铁电体的极化储能效应

曹万强¹, 陈甘霖¹, 陈勇^{1,2*}, 王龙海¹, 张蕾¹, 祁亚军¹, 潘瑞琨^{1*}

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

2. 湖北大学物理与电子科学学院, 武汉 430062

* E-mail: chenrong@hbu.edu.cn; panruikun5@sina.com

收稿日期: 2018-12-09; 接受日期: 2019-04-05; 网络版发表日期: 2019-05-28

摘要 三维铁电体的偶极子等概率地分布在晶格取向相关的特定极化方向上. 外加电场后, 各个方向的偶极子对电场的响应不同, 导致了各种场致效应. 最基本的效应是电场对极化强度在相变温区的诱导和转向, 导致铁电体在相应温区实现了高的储能密度效应. 基于铁电体德文希尔理论三维吉布斯自由能与极化强度的关系, 得到了二阶相变铁电体偶极子的诱导及取向对极化储能密度和放电能量密度的影响. 研究结果显示: 低电场下储能峰低于居里温度, 并随电场增大接近并超过居里温度; 两个铁电参量的比值对铁电体的极化行为、电滞回线和储能密度具有关键影响并使其相互关联. 同时还发现介电峰的温度宽度对应电滞回线形状变化的温度宽度和储能密度峰的温度宽度, 且储能密度峰越高, 峰的温区越窄.

关键词 铁电体, 储能效应, 极化

1 引言

因具有超快充电/放电速度、超高功率密度、低损耗和良好的温度稳定性, 高击穿电场和大极化强度的大功率脉冲电容器能够满足器件快速启动的广泛应用需求. 聚合物材料具有极高的击穿电场从而可用于制备高储能材料, 但低极化强度的特性使其储能容量始终不能越过 30 J/cm^3 ^[1]. 铁电体具有较高的极化强度, 成为高能密度的候选材料^[2~7]. 极化强度是指材料内偶极矩的密度, 即当所有偶极子均沿同一方向时, 得到的就是此极化强度. 在无外电场时, 偶极子沿各个可能的取向方向随机等概率分布; 外加电场会迫使偶极

子转向并在两个电极表面发生感应, 导致积累的电荷数量发生变化. 随着外加电场的增大, 转向的偶极子增多, 并最终导致所有偶极子均沿电场方向. 测量积累的电荷量与电场的关系即可得到极化强度与电场关系. 铁电体、铁电厚膜和薄膜已被证实具有可观的能量密度, 如PLZT弛豫铁电薄膜在高电场下的储能密度可达 45 J/cm^3 ^[8,9], 较高的超过了 55 J/cm^3 ^[10], 异质结构排列的能够达到 60 J/cm^3 ^[11], 部分无铅铁电薄膜也能够达到 50 J/cm^3 ^[12,13].

在铁电储能材料的研究中, 尽管已经确定了提高击穿电场和极化强度的研究方向, 但在材料的突破方向上并没有明确的目标, 存在较大的随机性. 在材料

引用格式: 曹万强, 陈甘霖, 陈勇, 等. 铁电体的极化储能效应. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1–9

Cao W Q, Chen G L, Chen Y, et al. Polarization energy storage effect of ferroelectrics (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 1–9, doi: 10.1360/N092018-00435

性能方面, 特别是温度变化对铁电体电荷存储能力方面的影响也没有更多地考虑, 只是力争在某个特殊温度时达到储能最大. 如何选择这个温度, 除了实验之外, 没有理论支撑可以提供.

铁电体是由三维晶体构成, 铁电相时内部的偶极子等概率地分布在与晶格取向相关的特定极化方向上, 如四方相时的6个(100)轴方向. 外加电场后, 各个方向的偶极子对电场的响应不同: (1) 极化强度会发生不同的变化; (2) 取向概率会发生变化, 随电场增大电场方向的取向概率增大, 偶极子数量增多. 由于人们应用铁电理论时习惯于将原三维矢量型的吉布斯自由能简化为一维标量型的吉布斯自由能, 因而仅能得到沿电场方向极化强度随电场的变化而未能引入上述两种因素, 因此, 难以在理论上解释铁电体的储能问题.

