

铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)陶瓷的电卡效应

蒋妮玉¹, 孙浩宸¹, 林明梅¹, 王定远², 刘来君¹

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 数字化家电国家重点实验室, 青岛 266103)

摘要: 电卡效应制冷技术因其高效节能、易小型化及环境友好等优势成为固态制冷领域的研究热点, 然而在低电场下实现大绝热温变(ΔT)和宽工作温区(T_{span})仍面临挑战。本研究通过传统固相反应法制备了不同钛酸铅(PT)含量的 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$)铁电弛豫体陶瓷, 探究了 PT 含量对材料电卡性能的影响机制。结果表明, 随着 PT 含量增加, 材料的弛豫体特性逐渐减弱, 介电频率色散程度降低, 铁电行为趋于典型铁电体。其中, 0.88PMN-0.12PT 样品在 50 kV/cm 低电场下表现出优异的电卡性能, ΔT 最大值达 1.60 K, 且在 30~180 °C 宽温区内 ΔT 均高于 0.5 K。压电力显微镜(Piezoresponse force microscopy, PFM)显示该样品具有均匀分布的长程铁电畴结构, 其温度变化源于电场卸载过程中铁电畴从有序态向无序态转变引起的熵变。结合介电、铁电及畴结构分析, 揭示了弛豫铁电体的弥散相变特性与宽温区电卡性能的关联性。本研究为低场驱动、宽温区适用的铅基电卡材料设计提供了理论依据, 并展示了其在固态制冷器件中的潜在应用价值。

关键词: 铌镁酸铅-钛酸铅; 电卡效应; 弛豫铁电体; 宽温度区间

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0096-09

Electrocaloric Effect of Lead Magnesium Niobate-lead Titanate (PMN-PT) Ceramics

JIANG Niyu¹, SUN Haochen¹, LIN Mingmei¹, WANG Dingyuan², LIU Laijun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. State Key Laboratory of Digital Home Appliances, Qingdao 266103, China)

Abstract: Electrocaloric refrigeration technology has emerged as a research hotspot in solid-state cooling due to its advantages of high energy efficiency, miniaturization potential and environmental friendliness. However, achieving a large adiabatic temperature change (ΔT) and a wide operation temperature (T_{span}) under low electric fields remains challenging. In this study, a new type of PT ceramics, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$) ferroelectric relaxor with different PT contents, was synthesized via a conventional solid-state reaction method. The influence of PT concentration on their electrocaloric performance was investigated. Results indicate that increasing PT content weakens their relaxor characteristics, reduces their dielectric frequency dispersion, and drives their relaxor ferroelectric behavior toward normal ferroelectric. Notably, the 0.88PMN-0.12PT ceramic exhibits outstanding

收稿日期: 2025-02-22; 收到修改稿日期: 2025-04-04; 网络出版日期: 2025-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(12264012); 山东省重点研发计划(2022CXGC020203)

National Natural Science Foundation of China (12264012); Key Technology Research and Development Program of Shandong Province (2022CXGC020203)

作者简介: 蒋妮玉(2004-), 女, 硕士研究生. E-mail: nyjiang6271@163.com

JIANG Niyu (2004-), female, Master candidate. E-mail: nyjiang6271@163.com

通信作者: 刘来君, 教授. E-mail: ljliu2@163.com

LIU Laijun, professor. E-mail: ljliu2@163.com

electrocaloric properties under a low electric field of 50 kV/cm, achieving a maximum ΔT of 1.60 K, with ΔT exceeding 0.5 K across a broad temperature range of 30–180 °C. Piezoresponse force microscopy (PFM) reveals its uniformly distributed long-range ferroelectric domain structure. The electrocaloric effect originates from entropy changes induced by transition of ferroelectric domains from an ordered to a disordered state during electric field unloading. By integrating dielectric, ferroelectric and domain structure analyses, the diffuse phase transition of relaxor ferroelectrics is correlated to their wide-temperature-range electrocaloric performance. This study provides theoretical guidance for designing lead-based electrocaloric materials compatible with low-field driving and wide temperature ranges, which has potential for applications in solid-state refrigeration devices.

Key words: lead magnesium niobate-lead titanate; electrocaloric effect; relaxor ferroelectric; wide operating temperature

近年来, 铁电体的电卡效应被广泛认可且深入探索, 研究表明此类材料有望用于固态制冷器件^[1-2]。固态制冷技术因其环保性、高效节能特点而成为研究的焦点^[3], 其中电卡制冷技术因其显著的节能、环保和高性能成为目前制冷技术研究的热点方向之一, 有望应用于微电子器件、集成电路和空调等制冷领域^[4-9]。电卡制冷基于电卡效应, 电卡效应是指由电场改变而引起的极性材料的绝热温变或等温熵变^[1, 10-12]。对于铁电体而言, 并不是在任何时候都具有铁电性, 只有当其从高温顺电相转变为低温铁电相时其才能表现出铁电性。在探讨铁电体的性质时, 温度是一个不可忽略的因素, 它能够引发铁电相与顺电相之间的转变^[13]。这一转变发生在特定温度点, 这个温度点被称为居里温度(T_C)。当温度低于居里温度时, 晶体表现出铁电性, 即具有自发极化特性^[14-15]。

弛豫铁电材料作为一种重要的功能性材料, 近年来在电子器件和传感器领域的应用引起了广泛关注。其中, 作为典型弛豫铁电体材料的铌镁酸铅($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PMN)在众多材料中脱颖而出, 其出色的压电性能备受关注。然而, 因其具有较低的相变温度($-12\text{ }^\circ\text{C}$), 致使其压电性能容易受损, 这极大限制了 PMN 的实际应用^[16]。为解决此问题, 引入了与 PMN 结构相似的传统铁电材料钛酸铅(PbTiO_3 , PT), 与 PMN 形成连续固溶体 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, 引入 Ti^{4+} 增强了 PMN 系统的无序度^[17]。研究发现, 当 PT 含量较低时, PMN-PT 体系具有三方(R)铁电相结构; 当 PT 含量较高时, PMN-PT 体系具有四方(T)铁电相结构; 在准同型相界(Morphotropic phase boundary, MPB)附近, PMN-PT 体系处于三方相和四方相共存的状态, 其压电、介电和电致伸缩性能均有显著提升^[18-19]。Wu 等^[20]研究发现, PMN-PT 的最大电卡效应强度发生在 MPB 区域内, 较大

