

铁电陶瓷的电卡效应及其应用

张 超, 岑方杰, 肖文荣, 杜全沛, 邹凯伦, 姜胜林, 张光祖

(华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘 要: 电卡效应通过电场诱导极性材料的相变和偶极子取向, 进而引起材料的熵变和温变、控制材料的吸、放热过程, 可用于热搬运和制冷。电卡制冷无须危害环境的制冷剂, 且具有效率高、体积小和重量轻的特点, 可为节能环保制冷技术的实现提供新的解决方案。铁电材料电卡效应的增强是电卡制冷走向实用的关键。铁电陶瓷极化率高、相结构丰富且调控方法多样, 在电卡效应研究中备受关注。本工作介绍了基于不同材料体系的铁电陶瓷薄膜、块体和多层厚膜的电卡效应, 讨论了电卡性能与材料配方、相变行为和微结构间的内在联系, 归纳了材料电卡效应的调控方法。最后, 对铁电陶瓷的未来研究进行了展望。

关键词: 固态制冷; 电卡效应; 铁电陶瓷; 相结构; 熵变; 温变

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0642-19

网络出版时间: 2022-01-24



Electrocaloric Effect of Ferroelectric Ceramic and Its Application

ZHANG Chao, CEN Fangjie, XIAO Wenrong, DU Quanpei, ZOU Kailun, JIANG Shenglin, ZHANG Guangzu

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China)

Abstract: Electrocaloric effect, *i.e.*, the entropy and temperature changes arising from phase transition and dipole orientation induced in electric fields, can realize heat transport and refrigeration. The electrocaloric cooling eliminates the use of environmentally harmful coolants, possesses high cooling efficiency, small size and low weight as a promising environmental-friendly and high-efficiency cooling. One key point for electrocaloric cooling toward practical cooling is to enhance the performance of the electrocaloric effect of ferroelectrics. Ferroelectric ceramics have attracted much attention due to their high polarization, rich phase structures and variety of regulation methods. In this review, we introduced the electrocaloric effect of ferroelectric ceramic thin films, bulks and multilayer thick films with various compositions, and discussed the internal relations among electrocaloric effect, compositions, phase transition behaviors and microstructures. Furthermore, we concluded the modulation approaches of the electrocaloric effect of ferroelectric ceramics, and gave the future development of electrocaloric materials.

Keywords: solid-state cooling; electrocaloric effect; ferroelectric ceramic; phase structure; entropy change; temperature change

制冷技术被广泛应用于军事(大功率武器的制冷)、工业(工业设备的正常运转)、医疗(药品的存储)和日常生活(空调降温与食品的保鲜)等领域, 其技术的发展关系到国家安全、国民经济和社会发展^[1]。

目前制冷多依赖压缩机技术, 而压缩机制冷无法摆脱氢氟碳化物(HFCs)制冷剂的使用。HFCs 属于《联合国气候变化框架公约》管控气体, 该气体的温室效应潜能(GWP)大于 1 000, 温室效应高于 CO₂ 气体

收稿日期: 2021-09-09。 修订日期: 2021-11-08。

基金项目: 国家自然科学基金(51772108, 51972125, 51972126); 湖北省重点研发计划项目(2020BAB067); 湖北省创新群体项目(2019CFA004)。

第一作者: 张 超(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 姜胜林(1967—), 男, 博士, 教授。

张光祖(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-09. Revised date: 2021-11-08.

First author: ZHANG Chao(1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: D201880644@hust.edu.cn

Correspondent author: JIANG Shenglin (1967—), male, Ph. D., Professor.

ZHANG Guangzu (1984—), male, Ph. D., Professor.

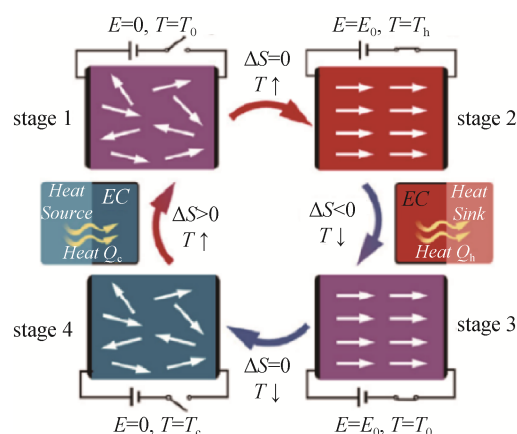
E-mail: jsl@hust.edu.cn (JIANG Shenglin);

zhanggz@hust.edu.cn (ZHANG Guangzu)

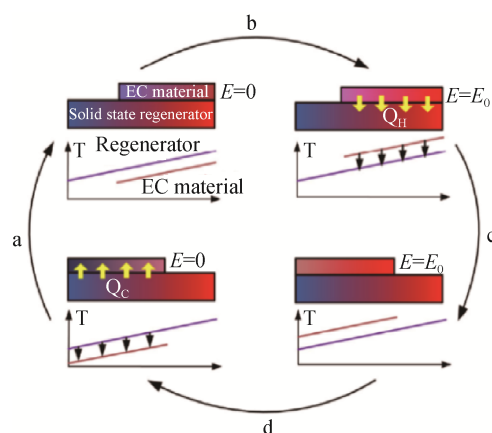
(CO₂ 体 GWP 值为 1)3 个数量级^[2]。据预测, 到 2050 年, HFCs 气态制冷剂的直接 CO₂ 排放当量将达到 CO₂ 总排放量的 45%^[3-4]。故压缩机制冷技术对 HFCs 的过分依赖会加剧全球变暖。再者, 2019 年, 在美国的家庭用电中有 25% 的电能被用于制冷, 制冷电能消耗巨大。家用制冷中发挥重要作用的空调和冰箱也主要基于压缩机制冷, 该制冷方式效率低(效能比约为 3%), 会造成大量电能的损耗^[5]。此外, 压缩机体积大, 重量重, 无法满足集成电路芯片的局域制冷。因此开发体积小, 重量轻的新型高效环保制冷技术非常重要。

新型制冷技术包括热电(TE)、磁卡(MC), 电卡(EC)、弹卡(eC)和压卡(BC)等制冷技术。其中, 基于 Peltier 效应的热电制冷器件已经商业化应用, 但它能耗高(效能比约为 1%), 使用受限^[6-8]。卡效应制冷技术(MC^[9-10], EC^[11-12], eC^[13-14]和 BC^[15-16], 是一种利用固态相变过程中潜热变化实现制冷的技术。这种固态相变的过程可分别通过磁场, 电场, 单轴应力和等静压力进行诱导。其中靠电场驱动的电卡制冷无需危害环境的制冷剂, 且具有能耗低、体积小和重量轻的特点, 被认为是一种非常具有发展潜力的高效固态制冷技术。

电卡制冷是基于电卡效应。该效应通过电场诱导极性材料偶极子翻转来调控自身温度^[12](图 1a), 并且利用电压变化过程中产生的吸、放热行为进行热搬运实现制冷^[17](图 1b)。图 1a 为在 Brayton 循环中装载电卡材料的电卡元件进行热搬运的 4 个阶段。当铁电体处于阶段 1 时, 此时外部施加电场为 0($E=0$), 铁电材料内部的电偶极子随机排列。当由阶段 1 向阶段 2 过渡时, 外部开始施加电场($E>0$), 模块内部铁电材料中的偶极子开始沿电场方向取向排列。此时电卡元件在绝热条件下快速升温, 熵值保持不变。接着, 在阶段 2 到阶段 3 过程中, 电场保持不变, 电卡模块与热端相接触, 并向热端释放热量, 此时电卡材料的温度和熵值同时降低。然后在阶段 3 到阶段 4 过程中, 去除电场, 模块内铁电材料偶极子重新回到无序状态, 此时处于绝热状态, 未与外界产生热量交换, 因此熵值仍然保持不变, 电卡元件的温度降低。最后, 在阶段 4 到阶段 1 过程中电卡模块和冷端相接触并吸收冷端处的热量, 此时元件自身的温度和熵值同时增加, 系统回到最初的状态。^[12]卡制冷量的大小部分取决于偶极子翻转过程中极化强度的变化程度, 因此在强极性的铁电电介质中更易产生较大的电卡温变值(ΔT)。



(a) Schematic of a caloric-cooling cycle in an EC element^[12]



(b) Schematic diagram of EC element transport heat^[17]

图 1 电卡元件冷热循环原理图和电卡元件热搬运示意图^[12,17]

Fig. 1 Schematic of a caloric-cooling cycle and the heat transport in an EC element^[12,17]

以往的研究中, 铁电单晶^[18-23], 铁电有机聚合物^[24-28]和铁电陶瓷均具有较好的电卡性能。这其中铁电陶瓷材料由于相结构丰富、商用制备工艺成熟, 成为电卡领域的研究热点。陶瓷材料按厚度可划分为薄膜, 块体和厚膜材料, 三者的电卡性能各有特点。

铁电陶瓷电卡材料的研究兴起于 20 世纪 60 年代, 当时研究者们主要针对 SrTiO₃^[29-30], BaTiO₃ (BT)^[31], Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃^[32]等陶瓷块体中相变和电卡效应之间的关系进行研究。由于当时陶瓷制备和电卡测试技术有限, 块体陶瓷的加压普遍低于 20 kV·cm⁻¹, 使得陶瓷电卡材料的研究受限, 电卡温变值难以超过 1.00 K。到 20 世纪末, Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O₃ (PST)^[33], Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃^[34]及二者的固溶体^[35]开始被广泛研究, 尤其是高有序度的 PST 在 286 K、25 kV·cm⁻¹ 电场下, 场致相转变($Fm3m \rightarrow R3m$)带来较大潜热, 使得该材料可产生 1.3~1.5 K 的温变。然而

即便达到 1.50 K 的温变, 电卡制冷离实用仍有较大差距^[33]。2006 年, 研究者制备了 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 铁电陶瓷薄膜, 在 $480 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下获得了 12.00 K 的温变^[36]。这一重大发现引起了制冷领域研究者的强烈兴趣, 同时也点燃了电卡制冷走向实用的希望。继薄膜之后, 研究者们开始把研究的焦点转向厚膜陶瓷, 尤其是以厚膜为基础的多层陶瓷电容器 (MLCC), 以求保持较大制冷温变的同时获得更大的有效制冷体积, 从而在电卡制冷过程中吸收更多的热量。2010 年, 研究者制备了 BaTiO_3 电卡 MLCC, 该材料可耐受 $800 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场, 并在 353 K 下产生了 7.10 K 的温变, 展现出巨大制冷潜力^[37]。除此之

外, 近 10 年, 随着各国一系列限制或禁止含铅材料使用的法令, 如日本的《家用电子产品再生法》, 欧盟的《电子电器设备之有害物质限用法令》等, 使得除 BaTiO_3 之外的其他无铅铁电陶瓷($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)基^[127–135], $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)基^[138–144])的电卡效应也开始被广泛研究。铁电陶瓷逐渐成为电卡制冷领域研究的核心材料之一。

表 1 为部分薄膜、块体和 MLCC 陶瓷的电卡性能, 通过三者性能间的对比, 可方便读者对陶瓷电卡制冷有一个初步的认识。后续本工作将依次对这 3 种铁电陶瓷的电卡性能进行介绍, 并详细归纳它们各自电卡性能的提升方法。

表 1 铁电陶瓷电卡性能对比表

Table 1 Electrocaloric Performance comparison of ferroelectric ceramic

EC materials	Form	T/K	$ \Delta T /\text{K}$	$\Delta E/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	$ \Delta T/\Delta E /(\text{K}\cdot\text{cm}\cdot\text{kV}^{-1})$	Method	Reference
$0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$	Ceramic	333	1.64	50	0.033	Indirect	[132]
$0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$	Ceramic	343	1.10	40	0.028	DSC	[129]
$(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$	Ceramic	298	1.95	50	0.039	Th	[124]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$	Ceramic	312	4.50	145	0.031	Th	[80]
$0.97\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.03\text{LiSbO}_3$	Ceramic	345	3.33	40	0.083	Indirect	[82]
$\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$	Ceramic	300	1.50	100	0.015	Indirect	[87]
$0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$	Ceramic	300	1.50	115	0.013	Indirect	[160]
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{Ti}_{0.97}\text{W}_{0.01}\text{Fe}_{0.02})\text{O}_3$	Thin Film	416	56.00	2 692	0.021	Indirect	[70]
$\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$	Thin Film	495	12.00	480	0.025	Indirect	[36]
$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	Thin Film	465	20.70	143	0.145	Indirect	[60]
$0.93\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0.07\text{PbTiO}_3$	Thin Film	298	9.00	723	0.012	Indirect	[47]
BaTiO_3	MLCC	353	7.10	800	0.009	DSC	[37]
$\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$	MLCC	330	5.50	290	0.018	IR	[40]
$\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$	MLCC	300	2.50	108	0.023	Th	[111]
$0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$	MLCC	380	2.70	288	0.009	TC	[152]

T represents the test temperature; $|\Delta T/\Delta E|$ stands for electrocaloric strength, reference stands for literature reference, direct testing method: Thermocouple (TC), Infrared temperature sensor (IR), Differential scanning calorimeter (DSC), Thermometer (Th).