将三维吉布斯自由能方程应用到四方相铁电体中, 可以得到介电和铁电性能(电滞回线和极化强度)随参数的变化关系^[14], 对应于材料研究中掺杂改性所导致的介电和铁电性能的变化. 通过导出各个方向偶极子的取向概率与电场和温度的关系, 可以得到极化强度、介电常数、电滞回线, 并建立电场与电滞回线的联系, 从而得到储能密度和放电密度与铁电参数、外加电场及温度的关系, 进而建立介电性能以及铁电性能与储能性能的关联, 得到具有应用价值的规律.

2 基本原理

2.1 无电场时的极化与介电特性

铁电体中的极化强度有两个极易混淆的基本概念, 即铁电体的自发极化强度 P_s 和外加电场测量的极化强度 P_t . 以四方相二阶相变铁电体为例, 无电场时自发极化强度 P_s 的偶极子在三个坐标轴的正反方向上随机排列, 因六个取向方向概率相同, 宏观上不表现出极化特性. 当外加电场加在其中一个方向上时, 与电场方向相同的极化强度表示为 P_+ , 反电场方向的极化强度表示为 P_- , 垂直于电场方向的表示为 P_0 . 电场作用下 P_+ 和 P_- 会发生变化, 其取向概率也会变化. 实验测量的极化强度 P_t 服从:

$$P_t = \rho_+ P_+ + \rho_- P_-, \quad (1)$$

ρ_+ 和 ρ_- 分别表示正电场和反电场方向偶极子的取向概率. 电极测量到的电荷积累由转向偶极子诱导产生, 引

起的极化只与正反极化强度差相关. 在电场为0时, $P_+ = P_0 = -P_-$. 吉布斯自由能 G_1 表示为^[15]

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

其中, $T_c = T_0$, T_c 为居里温度, P 为极化强度变量. 式(2a)的平衡条件是

$$\partial G_1 / \partial P = 0 : \alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 = 0, \quad (2b)$$

其解为

$$\begin{cases} P_0^2 = \alpha_0(T_0 - T) / \beta, & \text{铁电相,} \\ P_0 = 0, & \text{顺电相,} \end{cases}$$

P_0 为平衡值, 与铁电参量和温度相关.

介电常数 ε 为

$$\begin{cases} 1/\varepsilon = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2, & \text{铁电相,} \\ 1/\varepsilon = \alpha_0(T - T_0), & \text{顺电相,} \end{cases} \quad (2c)$$

其中, 顺电相的介电常数满足居里-外斯定律, 介电常数在居里温度处有最大值; 铁电相的介电常数也是温度的函数, 在居里温度处最大, 两者共同形成了介电峰.

2.2 加电场后的极化与介电特性

电场 E 与极化强度 P 的作用为矢量点乘 $\vec{E} \cdot \vec{P} = E \cdot P \cos\theta$, 其导致吉布斯自由能的变化为

$$G(E) = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2(E) + \frac{1}{4}\beta P^4(E) - E \cdot P(E) \cos\theta. \quad (3a)$$

将式(2a)中的 $G_1 - G_{10}$ 表示为 G . 平衡时, 正反向平行于电场的偶极子产生的极化强度均可表示为

$$\partial G(E) / \partial P(E) = 0 : \alpha_0(T - T_0)P_0(E) + \beta P_0^3(E) - E = 0. \quad (3b)$$

由式(3b)导出平衡时偶极子的极化强度与温度的关系, 再将式(3b)对 P 求导可得到介电常数随电场及温度的变化关系:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\partial G(E)}{\partial P^2(E)} \bigg|_{P=P_0(E)} = \frac{\partial E}{\partial P} \bigg|_{P=P_0(E)}. \quad (3c)$$

由于式(3c)得到的介电常数 ε 是电场对极化强度微分的结果, 因而不具有电容率的含义, 故不适用于铁

电体的介电储能.

图1(a)显示了数值模拟式(3a)的结果: 铁电相的温度越低, 吉布斯自由能谷也越低; 图1(b)显示了数值模拟式(3b)的结果: 具有正反2个解 P_+ 和 P_- , 随电场增大, 吉布斯自由能谷的 P_+ 增大, P_- 减小.