的绝热温度变化是由 MPB 区域内的极化容易旋转引起的。除了研究 MPB 的相关性能, Vrabelj 等^[21]研究了低含量 PT 的 PMN-0.1PT 其显微结构和致密度对电卡效应的影响, 发现合适的晶粒尺寸和致密度能够显著提高材料的击穿场强, 获得的大电卡效应可以与 MPB 附近的材料相媲美。另外在 PMN-PT 中引入异价离子, 产生的钉扎效应也是一种有效的电卡效应材料设计方法^[22]。此外弛豫铁电体的相变呈现出弥散特性^[23], 没有固定的相变温度, 只存在一个特征温度(T_m), 这使其在外部电场作用下极化状态变化较为容易, 有利于获得较好的电卡效应。

本工作使用固相合成法制备了一系列 PMN 和 PT 固溶比的陶瓷样品, 具体组分为 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$), 一方面可以适当提高材料的 T_C , 使 T_m 落在室温范围内, 另一方面加入 Ti^{4+} 能够提高 PMN 的无序度, 从而提高材料的综合电卡性能。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、介电温谱、铁电测试以及压电力显微镜等测试手段研究陶瓷的结构、介电性能和铁电性能等, 通过间接法表征其电卡性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

陶瓷样品的通式为 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$), 采用高纯度 Nb_2O_5 (分析纯, 99.9%, Aladdin)、 PbO (分析纯, 99.9%, Aladdin)、 MgO (分析纯, 99.99%, Aladdin) 和 TiO_2 (分析纯, 99.9%, Aladdin) 作为原材料, 用传统固相烧结法合成陶瓷样品。首先, 称取化学计量比的 Nb_2O_5 和 MgO 与无水乙醇混合球磨 12 h, 将粉料放入烘箱中干燥 12 h, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中煅烧 2 h, 得到

MgNb₂O₆ 粉体。然后将其与过量 3%(摩尔百分数)的 PbO 和 TiO₂ 混合球磨,待粉料干燥后,再次放入 850 °C 马弗炉中煅烧 2 h。之后再次进行二次球磨,使所得粉末全部混合均匀,烘干后最终得到所需的 (1-*x*)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-*x*PbTiO₃ 粉体。采用冷等静压法将粉体压片成型为厚度约 1 mm 的圆片,在氧气气氛下,于 1200 °C 烧结 3 h 获得致密陶瓷片。

1.2 性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD, χ' Pert PRO, PANalytical, 荷兰)研究陶瓷晶体结构。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本)观察陶瓷样品表面微观形貌,使用 Nano Measurer 软件提取晶粒大小,并使用高斯拟合获得平均晶粒尺寸。将陶瓷样品表面打磨抛光后被银,并且在 650 °C 马弗炉中烧结,保温 30 min 进行固化。使用佰力博介电温谱仪(DMS-3000, Partulab, 中国)测量介电性能。采用铁电测试仪(TF2000E, Aix ACCT, 德国)测试铁电性能,三角波加载频率为 10 Hz。PFM 通过压力显微镜(Oxford Instruments MFP-3D Origin+, 英国)测量。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与微观形貌

图 1 为 (1-*x*)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-*x*PbTiO₃ (*x*=0.08, 0.10, 0.12 和 0.14) 陶瓷样品的 XRD 图谱。如图所示,所有 XRD 图谱无明显杂峰,表明合成的各化学计量比的 PMN-PT 均为纯相。从放大图可以看出,峰位置基本不变,未发生明显偏移,且峰形同样没有发生变化。这表明固溶体相结构保持稳定,没有到达 MPB 附近。XRD 图谱峰形对称性良好,陶瓷样品可能是赝立方相。在后续的相关铁电测试中,进一步发现陶瓷样品存在铁电弛豫体行为,且有较小的剩余极化,再次证实为赝立方相^[24-25]。

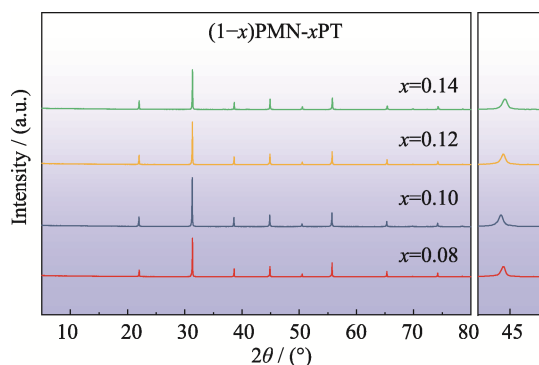


图 1 (1-*x*)PMN-*x*PT 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (1-*x*)PMN-*x*PT ceramics

图 2(a)是 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的 SEM 照片,由图可观察到该陶瓷晶粒尺寸均匀,且表面没有明显的气孔和杂质,同时晶界清晰,这表明陶瓷拥有致密度较高的显微结构。图 2(b)为 0.88PMN-0.12PT 陶瓷晶粒尺寸分布图,图示曲线采用高斯公式进行拟合获得。通过分析可知 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的平均晶粒尺寸约为 2.41 μm。

2.2 介电性能

图 3 为 (1-*x*)PMN-*x*PT (*x*=0.08, 0.10, 0.12, 0.14) 陶瓷的介电温谱和介电损耗。正常铁电体介电温谱通常表现为在 *T_C* 附近出现尖锐的介电常数峰值,而弛豫铁电体的介电峰呈现弥散特性且伴随着频率色散,在介电温谱中不存在准确的相变温度,但却存在介电常数最大值对应的特征温度 *T_m*^[26-27]。从图中可以看出, (1-*x*)PMN-*x*PT 陶瓷样品为典型的弛豫铁电体。随着样品中 *x* 含量的增加,介电常数最大值也随之增加,介电损耗均低于 0.10, *T_m* 也随之向温度升高的方向移动。除此之外,峰形也从较平缓的走势逐渐向较尖锐的状态变化,这说明随着 PT 含量的逐步增加,陶瓷表现出从弛豫铁电体向正常铁电体转变的趋势。

为了深入分析弛豫铁电体的弥散相变行为,采用 Bokov 提出的 Lorentz 型公式^[28]进行描述:

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_A)^2}{2\delta_A^2} \quad (1)$$