1 铁电陶瓷薄膜的电卡效应

电卡效应的测试方法分为 2 种: 直接法和间接法。直接法, 即通过温度传感器(如热敏电阻或热电偶(TC)^[38], 红外温度传感器(IR)^[39–40]等), 热流传感器^[25,41], 差式扫描量热仪^[20,42](DSC)以及测温计(Th)^[80,111,124]等传感器或仪器直接测量出材料在电场作用下的温变和熵变的方法。该类方法可直接提供较可靠的电卡温变和热量变化数据。但是目前运用直接法对薄膜的电卡效应进行探测依然较为困难。因此, 针对铁电薄膜的电卡测量大多仍采用间接法。在绝热条件下的非应变系统中, 由 Maxwell 关系推导出的间接法计算 ΔT 和等温熵变(ΔS)的公式如下所示:

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

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

其中: E_1 和 E_2 分别为初始电场和最终电场; T 为测试温度; C_E 为比热容; $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ 为在恒定电场下的热释电系数。当 ΔT 经间接法计算为正值时, 材料具有正电卡效应, 而为负值时, 则具有负电卡效应。一般正电卡效应存在于铁电材料(偶极子未加电场时无序排列)中, 当外部加压时, 内部偶极子从无序向有序变化, 熵值减小, 材料放热。而负电卡效应存在于反铁电材料(内部偶极子反向平行排列)中, 在

加压时, 内部偶极子会由有序状态变为无序状态此时熵值增加, 材料吸热^[49]。2006 年, 研究者对 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜的研究中便使用间接法计算薄膜电卡效应, 获得了 12.00 K 温变^[36]。如间接法公式所示, 提高电卡性能的重要条件是提高材料的抗击穿场强。而材料自身的抗击穿场强(E_b)和厚度(h)之间的关系又可以表示为^[43]:

$$E_b \propto h^{-0.39} (\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

由于陶瓷薄膜的厚度普遍低于 1.0 μm , 所以较之于块体和厚膜, 薄膜可通过更高的电场来激发较大的电卡效应。

目前, 提升薄膜电卡性能最直接的手段是通过改变薄膜组分来调控相结构。例如在 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT) 薄膜陶瓷中, 通过调控 PbTiO_3 (PT) 的含量, 便可在特定电场和温度下诱导出 PMN- x PT 材料的二相共存(图 2 中除 B-ICP 线段剩下的橙色区域, 其中 B 点代表零电场下的三相共存点, ICP 代表不变临界点)和三相共存(图 2 中的 B-ICP 线段)区域, 其中 B-ICP 线段上的三相共存区域相比于其他区域相结构种类更多且各相之间转变的能量更低, 有利于产生较大的电卡效应^[44]。据此研究者们围绕二相共存和三相共存区域, 对多个 PMN- x PT 薄膜组分(0.67PMN-0.33PT^[45], 0.9PMN-0.1PT^[46], 0.93PMN-0.07PT^[47])的相转变行为和电卡性能进行了研究。除 PMN- x PT 外, 组分调控相结构的方法也常出现在 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)^[36,48-50] 和 BT^[51-53] 等薄膜材料电卡效应的研究中。

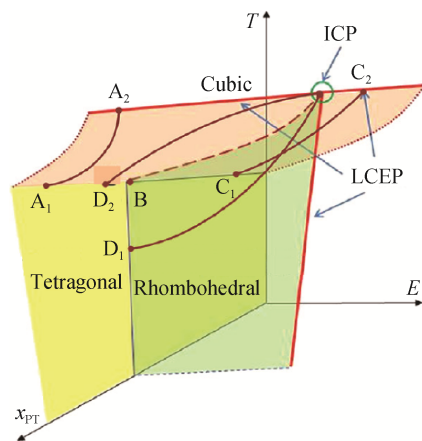
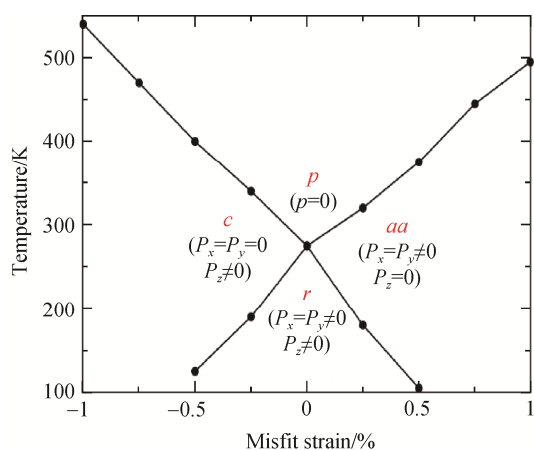


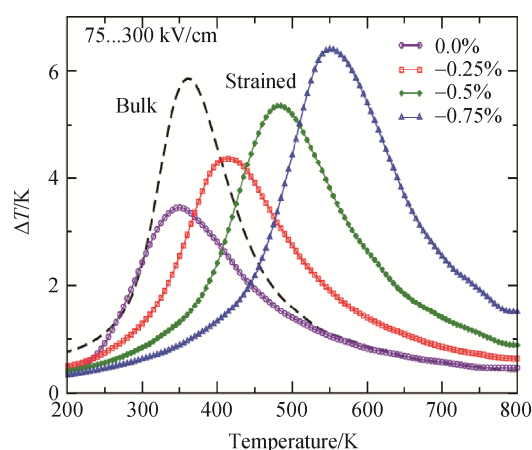
图 2 以 PMN- x PT 主相为例的含 ICP 点的 E - T - x_{PT} 三维相图 (E 代表电场, T 代表温度, x_{PT} 代表 PbTiO_3 含量)^[44]

Fig. 2 Schematic of an E - T - x_{PT} (E represents electric field, T represents temperature, x_{PT} represents the content of PbTiO_3 in PMN- x PT) three dimensional phase diagram with an ICP point, using PMN- x PT as an example with major phases presented^[44]

研究表明: 衬底对薄膜的作用是影响薄膜电卡效应的主要因素之一。薄膜电卡材料中衬底的选择需要考虑如下几个方面: 1) 衬底与薄膜之间晶格失配而产生的应力作用; 2) 衬底缓冲层对薄膜取向度和成膜质量的影响; 3) 选用柔性衬底赋予薄膜电卡陶瓷以柔性。研究者通过对 BT 薄膜的热力学仿真表明, 不同晶胞参数的衬底和 BT 薄膜间会产生不同的失配应力(压应力, 无应力和张应力), 当应力从压应力向张应力变化过程中, BT 薄膜的 ΔT_{max} 所处温度点会向低温移动^[54]。后来研究者在对 BT^[55] 和 PbTiO_3 ^[56] 薄膜的仿真中, 也发现了类似的移动现象。研究者通过分子动力学和第一性原理计算, 得到了 BT 薄膜在不同失配应力作用下的相结构谱(图 3a)^[57], 在图 3a 中: c 、 r 、 aa 为 3 种不同极化取向的铁电相; p 为顺电相。当失配应力为压应力时, 铁电-顺电相变随失配压应力的增大向高温移动, 这会带来 ΔT_{max} 移向高温(图 3b)。该相图揭示了薄膜相界在失配应力作用下的移动规律。除了应力作用, 衬底上铺设合适的缓冲层, 也可用于改变薄膜的电卡性能。2011 年, 研究者在 (001) 取向的 $\text{Ir}/\text{SrTiO}_3/\text{TiN}/\text{Si}$ 衬底之上加入了缓冲层 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, 发现有缓冲层的 0.67PMN-0.33PT 薄膜较之于没有缓冲层的薄膜在 (001) 方向上的取向度更高, 相结构更纯净(消除了焦绿石相), 电卡温变值也提升近 1 倍^[58]。该研究者将加入缓冲层后电卡效应的提升归因于衬底处残余张应力的削减和薄膜取向度结晶度的提升。同年, 研究者在 0.68PMN-0.32PT 薄膜的衬底上引入 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3/\text{PbO}_x$ 作为缓冲层, 也起到了类似的作用并大幅提升了电卡效应^[59]。有研究表明在 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PLZST) 薄膜衬底表面铺设 LaNiO_3/Pt 的复合电极代替纯 Pt 电极可增强 PLZST 材料在 (100) 方向上的取向度, 同时还可增加 PLZST 薄膜对衬底的附着性, 减少薄膜因附着性差所带来的裂纹, 大幅提升了成膜质量^[60]。除此之外该研究者就铺于 LaNiO_3/Pt 电极上的 PLZST 薄膜的退火工艺进行了研究。研究发现逐层铺膜并逐层退火的 PLZST 多层膜(A 型)和统一铺膜统一退火的 PLZST 多层膜(B 型)内部的残余热张应力是不同的。如图 4b 和图 4d 中插图所示, A 型膜残余热张应力逐层均匀分布使各层膜均能保持稳定的反铁电相(AFE), B 型膜残余热张应力逐层梯度分布会削减 AFE 致使相结构发生弥散, 最终导致 A 型的 PLZST 膜的双电滞回线比 B 型的 PLZST 膜更明显(图 4a 和图 4c), 极化随温度变化

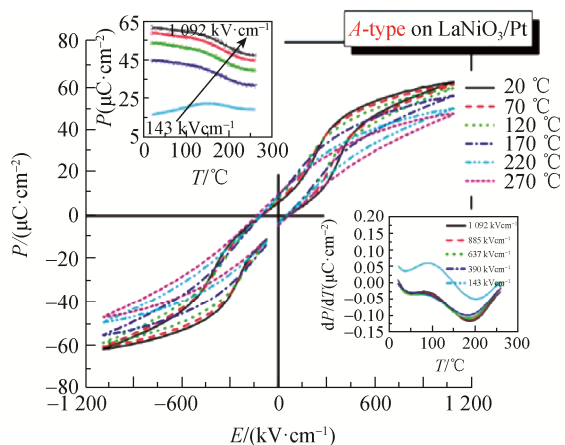
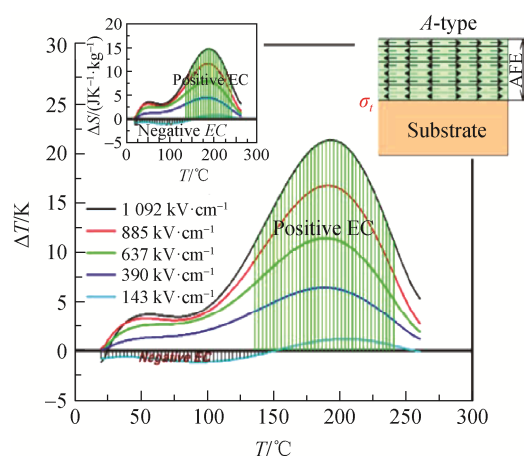
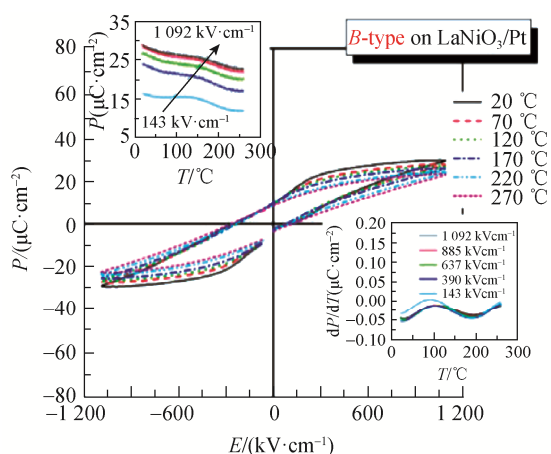
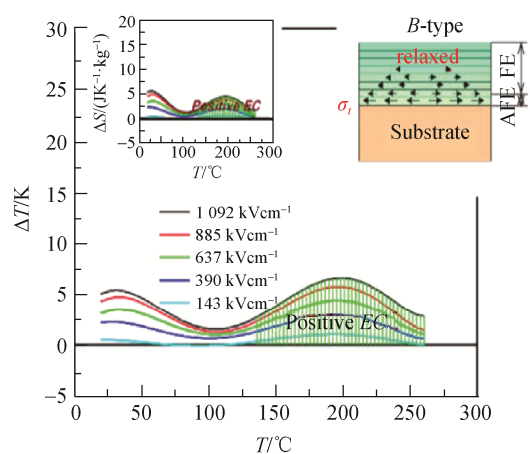


(a) Temperature-misfit strain phase diagram for epitaxially strained BT



(b) Dashed line represents the BT bulk ceramic.

纵轴 Electrocaloric temperature change as a function of temperature under different misfit strain

图3 失配应力对钛酸钡薄膜相结构和电卡性能的影响^[57]Fig. 3 Influence of misfit strain on the phase structure and electrocaloric performance of barium titanate thin film^[57](a) P - E loops of the PLZST thin films (A-type) at selected temperatures. The insets represent $P(T)$ (left upper corner) and $\partial P/\partial T$ (right lower corner) at selected electric fields(b) $\Delta T(T)$ and $\Delta S(T)$ curves of the PLZST thin films (A-type). Insets in the right upper corners are schematic diagrams of showing the in-plane thermally induced tensile stress (σ_t) in A-type thin films(c) P - E loops of the PLZST thin films (B-type) at selected temperatures. Insets represent corresponding $P(T)$ (left upper corner) and $\partial P/\partial T$ (right lower corner) at selected electric fields(d) $\Delta T(T)$ and $\Delta S(T)$ curves of the PLZST thin films (B-type). Insets in the right upper corners are schematic diagrams of showing the in-plane thermally induced tensile stress (σ_t) in B-type thin films图4 不同退火模式的(A型和B型)PLZST薄膜的极化特性、电卡性能及应力分布图^[60]Fig. 4 Polarization properties, electrocaloric performance and stress distribution diagram for PLZST thin film with different annealing modes (A-type and B-type)^[60]

(P - T 曲线)更剧烈(图 4a 和图 4c 插图), 电卡效应也更强(图 4b 和图 4d)。因此, 插入合适的缓冲层可增强薄膜的取向度, 相纯净度和成膜质量, 是薄膜电卡研究的重要手段。此外, 由于大多数无机薄膜电卡材料都选用硬质 SiO_2 或 Si 衬底, 致使薄膜材料丧失了柔性, 较难应用于柔性电子设备。氟金云母片, 是一种新型的单晶绝缘材料, 由于其具有柔性, 使无机薄膜的柔性化成为可能^[61-62]。近年来, 研究者们分别利用氟金云母片作为衬底制备了柔性的 $\text{Pb}_{0.82}\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ^[63], $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ^[64] 和锰改性的 $0.65(0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-0.35\text{SrTiO}_3$ ^[65] 薄膜, 均获得了大于 12.00 K 的温变值, 扩展了无机薄膜在电卡领域的应用范围。