吉布斯自由能谷为稳定条件, 其变化将会导致各

$$\rho_+ = \frac{\exp(-(G(P_+, E) - G(P_0))/kT)}{\exp(-(G(P_+, E) - G(P_0))/kT) + 4 + \exp(-(G(P_-, E) - G(P_0))/kT)}, \quad (4a)$$

$$\rho_- = \frac{\exp(-(G(P_-, E) - G(P_0))/kT)}{\exp(-(G(P_+, E) - G(P_0))/kT) + 4 + \exp(-(G(P_-, E) - G(P_0))/kT)}, \quad (4b)$$

$$\rho_0 = \frac{1}{\exp(-(G(P_+, E) - G(P_0))/kT) + 4 + \exp(-(G(P_-, E) - G(P_0))/kT)}, \quad (4c)$$

P_0 为垂直于电场的偶极子极化强度的平衡值. 由式(4a)~(4c)可得到图2所示的结果: 外加电场使各个方向的偶极子均转到电场方向. 低电场下偶极子 P_- 因 G 上升而快速降低, 垂直于电场的偶极子 P_0 的 G 不变. 当电场足够大时, 电场方向偶极子的取向概率趋近于1.

由式(3a)和(3b)可解出 P_+ 和 P_- 随温度和电场的变化关系, 以及利用式(4a)~(4c)最终得到式(1)的结果, 如图3(a)和(b)所示. 在图3(a)中, 电场使正向的极化强度增大, 反向的极化强度减小. 图3(b)中的极化强度由图3(a)的 P_+ 和 P_- 及它们的概率构成, 当电场达到极大时, 偶极子几乎均转到了电场方向, 使极化强度趋向于饱和, 即正向的概率为1, 导致式(1)中的极化强度 P_t 与正向的 P_+ 相等.

在三维情况下, 垂直于电场方向偶极子的极化强度仍为 P_0 , 取向概率服从式(5)及图2的规律, 其取向概率为 $(1-P_+-P_-)$. 由图2可知, E 增大到一定程度后, 极化强度达到饱和: P_- 和 P_0 均趋于0, P_+ 趋于1, 此时所有偶极子均在电场方向取向, 其状态为加电场后的自发极

化. 此饱和状态向低电场做反向延伸, 使线性的延长线与纵轴相交, 交点即为自发极化强度 P_s , 它表示无电场时单位体积内的偶极矩之和, 也为式(2)的解 P_0 的值.

极化强度随电场增加而增加的过程为电滞回线的初始上升过程, 积累了能量 W . 电场减小时极化强度下降, 形成可恢复(recoverable)能量 W_r 和回线所围的不可恢复(irrecoverable)能量 W_{irr} . W 表示为

$$W = \int_{P_r}^{P_{tm}} E dP_t = E_m P_{tm} - \int_0^{E_m} P_t dE. \quad (5)$$

式(5)对应图3(c)中曲线与纵轴围成的阴影面积. E_m 为最大电场, P_r 和 P_{tm} 分别为剩余极化强度和最大电场对应的极化强度.

2.3 顺电相的电场诱导极化效应

顺电相无偶极子, 只存在沿偶极子产生方向的电荷振动. 加电场后使沿电场正反方向振动的偶极子均诱导到电场方向, 并感应出极化强度. 电场对垂直方向的偶极子振动无诱导效应, 其极化强度为0. 电场诱

图1 (网络版彩图)(a) 温度对 G 的影响; (b) 电场对 G 和两个极化强度(G 能谷)的影响

图2 (网络版彩图)偶极子各个方向的取向概率随电场的变化

导的极化强度仍然满足式(3a)。因此,产生极化强度的原胞有两个能级状态:低能级的偶极子取向铁电态和高能级的顺电态。随电场的增加,取向为铁电态的密度 ρ_+ 不断增大,总的极化 $P_t = \rho_+ P_+$ 也不断增大。

$$\rho_+ = \frac{\exp(-G(P_+, E)/kT)}{4 + \exp(-G(P_+, E)/kT)}, \quad (6)$$

$$\rho_0 = (1 - \rho_+)/4,$$

其中, P_+ 为电场方向的偶极子产生的极化强度, 4表示垂直于电场的4个方向, 其平衡时的极化强度为0。顺电相介质的储能依然满足式(5), 但电场消失后因返回顺电相, 储能也随之释放。

