

# 铁电陶瓷 PMN-PT 在室温附近的退极化致冷效应

罗海华\*

罗裕基

张进修

(中山大学物理学系, 广州 510275) (中山大学化学系) (中山大学物理学系)

**摘要** 本文推导了有序熵变化量及温度变化量与外加电场大小、操作温度和材料居里常数之间的关系。在室温附近, 对铁电陶瓷 PMN-PT 的致冷效应进行了测量验证, 与理论推导的结论定性吻合。在 16 kV/cm 电场下再退极化, 可产生 2 K 的温度变化。本文并对此效应作了初步的解释。

**关键词** 退极化致冷, 有序熵, PMN-PT

**分类号** TB66

氟里昂由于对臭氧层有破坏作用而被逐步禁用, 人们正致力于寻找新的制冷方法。其中, 绝热去磁致冷在室温附近的应用研究近年来成了热门。而与磁致冷原理相类似的退极化致冷, 却极少有人研究。

在外加电场下, 有些材料其体内电偶极子的有序熵会发生变化, 退极化致冷就是利用这一效应来达到目的。而且, 退极化致冷除继承了磁致冷的优点外, 还具有这样一个优点: 产生高电场比产生高磁场容易, 且设备要简单得多。

以前人们一直认为<sup>[1]</sup>, 退极化致冷的效应值要比磁致冷的效应值低几个数量级, 因而很少有人在此方面感兴趣, 在室温附近的应用研究少, 普遍认为需要进一步寻找合适的材料。我们对铁电陶瓷 PMN-PT 样品的这一效应进行了测量, 发现在室温附近, 在 16 kV/cm 电场下的非绝热循环过程中, 可获得 2 K 的温度变化。这与绝热去磁致冷在高磁场下获得的效应值不相上下。

## 1 原理及推导

对处于顺电相的材料施加一个外电场, 其体内电偶极子趋向于沿电场方向排布, 有序熵降低, 放出能量; 退电场后, 偶极子又重新趋向于混乱排布, 有序熵增加, 此时需从材料本身或外界吸收热量。这从宏观上表现出放热、吸热两个过程。退极化致冷就

收稿日期: 1993-06-23

\* 90 级硕士研究生

是通过外电场控制材料的偶极子有序熵来达到目的. 此外, 顺电-铁电相变属一级相变的材料, 在近居里点的顺电相上, 出现电场诱导铁电相变现象<sup>[2]</sup>, 因而, 加/退电场过程的有序熵变化更大.

我们由 Gibbs 方程<sup>[3]</sup>和内能变化公式得到以下的 Maxwell 关系:

$$(\partial S / \partial E)_T = (\partial P / \partial T)_E \quad (1)$$

再利用 Curie-Weiss 定律:  $K = C / (T - T_0)$

$$\text{得} \quad (\partial S / \partial E)_T = -k_0 EC / (T - T_0)^2 \quad (2)$$

其中,  $k_0$  是真空介电常数,  $T_0$  是样品的特征温度, 对一级相变,  $T_0 < T_C$ ; 对二级相变,  $T_0 = T_C$ .  $C$  是材料的居里常数 (数量级为  $1 \sim 10^6$ ), 它与材料本身性质 (单位体积内电偶极子数和电偶极矩) 有关.

对 (2) 式两边积分, 电场由 0 到  $E$

$$\Delta S_{有序} = -k_0 CE^2 / (T - T_0)^2 \quad (3)$$

(3) 式中, 右边的负号表示有序熵随电场的增大而降低, 有序熵变化的大小  $\Delta S$ , 与电场的平方成正比; 与  $(T - T_0)$  的平方成反比, 操作温度  $T$  越靠近  $T_0$ , 则效应越显著; 此外,  $\Delta S$  与材料的居里常数  $C$  密切相关.

我们再考虑温度的变化. 根据变换式

$$(\partial S / \partial E)_T = -(\partial S / \partial T)_E (\partial T / \partial E)_S = -(\partial T / \partial E)_S \cdot C_E / T \quad (4)$$

其中,  $C_E$  为恒场热容量.

把 (2) 式代入 (4) 式, 对两边积分 (电场从 0 到  $E$ ), 温度由  $T_1$  到  $T_2$ ,  $\Delta T = T_2 - T_1$ ), 当  $T_1$ 、 $T_2$  在  $T_0$  附近时, 可近似得到

$$\Delta T = k_0 CE^2 / [2C_E (T - T_0)] \quad (5)$$

(5) 式与 (3) 式十分相似, 所不同的是:  $\Delta T$  与  $(T - T_0)$  是反比关系, 而不是平方反比关系, 并且多了一个恒场热容量  $C_E$ .