除衬底调控薄膜电卡性能, 薄膜自身厚度、缺陷和成分梯度也是调控薄膜电卡的有效途径。在薄膜厚度方面, 研究者通过对外延 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜进行热力学仿真发现, 不同的外界条件(电场, 测试温度和衬底), 会对应不同的最佳薄膜厚度, 在该厚度最优值附近可产生大的电卡熵变^[66]。后来研究者又将薄膜厚度方面的研究扩展到双层 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜之中^[67], 并发现薄膜的取向和双层薄膜之间的厚度比, 会共同决定该双层膜的 $\Delta T_{\max}$ 。后来, 研究者还在弯折的 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜中, 讨论了薄膜厚度比对电卡性能的影响^[68]。因此, 和温度、电场以及衬底等外部条件一样, 薄膜自身厚度的调控对电卡效应也存在较大的影响。在薄膜的缺陷方面, 研究者们常利用高温氧化物的挥发(如 PbO)或离子取代, 在薄膜内部构造缺陷偶极子来影响材料的电卡性能。研究者在 PbZrO_3 薄膜中设计了多孔的 Pt 电极, 这使得在高温制备过程中, PbZrO_3 薄膜底部界面处的氧化铅更易挥发形成铅空位, 并与内部的氧空位组成缺陷偶极子^[69]。缺陷偶极子较之于一般的偶极子需要更大的电场驱动翻转, 因此缺陷偶极子的引入使得 PbZrO_3 薄膜中的反铁电到铁电相转变电场提升近 2 倍, 增强了薄膜的负电卡温变值。此外, 研究者利用 Fe^{3+} 取代 Ti^{4+} 在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}(\text{Ti}_{0.97}\text{W}_{0.01}\text{Fe}_{0.02})\text{O}_3$ 薄膜中构造了带负电荷的 Fe'_{Ti} 缺陷, 并和带正电的氧空位在静电力作用下组成缺陷偶极子^[70]。缺陷偶极子在升温过程中存在解耦合的特性, 这使得被缺陷偶极子钳制的极化随着温度的升高逐步增大, 进而在室温附近构造出了较好的负电卡效应。在成分梯度方面, 研究者在 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜中, 设计了递增梯度($x_1=0.52$,

$x_2=0.80$, $x_3=0.95$, 其中: x_i 代表从衬底开始第 i 层 PZT 薄膜的 Zr 含量)和递减梯度($x_1=0.95$ 、 $x_2=0.80$ 、 $x_3=0.52$)的堆叠薄膜^[50]。薄膜不同的堆叠次序, 会在薄膜之间产生不同的失配应力。与衬底对薄膜的失配应力类似, 这种由成分梯度造成的应力亦会改变薄膜的相变温度, 进而影响电卡效应最大值所处的温度点。该研究中, 2 种梯度薄膜在介电-温度谱中相变峰位置的不同和在电卡温变图谱中温变峰值所处温度点的不同就很好的证明了成分梯度所致的失配应力对材料相界的移动作用。

薄膜电卡材料由于耐受较高的击穿电场, 因此普遍具有较大的 $\Delta T_{\max}$ 。近年来, 研究者们通过调控电卡薄膜组分, 衬底和膜结构等因素, 大幅地提升了薄膜的电卡效应, 使得薄膜电卡温变峰值普遍大于 10.00 K, 并在电卡制冷领域展现出巨大的潜力。

2 铁电陶瓷块体的电卡效应

不同于薄膜电卡材料, 块体陶瓷材料一般厚度较大, 难以承受较高的工作电压, 这对块体陶瓷的电卡温变有所限制。但块体陶瓷的厚度比薄膜材料高出数个数量级, 在电卡制冷过程中可吸收更多的热量。另外块体陶瓷材料制备工艺简单, 组分调控相对容易, 因此研究者在组分调控电卡效应方面做了大量工作, 这些工作对薄膜和厚膜的组分调控有借鉴意义。由式(1)和式(2)可知, 提高材料在定值电场下的热释电系数 $(\partial P/\partial T)_E$ 和工作电场, 可以有效地增强电卡效应。热释电系数的大小与材料的相结构有密切联系。从热力学角度出发, 根据自发极化和温度的变化关系, 铁电相变分为一级相变和二级相变。当材料处在一级相变点处通常 $(\partial P/\partial T)_E$ 值较高, 可以获得较大的温变值。而当材料处于二级相变点时, $(\partial P/\partial T)_E$ 值相对较低, 相变较为弥散, 因此电卡温变较小但温区较宽^[71]。从晶胞结构的角度出发, 铁电材料包括铁电-顺电和铁电-铁电 2 种结构相变^[72-73]。其中, 铁电-顺电相变即 Curie 温度处的相变, 该相变变化剧烈, 产生的温变但是该温变峰较尖锐, 电卡使用温区较窄, 且所处的温度一般远高于室温^[74]。铁电-铁电相变是指不同铁电晶格之间的结构变化, 通过组分和温度的同时调控可以构造出多相共存的区域[如准同型相界(MPB)、多晶相界(PPT)或不变临界点]。合理地调控该类相变能使材料产生不逊色于铁电-顺电相变的电卡强度, 同时能使高电卡强度在室温附近较宽温度区间内维持。因此, 利用组分调控材料的相结构, 可有效地

改变材料的电卡强度、工作温度和使用温区,是设计电卡材料的关键。

除此之外,改善陶瓷的绝缘性以提高耐受电场也是增强材料电卡效应的有效方法。陶瓷绝缘性的提高,不仅可以提升陶瓷材料电卡绝热温变,同时能降低材料在加压过程中产生的 Joule 热,有利于材料吸收更多的热量。目前提高陶瓷材料绝缘性的方法有:1) 离子掺杂,抑制晶粒的生长^[75–76];2) 在陶瓷晶界处引入耐击穿场强较高的电介质^[77–80];3) 加入适量的烧结助剂,减少晶界处的缺陷和孔洞^[81–82];4) 采用 2 步烧结,放电等离子烧结和热压烧结等技术,降低材料烧结温度,抑制晶粒生长,减少孔隙^[83–87]。这些方法的合理运用,可增强材料绝缘性,使电卡材料可在高电场下工作并增强电卡效应。

后续将经典的电卡陶瓷分为含铅陶瓷(PZT、PMN-xPT、PST)和无铅陶瓷(BT、BNT、KNN)两类,并依次对这些陶瓷的相结构和绝缘性调控,进行了详细探讨。

2.1 含铅铁电陶瓷的电卡效应

2.1.1 PZT 基陶瓷

PZT 基材料是正交反铁电体 PbZrO_3 和四方铁电体 PbTiO_3 的固溶体。在 $1-x\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 二元固溶体中,随着 PbTiO_3 比例的增加,该固溶体会逐次历经正交反铁电相,三方铁电相和四方铁电相。PZT 陶瓷的 Curie 温度较高(大于 503 K),该二元固溶体的电卡峰值主要出现在高温,较难在室温下获得大的电卡效应^[88]。因此通过 A 位(La^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+})和 B 位(Sn^{4+} 、 Nb^{5+})的掺杂构造室温下的相变是当前 PZT 基陶瓷电卡效应的主要研究方向之一。这其中 La^{3+} 的 A 位取代,可有效地降低 PZT 陶瓷的 Curie 温度。由 PZT 中掺 La^{3+} 的相图可知,PLZT 通过组分调控,可在室温下构筑正交反铁电-三方铁电相变或正交反铁电-立方顺电相变^[89]。这 2 个相变集中在低镧[La<11%(摩尔分数)]富锆(Zr>60%)区,研究者针对该区域样品进行了大量电卡效应的研究。如研究者在相界处设计了弛豫铁电 $\text{Pb}_{0.89}\text{La}_{0.11}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})_{0.9725}\text{O}_3$ 和正交反铁电 $\text{Pb}_{0.93}\text{La}_{0.07}(\text{Zr}_{0.82}\text{Ti}_{0.18})_{0.9825}\text{O}_3$ 2 个组分,在 $30\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下,直接法测得了 1.36 K 和 1.30 K 的温变^[90]。在正交反铁电-三方铁电相界处,研究者设计了 $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.995}\text{O}_3$ 组分,并利用间接法计算得到了 $5.00\text{ K}(@60\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1})$ 的负电卡温变^[91]。在 PLZT 的负电卡效应方面,研究者们还构造了非

化学计量的 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-y}\text{O}_3$ 陶瓷块体,该块体在 303 K 升温至 500 K 过程中,相结构逐渐由反铁电相向立方顺电相过度,其中,在 463 K 时材料由最初接近线性的电滞回线打开为高极化的反铁电双电滞回线,带来了极化的陡然提升,使得 $y=-0.01$ 组分在 463 K 附近间接法计算得到 $-12.50\text{ K}(50\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1})$ 的巨负电卡温变^[92]。结合负电卡和正电卡效应有望实现高效制冷。研究者在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ 单晶中发现该单晶在 358 K 不同电场下会产生不同的电卡效应($15\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 对应正电卡效应, $2.5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 对应负电卡效应)。于是研究者通过缩短高电场($15\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)和低电场($2.5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)之间的加压间隔,成功地将撤除 $15\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下所产生的正电卡吸热量和施加 $2.5\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场所产生的负电卡吸热量叠加,进而将单次循环下材料的制冷量提升 1.5 倍^[163]。上述几种 PLZT 的电场均未能超过 $60\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,若能提高材料绝缘性,将有利于电卡效应的增强。研究者利用热压烧结技术制备了 $\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 陶瓷,该陶瓷的击穿场强可达 $200\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,温变 3.10 K,该温变值高出未热压陶瓷近一倍^[87]。除利用 A 位掺杂 La^{3+} 降低 PZT 的相变温度,研究者还在 B 位调控 Sn, Zr 和 Ti 的原子摩尔分数比,得到了 298 K 下 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})_{0.98}\text{O}_3$ 的相图^[93]。围绕该相图中的相界,研究者们设计了大量在室温附近具有高电卡温变的组分,如 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ ^[94]、 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.58}\text{Sn}_{0.43})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]_{0.98}\text{O}_3$ ^[95]、 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.80}\text{Sn}_{0.14}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_3$ ^[96]、 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.19}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_3$ ^[97]、 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.73}\text{Sn}_{0.22}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ^[98]等。另外,研究者采用 2 步烧结技术,获得了致密的 4%(摩尔分数)Sn 掺杂的 PLZT 陶瓷,该陶瓷在 $50\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下峰值 $\Delta T > 2.00\text{ K}$,且在 293 K 到 423 K 温度范围内 $\Delta T > 1.78\text{ K}$,具有较好的温度稳定性^[164]。

2.1.2 PMN-xPT 基陶瓷

铌镁酸铅(PMN)是一类典型的弛豫铁电体,它和铁电体钛酸铅的二元固溶物 PMN-xPT 具有优异的压电和电致伸缩性能^[99],同时还展现出较好的电卡性能。在 PMN-xPT 中,纯铌镁酸铅(PMN)的介电温谱峰高且宽,并伴随着介电曲线对频率响应的弥散,具有典型的弛豫铁电特征^[100]。PMN 陶瓷的 Curie 温度在低温 250 K 左右,该陶瓷在 226 K 处经热电偶测得温变最大值为 $0.15\text{ K}(@15\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1})$ ^[101]。由此可见,纯 PMN 陶瓷不适用于室温下的电卡制冷,需从组分上引入

钛酸铅(PbTiO₃), 将相变温度提至室温附近。根据研究者们构筑的 PMN-xPT 相图可见^[102], 当少量引入传统铁电材料 PT(0.05≤x≤0.2)与 PMN 形成二元固溶体后, 由于具有铁电活性的 Ti⁴⁺对 B 位(Mg_{1/3}Nb_{2/3})⁴⁺的取代, 材料内部宏观铁电有序度提升, 使得 PMN-xPT 中三方铁电相逐渐形成, 并在室温附近出现三方铁电相-立方顺电相的相转变^[103]。如研究者在 PMN-0.1PT 中, 构筑了室温下的一级相转变, 在 301 K 处获得了 1.35 K(@15 kV·cm⁻¹)的电卡温变^[38]。另外在去极化处理的 PMN-0.15PT 样品中, 研究者于 291 K 获得 1.71 K 温变^[104]。而当过量的 PbTiO₃ 引入后, PMN-xPT 的相转变(铁电-顺电)温度将会继续向高温区移动。利用该相变, 研究者设计了 0.75PMN-0.25PT 陶瓷, 并在 398 K 处获得 2.10 K 的温变(@25 kV·cm⁻¹)^[105]。此外, PMN-30PT 铁电陶瓷, 通过直接法测试, 在 430 K 下 ΔT_{max}=2.70 K(@90 kV·cm⁻¹)的优异电卡性能^[106]。因此, 在 PMN-xPT 体系中, 通过改变 PT 含量, 可以有效地调控三方铁电-立方顺电的相转变温度和电卡的绝热温变值。

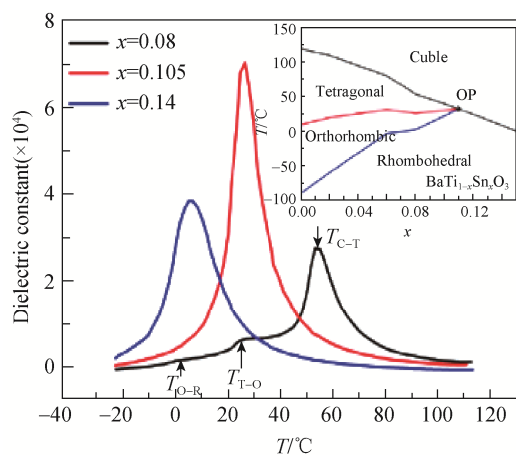
2.1.3 PST 基陶瓷 铈钽酸铅在室温附近拥有优异的热释电性能, 被广泛地应用于红外探测, 热成像和能量收集等领域^[107-110]。同时该材料在室温附近拥有较高的电卡制冷潜力^[111-112]。PST 的 B 位被 Sc³⁺和 Ta⁵⁺元素分别占据, 形成不同的亚晶格。当 PST 内部同种亚晶格中的 B 位离子沿{111}晶面有序排列时, 可形成高有序度的 PST 晶格结构^[113]。然而晶格中离子热振动对晶格的有序排列有强烈的阻碍作用, 这使 PST 陶瓷中混合着有序排列和无序排列的 2 种晶格状态。针对 PST, 亚晶格序排程度的高低可直接决定材料相变的类型和电卡效应的强弱, 且这种序排的程度可以通过 PST 中(111)XRD 衍射峰强度较为直观地表示出来。针对 PST 电卡效应的研究, 主要是基于 PST 有序度(Ω)的研究。研究表明: PST 的有序度与材料烧结后退火保温时间有关, 例如烧结后的 PST 陶瓷在 1 273 K 下退火 15 min 可得有序度为 0.46 的 PST 陶瓷, 而在该温度下保温 103 h 有序度则大幅提升至 0.86^[113]。在高有序度的样品中, PST 的介温峰更加尖锐, 内部的相变为铁电-顺电的一级相转变, 拥有更大的潜热。而在低有序度的样品中, PST 的介温峰弥散, 内部的相转变为弥散的二级相变, 潜热较低。由此可见, 有序度直接影响了 PST 的相转变类型, 这也将决定 PST 的电卡温变大小。为探究有序度和电卡温变之

