的取向概率分别为^[26]

$$\rho_+ = \frac{\exp(-G(P_+, E)/kT)}{\exp(-G(P_+, E)/kT) + 4 + \exp(-G(P_-, E)/kT)}, \quad (8)$$

$$\rho_- = \frac{\exp(-G(P_-, E)/kT)}{\exp(-G(P_+, E)/kT) + 4 + \exp(-G(P_-, E)/kT)}, \quad (9)$$

$$\rho_0 = \frac{1}{\exp(-G(P_+, E)/kT) + 4 + \exp(-G(P_-, E)/kT)}. \quad (10)$$

图3显示, 外加电场使各个方向的偶极子均转到电场方向. 反电场方向的偶极子 P_- 因能级会随电场的增加和降低而垂直于电场方向的偶极子 P_0 能级不变, 故在低电场下 P_- 的下降速率要快于 P_0 . 然而, 当电场足够大时, 电场方向偶极子的取向概率趋近于1, 熵趋近于0.

式(6)和(7)描述了一维正反方向偶极子的取向概率; 式(8)–(10)描述了三维正反方向偶极子的取向概率; 如果将式(8)–(10)中的分母4改为2就可描述二维正反方向偶极子的取向概率. 二维薄膜情况下偶极子取

图 3 (网络版彩图) 偶极子各个方向的取向概率随电场强度的变化

Figure 3 (Color online) Orientation probabilities of the dipoles in all directions vary with the increase of electric field.

向概率的变化要小于三维的, 其所引起的电卡效应也小于三维的块体. 二维薄膜表面的梯度极化强度有可能产生额外的电卡效应.

3 电场作用的放热效应

电场对铁电体的能量效应会有多个方面. 现主要考虑两个方面: 一是熵变, 从无电场时的最大熵变为最小, 导致了热量的释放; 二是偶极子的耦合效应, 电场作用下偶极子转向后会产生相邻平行排列的偶极子在最近邻的耦合. 耦合使偶极子降为低能态并且释放能量. 两项所降低的能量会以热量的方式释放, 从而导致温度的上升.

3.1 电场导致的熵变及相应的温变

初始状态为6个概率相同的偶极子取向方向, 总的微观状态数用 W_0 表示, 加电场后的微观状态数为 $W(E)$, 温度变化与微观状态数的变化由下列推导可以得到:

$$\begin{aligned}\Delta S &= k_B \{\ln(W_0) - \ln W(E)\}, \\ \Delta Q &= T \Delta S = C_p \Delta T, \\ \Delta T &= \frac{k_B T}{C_p} \{\ln(W_0) - \ln W(E)\},\end{aligned}\quad (11)$$

其中, $\ln W(E) = \rho_+ \ln \rho_+ + \rho_- \ln \rho_- + 4\rho_0 \ln \rho_0$. $E=0$ 时的结果为 $\ln(W_0)$. 由式(8)–(11)得到的熵变及温度变化如图4(a)所示.

图4(a)中的熵是根据式(8)–(10)及四方相结构在电场作用下偶极子转向的概率变化, 以及通过式(11)最

终得到的数值. C_p 的选取参考了 BaTiO_3 在室温的测量值^[27]. 式(4)给出了临界电场与温度的关系(与 $(T_c - T)^{3/2}$ 成正比), 它导致了熵变和温变的突变. 图4(a)是居里温度设定为300 K时温度从100–400 K加电场从0–25的变化关系. 在最低的温度时, 熵在较低的电场下迅速变化到低点, 之后保持平移对应于图4(b)的放热曲线为 $E=10$ 以下就达到饱和, 之后再加大电场, 放热不变; 当温度上升到200 K时, 在 $E=17.5$ 附近出现了 P_- 的突变, 对应于熵的急剧减小和放热的增大. 当温度为220–240 K时, 熵变和放热的突变均达到最大. 其统计原理是: 温度越低, 粒子占据电场导致的低能级的比例越大. 对比图4(c)可知, 最大突变对应于温度为横坐标的放热峰. 由此说明, 低于临界电场以反向偶极子的转向为主; 高于时为垂直电场方向偶极子的转向. 低温时以反向偶极子的转向为主, 高温时以垂直转向为主. 另外, 因温变还与温度成正比, 故240 K的温变较大.