式中, ε_A 为介电常数拟合参数, *T_A* 为对应的温度拟合参数, δ_A 为介电常数弥散性的度量。图 4 展示了对陶瓷样品介电常数 (*T* > *T_m*) 通过公式(1)进行拟合后所得到的图像。从图中可知,代表弥散程度的 δ_A 随着 PT 含量的增加而下降,说明随着 PT 含量的增加,陶瓷样品的弛豫特性也在逐渐下降,弥散现象逐渐减弱,陶瓷向正常铁电体转变。

介电频率色散是指介电常数随电场频率变化而变化的特性。在高频区,介电常数较大幅度减小并趋于稳定。图 5 中介电常数随 ln*f* 的线性关系能够

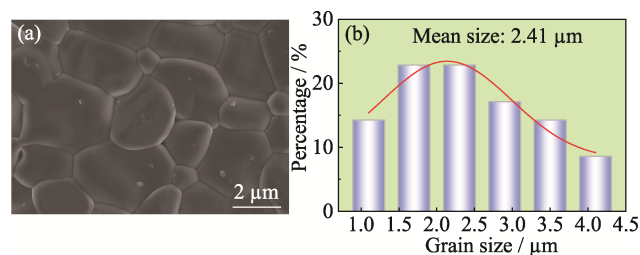


图 2 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的(a) SEM 照片和(b)晶粒尺寸分布

Fig. 2 (a) SEM image and (b) grain size distribution of 0.88PMN-0.12PT ceramic

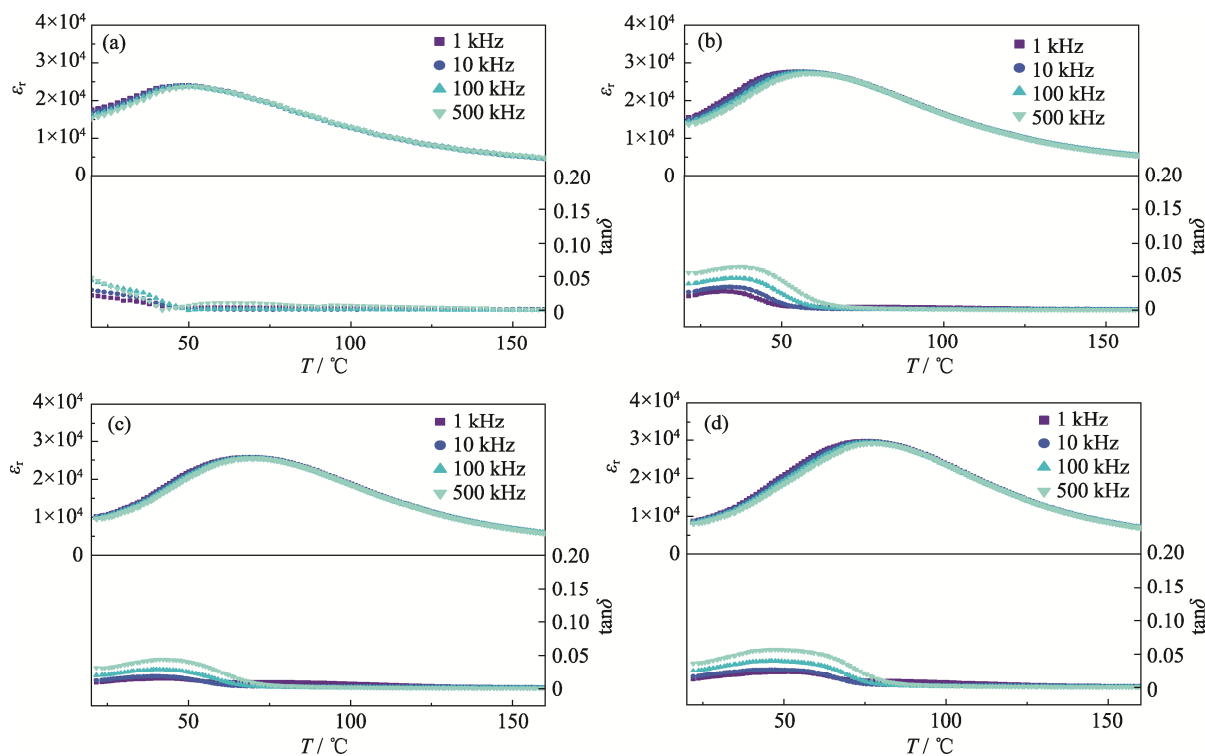


图 3 (1-x)PMN-xPT 陶瓷的介电温谱和介电损耗随温度的变化曲线

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric spectra and dielectric loss of (1-x)PMN-xPT ceramics

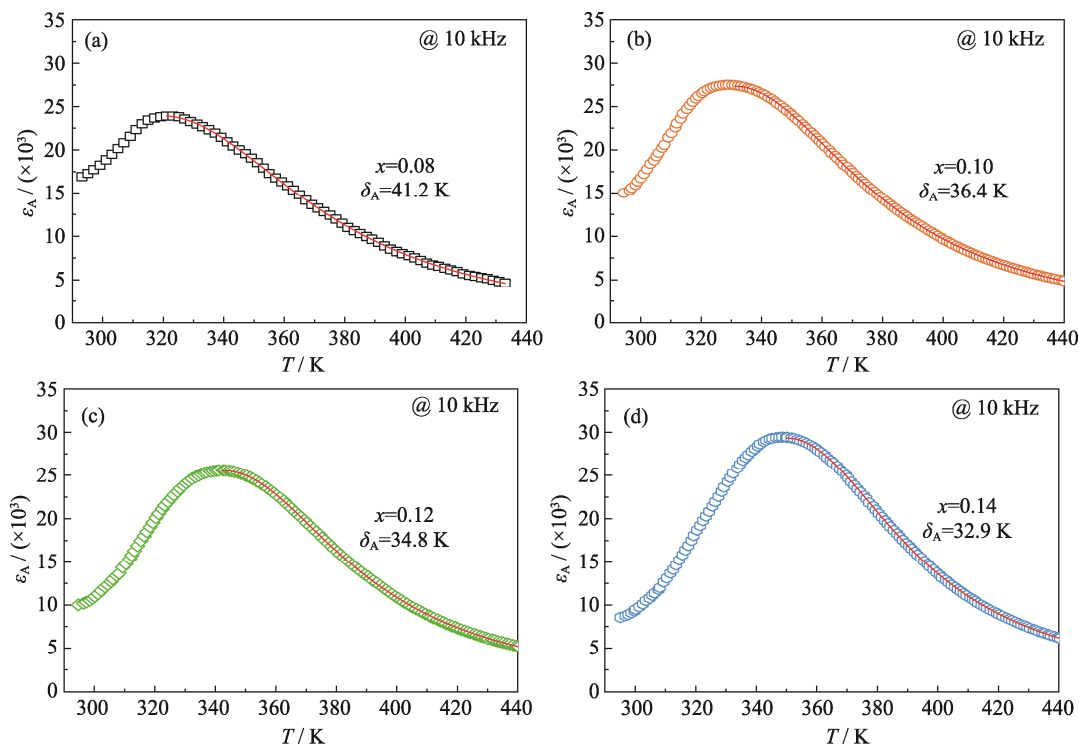
(a) $x=0.08$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.12$; (d) $x=0.14$ 