间的关系, 研究者们针对不同有序度的样品进行了电卡效应的测量^[114]。同等电场下高有序度的样品(Ω=0.85)在 291 K 处 ΔT_{max}=1.80 K, 而低有序度的样品(Ω=0.2)在 273 K 处 ΔT_{max}=0.10 K。由此可见, 通过调控固相烧结工艺提升 PST 有序度进而增强电卡强度是一种有效地途径。除此之外, 研究者们还在高有序度的 PST 中掺入其他 B 位离子(Mn、Ni、Fe、Co、Sb、Nb、Ti、Y 等)取代 Sc³⁺或 Ta⁵⁺, 并用间接法测试了这些掺杂样品的电卡温变^[115]。根据测试结果, 总结规律如下: 1) 高有序度的掺杂样品(掺 Mn, Fe, Co 的样品)同样具备高的电卡温变; 2) 掺入大半径的离子(如 In, Sb)会降低 PST 的容忍因子, 造成钙钛矿结构的稳定性降低, 焦绿石相析出, 降低电卡温变; 3) 在高有序度的 PST 中掺入高电极化率的离子(如 Y 等), 有助于电卡温变的提升。因此通过烧结工艺和 B 位离子取代改变 PST 陶瓷有序度是调控 PST 陶瓷电卡性能的有效途径。

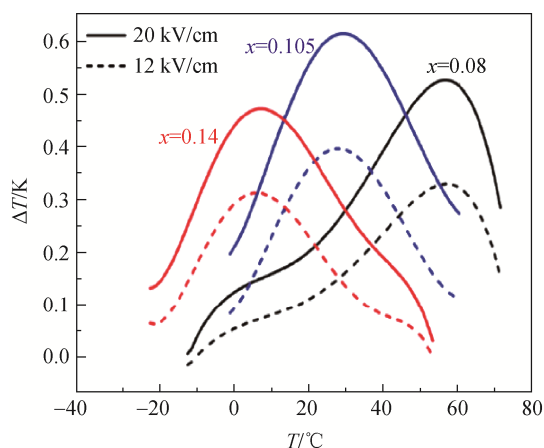
2.2 无铅铁电陶瓷的电卡效应

2.2.1 BT 基陶瓷 钛酸钡陶瓷在 400 K 左右会发生四方铁电相-立方顺电相的一级相转变, 具有较强的电卡强度。BT 单晶在 Curie 点附近电卡温变可达 4.80 K, BT 块体陶瓷的电卡温变也可达到 1.40 K 左右^[116]。但是, BT 块体陶瓷的一级相变温区较窄且该相变温度点远离室温, 因此其应用受到极大地制约^[172]。为了降低 BT 的相变温度, 研究者们做了大量 A 位掺杂, B 位掺杂和 A/B 位共掺的研究。在 A 位掺杂的研究中, 研究者添加顺电体 SrTiO₃ 到 BT 中合成了二元固溶体(Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ 并研究其电卡性能^[117,173]。当 Sr 含量为 35%时, 电卡温变峰值移至室温附近, 电卡使用温区展宽, 且绝热温变值达到 0.42 K(@20 kV·cm⁻¹)^[117]。除 Sr²⁺取代外, 研究者们还研究了 Ba_{0.94}R_{0.04}TiO₃(R=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er)的电卡性能^[118]。研究发现, 随着 A 位稀土掺杂离子半径的增大, 材料的潜热会减小, 相变会更加弥散。而加入低半径的 A 位稀土离子 Dy³⁺和 Er³⁺时, 会得到更高的极化强度和 Curie 温度, 这主要归因于低半径离子取代 Ba²⁺所导致的晶格四方性的增强。除 A 位取代的研究外, 目前更多的研究主要集中在 B 位取代 BT 基陶瓷。如 Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃(BZT), Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃(BSn_xT)和 Ba(Hf_xTi_{1-x})O₃(BHf_xT)就是典型的 B 位取代 BT 基陶瓷。这类 B 位取代陶瓷较高的电卡性能源于对不变临界点(ICP)的构建。BT 基材料在该临界点处可同时拥有 4 种相结构(立方、四方、正交和三方)和

与它们对应的 26 种极性态, 同时这些极性态之间的翻转势垒接近为 0, 因此低电场就可诱发较大的电卡效应。研究者在 ICP 点附近设计了组分 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$, 该组分在 312 K 处获得了 4.50 K 温变($@145 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[80]。同时在制备 BZT 陶瓷的过程中, 研究者还加入了少量的硼铅玻璃, 不仅提高了材料的电卡强度, 同时还极大的提升了材料的工作电场, 为综合提升陶瓷电卡性能提供了新思路。另外, 围绕 ICP 点研究者们设计了 $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.105}\text{Ti}_{0.895})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Hf}_{0.11}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_3$ 块体陶瓷。围绕 $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 的相图(图 5a 插图), 研究者们发现当 $x=0.105$ 时, 材料立方、四方、正交和三方多种相结构共存, 同时在室温下存在尖锐的介温峰(图 5a), 这导致其拥有较大的温变 0.61 K(图 5b)^[119]。此外, Hf^{4+} 对 Ti^{4+} 的部分取代也可构造多相共存点(图 6a)。对于



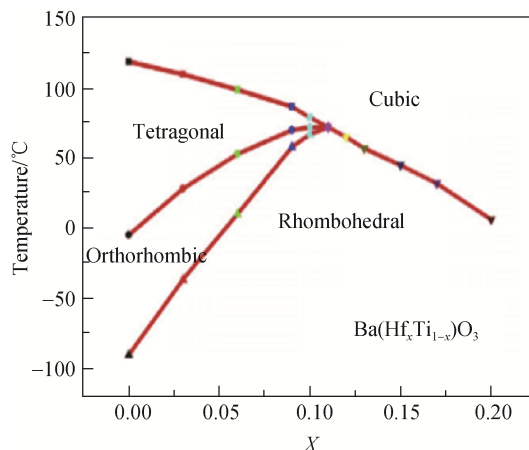
(a) Temperature dependence of dielectric permittivity of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ bulk ceramic and its phase graph



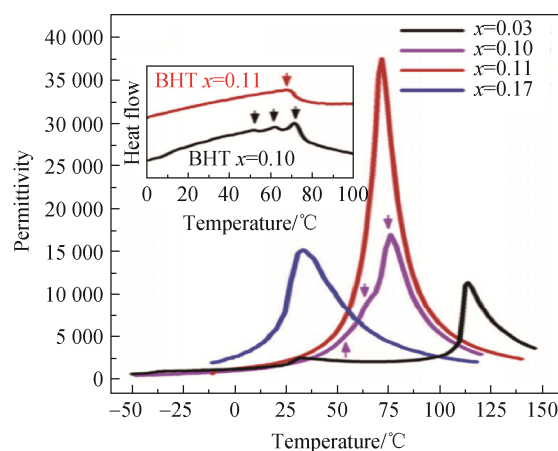
(b) ΔT for $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ bulk ceramic under different temperature

图 5 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 块体陶瓷介电温谱、相图及电卡性能^[119]

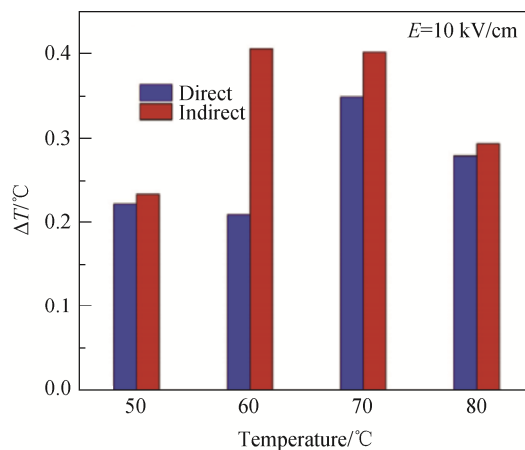
Fig 5 Dielectric temperature spectrum, phase diagram and electrocaloric performance of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ bulk ceramics^[119]



(a) Phase graph of $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ bulk ceramic



(b) Dielectric temperature spectrum of the $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics with $x = 0.03, 0.10, 0.11$ and 0.17 . The inset shows the DSC curves of the $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics with $x = 0.10$ and 0.11 , respectively, measured during the cooling process



(c) Comparison of the direct and indirect ECE data of the $\text{BaHf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics

图 6 $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 块体陶瓷的相图、介电谱、DSC 曲线及电卡性能^[120]

Fig 6 Phase graph, dielectric temperature spectrum, DSC curves and electrocaloric performance of $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ bulk ceramics^[120]

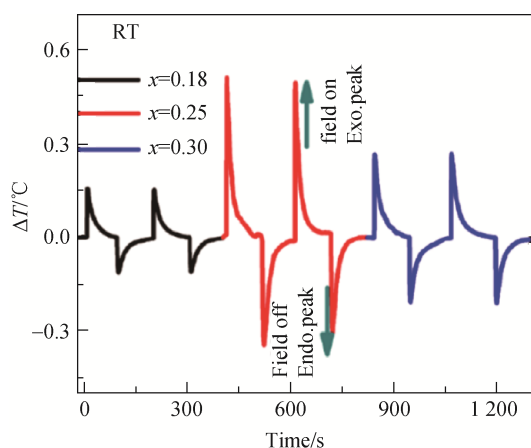
$\text{Ba}(\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ 组分, 其介电峰和 DSC 峰分散成 3 个, 而 $\text{Ba}(\text{Hf}_{0.11}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_3$ 拥有有尖锐的介电单峰和 DSC 单峰(图 6b), 证明了在 $\text{Ba}(\text{Hf}_{0.11}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_3$ 中多个相结构融为一体。因此 $\text{Ba}(\text{Hf}_{0.11}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_3$ 正好处在相图中的 ICP 点处, 拥有较高的电卡温变 $0.35 \text{ K} (@10 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}, 343 \text{ K})$ (图 6c)^[120]。除 A 位和 B 位掺杂外, A/B 位共掺也可用于调控材料的 ICP 点所处温度, 并引入丰富的相变以提高材料电卡性能。常见 A/B 位共掺的 BT 基电卡陶瓷有 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Ti}_{1-y}\text{Hf}_y\text{O}_3$ ^[121], $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ ^[122], $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ^[123], $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ^[124] 等。 A/B 位共掺的 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.15})(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ 块体陶瓷既保有 $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ 陶瓷的高电卡强度, 同时 Sr^{2+} 的引入使 Curie 温度降低至室温附近^[124], 最终该材料在 315 K 下得到温变值为 $2.43 \text{ K} (@50 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1})$, 电卡强度达 $0.049 \text{ K} \cdot \text{cm} \cdot \text{MV}^{-1}$, 拥有较高的电卡制冷潜力。此外, 研究者在 $0.9\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3-0.1(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ 组分中, 设计了宽温区内分离的 FF&FP(铁电-铁电&铁电-顺电)相变, 替代了弛豫铁电 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3$ 中单一的 FP 弛豫相转变, 分离的各个相变不仅提高了材料的温变(从约 0.40 K 提升至 $0.50 \text{ K} @20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$), 更拓宽了电卡温区(从约 45 K 提升至约 $62 \text{ K} @15 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 该区间范围内 $\Delta T \geq 0.20 \text{ K}$)^[125]。研究者认为: 单一的 FP 相变中, 内部的畴为长程有序的铁电畴, 各相之间自由能差距较大, 相之间的翻转势垒较高, 因此电卡效应较低。而在分离的 FF&FP 相变中, 内部畴为极性纳米微区(PNR)和非极性区域(Non-PR), 极化翻转降低为纳米级别的翻转, 各相之间翻转势垒较低, 易获得较大的电卡效应。因此, 在 BT 基铁电陶瓷中, 合理地掺入阳离子对 A 位 Ba^{2+} 和 B 位 Ti^{4+} 进行取代, 是调控材料相界及电卡效应的一种有效途径。

除离子取代外, 在 BT 基陶瓷的电卡效应研究中, 研究者也常通过改善材料绝缘性, 提升材料的击穿电场, 进而增强电卡性能。如研究者在 BT 中固溶 NaNbO_3 , 利用 Nb^{5+} 取代 BT 中的 Ti^{4+} , 可有效地抑制了氧空位的形成, 将晶粒尺寸从 433 nm 缩小至 237 nm , 使材料的击场可达到 $130 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比于普通工艺制备的 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Ti}_3\text{O}_3$ 陶瓷, 该材料可将温变由 0.83 K 提升至 3.08 K ^[85]。还有研究者, 为了避免晶粒的异常生长, 引入 2 步烧结工艺制备了致密的 $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 该陶瓷晶粒均匀, 可耐受较高电场, 在 $80 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下, 材料温变值

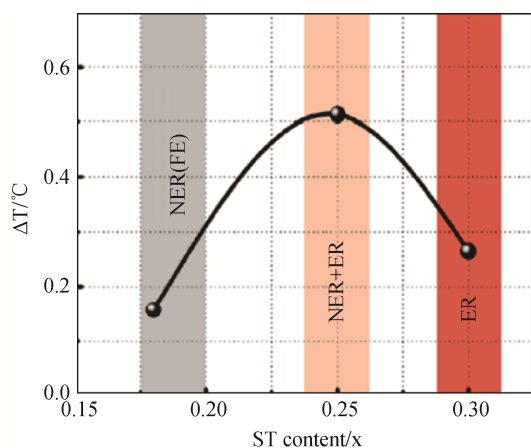
为 1.82 K ^[165]。因此在 BT 基陶瓷中, 通过调控组分和工艺提高材料的绝缘性, 可大幅提高其电卡效应。