根据上述分析、推导, 我们在选择样品时要考虑: 材料的居里常数尽量高; 居里温度在室温附近, 饱和极化强度  $P_s$  要尽量大; 此外, 考虑到室温附近, 材料的晶格熵影响很大, 所以要求材料的比热越低越好; 考虑到热量传输的问题, 则要求材料具有高的热导率.

基于以上考虑, 我们选择了 PMN-PT 铁电陶瓷作样品进行测量<sup>[4]</sup>.

## 2 样品制备

本实验是用溶胶-凝胶 (sol-gel) 法从金属酒石酸盐中制备 PMN-PT 粉末. 样品的名义成分为: 95% Pb ( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ ) O<sub>3</sub> (PMN) + 5% PbTiO<sub>3</sub> (PT). 原始试剂是: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (AR)、Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (AR)、MgCO<sub>3</sub> (AR)、TiCl<sub>4</sub> (CP), 酒石酸溶液是由分析纯的酒石酸晶体配制而成. 首先是制备可溶性的过氧铌络合物, 然后把它们的酒石溶液混合, 水解后形成溶胶, 最后脱水形成干凝胶. 经过 820 °C 预烧后, 以 100 MPa 压力, 压成直径为 20 mm, 厚 1 mm 的圆片, 然后在密封条件下烧结 1 h. 烧结后的样品进行表面磨光后, 镀上 Ag 电极, 进行下一步测量.

[Severely distorted and illegible text]



[Severely distorted and illegible text]



[Severely distorted and illegible text]

[Severely distorted and illegible text]



[Severely distorted and illegible text]

### 3 测量结果和讨论

利用国产 CJ2676 型耐压测试仪提供交流高压, 经硅堆整流, 大电容滤波后, 产生直流高压加到样品上, 串联一只微安表监测样品的漏电流 (在实验过程中未见微安表的偏转); 样品浸于硅油内, 以防止高压放电; 用两支铜-康铜热电偶监测温度变化 (一支测样品的温度变化, 另一支测样品附近的硅油温度), 然后用 Yokogawa Hokvshin 电气公司的 3066 型单行记录仪记录温度变化.

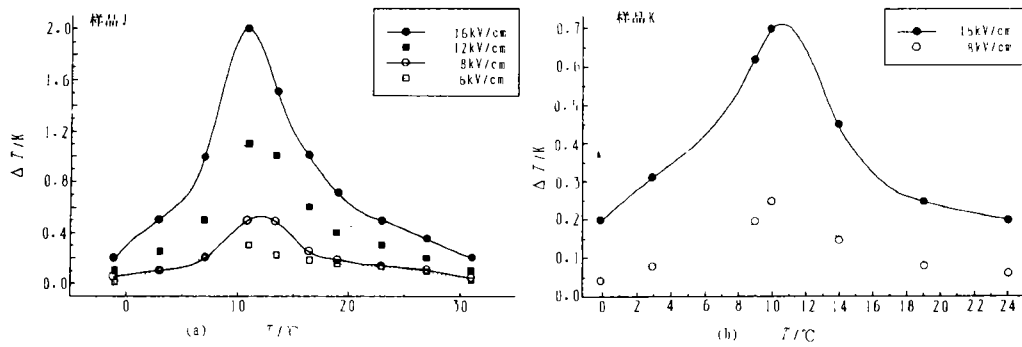


图 3 样品 J (a), K (b) 在不同电场下,  $\Delta T$  随温度变化曲线

Fig. 3 The  $\Delta T$ - $J$  curves of sample J (a) and K (b)

图 3 是样品 J 和 K 在不同电场下, 一个循环, 温度变化量随温度变化的曲线. 由 (a)、(b) 两个图的比较可见, 在相同条件下, 样品的居里常数越大, 则效应越显著. 图 4、图 5 是根据图 3 (a) 中样品 J 的数据作出的温度变化值  $\Delta T$  与电场  $E$  及  $(T-T_0)$  的关系图. 从图 4 中可见, 不同温度下的  $\ln \Delta T - \ln E$  直线的斜率为 2, 说明了  $\Delta T$  与  $E$  成平方正比关系, 这与 (5) 式的结论相一致; 图 5 中, 不同电场下的  $\ln \Delta T - \ln (T-T_0)$  直线的斜率略小于 -1, 即说明  $\Delta T$  与  $(T-T_0)$  大致成反比. 斜率的数值不等于 -1 的原因之一是推导 (5) 式的过程中取了近似, 而且, (5) 式是在绝热的条件下 ( $S$  不变) 推导出来的, 而本实验是在非绝热条件下进行的, 考虑到以上两点, 斜率值在 -1 与 -2 之间, 并接近 -1 是合理的.