3 结果与分析

从式(3a)可以看出, 对铁电体性能有影响的参数有3个: 居里温度 T_c 及两个变量 α_0 和 β 。尽管在实际应用中 T_c 具有重要的意义, 但在理论模型中只是一个确定相对位置的量, 对材料的性能并不产生影响。因此, 设

其为一个合理值, 如300。在顺电相不加电场时, 由式(2b)导出的平衡时的极化强度为0, 即仅 α_0 起作用。加电场会诱导电场方向的极化, α_0 和 β 均起作用。

在外加电场 E 的作用下, 由式(3b)可以得到 G_+ 和 G_- 以及 P_+ 和 P_- 随电场的变化。再由式(4)可以得到 ρ_+ 和 ρ_- 随 G_+ 和 G_- 及 E 的变化。利用式(1)得到 P_t 并导出式(5)的极化储能原理, 用数值模拟方法可直观显示出极化储能与电场和温度的关系。当 α_0 和 β 变化时, 极化储能与电场和温度的关系会相应地变化, 实验测量的介电常数和电滞回线也会相应地变化。数值模拟方法给出了直观的显示。

铁电参数 α_0 和 β 通过吉布斯自由能影响了极化的温度关系, 进而影响了介电常数 ϵ 和电滞回线, 并最终影响了储能性质, 因而三者是紧密相联的。

3.1 极化与介电常数效应

α_0 和 β 均在(0.1-0.4)的范围内变化时, 由式(3b)得到的电场方向偶极子导致的极化强度如图4所示。图4(a)~(c)所示的为极化强度 α_0 与 β 比值从1/4到4/1不断增加的过程。图4(a)显示了极化强度在电场作用下有较大的增量, 即具有较大的场致诱导极化效应, 但无电场时的数值较小。图4(c)显示了极化强度在电场作用下有极小的场致诱导极化效应, 但无电场时的数值较大。图中的插图为加电场后的 $P_+(E)$ 与未加电场的 $P_+(0)$ 之差, 代表电场诱导极化的程度。由图可知, 三者的峰值差别不大, 仅宽度不同。图4(a)插图的峰在顺电相较高, 对应着较大的诱导效应。

图5为根据式(3c)进行数值模拟得到的结果。从图5(a)~(c)的变化可以看出, 随着 α_0/β 比值的增大, 低电场时介电峰的峰宽逐渐变窄, 峰值变高; 高电场时的

图3 (网络版彩图)电场对极化强度和储能的影响。(a) 电场对 P_+ 和 P_- 的影响; (b) 电场对式(1)中 P_t 的影响, 饱和值的反向延长线与纵轴的交点为自发极化强度 P_s ; (c) 电场使偶极子转向所储存的能量 W 、回线内的不可恢复能量 W_{irr} 和回线外的可恢复能量 W_r

图4 (网络版彩图)电场对沿电场方向偶极子不同参数的影响. (a) $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.4$; (b) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.4$; (c) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.1$. 插图表示电场诱导的极化 $P_+(E)$ 与 $P_+(0)$ 之差

图5 (网络版彩图)电场对不同参数介电常数的影响. (a) $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.4$; (b) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.4$; (c) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.1$

介电常数峰却逐渐升高.

3.2 电滞回线效应

利用电场相关的式(3a)的吉布斯自由能及式(4a)与(4b)的取向概率变化, 将电场方向偶极子最近邻间的耦合作用 JP^2 项引入到吉布斯自由能 $G(P_+)$ 中, 可以得到电滞回线^[14].

图6(a)中电滞回线的 P_i 数值相对较小, 电滞回线在较宽的温度区域内形状缓慢变化, 插图中的回线变化也较慢. 在接近居里温度的较宽区域内存在电场诱导极化形成的束腰形状的电滞回线. 在相同的耦合效果下矫顽场数值相对最小. 图6(b)中电滞回线的 P_i 数值比图6(a)中的略大, 回线变化的温度区域变窄. 图6(d)给出了两者在 $T=260$ 时回线上曲线的过渡变化, 即 α_0 的变化对电滞回线的影响. 图6(c)中电滞回线的 P_i 数值相对较大, 温度变化区域最窄, 在 $T=270$ 时回线接近于方形. 图6(e)给出了在 $T=280$, $\alpha_0=0.4$ 时回线上曲线的过渡变化. 综上所述, 随着 α_0/β 的增大, 回线高度增大, 矫顽场增大, 变化的温区变窄. 此与介电常数的变化有相似

之处.