2.2.2 BNT 基陶瓷 钛酸铋钠是复合离子钙钛矿型铁电体, 其 A 位被 Na^+ 和 Bi^{3+} 共同占据。BNT 的相结构随温度变化历经如下过程: 三方相 $R3c$ (523 K) $\leftrightarrow$ 三方相 $R3c$ +四方相 $P4bm$ (670 K) $\leftrightarrow$ 四方相 $P4bm$ (813 K) $\leftrightarrow$ 立方相 $Pm3m$ ^[126]。由该相变历程可看出 BNT 的相转变温度均大于 523 K , 远离室温。因此引入合适的固溶物, 降低相转变温度是增强 BNT 基铁电陶瓷室温电卡性能的主要途径。目前, 调控 Curie 温度到室温附近并维持较大的电卡性能还较难, BNT 基电卡陶瓷的研究主要是调控三方相 $R3c$ -四方相 $P4bm$ 转变到室温附近, 在室温附近构筑三方铁电相-四方反铁电相的 MPB。BNT 基多元固溶体陶瓷的铁电-反铁电相转变会引起自发极化的剧烈变化, 因此有望获得较大的电卡强度。在该相变处研究较为广泛的多元固溶体包括: $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ^[127-129,174-175], $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{KNbO}_3$ ^[130], $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ ^[131], $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ^[132-133], $(0.94-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ ^[134]。依据 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 相图, 2011 年研究者设计了 $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ (BNT-0.06BT) 组分, 该组分在室温附近存在三方-四方相转变, 在 323 K 处, 测得 $\Delta T_{\max}$ 约为 1.00 K 的负电卡 ($@60 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[127]。2016 年, 研究者利用 DSC 再次对 BNT-0.06BT 进行了直接法测试, 结果得到 1.10 K 的负电卡效应, 与之前的研究结果保持一致^[129]。除 BNT-0.06BT 外, 有研究表明: 引入 SrTiO_3 也可将退化温度(BNT 基陶瓷的三方-四方相转变温度)移向低温, 并在室温下构造了大的电卡效应^[135]。据此, 研究者设计了 $0.75\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$ 和 $0.74\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$ 2 个组分, 前者在 333 K 获得了较强的电卡效应 ($\Delta T_{\max} = 1.64 \text{ K}$, $\Delta S_{\max} = 2.52 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and $\Delta T/\Delta E = 0.033 \text{ K} \cdot \text{cm} \cdot \text{kV}^{-1} @50 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而后者由于材料弛豫度的增加, 获得了较宽的温区 ($303 \sim 343 \text{ K}$ 范围内 ΔT 大于 1.00 K)^[132]。针对 $0.75\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$ 的大电卡效应, 除了室温下的 2 相共存外, 研究者还做了进一步的解释, 认为该组分的 2 相共存区域中存在各态历经弛豫相(ER)和非各态历经弛豫相(NER), 由于这两种弛豫相中偶极子之间的连接强度较低, 更易产生较大的电卡温变 $\Delta T_{\max} = 0.51 \text{ K}$ (图 7)^[133]。该研究者, 还利用 ER 和 NER 的共存构造了组分 $0.86\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-$

$0.06\text{BaTiO}_3-0.08(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$, 该组分在室温附近产生了 0.40 K 温变($60\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[134]。



(a) Directly-measured ΔT curve for BNT- x ST ($x=0.18, 0.25$ 和 0.30)



(b) Relaxor phase structure and ΔT value for BNT- x ST

图7 BNT- x ST ($x=0.18, 0.25$ 和 0.30)的电卡性能及弛豫相结构^[133]

Fig 7 Electrocaloric performance and relaxor phase structure for BNT- x ST ($x=0.18, 0.25$ 和 0.30)^[133]

综上, 在 BNT 基陶瓷中, 利用固溶的方法使三方-四方相 MPB 向室温移动, 并在 MPB 处凭借相变和偶极子连接强度较低弛豫相(各态历经弛豫相和非各态历经弛豫相), 便可在室温附近产生较大的电卡效应。

2.2.3 KNN 基陶瓷 KNN 基铁电材料因拥有优异的压电和机电性能而得到广泛关注^[136–137], 然而该类材料电卡效应的研究相比于 BT 和 BNT 等无铅陶瓷还较少。KNN 基陶瓷随着温度的升高, 历经三方相(约为 150 K)-正交相(约为 483 K)-四方相(约为 683 K)-立方相的相转变。由于各相变点与室温相距较远, 因此该材料体系同样需要进行相界温度的调整。大量研究表明, 合理地掺杂可使三方-正交相变向高温移动, 正交-四方相变向低温移动, 构筑室温

下的三相共存。大量相结构和电卡之间的关系表明, 当材料处于多相共存点时易产生较大的电卡效应, 因此 KNN 基陶瓷电卡效应的研究仍以构造其室温下的多相共存为主。基于此, 研究者们设计了 $(1-x)(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48-x})(\text{Nb}_{0.92-x}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_3-x\text{LiTaO}_3$ 陶瓷块体, 在该组分中随着 LiTaO_3 含量的增加, 材料中代表正交-四方相变的介电峰逐渐弥散, 并移向低温, 这和该材料的相图趋势保持一致^[138]。当 $x=0.0375$ 时, 在室温附近正交相和四方相共存, 使得该材料获得 0.30 K 的温变($@20\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$), 并且由于相变的弥散, 可在 $303\text{ K}\sim 323\text{ K}$ 温区范围内维持温变数值的稳定^[139]。另外研究者在 $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 中通过组分含量调控构建了室温下三方-正交-四方的多晶型相变, 当 $x=0.05$ 时, 电卡温变值为 0.16 K ($@35\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[140]。除此之外, 研究者们围绕多相共存点设计了如 $0.95(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.49}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3-0.05\text{CaZrO}_3$ ^[141], $0.95(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3-0.05\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ ^[142], $0.975\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.025(\text{Bi}_{0.99}\text{Dy}_{0.01})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ^[143], $0.97(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{0.87}\text{Sb}_{0.13})\text{NbO}_3-0.03\text{CaZrO}_3-1.0\%$ (摩尔分数) CuO ^[144]等组分, 这些研究均使 KNN 的电卡性能得到调控和优化。

3 铁电陶瓷厚膜的电卡效应

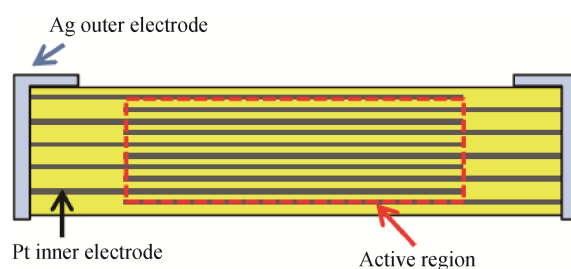
相比于陶瓷块体试样, 薄膜具有较薄的厚度, 可耐受较高的工作电场, 并由此可产生较大的绝热温变。但薄膜的有效体积很小, 使其实际吸热量较低, 难以满足实际应用的需求。此外, 由于生长条件的限制, 薄膜较难脱离衬底单独存在, 而薄膜和衬底之间的热交换又会大幅降低其制冷效率。对于陶瓷块体, 由于其厚度较大, 致使电卡制冷的温变严重受限于工作电场, 难以产生高于 5.00 K 的电卡温变。此外, 陶瓷块体的比表面积较低, 使其热传导较为困难。为了解决上述问题, 人们将关注点转向具有 MLCC 结构的厚膜电卡材料。一方面, MLCC 中单层厚膜材料的厚度一般在 $20.0\text{ }\mu\text{m}$ 以内, 可在数百 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下工作^[145], 产生高于 5.00 K 的电卡温变。另一方面, 由厚膜堆叠而成的 MLCC 有效体积远高于薄膜, 实际吸热量可高出薄膜数个数量级。因此基于厚膜的 MLCC 电卡材料展现出较大的实用潜力^[111–112]。

陶瓷厚膜经堆叠和内外电极的印刷可形成如图 8a 为 MLCC 结构。从该结构可以看出, 叉指电极将各层厚膜以并联的方式组合在一起, 使 MLCC

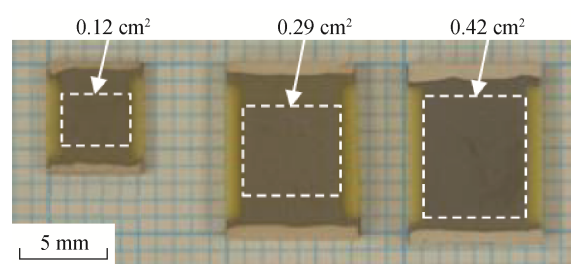
结构陶瓷(图 8b)不仅具备和陶瓷块体近似的体积,同时能像薄膜一样耐受较高的电场。在陶瓷 MLCC 电卡效应的研究中,材料的选择(厚膜成分和内电极的选择)以及层结构(包括:单层膜厚度,单层膜中活跃部分的占比,活跃层层数等)是影响 MLCC 陶瓷电卡效应的关键因素。当前厚膜的组分研究和陶瓷类似,主要还是选用室温附近存在相变的材料,如 $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ^[114,40], $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ^[146-147], $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.11}\text{Ti}_{0.89})\text{O}_3$ ^[148], $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 ^[149]等。而在电卡 MLCC 中,材料的选择不仅仅取决于相变,还与内电极息息相关。因为厚膜瓷体需要和内电极进行共烧,两者的烧结温度必须相匹配,这直接影响了电卡厚膜组分的选择。例如常见的几种电极及其对应的烧结气氛和烧结上限温度分别为 Pt(空气, 1 673 K), Ag/Pd(空气, 60/40 1 473 K、70/30 1 423 K、80/20 1 373 K), Ni/Cu(还原气氛, 1 573 K)^[150]。而目前大部分 BT 基电卡材料烧结温度大于 1 573 K,为降低电极成本,需在陶瓷中引入烧结助剂(如 $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$, LiBiO_2 等)降低材料的烧结温度,以匹配银钯电极和镍电极^[148]。此外,电极的选择还需考虑热导率,高导热的金属材料作内电极更有利于提升陶瓷 MLCC 的电卡制冷功率。研究表明:用高热导的 Ag($428 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)替代 Ni($94 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)作为电卡 MLCC 内电极,可提升制冷功率约 4.5 倍^[151]。

除了组分和内电极,MLCC 自身的结构对最终的电卡性能也有较大影响。2002 年研究者设计的基于 PST 的 MLCC,能耐受 $138 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场,产生 3.50 K 温变^[114]。2019 年研究者们改进结构再次制备该组分的 MLCC,可耐受 $290 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场,温变达到 5.50 K ,且高温变(3.00 K)在 176 K 的超宽温区内可得以保持^[40]。基于相同组分设计的 MLCC 在工作电场上表现出较大差别,这主要来源于其膜层厚度上的不同(前者单层厚度 $128.0 \mu\text{m}$,后者 $37.9 \mu\text{m}$),较薄的厚度往往能承受更高的电场和产生较大的温变。如针对 BaTiO_3 多层陶瓷电容器的研究中,研究者制备了 $3.0 \mu\text{m}$ 的 BaTiO_3 电卡 MLCC^[37]。由于该 MLCC 单层厚度极小,使其耐击穿场强高达 $800 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,并在 353 K 处获得电卡温变峰值 7.10 K ,熵变 $10.1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。除厚度外,MLCC 单层膜中活跃区(即又指电极相互重叠区域之间的电介质)的占比和活跃层的层数均对 MLCC 的电卡效应有较大影响。为了研究 MLCC 陶瓷在加压、撤压过程中活跃区占比对电卡温变的影响,研究者对

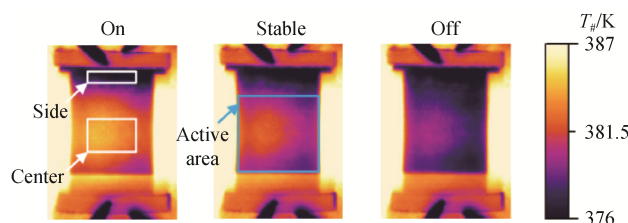
$0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 的 MLCC 样品进行了测量,研究结果如图 8c 所示^[152]。由图 8c 可见,活跃区和非活跃区温度有较大差别,其中,活跃区中心处的温度变化最为明显,非活跃区的温度变化主要源自与活跃区的热交换,但温变相对较弱。因此活跃区占比越大,热电偶所测温变值越能逼近材料的绝热温变数值。利用热电偶对 MLCC 的电卡温变进行直接测试,是目前电卡 MLCC 主流的测试方法之一。其原理即将异质的热电偶丝焊接于绝热环境中的 MLCC 表面,通过高灵敏度的电压表探测异质热电偶丝之间的电势差进而得到电卡 MLCC 表面的温度变化^[166]。针对 MLCC 电卡制冷过程中,表面温度分布问题,后来研究者做了进一步研究^[153]。如图 9a 所示,研究者将电卡 MLCC 分为沿 x 方向(2 端有端电极)和沿 y 方向(无端电极)2 个方向,并将整个 MLCC 表面划分为 15 个区域(图 9c)。由于沿 x 方向存在活跃区、非活跃区以及端电极,使得 MLCC



(a) Structure diagram of MLCC



(b) Photograph of three MLCCs with an active area per layer of 0.12, 0.29 and 0.42 cm^2 within dashed lines



(c) Surface temperature change of MLCC measured through infrared camera

图 8 MLCC 的结构及其红外相机测试时的表面温度分布^[152]

Fig. 8 Structure diagram of MLCC and its surface temperature change when measured through infrared camera^[152]

在加压和撤压过程中, 表面温度沿 x 方向分布不均匀(图 9b), 如撤压过程中靠近 x 方向端电极处温度高, 靠近 x 方向中心处温度低, 这一现象在图 9d 插图中得到验证。而 MLCC 沿 y 方向各区域温度分布较为均匀, 这一现象和图 9e 相吻合。由图 9d 可看出, 位置对称的 A5-B2 和 A5-B5 各自温差不同,