当温度高于居里温度时, 顺电相无偶极子. 加电场后, 沿电场方向会诱导偶极子的极化, 反电场方向无偶极子状态. 因而使系统处于可能的两种状态: 垂直于电场方向的零极化和电场方向的极化, 电场方向的极化也会产生耦合, 从而引起熵的变化、耦合变化和放热. 图4(c)显示出随着电场的增大, 放热峰连续地移向高温, 且跃过居里温度保持趋势不变. 即在大电场作用下, 顺电相会产生更大的放热效应.

为了消除临界效应, 图4(c)选择了 $E=10$ 以上的电场典型值作为比较. 由于低温时临界电场较高, 熵变主要由反向偶极子贡献, 数量较少因而温变不大; 高

图4 (网络版彩图)不同温度时电场作用下的熵变(a)和温变(b)以及不同电场时温变的温度关系(c). 参量选取 $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.5$, $T_0=300$ K, $C_p=102$ J/(mol K), 即 $C_p/k_B=12.27$

Figure 4 (Color online) At different temperatures electric field induced (a) entropy change, and (b) temperature change; (c) relation of temperature change via entropy change with temperature at different electric field. Parameter selection: $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.5$, $T_0=300$ K, $C_p=102$ J/(mol K) or $C_p/k_B=12.27$.

于电场拐点后, 熵变主要是由垂直于电场方向的偶极子的转动所贡献, 随电场增大逐渐增大, 呈现缓慢上升的趋势. 两者作用导致温变出现了峰值, 且随电场的增大而移向高温.

3.2 电场导致的偶极子耦合效应

由图1所示, 铁电体在没加外电场时, 偶极子相互间为反平行. 外加电场使正向偶极子数量增加, 为保持稳定性, 它们之间会发生耦合, 使能量状态降低, 从而表现铁电畴并表现出铁电性. 由于极化效应的测量设备测量的是加电场后两个相对电极表面因偶极子转向所导致的两个表面电荷量之差, 因而当一个反向的偶极子转到正向时, 正反向之差为2个偶极子, 而侧向的一个偶极子转到电场方向时, 正反向之差为1个偶极子, 并用不同于自发极化的极化强度 P 表示. 当电场达到足够大使所有偶极子均沿电场方向排列时, 极化强度 P 为自发极化 P_s . 对于铁电体, 偶极子在电场作用下发生耦合, 形成可逆变化的铁电畴, 同时释放能量或热量. 反之, 对于反铁电体, 电场使反铁电畴解耦, 需要吸收能量使之降温.

一个偶极子与相邻偶极子的耦合能为 JP^2 . 考虑到电场的作用, 释放的耦合能为

$$E_j = JP^2 \cdot 2$$

$$\left[\frac{1}{6} - \frac{\exp(-(G_+ - G_0)/kT) - \exp(-(G_- - G_0)/kT)}{\exp(-(G_+ - G_0)/kT) + 4 + \exp(-(G_- - G_0)/kT)} \right] + JP^2 \cdot 4$$

$$\left[\frac{1}{6} - \frac{1}{\exp(-(G_+ - G_0)/kT) + 4 + \exp(-(G_- - G_0)/kT)} \right] \quad (12)$$

耦合效应的能量变化由两部分构成: 1个反向和4个垂直于电场的偶极子转向所贡献, 数值模拟的结果如图5所示.

设耦合系数 J 不随温度变化, 图5(a)给出了偶极子耦合的放热效果. 在低温区, 较低的电场就能引起较大的放热; 且随温度的升高逐渐减小, 意味着高电场会在高温下产生较大的放热效果. 图5(b)为熵变和耦合共同引起的温差. 对比图4(b)与图5(a)可知, 在 $J=4$ 的耦合条件下, 熵变引起的温差要大于偶极子耦合引起的温差. 故在 $E=25$ 时, 温度在200–240 K有最大的放热效果. 图5(b)显示了高低电场作用下熵变和偶极子耦合引起的温差之和. 图5(c)给出了在固定电场时偶极子转向和耦合共同引起的热效应随温度的变化关系. 与图4(c)相比, 曲线在低温区发生的分离是由耦合效应所引起, 且这种分离对电卡效应的影响较弱.