PMN-PT 属位移型铁电体, 顺电相的空间群为  $Pm3m (O_h)$ , 但由于其相变是弥散型的弛豫相变, 即在高于居里点的温度上, 已经出现微电畴, 也即存在永久极矩, 所以, 存在用电场可以控制的电偶极子有序熵. 此外, PMN-PT 的顺电-铁电相变属一级相变, 在近居里点时, 可通过电场诱导铁电相变, 伴随有相变熵的产生. 这是在居里点以上, 加/退电场可产生放/吸热现象的原因.

在居里点以下, 由于热驻极体的影响, 出现了介电常数变化与直流极化强度变化不一致的现象<sup>[1]</sup>.

$$P(T, E) = k_0 \int_0^E K(T, E') dE' + Pr(T) \quad (6)$$

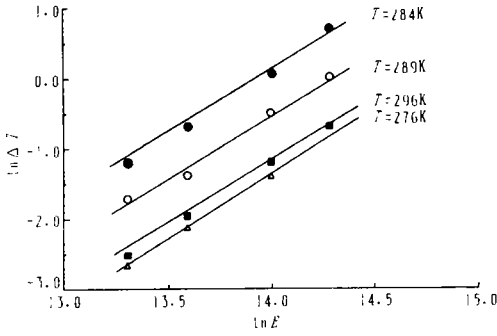


图 4  $\ln\Delta T - \ln E$  图

Fig. 4 The  $\ln\Delta T - \ln E$  relation of sample J

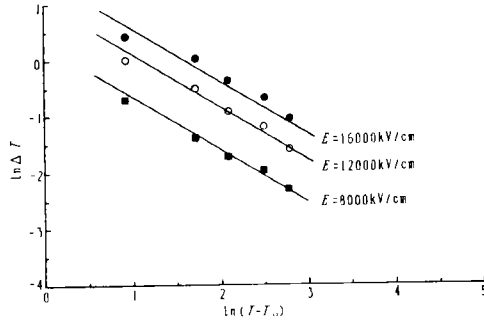


图 5  $\ln\Delta T - \ln(T - T_0)$  图

Fig. 5 The  $\ln\Delta T - \ln(T - T_0)$  relation of sample J

由 (6) 式可见，由于多出了一项剩余极化强度  $P_r(T)$  的影响，即使在居里温度以下， $dK(T)/dT > 0$ ，因为  $dP_r(T)/dT < 0$ ，且  $|dP_r(T)/dT| > |dK(T)/dT|$ ，所以， $dP(T, E)/dT$  仍小于 0，去极化后仍有温降效应，直至温度进一步降低，至  $dP/dT \geq 0$  时，效应消失。

样品 J 在 11 °C 时，在 16 kV/cm 电场下再去极化，观察到了样品有 2 K 的温度变化，与磁致冷在高磁场及绝热的条件下获得的效应值相比，在同一水平，可见，退极化致冷具有广阔的研究前景。

#### 4 结 论

本文对铁电陶瓷 PMN-PT 在室温附近的退极化致冷效应进行了测量，测量结果与理论推导的结论定性吻合。在非绝热的条件下，在 16 kV/cm 的电场下再退极化，观察到最大有 2 K 的温度变化。

感谢本校化学系郑臣谋、单石文在样品制备方面提供的帮助。

#### 参 考 文 献

- 1 Ray Radebanch, 郑树湘译. Electrocaloric Refrigeration for the 4~20k Temperature Range. 低温与超导, 1983 (4): 36
- 2 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- 3 三井利夫, 达崎达, 中村英一. 铁电物理学导论. 北京: 科学出版社, 1983
- 4 Swartz S L, Shrowt T R et al. Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics. J of the Am Ceram Soc, 1984, 67 (5): 311

## Depolarizational Refrigeration Effect of PMN-PT Ferroelectric Ceramics near Room Temperature

*Luo Haihua \* Luo Yuji Zhang Jinxiu*

**Abstract** The ordering entropy of electric dipoles inside a paraelectric salt can be altered by applying an electric field and this produces a refrigeration effect. The relations between the entropy change, the temperature change and the intensity of electric field, temperature, the Curie constant of the sample have been obtained on dielectric theory. The depolarizational refrigeration effect of PMN-PT samples near room temperature has been studied and the results of the experiments qualitatively match the conclusion of theoretical deduction. A 2 K temperature change can be observed after depolarization under 16 kV/cm electric field. The present paper gives a preliminary explanation to this effect.

**Keywords** depolarizational refrigeration, ordering entropy, PMN-PT

---

\* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275