研究者认为这是因为 MLCC 2 端 SnPb 电极量不均匀所致。研究表明: MLCC 中活跃区的分布和端电极的量会直接影响其制冷过程中的温度分布和热流走向。另外, 活跃层的层数也对电卡效应有较大影响。研究者分别研究了单层厚度一致的 19 层和 49 层 $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ 为基体的

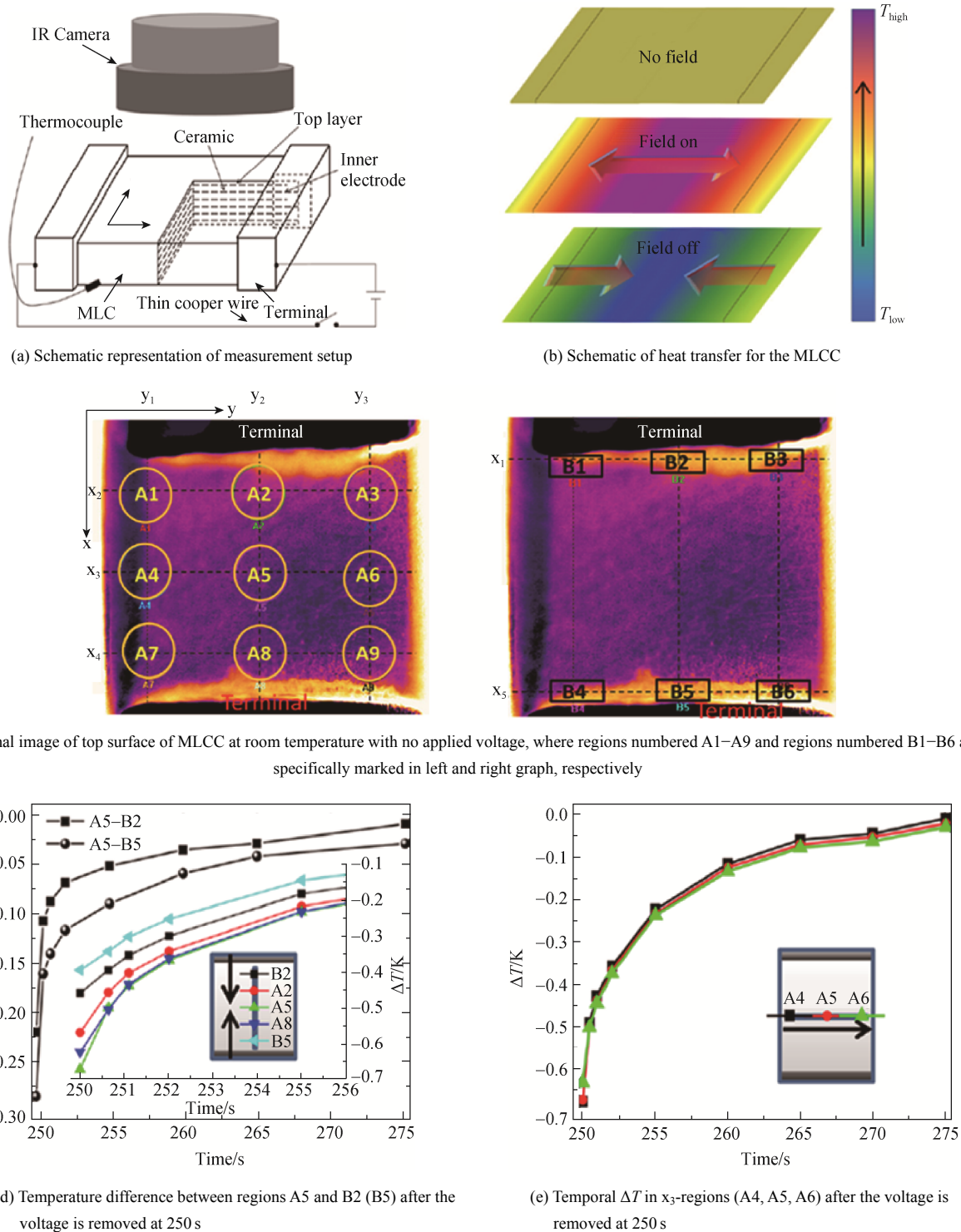


图 9 MLCC 电卡器件表面不同的区域在红外相机测试下展现出不同的电卡性能^[153]

Fig. 9 Different surface regions in MLCC shown different electrocaloric performance under the testing of IR camera^[153]

MLCC 的电卡效应, 研究发现 49 层 MLCC 内部电致应变较大易击穿, 致使其工作电场和电卡温变 ($103 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 1.20 K) 较 19 层 MLCC ($240 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 2.20 K) 小了 2 倍左右^[154]。因此电卡 MLCC 的内部结构对其电卡性能有较大影响, 合理地优化 MLCC 内部结构将有助于电卡效应的提升。

电卡 MLCC 对制备工艺和结构设计都有较高要求。目前电卡 MLCC 方面的研究主要还是针对工艺较为成熟的部分含铅体系, 例如已提及的 PST 和 PMN-PT; 而在无铅 MLCC 电卡效应的研究上, 开发的体系还相对较少, 目前主要集中于钛酸钡基商用 MLCC。例如研究者购买钛酸钡基的商用 Y5V 陶瓷 (1210ZG226ZAT2A, AVX), 测得在室温及室温以上的较宽温度范围内, 温变约为 $0.50 \text{ K} @ 300 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[167]。同时该研究者还比对了热电阻 Pt-100 测温法和红外成像法测试该商用 MLCC 的电卡测试结果, 并给出了 2 种测试方法的适用范围^[168]。2017 年, 研究者将 Y5V 商用钛酸钡基 MLCC 应用于电卡器件之中, 在室温 $200 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场作用下, 该商用 MLCC 可产生 0.86 K 的温变, 同时利用该 MLCC 所搭建的电卡器件冷热端温差可扩大到 2.00 K 。^[169]商用钛酸钡基 MLCC 被广泛研究和应用, 但是 Y5V 型 MLCC 室温下的电卡强度却低于 $0.010 \text{ K} \cdot \text{cm} \cdot \text{kV}^{-1}$, 同时 MLCC 尺寸被限定, 难以满足电卡器件对电卡材料尺寸多样化的要求。2021 年, 研究者研发了 $0.9(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.49}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3-0.1\text{CaZrO}_3$ MLCC, 该 MLCC 在 353 K , $300 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下可获得 2.45 K 温变^[170]。同年, 研究者针对 BNT 基陶瓷研发了 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{TiO}_3$ MLCC, 经间接法计算, 该 MLCC 可在 333 K , $300 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场下产生 2.59 K 温变, 并在 $308 \sim 368 \text{ K}$ 之间拥有较好的温度稳定性^[171]。

综上, 在室温下具有大电卡温变和电卡强度的无铅 MLCC 还较少, 与含铅 MLCC 的电卡性能还有差距, 有待研究者的进一步研究。

4 总结与展望

本工作列举了不同铁电陶瓷材料(薄膜, 块体, 厚膜)的电卡效应研究现状, 对比了性能上的差别, 并归纳了各类材料电卡效应的提升方法。由于这 3 类陶瓷材料宏观结构不同, 致使它们电卡性能的调控方式存在较大差别, 但这些调控方式主要还是围绕 3 个方面: 材料的击穿电场、材料内部相变和材

料工作温区。据前文论述, 材料工作电场越高, 内部相转变越剧烈, 工作温度越接近室温, 材料将越容易在室温附近激发出大的电卡效应。基于此, 研究者们设计了 $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ 等一系列铁电陶瓷材料组分, 并通过工艺的改进制成了不同结构的薄膜, 块体和 MLCC, 提升了电卡制冷性能。目前已报道大量基于铁电陶瓷的电卡器件^[17,33,155-162]。然而这些电卡材料还难以将电卡器件推向实用, 因为电卡器件在实际运行过程中其工作电场只能在材料击穿电场的 30% 左右, 工作电场被大幅限制, 电卡材料自身的绝热温变难以突破 10.00 K 。因此, 在材料有限绝热温变的情况下, 如何通过材料和器件的结构设计, 使器件能大幅地扩宽冷热端温差是目前电卡制冷领域所面临的重大问题。目前材料的结构设计上多采用多层式结构[如 MLCC 或叠层 $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$ 薄膜], 一方面是因为多层式电卡材料可叠加吸热量, 另一方面是因为多层结构有利于降低工作电压以及缩小电卡器件体积。除开材料的多层化, 器件的结构也有诸多问题需要优化, 例如材料热搬运过程中器件的蓄热问题, 材料与冷热端接触时的导热问题以及材料进行热力学循环时的绝热问题等。故通过器件结构设计, 减少制冷过程中的热损耗是器件温差能数倍于材料绝热温变的又一关键。

当下设计的电卡器件中, 冷热两端温差最大可达 13.00 K , 这使众多研究者看到了电卡器件实用化的希望^[112]。未来电卡器件性能的提升仍主要依赖电卡材料的进一步突破。以器件中常使用的 PST 电卡 MLCC 为例, 当前该 MLCC 中所用到的 Sc 元素和铂电极价格昂贵, 使其难以大规模运用。因此开发廉价的高性能电卡瓷体和贱金属(Cu、Ni)内电极, 制备耐高压且多层数的 MLCC 将有望使电卡制冷走向实用。未来, 电卡制冷作为一种绿色, 高效, 易集成的制冷方式, 将促进制冷领域向环保和低能耗的方向发展。

参考文献:

- [1] IBRAHIM D. Refrigeration systems and applications[M]. European Solid State Circuits Conference IEEE, 2017.
- [2] LI G. Performance evaluation of low global warming potential working fluids as R134a alternatives for two-stage centrifugal chiller applications[J]. Korean J Chem Eng, 2021, 38(7): 1438-1451.
- [3] VELDERS G, FAHEY D W, DANIEL J S, et al. The large contribution of projected HFC emissions to future climate forcing[J]. P Natl Acad Sci USA, 2009, 106(27): 10949-10954.
- [4] SHAH N, WEI M, LETSCHERT V, et al. Benefits of leapfrogging to

- superefficiency and low global warming potential refrigerants in room air conditioning[J]. Lawrence Berkeley Nat Lab, 2015, 1: 1–38.
- [5] SHI J, HAN D, LI Z, et al. Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high-efficiency refrigeration[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1200–1225.
 - [6] HSU K F, LOO S, GUO F, et al. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit[J]. *Science*, 2004, 303(5659): 818–821.
 - [7] POUDEL B, HAO Q, MA Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys[J]. *Science*, 2008, 320(5876): 634–638.
 - [8] RUSS B, GLAUDELL A, URBAN J J, et al. Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(10): 1–14.
 - [9] KITANOVSKI A. Energy applications of magnetocaloric materials[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(10): 1903741.
 - [10] TAGUCHI Y, SAKAI H, CHOUDHURY D. Magnetocaloric materials with multiple instabilities[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(25): 1606144.
 - [11] VALANT M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies[J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57(6): 980–1009.
 - [12] MENG Y, PU J H, PEI Q B. Electrocaloric cooling over high device temperature span[J]. *Joule*, 2021, 5(4): 780–793.
 - [13] LIU Y, INFANTE I C, LOU X J, et al. Giant room - temperature elastocaloric effect in ferroelectric ultrathin films[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(35): 6132–6137.
 - [14] TUŠEK J, ENGELBRECHT K, ERIKSEN D, et al. A regenerative elastocaloric heat pump[J]. *Nat Energy*, 2016, 1(10): 1–6.
 - [15] LI B, KAWAKITA Y, OHIRA-KAWAMURA S, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals[J]. *Nature*, 2019, 567(7749): 506–510.
 - [16] AZNAR A, LLOVERAS P, ROMANINI M, et al. Giant barocaloric effects over a wide temperature range in superionic conductor AgI [J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–6.
 - [17] GU H M, CRAVEN B, QIAN X S, et al. Simulation of chip-size electrocaloric refrigerator with high cooling-power density[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(11): 112901.
 - [18] MOYA X, STERN - TAULATS E, CROSSLEY S, et al. Giant electrocaloric strength in single - crystal BaTiO_3 [J]. *Adv Mater*, 2013, 25(9): 1360–1365.
 - [19] BAI Y, DING K, ZHENG G P, et al. Entropy - change measurement of electrocaloric effect of BaTiO_3 single crystal[J]. *Phys Status Solidi (a)*, 2012, 209(5): 941–944.
 - [20] SEBALD G, SEVEYRAT L, GUYOMAR D, et al. Electrocaloric and pyroelectric properties of $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – 0.25PbTiO_3 single crystals[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(12): 124112.
 - [21] LI J T, YIN R, WU X P, et al. Complex phase transitions and associated electrocaloric effects in different oriented PMN–30PT single crystals under multi-fields of electric field and temperature[J]. *Acta Mater*, 2020, 182: 250–256.
 - [22] SHAN D L, PAN K, LEI C H, et al. Large electrocaloric response over a broad temperature range near room temperature in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ single crystals[J]. *J Appl Phys*, 2019, 126(20): 204103.
 - [23] LIU D L, LI Q, YAN Q F. Electro-caloric effect in a BCZT single crystal[J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(11): 1597–1602.
 - [24] ZHANG G Z, WENG L X, HU Z Y, et al. Nanoconfinement-Induced Giant Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymer Nanowire Array Integrated with Aluminum Oxide Membrane to Exhibit Record Cooling Power Density[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(8): 1806642.
 - [25] ZHANG G Z, LI Q, GU H M, et al. Ferroelectric polymer nanocomposites for room - temperature electrocaloric refrigeration[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(8): 1450–1454.
 - [26] ZHANG G Z, ZHANG X S, HUANG H B, et al. Toward wearable cooling devices: highly flexible electrocaloric $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ nanowire arrays[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(24): 4811–4816.
 - [27] LI Q, ZHANG G Z, ZHANG X S, et al. Relaxor ferroelectric - based electrocaloric polymer nanocomposites with a broad operating temperature range and high cooling energy[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(13): 2236–2241.
 - [28] CHEN Y Q, QIAN J F, YU J Y, ET AL. An all-scale hierarchical architecture induces colossal room-temperature electrocaloric effect at ultralow electric field in polymer nanocomposites[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(30): 1907927.
 - [29] HEGENBARTH E. Studies of the electrocaloric effect of ferroelectric ceramics at low temperatures[J]. *Cryogenics*, 1961, 1(4): 242–243.
 - [30] HEGENBARTH E. Dielektrische und kalorische Untersuchungen an ferroelektrischen Keramiken bei tiefen Temperaturen[J]. *Phys Stat Sol (b)*, 1962, 2(11): 1544–1551.
 - [31] KARCHEVSKII A J. Electrocaloric effect in polycrystalline barium titanate[J]. *Sov Phys Sol Stat*, 1962, 3: 2249–2254.
 - [32] THACHER P D. Electrocaloric effects in some ferroelectric and antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ compounds[J]. *J Appl Phys*, 1968, 39(4): 1996–2002.
 - [33] SINYAVSKY Y V, BRODYANSKY V M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body[J]. *Ferroelectrics*, 1992, 131(1): 321–325.
 - [34] BIRKS E H. The electrocaloric effect in $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic[J]. *Phys Stat Sol A*, 1986, 94(2): 523–527.
 - [35] SHEBANOV L A, BIRKS E H, BORMAN K Y. Electrocaloric effect and structure of $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ – $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solutions[J]. *Fiz Tverd Tela*, 1988, 30(8): 2464–2469.
 - [36] MISCHENKO A S, ZHANG Q, SCOTT J F, et al. Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ [J]. *Science*, 2006, 311(5765): 1270–1271.
 - [37] BAI Y, ZHENG G P, DING K, et al. The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO_3 thick film[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(9): 1983.
 - [38] XIAO D Q, WANG Y C, ZHANG R L, et al. Electrocaloric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $x\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics near room temperature[J]. *Mater Chem Phys*, 1998, 57(2): 182–185.
 - [39] LU S G, ROŽIČ B, ZHANG Q M, et al. Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(16): 162904.
 - [40] NAIR B, USUI T, CROSSLEY S, et al. Large electrocaloric effects in oxide multilayer capacitors over a wide temperature range[J]. *Nature*, 2019, 575(7783): 468–472.
 - [41] LI X Y, QIAN X S, GU H M, et al. Giant electrocaloric effect in ferroelectric poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers near a first-order ferroelectric transition[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(13): 132903.
 - [42] GOUPIL F L, BERENOV A, AXELSSON A K, et al. Direct and indirect electrocaloric measurements on $\langle 001 \rangle$ – $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – 30PbTiO_3 single crystals[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(12): 124109.
 - [43] GERSON R, MARSHALL T C. Dielectric breakdown of porous

- ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1959, 30(11): 1650–1653.
- [44] LIU Z K, LI X Y, ZHANG Q M. Maximizing the number of coexisting phases near invariant critical points for giant electrocaloric and electromechanical responses in ferroelectrics[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(8): 082904.
- [45] FENG Z Y, SHI D Q, DOU S X. Large electrocaloric effect in highly (001)-oriented $0.67\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - 0.33PbTiO_3 thin films[J]. *Solid State Commun*, 2011, 151(2): 123–126.
- [46] 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[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(24): 242912.
- [47] CORREIA T M, YOUNG J S, WHATMORE R W, et al. Investigation of the electrocaloric effect in a $\text{PbMg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 relaxor thin film[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(18): 182904.
- [48] LI B, WANG J B, ZHONG X L, et al. Enhancing the electrocaloric effect of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{PbTiO}_3$ superlattices via composition tuning[J]. *Europhys Lett*, 2011, 95(6): 67004.
- [49] GENG W P, LIU Y, MENG X J, et al. Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric La-doped $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ thin films near room temperature[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(20): 3165–3169.
- [50] CHEN C, WANG S C, ZHANG T D, et al. Designing coexisting multi-phases in PZT multilayer thin films: an effective way to induce large electrocaloric effect[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(11): 6603–6608.
- [51] SHIRSATH S E, CAZORLA C, LU T, et al. Interface-charge induced giant electrocaloric effect in lead free ferroelectric thin film bilayers[J]. *Nano Lett*, 2019, 20(2): 1262–1271.
- [52] GUO F, WU X, LU Q S, et al. Near room temperature giant negative and positive electrocaloric effects coexisting in lead-free $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric films[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(3): 2803–2808.
- [53] ENGELHARDT S, MOLIN C, GEBHARDT S, et al. $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Epitaxial Thin Films for Electrocaloric Investigations[J]. *Energy Technol*, 2018, 6(8): 1526–1534.
- [54] 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]. *J Appl Phys*, 2008, 103(2): 024104.
- [55] ZHANG X, WANG J B, LI B, et al. Sizable electrocaloric effect in a wide temperature range tuned by tensile misfit strain in BaTiO_3 thin films[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(12): 126102.
- [56] LI B, ZHANG X, WANG J B, et al. Giant electrocaloric effect of PbTiO_3 thin film tuned in a wide temperature range by the anisotropic misfit strain[J]. *Mech Res Commun*, 2014, 55: 40–44.
- [57] MARATHE M, EDERER C. Electrocaloric effect in BaTiO_3 : a first-principles-based study on the effect of misfit strain[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(21): 212902.
- [58] HE Y, LI X M, GAO X D, et al. Enhanced electrocaloric properties of PMN-PT thin films with LSCO buffer layers[J]. *Funct Mater Lett*, 2011, 4(01): 45–48.
- [59] FENG Z Y, SHI D Q, ZENG R, et al. Large electrocaloric effect of highly (100)-oriented $0.68\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - 0.32PbTiO_3 thin films with a $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3/\text{PbOx}$ buffer layer[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(16): 5433–5436.
- [60] PENG B L, ZHANG Q, LYU Y N, et al. Thermal strain induced large electrocaloric effect of relaxor thin film on LaNiO_3/Pt composite electrode with the coexistence of nanoscale antiferroelectric and ferroelectric phases in a broad temperature range[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 285–293.
- [61] WANG D, YUAN G L, HAO G Q, et al. All-inorganic flexible piezoelectric energy harvester enabled by two-dimensional mica[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 351–358.
- [62] XU X W, LIU W L, LI Y, et al. Flexible mica films for high-temperature energy storage[J]. *J Materiomics*, 2018, 4(3): 173–178.
- [63] WANG D, CHEN X, YUAN G L, et al. Toward artificial intelligent self-cooling electronic skins: Large electrocaloric effect in all-inorganic flexible thin films at room temperature[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(1): 66–72.
- [64] SHEN B Z, LI Y, HAO X H. Multifunctional all-inorganic flexible capacitor for energy storage and electrocaloric refrigeration over a broad temperature range based on PLZT 9/65/35 thick films[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(37): 34117–34127.
- [65] YANG C H, HAN Y J, FENG C, et al. Toward multifunctional electronics: flexible NBT-based film with a large electrocaloric effect and high energy storage property[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(5): 6082–6089.
- [66] QIU J H, JIANG Q. Film thickness dependence of electrocaloric effect in epitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103(3): 034119.
- [67] QIU J H, JIANG Q. Orientation dependence of the electrocaloric effect of ferroelectric bilayer thin films[J]. *Solid State Commun*, 2009, 149(37–38): 1549–1552.
- [68] Y LI, S P LIN, Y J WANG, et al. Bending influence of the electrocaloric effect in a ferroelectric/paraelectric bilayer system[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2016, 49: 065305.
- [69] WU M, SONG D S, GUO M Y, et al. Remarkably enhanced negative electrocaloric effect in PbZrO_3 thin film by interface engineering[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11(40): 36863–36870.
- [70] YANG C H, FENG C, LV P P, et al. Coexistence of giant positive and large negative electrocaloric effects in lead-free ferroelectric thin film for continuous solid-state refrigeration[J]. *Nano Energy*, 2021: 106222.
- [71] 张良莹, 姚熹. 电介质物理[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2008: 432–480.
- [72] 王国梅, 万发荣. 材料物理[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 179–192.
- [73] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 473–483.
- [74] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 68–148.
- [75] YANG B, HAN X, DING K, et al. Combined effects of diffuse phase transition and microstructure on the electrocaloric effect in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(16): 1270.
- [76] ZHANG C, DU Q P, LI W R, et al. High electrocaloric effect in barium titanate-sodium niobate ceramics with core-shell grain assembly[J]. *J Materiomics*, 2020, 6(3): 618–627.
- [77] SRIKANTH K S, PATEL S, VAISH R. Enhanced electrocaloric effect in glass-added $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 ceramics[J]. *J Aust Ceram Soc*, 2017, 53: 523–529.
- [78] WANG S B, DAI G Z, YAO Y B, et al. Direct and indirect measurement of large electrocaloric effect in B_2O_3 - ZnO glass modified $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ bulk ceramics[J]. *Scr Mater*, 2021, 193: 59–63.
- [79] ZHANG D D, ZHANG X L, LI X J, et al. Effect of BaO - CaO - SiO_2 addition on dielectric and electrocaloric properties of lead-free $0.2\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ - $0.8\text{Ba}(\text{Zr}_{0.18}\text{Ti}_{0.82})\text{O}_3$ bulk ceramics[J]. *Solid State*

- Sci, 2021, 119: 106684.
- [80] QIAN X S, YE H J, ZHANG Y T, et al. Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO₃ ceramics[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(9): 1300–1305.
- [81] WANG Y T, LI J N, YUAN R H, et al. Enhanced electrocaloric effect in BaSn/TiO₃ ceramics by addition of CuO[J]. J Alloys Compd, 2020, 851: 156772.
- [82] KUMAR R, SINGH S. Enhanced electrocaloric effect in lead-free 0.9(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–0.1Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ferroelectric nanocrystalline ceramics[J]. J Alloys Compd, 2017, 723(5): 589–594.
- [83] VRABELJ M, URŠIČ H, KUTNJAK Z, et al. Large electrocaloric effect in grain-size-engineered 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.1PbTiO₃[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(1): 75–80.
- [84] XIAO Q L, CHEN T T, YONG J W, et al. Enhanced electrocaloric effects in spark plasma-sintered Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃-based ceramics at room temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(4): 1021–1023.
- [85] LIU X Q, CHEN T T, FU M S, et al. Electrocaloric effects in spark plasma sintered Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-based ceramics: Effects of domain sizes and phase constitution[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 11269–11276.
- [86] DAI G Z, WANG S B, HUANG G H, et al. Direct and indirect measurement of large electrocaloric effect in barium strontium titanate ceramics[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 17(3): 1354–1361.
- [87] ZHANG G Z, CHEN Z B, FAN B Y, et al. Large enhancement of the electrocaloric effect in PLZT ceramics prepared by hot-pressing[J]. APL Mater, 2016, 4(6): 064103.
- [88] SAWAGUCHI E. Ferroelectricity *versus* antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃[J]. J Phys Soc Jpn, 1953, 8(5): 615–629.
- [89] HAERTLING, G H. PLZT electrooptic materials and applications—a review[J]. Ferroelectrics, 1987, 75(1): 25–55.
- [90] LU B, LI P L, TANG Z H, et al. Large electrocaloric effect in relaxor ferroelectric and antiferroelectric lanthanum doped lead zirconate titanate ceramics[J]. Sci Rep, 2017, 7: 45335.
- [91] MENDEZ-GONZÁLEZ Y, PELÁIZ-BARRANCO A, YANG T Q, et al. Enhanced electrocaloric effect in La-based PZT antiferroelectric ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2018, 112(12): 122904.
- [92] NIU Z H, JIANG Y P, TANG X G, et al. Giant negative electrocaloric effect in B-site nonstoichiometric (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{1-y}O₃ antiferroelectric ceramics[J]. Mater Res Lett, 2018, 6(7): 384–389.
- [93] BERLINCOURT D A. Transducers using forced transitions between ferroelectric and antiferroelectric states[J]. IEEE Trans Sonics Ultrason, 1966, 13(4): 116–124.
- [94] XU Z P, FAN Z M, LIU X M, et al. Impact of phase transition sequence on the electrocaloric effect in Pb(Nb,Zr,Sn,Ti)O₃ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2017, 110(8): 603.
- [95] NOVAK N, WEYLAND F, PATEL S, et al. Interplay of conventional with inverse electrocaloric response in (Pb,Nb)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric materials[J]. Phys Rev B, 2018, 97(9): 094113.
- [96] ZHUO F P, LI Q, GAO J H, et al. Giant negative electrocaloric effect in (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectrics Near Room Temperature[J]. ACS Appl Mater Interf, 2018, 10(14): 11747–11755.
- [97] ZHAO Y, HAO X H, ZHANG Q, et al. A giant electrocaloric effect of a Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.75}Sn_{0.18}Ti_{0.07})O₃ antiferroelectric thick film at room temperature[J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 1694–1699.
- [98] ZHAO Y, GAO H C, HAO X H, et al. Orientation-dependent energy-storage performance and electrocaloric effect in PLZST antiferroelectric thick films[J]. MRS Bull, 2016, 84: 177–184.
- [99] PARK S E, MULVIHILL M L, RISCH G, et al. The effect of growth conditions on the dielectric properties of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ single crystals[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 82(4): 1804–1811.
- [100] BOKOV A A, YE Z G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure[J]. J Mater Sci, 2006, 41(1): 31–52.
- [101] SHEBANOV L A, KAPOSTIN P P, BIRKS E H, et al. Some peculiarities in the rearrangement of the crystal structure and electrocaloric effect in single crystal of lead magnoniobate in the region of the diffuse phase transition[J]. Kristallografiya, 1986, 31: 317–320.
- [102] KIAT J M, DKHIL B. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2008.
- [103] YE Z G, DONG M. Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric (1–x) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–xPbTiO₃ single crystals[J]. J Appl Phys, 2000, 87(5): 2312–2319.
- [104] LIU S B, LI Y Q. Research on the electrocaloric effect of PMN/PT solid solution for ferroelectrics MEMS microcooler[J]. Mater Sci Eng: B, 2004, 113(1): 46–49.
- [105] KRIAA I, ABDELMOULA N, MAALEJ A, et al. Study of the electrocaloric effect in the relaxor ferroelectric ceramic 0.75PMN–0.25PT[J]. J Electron Mater, 2015, 44(12): 4852–4856.
- [106] ROŽIČ B, KOSEC M, URŠIČ H, et al. Influence of the critical point on the electrocaloric response of relaxor ferroelectrics[J]. J Appl Phys, 2011, 110(6): 519.
- [107] DE KROON A P, DUNN S C, WHATMORE R W. Piezo and pyroelectric properties of lead scandium tantalate thin films[J]. Integr Ferroelectr, 2001, 35(1–4): 209–218.
- [108] FULYIGIN V, SALLEY E, VAKHUTINSKY P, et al. Free-standing films of PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O₃ for uncooled infrared detectors[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(3): 365–367.
- [109] HUANG Z, DONOHUE P P, ZHANG Q, et al. Comparative microstructure and electrical property studies of lead scandium tantalate thin films as prepared by LDCVD, sol–gel and sputtering techniques[J]. J Phys D: Appl Phys, 2003, 36(3): 270–279.
- [110] TODD M A, DONOHUE P P, HARPER M A C, et al. Sputtered lead scandium tantalate thin films for dielectric bolometer mode thermal detector arrays[J]. Integr Ferroelectr, 2001, 35(1–4): 115–125.
- [111] WANG Y D, ZHANG Z Y, USUI T, et al. A high-performance solid-state electrocaloric cooling system[J]. Science, 2020, 370(6512): 129–133.
- [112] TORELLÓ A, LHERITIER P, USUI T, et al. Giant temperature span in electrocaloric regenerator[J]. Science, 2020, 370: 125–129.
- [113] SETTER N, CROSS L E. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics[J]. J Appl Phys, 1980, 51(8): 4356–4360.
- [114] SHEBANOV L, BORMAN K, LAWLESS W N, et al. Electrocaloric effect in some perovskite ferroelectric ceramics and multilayer capacitors[J]. Ferroelectrics, 2002, 273(1): 137–142.
- [115] SHEBANOV L, BORMAN K. On lead-scandium tantalate solid solutions with high electrocaloric effect[J]. Ferroelectrics, 1992, 127(1): 143–148.
- [116] BAI Y, HAN X, ZHENG X C, et al. Both high reliability and giant electrocaloric strength in BaTiO₃ ceramics[J]. Sci Rep, 2013, 3(1): 1–5.
- [117] BAI Y, HAN X, DING K, et al. Combined effects of diffuse phase transition and microstructure on the electrocaloric effect in

- Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103(16): 162902.
- [118] HAN F, BAI Y, QIAO L J, et al. A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO₃ ceramics[J]. J Mater Chem C, 2016, 4(9): 1842–1849.
- [119] LUO Z D, ZHANG D W, LIU Y, et al. Enhanced electrocaloric effect in lead-free BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics near room temperature[J]. Appl Phys Lett, 2014, 105(10): 102904.
- [120] LI J N, ZHANG D W, QIN S Q, et al. Large room-temperature electrocaloric effect in lead-free BaHf_xTi_{1-x}O₃ ceramics under low electric field[J]. Acta Mater, 2016, 115: 58–67.
- [121] WANG X J, WU J G, DKHIL B, et al. Large electrocaloric strength and broad electrocaloric temperature span in lead-free Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{1-x}Hf_xO₃ ceramics[J]. Rsc Adv, 2017, 7(10): 5813–5820.
- [122] WANG X J, TIAN F, ZHAO C L, et al. Giant electrocaloric effect in lead-free Ba_{0.94}Ca_{0.06}Ti_{1-x}Sn_xO₃ ceramics with tunable Curie temperature[J]. Appl Phys Lett, 2015, 107(25): 252905.
- [123] SINGH G, TIWARI V S, GUPTA P K. Thermal stability of piezoelectric coefficients in (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃: A lead-free piezoelectric ceramic[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(16): 934.
- [124] JIAN X D, LU B, LI D D, et al. Enhanced electrocaloric effect in Sr²⁺-modified lead-free BaZr_xTi_{1-x}O₃ ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(22): 20167–20173.
- [125] ZHAO C L, YANG J L, HUANG Y L, et al. Broad-temperature-span and large electrocaloric effect in lead-free ceramics utilizing successive and metastable phase transitions[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 25526.
- [126] JONES G O, THOMAS P A. The tetragonal phase of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ a new variant of the perovskite structure[J]. Acta Cryst, 2000, 56(3): 426–430.
- [127] ZHENG X C, ZHENG G P, LIN Z, et al. Electro-caloric behaviors of lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ ceramics[J]. J Electroceram, 2012, 28(1): 20–26.
- [128] CAO W P, LI W L, XU D, et al. Enhanced electrocaloric effect in lead-free NBT-based ceramics[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 9273–9278.
- [129] TURKI O, SLIMANI A, SEVEYRAT L, et al. Structural, dielectric, ferroelectric, and electrocaloric properties of 2% Gd₂O₃ doping (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics[J]. J Appl Phys, 2016, 120(5): 111–115.
- [130] JIANG X J, LUO L H, WANG B Y, et al. Electrocaloric effect based on the depolarization transition in (1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-xKNbO₃ lead-free ceramics[J]. Ceram int, 2014, 40(2): 2627–2634.
- [131] GOUPIL F, BENNETT J, AXELSSON A K, et al. Electrocaloric enhancement near the morphotropic phase boundary in lead-free NBT-KBT ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2015, 107(17): 172903.
- [132] CAO W P, LI W L, DAI X F, et al. Large electrocaloric response and high energy-storage properties over a broad temperature range in lead-free NBT-ST ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(3): 593–600.
- [133] LI F, LI J H, ZHAI J W, et al. Influence of structural evolution on electrocaloric effect in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-SrTiO₃ ferroelectric ceramics[J]. J Appl Phys, 2018, 124(16): 164108.
- [134] LI F, CHEN G R, LIU X, et al. Phase-composition and temperature dependence of electrocaloric effect in lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO₃ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4732–4740.
- [135] HIRUMA Y, IMAI Y, WATANABE Y, et al. Large electrostrain near the phase transition temperature of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-SrTiO₃ ferroelectric ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(26): 262904.
- [136] WANG K, LI J F. Domain engineering of lead-free Li-modified (K,Na)NbO₃ Polycrystals with highly enhanced piezoelectricity[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20: 1924–1929.
- [137] WANG K, LI J F. Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified (Na, K)NbO₃ lead-free ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93: 092904.
- [138] ZOU R Z, FU J, LV D Y. Phase transformation and tunable piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.52}K_{0.48-x}Li_x)(Nb_{1-x-y}Sb_yTa_x)O₃ system[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 283–285.
- [139] LI J T, BAI Y, QIN S Q, et al. Direct and indirect characterization of electrocaloric effect in (Na, K)NbO₃ based lead-free ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2016, 109(16): 162902.
- [140] YANG J L, HAO X H. Electrocaloric effect and pyroelectric performance in (K,Na)NbO₃ based lead-free ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(11): 6817–6826.
- [141] YANG J L, ZHAO Y, LOU X J, et al. Synergistically optimizing electrocaloric effects and temperature span in KNN-based ceramics utilizing a relaxor multiphase boundary[J]. J Mater Chem C, 2020, 8: 4030–4039.
- [142] WANG X J, WU J G, DKHIL B, et al. Enhanced electrocaloric effect near polymorphic phase boundary in lead-free potassium sodium niobate ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2017, 110(6): 063904.
- [143] MOHAMED A, MONEIM Z, MANAL B, et al. Large direct and inverse electrocaloric effects in lead-free Dy doped 0.975KNN–0.025NBT ceramics[J]. Ceram Int, 2021, Article in press.
- [144] ZHANG N, ZHENG T, ZHAO C L, et al. Enhanced electrocaloric effect in compositional driven potassium sodium niobate-based relaxor ferroelectrics[J]. J Mater Res, 2021, 36(5): 1142–1152.
- [145] LI J L, SHEN Z H, CHEN X H, et al. Grain-orientation-engineered multilayer ceramic capacitors for energy storage applications[J]. Nat Mater, 2020, 19: 999–1005.
- [146] HOU Y, YANG L, QIAN X S, et al. Enhanced electrocaloric effect in composition gradient bilayer thick films[J]. Appl Phys Lett, 2016, 108(13): 133501.
- [147] HOU Y, YANG L, ZHAO X B, et al. Sintering aids modified electrocaloric response in BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ bilayer films[J]. J Alloys Compd, 2017, 724: 8–13.
- [148] LI J L, CHANG Y F, YANG S, et al. Lead-free bilayer thick films with giant electrocaloric effect near room temperature[J]. ACS Appl Mater Interf, 2019, 11(26): 23346–23352.
- [149] CROSSLEY S, USUI T, NAIR B, et al. Direct electrocaloric measurement of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ films using scanning thermal microscopy[J]. Appl Phys Lett, 2016, 108(3): 032902.
- [150] FAN P Y, LIU K, MA W G, et al. Progress and perspective of high strain NBT-based lead-free piezoceramics and multilayer actuators[J]. J Materiomics, 2020, 7(3): 508–544.
- [151] KAR-NARAYAN S, MATHUR N D. Predicted cooling powers for multilayer capacitors based on various electrocaloric and electrode materials[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(24): 242903.
- [152] USUI T, HIROSE S, ANDO A, et al. Effect of inactive volume on thermocouple measurements of electrocaloric temperature change in multilayer capacitors of 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃[J]. J Phys D Appl Phys: A Eur J, 2017, 50(42): 424002.
- [153] LIU Y, DKHIL B, DEFAY E. Spatially resolved imaging of

- electrocaloric effect and the resultant heat flux in multilayer capacitors[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(3): 521–528.
- [154] HIROSE S, USUI T, CROSSLEY S, et al. Progress on electrocaloric multilayer ceramic capacitor development[J]. *APL Mater*, 2016, 4(6): 27–16.
- [155] SINYAVSKY Y V, PASHKOV N D, GOROVY Y M, et al. The optical ferroelectric ceramic as working body for electrocaloric refrigeration[J]. *Ferroelectrics*, 1989, 90(1): 213–217.
- [156] SINYAVSKY Y V, LUGANSKY G E, PASHKOV N D. Electrocaloric refrigeration: Investigation of a model and prognosis of mass and efficiency indexes[J]. *Cryogenics*, 1992, 32: 28–31.
- [157] LI Q, SHI J Y, HAN D L, et al. Concept design and numerical evaluation of a highly efficient rotary electrocaloric refrigeration device[J]. *Appl Therm Eng*, 2021, 190: 116806.
- [158] SHI J Y, LI Q, GAO T Y, et al. Numerical evaluation of a kilowatt-level rotary electrocaloric refrigeration system[J]. *Int J Refrig*, 2021, 121: 279–288.
- [159] WANG Y D, SMULLIN S J, SHERIDAN M J, et al. A heat-switch-based electrocaloric cooler[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(13): 134103.
- [160] PLAZNIK U, KITANOVSKI A, ROŽIČ B, et al. Bulk relaxor ferroelectric ceramics as a working body for an electrocaloric cooling device[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(4): 043903.
- [161] BLUNEBTHAL P, RAATZ A. Classification of electrocaloric cooling device types[J]. *Europhys Lett*, 2016, 115(1): 17004.
- [162] EPSTEIN R I, MALLOY K J. Electrocaloric devices based on thin-film heat switches[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(6): 064509.
- [163] LI J T, QIN S Q, BAI Y, et al. Flexible control of positive and negative electrocaloric effects under multiple fields for a giant improvement of cooling capacity[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(9): 093901.
- [164] LU B, YAO Y B, JIAN X D, et al. Enhancement of the electrocaloric effect over a wide temperature range in PLZT ceramics by doping with Gd^{3+} and Sn^{4+} ions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 1093–1102.
- [165] DAI G Z, WANG S B, HUANG G H, et al. Direct and indirect measurement of large electrocaloric effect in barium strontium titanate ceramics[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2020, 17(3): 1354–1361.
- [166] GREINER A, MOLIN C, NEUBERT H, et al. Direct measurement of the electrocaloric temperature change in multilayer ceramic components using resistance-welded thermocouple wires[J]. *Energy Technol*, 2018, 6(8): 1535–1542.
- [167] NARAYAN S K, MATHUR N D. Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43(3): 032002.
- [168] NARAYAN S K, CROSSLEY S, MOYA X, et al. Direct electrocaloric measurements of a multilayer capacitor using scanning thermal microscopy and infra-red imaging[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(3): 032903.
- [169] ZHANG T, QIAN X S, GU H M, et al. An electrocaloric refrigerator with direct solid to solid regeneration[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 110(24): 243503.
- [170] YANG J L, ZHAO Y, ZHU L P, et al. Enhanced electrocaloric effect of relaxor potassium sodium niobate lead-free ceramic via multilayer structure[J]. *Scr Mater*, 2021, 193(1): 97–102.
- [171] ZHU L P, MENG X J, ZHU J Y, et al. Enhanced room temperature electrocaloric effect in lead-free relaxor ferroelectric NBT ceramics with excellent temperature stability[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 892(5): 162241.
- [172] 马翠英, 杜慧玲, 刘佳, 等. 核-壳结构 $BaTiO_3@Ag$ 复合陶瓷的介电性能及阻抗谱[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9): 1399–1407.
- MA Cuiying, DU Huiling, LIU Jia, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(9): 1399–1407.
- [173] 邹艺轩, 黄咏安, 钟米昌, 等. 基于水热合成粉末的 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 厚膜陶瓷及其大电卡效应[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(12): 1698–1703.
- ZOU Yixuan, HUANG Yongang, ZHONG Michahng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(12): 1698–1703.
- [174] 梁岑, 李伟, 楚丙凯, 等. Sm/Sb 共掺 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}TiO_3$ 陶瓷的电致应变与光致发光特性[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(3): 351–355.
- LIANG Cen, LI Wei, CHU Bingkai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(3): 351–355.
- [175] 苏春阳, 江向平, 陈超, 等. A 位阳离子缺位对 $(NaBi)_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$ 无铅压电陶瓷结构和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 38(6): 849–852.
- SU Chunyang, JIANG Xiangping, CHEN Chao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 38(6): 849–852.