为考察偶极子的耦合系数对放热性能的影响, 选择 E 为20和60两个值, 改变 J 值, 得到了图6所示的结果.

由于 J 主要作用在低温区, 因而图6中的低温区在 $J=0$ 时放热曲线重合, 随 J 的增大, 不同电场强度下的曲线分离加大. 到了高温端, 由于 J 的作用减弱, 相同电场作用下不同耦合系数的曲线又重合了. J 的作用使放热峰增高, 电场越低增加得越明显; 同时峰略向低温方向移动.

4 讨论

图6表明, 放热峰主要由熵变引起. 当电场较低时, 放热峰出现在低于居里温度的铁电相, 电场较高时出

图5 (网络版彩图) (a) 不同温度时电场作用下的耦合温变; (b) 熵变与耦合的共同温变效应; (c) 不同电场时两种温变之和的温度关系. 参量选取 $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.5$, $T_0=300$ K, $C_p/k_B=12.27$, $J=4$

Figure 5 (Color online) At different temperatures electric field induced (a) temperature change via entropy change; (b) temperature change via entropy change and dipole's coupling; (c) relation of temperature change via entropy change and dipole's coupling with temperature at different electric field. Parameter selection: $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.5$, $T_0=300$ K, $C_p/k_B=12.27$, $J=4$.

图 6 (网络版彩图)偶极子的耦合系数对放热性能的影响. 参量选取 $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.5$, $T_0=300$ K, $C_p/k_B=12.27$, $J=0, 2, 4, 6$
Figure 6 (Color online) Effect of coupling coefficient of the dipole on exothermic performance. Parameter selection: $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.5$, $T_0=300$ K, $C_p/k_B=12.27$, $J=0, 2, 4, 6$.

现在高于居里温度的顺电相. 可以说, 放热峰的温度主要取决于所加电压的大小. 此结论只适用于二阶相变铁电体, 不一定适用于一阶相变和弛豫型的铁电体. 由于很多实验针对的是弛豫型的铁电体^[9], 因而需要对其进行专门的研究.

Goupil等人^[28]报道了 $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷的电卡效应, 并用极性方向的晶格模型推导, 得到了与本文结果一致的结论, 并能很好地解释实验结果. Bai等人^[29]报道了 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 在室温以上的电卡效应, 放热峰随电场从10 kV/m增加到40 kV/m, 变化趋势与图4(b)所示的曲线一致. Luo等人^[30]报道了0.9PMN-0.1PT单晶从室温到110°C的电卡效应, 放热峰随电场从20 kV/cm增加到40 kV/cm, 变化趋势与图4(c)类似, 放热峰随电场而向高温移动, 幅度比模型要低. 该结论与Rožič等人^[20]报道的PMN陶瓷基本一致. P(VDF-TFE)基铁电聚合物展示了放热效应^[18], 从55°C先上升

后下降, 直到80°C, 其规律也与本文的结论基本一致. PLZT薄膜^[19]和Aurivillius型弛豫铁电体陶瓷^[31]均有较明显的放热效应, 随着电场的上升温差几乎线性增大. 类似于图4(c)中的低温部分.

根据本文的统计原理, O-R两相共存的准同型相界铁电陶瓷会有巨大的放热效应. 因为O相的偶极子具有12个等价的取向方向, T相的有8个等价方向, 这些方向能量差异不大, 方向均不相同, 共存于同一体内, 会在低电场作用下发生取向转向, 引起巨大的熵变和温升. 弛豫铁电体的放热峰随电场的增加变化不大, 原因可能是铁电的迟缓性, 有待进一步研究.

5 结论

研究了二阶相变铁电体的四面体结构中电场对6个偶极子取向方向概率变化的影响, 得到了偶极子取向熵及放热与电场强度和温度的关系. 结果表明, 反电场方向的偶极子存在临界电场, 一旦电场达到此值, 所有反向偶极子全部翻转到电场方向. 在较低的温度下, 熵变及温变以反向偶极子的翻转为主, 且低温时偶极子在低电场下有急剧的变化, 其相应的饱和电场较低, 放热量较小. 在较高的温度下(特别是顺电相), 熵变及温变以垂直电场的偶极子转向为主. 所有偶极子在电场作用下的转变都会形成放热峰. 所加电场越大, 放热峰的温度越高, 放热量越大, 不受居里温度限制.