3.3 铁电储能

铁电体储能的电场与温度关系完全依赖于电滞回线的电场与温度关系. 根据式(5)和电滞回线的电场与温度关系, 利用初始升温曲线得到的结果如图7所示.

图7显示了三种不同参数对极化储能的影响, 它们均具有相同的规律: 低电场时储能峰在低温, 且随电场增大而增大, 储能峰位于高于 $T_c=300$ 的顺电相, 如图7(a)~(c)中3个储能峰的峰温分别位于353, 312, 312处. 当 α_0/β 比为1/4时, 随电场增加, 储能峰缓慢向高温移动, 当 $E=60$ 时达到了居里温度 T_c , 且在高电场时表现出圆滑且宽厚的峰形(图7(a)); 在低电场时随电场的增加储能峰向高温方向移动的速度较快, 到达 $E=30$ 后, 其增加缓慢, 在高电场时峰的宽度减小且变得尖锐(图7(b)); 图7(c)显示在低电场时随电场增加储能峰移向高温的速度最快, 到达 $E=20$ 后缓慢增加, 到 $E=30$ 后峰基本保持在 T_c , 高电场时峰的高度极高且尖锐.

在铁电体的充放电测量中, 图7表示的是外场对铁

图 6 (网络版彩图)不同参数对电滞回线的影响($J=3.0$). (a) $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.4$; (b) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.4$; (c) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.1$. 三个插图分别表示电场增大时(3, 6, 9, 12, 15, 20)回线的变化规律. (d) $\beta=0.4$, $\alpha_0=0.1\sim 0.4$ 时电滞回线的上曲线; (e) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.4\sim 0.1$ 时电滞回线的上曲线

图 7 (网络版彩图)不同参数对极化储能的影响. (a) $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.4$; (b) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.4$; (c) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.1$

电体的充电储能. 虽然图7(a)与(b)的峰高相近, 但前者的峰更宽, 因而储能性能更好. 而图7(c)的峰则高于图7(a)和(b), 表明在 T_c 附近较窄的温度范围内有极高的储能性能.

图8为电滞回线的上曲线在电场从 E_m 降至0时与纵轴所围的面积, 表示铁电体在电场储能后的放电能量密度. 图8(a)~(c)在峰的高度和宽度方面与图7(a)~(c)所示相似. 两者在两个电场值($E=30, 60$)的比较如图8(d)~(f)所示. 由于顺电相极化强度的产生均为电场的诱导极化, 不存在剩余极化(回线通过中点), 因而储能会全部释放, 充电的能量密度与放电的相同. 然而对

于铁电相, 电滞回线导致的诱导极化会随温度下降而增大, 使充电与放电的能量密度出现了较大差异. 通过 $E=30$ 和 $E=60$ 的曲线比较可发现, $E=30$ 的曲线显示出更大的差异, 即高场下具有更高的放电与充电比.

铁电体具有独特的相变温度附近巨大的电场诱导极化效应, 如图4中插图所示. 这种极化效应导致了铁电体极度敏感的热释电效应和电场致介电调节效应^[17], 同时也对电卡效应和能量的储存及释放效应产生影响.

铁电体的基本特征是电滞回线. 铁电性强的铁电体具有宽的电滞回线, 对应于大的剩余极化强度和方

图8 (网络版彩图)不同参数对极化储能及能量释放效应的影响. 加正向电场到最大 E_m 后下降形成电滞回线所释放的能量 W_r 与参数的关系. (a) $\alpha_0=0.1$, $\beta=0.4$; (b) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.4$; (c) $\alpha_0=0.4$, $\beta=0.1$. (d), (e), (f)分别为(a), (b), (c)在 $E=60$ 和 $E=30$ 时电场的储能 W 与回线释放能量 W_r 的对比曲线

形的回线变化, 导致了极弱的能量储存和释放特性, 如图4(c)所示的低温区极高的极化强度和图6(c)所示的方形的回线形状. 因此, 降低极化强度对于铁电体在能量器件方面的应用极为重要. Tang等人^[18]用10%过量PbO加入到四方相PLZT陶瓷中得到了剩余极化极小的电滞回线和大的储能密度.