图 4 10 kHz 下(1-x)PMN-xPT 陶瓷的 Lorentz 拟合关系

Fig. 4 Lorentz fitting relationships of (1-x)PMN-xPT ceramics at 10 kHz

(a) $x=0.08$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.12$; (d) $x=0.14$

用来衡量介电频率色散的相关程度, 斜率绝对值的大小表明了介电常数随频率变化的速度快慢。斜率越大, 变化速度越快, 即材料色散程度越显著。因此,

可以通过对比不同组分的(1-x)PMN-xPT 陶瓷样品在一定频率范围内的斜率绝对值, 定量分析它们的介电频率色散程度。从图中可以看出, 随着 PT 含量

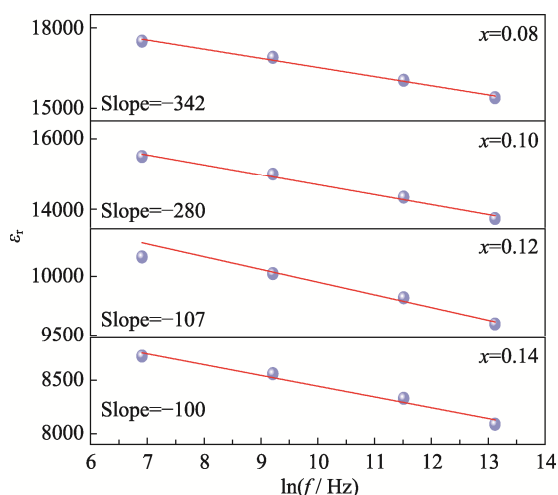


图 5 室温下(1-x)PMN-xPT 陶瓷介电常数随频率对数的变化关系

Fig. 5 Variations of dielectric constants of (1-x)PMN-xPT ceramics with logarithm of frequency at room temperature

从 $x=0.08$ 增加到 $x=0.14$, 斜率的绝对值依次减小, 表明(1-x)PMN-xPT 陶瓷样品的介电频率色散程度随 PT 含量的增加而逐渐减弱。这种现象是由于纯 PMN 属于典型的弛豫铁电体, 而 PT 作为正常铁电体不具备弛豫特性。随着样品中 PT 含量的增加, (1-x)PMN-xPT 陶瓷因铁电相含量增多而整体趋于正常铁电体材料, 因此介电频率色散程度逐渐减弱。这与 Lorentz 拟合结果表现一致。

2.3 铁电性能

为了进一步探讨(1-x)PMN-xPT 陶瓷的铁电行为, 在 30 kV/cm 电场下测试了 30~180 °C 的电滞回线, 如图 6 所示。随着温度的升高, (1-x)PMN-xPT 陶瓷的饱和极化强度都呈现逐渐下降的趋势, 同时其电滞回线随温度升高而从具有一定的四方度转变为纤细型^[29]。最终, 在(1-x)PMN-xPT 陶瓷转变为顺电相后, 电滞回线呈直线状态, 这一过程清楚表现了陶瓷样品从铁电相转变为顺电相的变化过程。所得结果与介电温谱图一致。样品的剩余极化强度和矫顽场随温度升高而逐步下降, 呈现典型的弛豫铁电体电滞回线的变化规律^[30]。此外, 30 °C 时不同 PT 含量下的电滞回线存在明显差异, 低 PT 含量(弛豫铁电态)的相结构以三方相为主, 伴随弥散相变和极性纳米区域(PNRs)动态涨落, 矫顽场低, 回线呈“双峰”特征(束腰状), 反映弛豫铁电体的非均匀极化分布。随着 PT 含量升高, 相结构趋近四方相, 长程铁电畴形成, 长程畴的集体翻转需更高外场驱动, 矫顽场和剩余极化逐渐增大, 逐渐趋于经典铁电体的特征。