基于偶极子耦合形成铁电畴放热的研究结果表明, 电场作用下铁电畴的形成会产生无峰的放热效应: 低温有较大的放热效应, 且温度越高效应越弱. 熵变产生的放热曲线在低温下会重合, 但会因耦合效应而明显分离. 即观察固定电场的温度变化放热曲线在低温端的分离程度能够判断偶极子的耦合强弱.

参考文献

- 1 Lines M E, Glass A M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 1997. 148
- 2 Lang S B. Cryogenic refrigeration utilizing the electrocaloric effect in pyroelectric lithium sulfate monohydrate. *Ferroelectrics*, 1976, 11: 519–523
- 3 Kobeko P, Kurtshatov J. Dielectric properties of ferroelectrics. *Z Phys*, 1930, 66: 192–205
- 4 Bai Y, Ding K, Zheng G P, et al. Entropy-change measurement of electrocaloric effect of BaTiO_3 single crystal. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209: 941–944
- 5 Thacher P D. Electrocaloric effects in some ferroelectric and antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ compounds. *J Appl Phys*, 1968, 39: 1996–2002

- 6 Radebaugh R, Lawless W N, Siegwath J D, et al. Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4–15 K temperature range. *Cryogenics*, 1979, 19: 187–208
- 7 Sinyavsky Y V, Brodyansky V M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body. *Ferroelectrics*, 1992, 131: 321–325
- 8 Shebanovs L, Borman K, Lawless W N, et al. Electrocaloric effect in some perovskite ferroelectric ceramics and multilayer capacitors. *Ferroelectrics*, 2002, 273: 137–142
- 9 Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, et al. Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. *Science*, 2006, 311: 1270–1271
- 10 Neese B, Chu B, Lu S G, et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, 2008, 321: 821–823
- 11 Scott J F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 2007, 315: 954–959
- 12 Mischenko A S, Zhang Q, Whatmore R W, et al. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 near room temperature. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 242912
- 13 Akcay G, Alpay S P, Rossetti Jr. G A, et al. Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films. *J Appl Phys*, 2008, 103: 024104
- 14 Guyomar D, Sebald G, Guiffard B, et al. Ferroelectric electrocaloric conversion in $0.75(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ - $0.25(\text{PbTiO}_3)$ ceramics. *J Phys D-Appl Phys*, 2006, 39: 4491–4496
- 15 Prosandeev S, Ponomareva I, Bellaiche L. Electrocaloric effect in bulk and low-dimensional ferroelectrics from first principles. *Phys Rev B*, 2008, 78: 052103
- 16 Kar-Narayan S, Mathur N D. Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors. *J Phys D-Appl Phys*, 2010, 43: 032002
- 17 Akcay G, Alpay S P, Mantese J V, et al. Magnitude of the intrinsic electrocaloric effect in ferroelectric perovskite thin films at high electric fields. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 252909
- 18 Lu S G, Zhang Q. Electrocaloric materials for solid-state refrigeration. *Adv Mater*, 2009, 21: 1983–1987
- 19 Lu S G, Rožič B, Zhang Q M, et al. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 162904
- 20 Rožič B, Malič B, Uršič H, et al. Direct measurements of the electrocaloric effect in bulk $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) ceramics. *Ferroelectrics*, 2011, 421: 103–107
- 21 Chen Y, Bian M Y, Zhang C C, et al. Field induced effect of relaxor ferroelectrics at high electric field (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2017, 47: 32–38 [陈勇, 卞梦云, 张灿灿, 等. 高电场下弛豫铁电体的场致效应. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 32–38]
- 22 Cao W Q, Liu P Z, Chen Y, et al. Effect of hysteresis of dipole on remnant polarization in ferroelectrics (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 137701 [曹万强, 刘培朝, 陈勇, 等. 铁电体中偶极子的滞后对剩余极化的影响. 物理学报, 2016, 65: 137701]
- 23 Li B, Ren W J, Wang X W, et al. Intrinsic electrocaloric effects in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers: Roles of order of phase transition and stresses. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 102903
- 24 Li B, Wang J B, Zhong X L, et al. Room temperature electrocaloric effect on $\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ thin film. *J Appl Phys*, 2010, 107: 014109
- 25 Meyerhofer D. Transition to the ferroelectric state in barium titanate. *Phys Rev*, 1958, 112: 413–423
- 26 Cao W Q, Fang F, Chen Y, et al. Effect of electric field induced strain for double-well ferroelectrics (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2017, 47: 402–408 [曹万强, 方凡, 陈勇, 等. 双势阱铁电体的场致应变效应. 中国科学: 技术科学 2017, 47: 402–408]
- 27 Volger J. The Specific heat of barium titanate between 100 K and 410 K. *Philips Res Re*, 1952, 7: 21–27
- 28 Goupil F L, Axelsson A K, Dunne L J, et al. Anisotropy of the electrocaloric effect in lead-free relaxor ferroelectrics. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301688
- 29 Bai Y, Zheng G P, Shi S Q. Abnormal electrocaloric effect of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free ferroelectric ceramics above room temperature. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 1866–1869
- 30 Luo L, Chen H, Zhu Y, et al. Pyroelectric and electrocaloric effect of $\langle 111 \rangle$ -oriented 0.9PMN - 0.1PT single crystal. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 8149–8152
- 31 Axelsson A K, Le Goupil F, Valant M, et al. Electrocaloric effect in lead-free Aurivillius relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Mater*, 2017, 124: 120–126