图8的结果显示了铁电材料随参数变化会出现高而窄的储能峰或低而宽的储能峰, 即: 一种是低储能密度及宽的温区, 另一种是在相变点能够承受高电场时高储能密度及窄的温区, 进而通过参数变化可以进行连续调节. 上述结论的意义在于, 宽温度峰的介电常数有利于制备温度稳定型的储能材料, 高且尖锐介电常数峰的铁电材料有利于提高储能密度.

例如, Xu等人^[19]研究了La改性的PLZST铁电/反铁电陶瓷的储能特性, 其实验结果证实了本文的两个主要结论: 实验发现当La的量为0.12时, 其储能的温谱峰值在40°C, 远低于介电峰所在的150°C, 说明使用电滞回线而不是介电常数峰推导铁电体储能的方法是正确的. 当La的量为0.16时, 电滞回线的储能值与放电电流的面积是一致的. Zhong等人^[20]报道了0.06Ba-PLZST铁电陶瓷的实验结果, 也证实了8 kV/mm电场

下极化强度所围面积与电流释放的能量密度基本相同, 略高于0.60 J/cm³. 上述两个实验结果说明, 用电滞回线的面积积分方法计算储能是合理可靠的. 在近年来的实验研究中, 大量多层或异层结构的陶瓷薄膜和弛豫铁电/反铁电^[21], 铁电/绝缘/铁电^[11], 梯度铁电^[22], 稀土改性^[23]等各种方法均被^[24]用于降低剩余极化强度以提高可恢复能量 W_r 在 W 中的比例.

4 结论

将吉布斯自由能方法扩展到三维铁电体, 在极化与介电两个方面对二阶相变铁电体的储能特性进行研究, 得到了以下基本结论:

(1) 对储能有实际意义的是极化储能而不是介电储能, 因为实验测量的介电常数并不对应电容率. 同时, 通过研究证实了该介电常数与储能特性之间存在关联;

(2) 极化储能与铁电参数和电场密切相关. 随着 α_0/β 的增大, 储能峰上升并向高温移动, 且伴随着峰型变窄. 电场增大, 储能峰从低温向居里温度移动, 并在较高的电场下, 越过居里温度;

(3) 较低的介电常数会有较低的储能密度及较宽的介电峰对应较宽的储能峰;