2.4 电卡性能

为了研究(1-x)PMN-xPT 陶瓷的电卡效应, 在较宽的温度范围内测量电滞回线。使用六阶多项式拟合 $E>0$ 的电滞回线的原始数据, 得到了热释电系

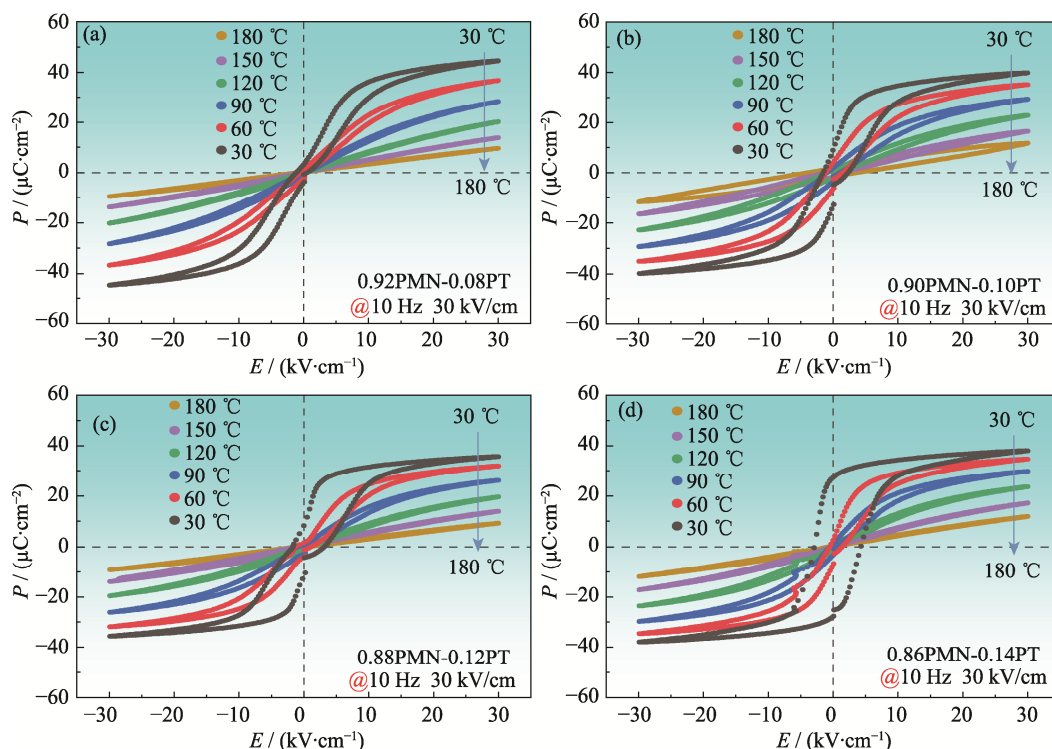


图 6 30 kV/cm 外加电场下(1-x)PMN-xPT 陶瓷在 30~180 °C 范围内电滞回线的演变

Fig. 6 Evolution of P - E loops in the range of 30~180 °C in an applied electric field of 30 kV/cm for (1-x)PMN-xPT ceramics
(a) $x=0.08$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.12$; (d) $x=0.14$

数 $(\partial P/\partial T)_E$, 其结果如图 7 所示。基于麦克斯韦(Maxwell)关系中的 $(\partial P/\partial T)_E=(\partial S/\partial E)_T$, $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷的 ΔT 和 ΔS 由以下公式计算^[31]:

$$\Delta S = -\frac{1}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2)$$

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

式中, ΔS 代表熵变, ΔT 代表绝热温变, ρ 代表材料的密度, C 代表材料的比热容。图 8 展现了 $(1-x)$ PMN- x PT($x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$) 陶瓷在 10~30 kV/cm 电场下 ΔT 的温度依赖性。从图中可以清晰看出, 随着外加电场强度的增加, 陶瓷样品的电卡效应也在逐渐升高, 在测试温度内所有样品在 110 °C 前后呈现峰形, 这表明此处热释电系数较大^[32-33]。观察四个组分的陶瓷样品发现在测试温度范围内所有 $\Delta T_{\max}$ 均在 1 K 附近, 此外图中所有组分显示了不止一个峰值, 0.88PMN-0.12PT 陶瓷尤为明显, 并且随着电场强度的增加, 第二个峰值逐渐增大, 其电卡温度稳定性明显优于其他三个组分, 在低于 T_m 的温度区间, PNRs 的局部极化涨落增强(介电损耗峰体现), 其无序-有序转变贡献额外的熵变, 形成第一个 ΔT 峰。当温度接近 T_m 时, 材料经历从铁电相到顺电相的主相变, 长程畴的集体翻转释放

大的熵变, 导致 ΔT 出现第二个峰值。此外第二个峰值随电场强度增大而逐渐增强, 超过第一个峰值, 可能是由于足够大的电场强度使铁电相翻转的更完全, 从而获得更大的峰值。并且随着 PT 含量的增加, 长程畴占比增加, PNRs 活动减弱。此时, 主相变与次弛豫的温度区间重叠, 电卡双峰合并为单峰(但仍保留双峰趋势)。基于此本课题组进一步研究 0.88PMN-0.12PT, 将外加电场强度增加到 50 kV/cm 以观察其电卡效应的变化。

图 9(a)进一步展示了 0.88PMN-0.12PT 陶瓷在 50 kV/cm 电场作用下 ΔT 的温度依赖性。从图中观察可知, 铁电变化规律与在低电场强度下变化不大, 自发极化强度也均随温度升高而降低。外加电场变化至 50 kV/cm 后, $\Delta T_{\max}$ 增加至 1.60 K, 其 $T_{\text{span}}(80\% \Delta T_{\max})$ 为 70 K, 并且在 30~180 °C 的宽温区内得到了 $\Delta T > 0.5$ K 的出色电卡性能。这表明 0.88PMN-0.12PT 陶瓷样品电卡性能受外加电场的影响相对较大, 同其他组分相比, 其在低电场作用下具备更好的 ΔT 。此外, 由于该陶瓷样品自身为弛豫铁电体, 拥有弥散相变的特征, 致使其能够在更宽的温度范围内获得更好的电卡效应。通过分析介电温谱图可知, 在 65 °C 附近存在铁电-顺电相变, 在 100 °C 附近出现电卡效应温变峰, 但是在介电温谱测试过程中只加