Influence of ferroelectricity and dipole turning on electrocaloric effect

PAN RuiKun¹, PAN YiLu¹, CHEN Yong^{1,2*}, ZHANG Lei¹, ZHENG KeYu¹,
CHENG JiaJi¹ & CAO WanQiang^{1*}

¹ Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Key Laboratory of Ministry of Education for the Green Preparation and Application of Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

² Key Laboratory of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices of Hubei Province, School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan 430062, China

In the three dimensional Landau-Devonshire ferroelectric theory, polarization is a variable of the Gibbs free energy function. The first derivative of the Gibbs free energy to polarization can be used to derive equilibrium values of the polarization and the energy level. When an external electric field (E) is applied, the derived polarization and energy level change according to angular degree between the polarization and the E , which can be derived by solving the Gibbs free energy function associated with the electric field. In the E direction the polarization increases with decreased Gibbs free energy level, in the anti- E direction the polarization decreases with increased Gibbs free energy level, and in the directions perpendicular to the E direction, polarization and the Gibbs free energy remain unchanged. If change in a Gibbs free energy level happens, the proportion of the dipole that forms the polarization will also change accordingly, which is derived by solving the Boltzmann distribution function via taking the Gibbs free energy as equilibrium energy level. The result demonstrates that proportion of the dipoles in the E direction increases, and proportions of the dipoles in other directions decrease. The changes in proportions of the dipoles between different directions can be described as turning of dipoles. This turning of dipoles to the E direction causes decrease in the entropy of dipole alignment, and the change in the entropy produces exothermal effect in adiabatic condition. On another aspect, a coupling effect will happen on the parallel aligned neighbor dipoles in the E direction by the action of the electric field to form reversible ferroelectric domains. When the E withdraws, the domains decouple. The coupling or decoupling of the reversible domains corresponds to exothermal effect or endothermal effect, respectively. As the coupling effect of dipoles causes electric hysteresis loop, the coupled thermal effects can be deduced from the polarization of the hysteresis loop which is associated with temperature and the electric field. The result shows that the change in entropy results in an exothermal peak, which shifts to higher temperature with the increase of E , even across the Curie temperature, under higher electric field. The coupling effect of the parallel aligned dipoles produces exothermal effect, decreasing with increase of temperature continuously. The present theoretic results can explain the relevant experimental results by numerical simulation of the derived equations.

ferroelectrics, electrocaloric effect, entropy, polarization, coupling

PACS: 77.22.Ej, 77.70.+a, 77.80.-e

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0326](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0326)