(4) 尖锐的介电峰对应尖锐的储能密度峰, 且峰值极高, 有效温度较窄, 峰值在高电场下略高于居里温度。

参考文献

- 1 Zhang X, Shen Y, Xu B, et al. Giant energy density and improved discharge efficiency of solution-processed polymer nanocomposites for dielectric energy storage. *Adv Mater*, 2016, 28: 2055–2061
- 2 Kwon D K, Lee M H. Temperature-stable high-energy-density capacitors using complex perovskite thin films. *IEEE Trans Ultrason Ferroelect Freq Contr*, 2012, 59: 1894–1899
- 3 Peng B, Xie Z, Yue Z, et al. Improvement of the recoverable energy storage density and efficiency by utilizing the linear dielectric response in ferroelectric capacitors. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 052904
- 4 Wang T, Jin L, Li C, et al. Relaxor ferroelectric BaTiO₃-Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ceramics for energy storage application. *J Am Ceram Soc*, 2014, 98: 559–566
- 5 Xie Z, Yue Z, Ruehl G, et al. Bi(Ni_{1/2}Zr_{1/2})O₃-PbTiO₃ relaxor-ferroelectric films for piezoelectric energy harvesting and electrostatic storage. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 243902
- 6 Hao J, Xu Z, Chu R, et al. Enhanced energy-storage properties of (1-x)[(1-y)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_{3-y}(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃]-x(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics. *Solid State Commun*, 2015, 204: 19–22
- 7 Laghari J R, Sarjeant W J. Energy-storage pulsed-power capacitor technology. *IEEE Trans Power Electron*, 1992, 7: 251–257
- 8 Ma B, Narayanan M, Balachandran U B. Dielectric strength and reliability of ferroelectric PLZT films deposited on nickel substrates. *Mater Lett*, 2009, 63: 1353–1356
- 9 Ma B, Tong S, Narayanan M, et al. Fabrication and dielectric property of ferroelectric PLZT films grown on metal foils. *Mater Res Bull*, 2011, 46: 1124–1129
- 10 Xie Z, Yue Z, Peng B, et al. Large enhancement of the recoverable energy storage density and piezoelectric response in relaxor-ferroelectric capacitors by utilizing the seeding layers engineering. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 202901
- 11 Zhang T, Li W, Zhao Y, et al. Ultrahigh energy storage performance of opposite double-heterojunction ferroelectricity-insulators. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706211
- 12 Sun Z, Ma C, Liu M, et al. Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors via interface engineering. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604427
- 13 Pan H, Zeng Y, Shen Y, et al. BiFeO₃-SrTiO₃ thin film as a new lead-free relaxor-ferroelectric capacitor with ultrahigh energy storage performance. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5920–5926
- 14 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: 402–410
- 15 Lines M E, Glass A M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 1997. 76
- 16 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
- 17 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
- 18 Li B, Liu Q X, Tang X G, et al. Antiferroelectric to relaxor ferroelectric phase transition in PbO modified (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ ceramics with a large energy-density for dielectric energy storage. *RSC Adv*, 2017, 7: 43327–43333
- 19 Xu R, Tian J, Feng Y, et al. Effects of Ti content on dielectric and energy storage properties of (Pb_{0.94}La_{0.04})[(Zr_{0.70}Sn_{0.30})_{1-x}Ti_x]O₃ ferroelectric/antiferroelectric ceramics. *J Adv Dielect*, 2016, 06: 1650033
- 20 Zhang Q, Liu X, Zhang Y, et al. Effect of barium content on dielectric and energy storage properties of (Pb,L a,B a)(Zr,S n,T i)O₃ ceramics. *Ceramics Int*, 2015, 41: 3030–3035
- 21 Nguyen M D, Rijnders G. Thin films of relaxor ferroelectric/antiferroelectric heterolayered structure for energy storage. *Thin Solid Films*, 2018, 659: 89–93
- 22 Zhang L, Hao X, Yang J, et al. Large enhancement of energy-storage properties of compositional graded (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ relaxor ferroelectric thick films. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 113902
- 23 Chen J, Tang Z, Yang B, et al. High energy storage performances in lead-free BaBi_{3.9}Pr_{0.1}Ti₄O₁₅ relaxor ferroelectric films. *Appl Phys Lett*, 2018,

113: 153904

- 24 Yao Z, Song Z, Hao H, et al. Homogeneous/Inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances. *Adv Mater*, 2017, 29: 1601727

Polarization energy storage effect of ferroelectrics

CAO WanQiang¹, CHEN GanLin¹, CHEN Yong^{1,2}, WANG LongHai¹, ZHANG Lei¹, QI YaJun¹ & PAN RuiKun¹

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

² School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan 430062, China

The dipole of a three-dimensional ferroelectric is distributed homogeneously in specific polarization directions related to its lattice orientations. Upon applied electric field, dipoles in all directions respond differently to electric field, resulting in various field-induced effects. The most basic effect is polarization induction effect by electric field sharply in the phase transition temperature region, which results in higher energy storage density in the corresponding temperature region. Based on the relationship between the three-dimensional Gibbs free energy and polarization in ferroelectrics from the Devonshire theory, the influences of the induced effect and reorientation of the dipole of ferroelectric on the polarization energy storage density and discharge energy density are obtained. The results show that the peak temperature of energy storage density under low electric field is lower than the Curie's temperature, and it approaches and exceeds the Curie's temperature with the increase of electric field. The ratio of two ferroelectric parameters has significant influence on the polarization behavior, hysteresis loop and energy storage density of ferroelectrics and causes their correlations, in which the temperature width of the dielectric peak corresponds to the temperature width of the shape change of hysteresis loop and the temperature width of the energy storage density peak. The higher the energy storage density peak is, the narrower the temperature area of the peak is.

ferroelectrics, energy storage effect, polarization

doi: [10.1360/N092018-00435](https://doi.org/10.1360/N092018-00435)