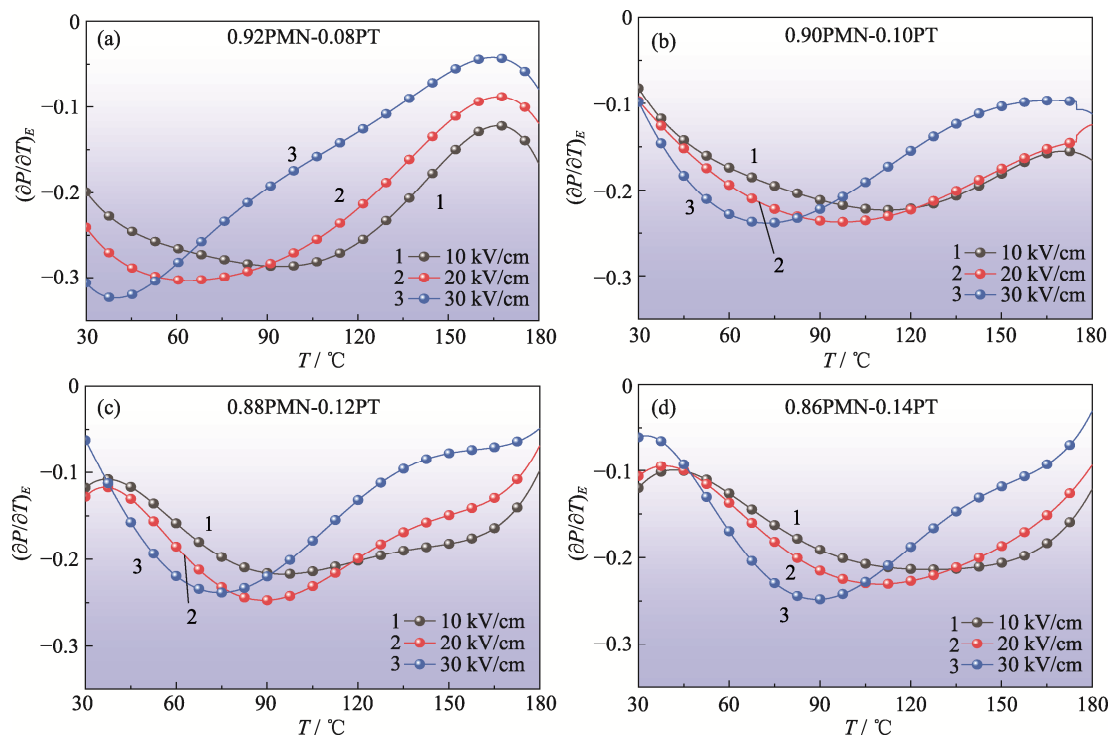


图 7 $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷在选定的外加电场下热释电系数 $(\partial P/\partial T)_E$ 与温度的关系

Fig. 7 Temperature dependence of pyroelectric coefficient $(\partial P/\partial T)_E$ in selected electric fields for $(1-x)$ PMN- x PT ceramics

(a) $x=0.08$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.12$; (d) $x=0.14$

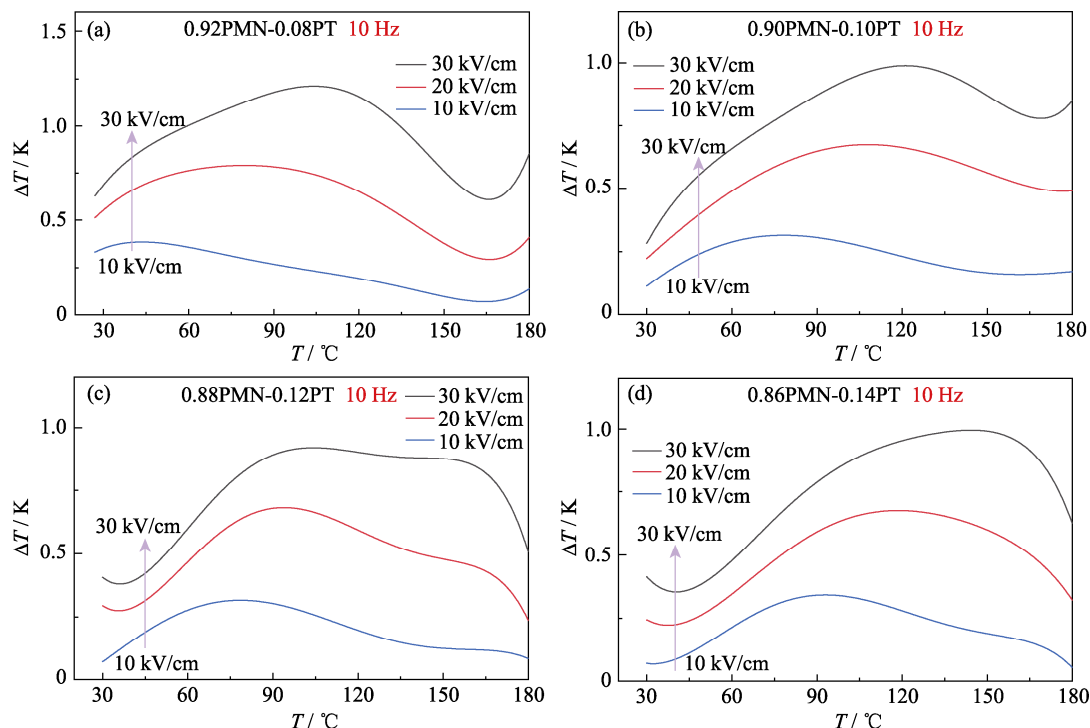
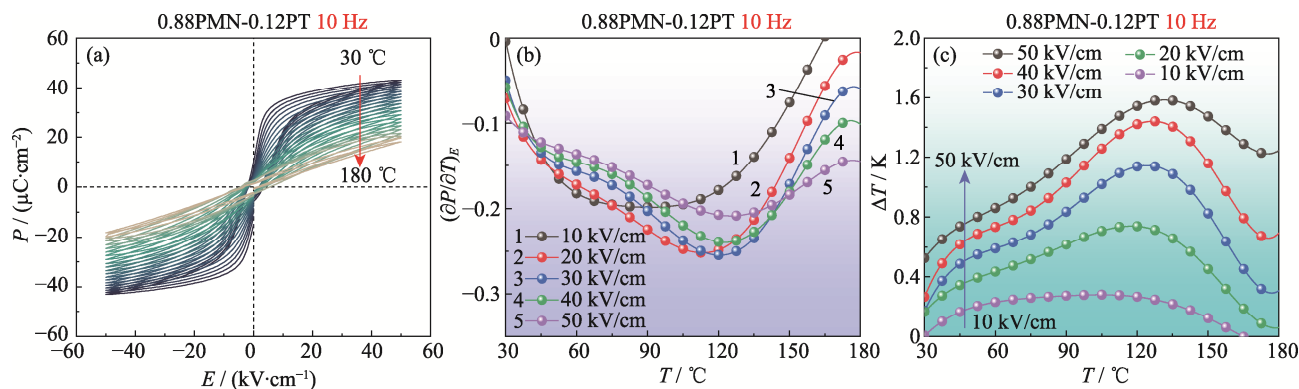
图 8 (1-x)PMN-xPT 陶瓷在 10~30 kV/cm 电场下 ΔT 的温度依赖性Fig. 8 Temperature dependence of ΔT in the electric field range of 10–30 kV/cm for (1-x)PMN-xPT ceramics
(a) $x=0.08$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.12$; (d) $x=0.14$ 

图 9 50 kV/cm 外加电场下 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的电卡性能

Fig. 9 Electrocaloric properties of 0.88PMN-0.12PT ceramics in an applied electric field of 50 kV/cm
(a) Evolution of P - E loops from 30 °C to 180 °C; (b) Temperature dependence of pyroelectric coefficient $(\partial P/\partial T)_E$;
(c) Temperature dependence of ΔT

载了 0.5 V 左右的激励电压, 与铁电测试过程所施加的外加电压相差较大, 因而导致出现相变温度差异, 这也是图示外加电场强度越大, 温变峰随之向高温方向移动的原因。

2.5 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的畴结构

采用 PFM 对 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的畴结构进行表征。图 10(a, b)是 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的 PFM 振幅图和 PFM 相位图, 分析认为高亮区域为宏观范围的条纹畴或者大尺度畴, 不存在显著的小尺寸微畴和极性纳米微区。以上信息表明具有较大尺寸形

貌的长程铁电畴均匀分布在 0.88PMN-0.12PT 陶瓷样品内部, 但未明确畴壁类型。根据 PMN-PT 赝立方相的晶体学特性^[24], 其畴结构以 71°和 109°畴为主, 而非典型的 90°畴。此类畴壁的翻转需克服中等能垒, 既能保证一定的响应速度, 又能避免过度能量耗散。

将近期报道的 PMN-PT 或铅基弛豫铁电体的电卡性能和本研究进行了对比(图 11)^[22, 34-41], 可以发现本研究在电卡制冷方面具有显著优势, 兼具大的绝热温变以及宽的工作温区。

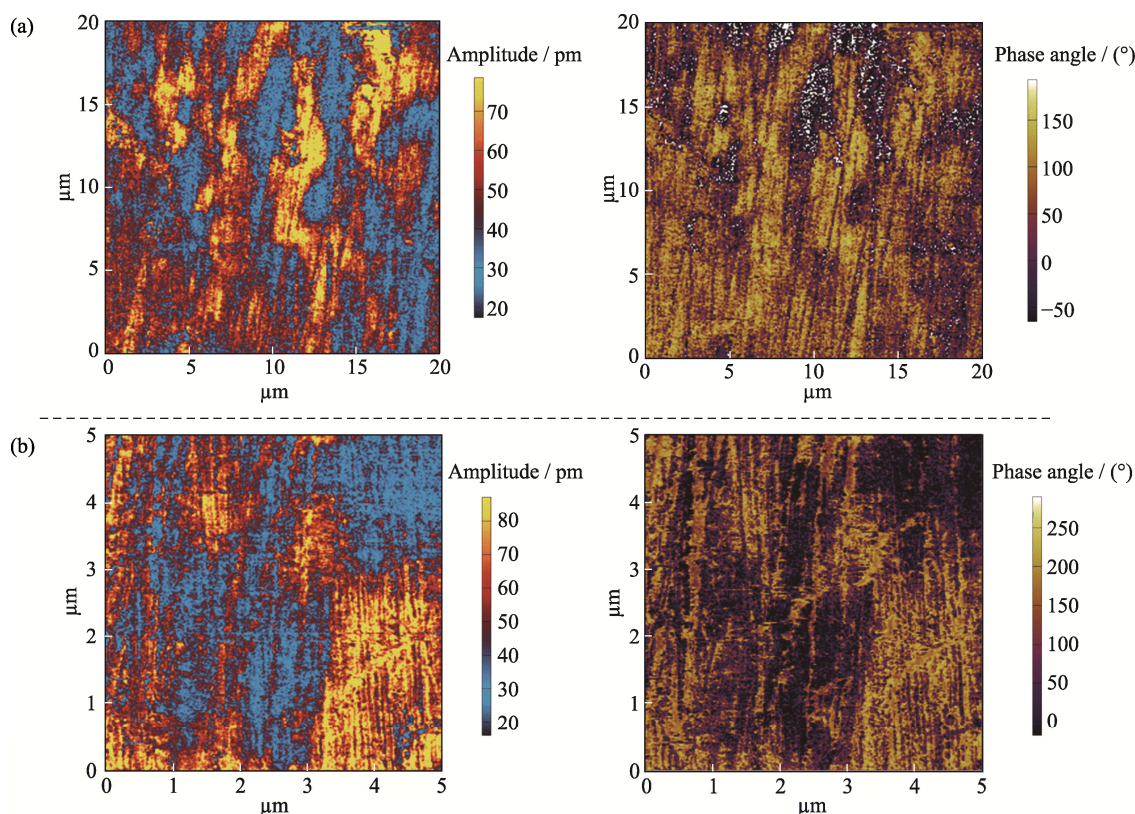
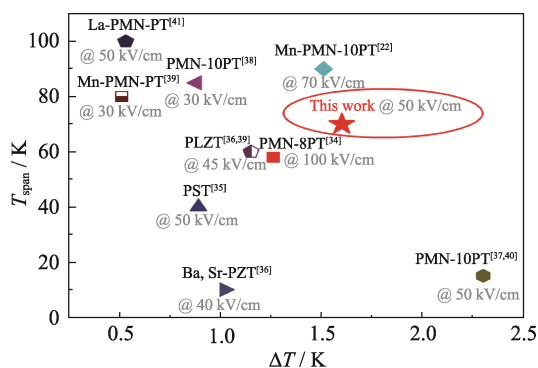


图 10 0.88PMN-0.12PT 陶瓷的 PFM 振幅图和 PFM 相位图

Fig. 10 PFM amplitude images and PFM phase images for 0.88PMN-0.12PT ceramic

(a) 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$; (b) 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 图 11 不同铅基陶瓷的 ΔT 和 T_{span} 比较^[22, 34-41]Fig. 11 Comparison of ΔT and T_{span} for different lead-based ceramics^[22, 34-41]

3 结论

本研究采用传统固相烧结法合成了 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$) 铁电陶瓷, 对其组成成分、物相结构、电学性能以及电卡性能和畴结构进行了系统研究。结果表明, 随着 PT 含量的增加, 陶瓷样品的弛豫特性逐渐下降, 弥散现象逐渐减弱。值得注意的是, 0.88PMN-0.12PT 样品在低电场强度 50 kV/cm 下具有优异的 ΔT_{max} (1.60 K), T_{span} 为 70 K, 并且在 30~180 °C 的宽

温度范围内 ΔT 均大于 0.5 K。PFM 显示陶瓷存在均匀分布的大尺寸长程铁电畴, 在电场作用下翻转所提供的熵变对电卡具有显著的提升作用。

参考文献:

- [1] MISCHENKO A, 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**(5765): 1270.
- [2] LU S G, LI D D, LIN X W, *et al.* Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(12): 127701.
- [3] GSCHNEIDNER K A, PECHARSKY V K, TSOKOL A O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**(6): 1479.
- [4] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 2007, **315**(5814): 954.
- [5] TANG H, NIU X, YANG Z P, *et al.* Giant electrocaloric effect enhancement due to the polarization flip and influence of Mn^{4+} doping on the dielectric, ferroelectric properties in $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Acta Physica Sinica*, 2022, **71**(14): 147701.
- [6] MAÑOSA L, PLANES A, ACET M. Advanced materials for solid-state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(16): 4925.
- [7] BARMAN A, KAR-NARAYAN S, MUKHERJEE D. Caloric effects in perovskite oxides. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, **6**(15): 1900291.
- [8] CHEN J Y, LEI L P, FANG G. Elastocaloric cooling of shape memory alloys: a review. *Materials Today Communications*, 2021,

- 28: 102706.
- [9] ZHANG C, CEN F J, XIAO W R, *et al.* Electrocaloric effect of ferroelectric ceramic and its application. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, **50(3)**: 642.
- [10] HU H L, ZHANG F, LUO S B, *et al.* Electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymer nanocomposites for solid-state cooling. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(33)**: 16814.
- [11] MOYA X, KAR-NARAYAN S, MATHUR N D. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Materials*, 2014, **13(5)**: 439.
- [12] GRÜNEBOHM A, MA Y B, MARATHE M, *et al.* Origins of the inverse electrocaloric effect. *Energy Technology*, 2018, **6(8)**: 1491.
- [13] HU Q Y, TIAN Y, ZHU Q S, *et al.* Achieve ultrahigh energy storage performance in $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics via nano-scale polarization mismatch and reconstruction. *Nano Energy*, 2020, **67**: 104264.
- [14] VALASEK J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Rochelle Salt*, 1921, **17(4)**: 475.
- [15] ZHANG L L, HUANG Y N. Theory of relaxor-ferroelectricity. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 5060.
- [16] MOYA X, STERN-TAULATS E, CROSSLEY S, *et al.* Giant electrocaloric strength in single-crystal BaTiO_3 . *Advanced Materials*, 2013, **25(9)**: 1360.
- [17] ZHANG Y, ZHANG J, ZHANG N, *et al.* Hierarchical compositional ordering in lead-based perovskite relaxors. *Physical Review B*, 2023, **107(5)**: 054101.
- [18] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric ceramics. New York and London: Academic Press, 1971: ix+317.
- [19] CHOI S W, SHROUT R T R, JANG S J, *et al.* Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system. *Ferroelectrics*, 1989, **100**: 29.
- [20] WU H H, COHEN R E. Electric-field-induced phase transition and electrocaloric effect in PMN-PT. *Physical Review B*, 2017, **96(5)**: 054116.
- [21] VRABELJ M, URŠIČ H, KUTNJAK Z, *et al.* Large electrocaloric effect in grain-size-engineered $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(1)**: 75.
- [22] BRADEŠKO A, VRABELJ M, FULANOVIĆ L, *et al.* Implications of acceptor doping in the polarization and electrocaloric response of $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(9)**: 3204.
- [23] SUN E W, CAO W W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in Materials Science*, 2014, **65**: 124.
- [24] HO J C, LIU K S, LIN I N. Study of ferroelectricity in the PMN-PT system near the morphotropic phase boundary. *Journal of Materials Science*, 1993, **28(16)**: 4497.
- [25] SUH D H, LEE D H, KIM N K. Phase developments and dielectric/ferroelectric responses in the PMN-PT system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22(2)**: 219.
- [26] SHVARTSMAN V V, LUPASCU D C. Lead-free relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95(1)**: 1.
- [27] VIEHLAND D, JANG S J, CROSS L E, *et al.* Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics. *Physical Review B*, 1992, **46(13)**: 8003.
- [28] BOKOV A A, YE Z G. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics. *Solid State Communications*, 2000, **116(2)**: 105.
- [29] MACKEVICIUTE R, GRIGALAITIS R, BANYIS J, *et al.* Electrical properties of PMN-33PT thin film at MPB. *Ferroelectrics*, 2017, **512(1)**: 1.
- [30] HAN F X, QIN Y L, ZHANG Y C, *et al.* Domain configuration and domain switching in Dy-doped $0.72\text{PMN-}0.28\text{PT}$ piezoceramics with high d_{33} coefficient. *Ceramics International*, 2022, **48(16)**: 23061.
- [31] LIU G, YU W Z, WANG Y, *et al.* Electrocaloric effect of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ lead-free ferroelectric ceramics with phase structure regulation. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 34387.
- [32] SMIRNOVA E, SOTNIKOVA G, SOTNIKOV A, *et al.* Peculiarities of the electrocaloric effect in relaxors. *Journal of Materials*, 2023, **9(1)**: 223.
- [33] LI J J, YIN R W, LI J T, *et al.* Correlation between multi-factor phase diagrams and complex electrocaloric behaviors in PNZST antiferroelectric ceramic system. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(3)**: 463.
- [34] CHENG L Q, YAN Y K, LI X T, *et al.* Electrocaloric performance of multilayer ceramic chips: effect of geometric structure induced internal stress. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(32)**: 38508.
- [35] GE P Z, JIAN X D, LIN X G, *et al.* Composition dependence of giant electrocaloric effect in $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics for energy-related applications. *Journal of Materials*, 2019, **5(1)**: 118.
- [36] KRUPSKA-KLIMCZAK M, FATHABAD S M, KAJEWSKI D, *et al.* Dielectric, piezoelectric, ferroelectric, and electrocaloric properties of Ba, Sr-doped PZT. *Ceramics International*, 2025, **54(14)**: 19649.
- [37] MENSUR-ALKOY E, OKATAN M B, AYDIN E, *et al.* Effect of texture on the electrical and electrocaloric properties of $0.90\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.10\text{PbTiO}_3$ relaxor ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2020, **128(8)**: 084102.
- [38] URŠIČ H, PRAH U, ROJAC T, *et al.* High radiation tolerance of electrocaloric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(13)**: 5575.
- [39] SARKAR A, ŠADL M, JAZBEC A, *et al.* Influence of neutron and gamma irradiation on the electrocaloric properties of Mn-doped $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ ceramics. *Journal of Physics: Energy*, 2023, **5(4)**: 045006.
- [40] CHENG L Q, MA Z H, LU J T, *et al.* Grain-orientation-engineered PMN-10PT ceramics for electrocaloric applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **106(2)**: 1194.
- [41] LI J H, LIN J X, LI F, *et al.* Temperature-insensitive large electrocaloric effect near room temperature in La^{3+} -doped lead magnesium niobate-lead titanate ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(6)**: 8391.