

弛豫型铁电体中电致伸缩应变与电场的解析关系

鲁圣国, 曾文瀚, 肖博文, 牛 翔, 王世斌

(广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心, 广东省功能软凝聚态物质重点实验室,
广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 电致应变材料被广泛用于驱动器和切削刀具、镜头等器件的控制方面, 精确的应变与电场的关系具有十分重要的实际意义。采用激光测微位移仪测量了电致伸缩应变与施加电场的关系, 通过热力学理论得到了电场与电致伸缩应变的解析关系。得到在低电场下应变与电场的平方成正比, 在较高的电场下应变与电场的 $2/3$ 方成正比, 在更高的电场下与电场的 $2/5$ 方成正比。运用此关系, 对弛豫型铁电体陶瓷、弛豫型铁电聚合物的应变与电场的关系进行了拟合, 发现上述解析关系均成立。通过成分调节, 材料的应变和转变电场可以通过应变-电场的解析关系进行设计。

关键词: 弛豫型铁电体; 电致伸缩应变; 电场; 陶瓷; 聚合物

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0792-08

网络出版时间: 2025-02-19



由于精密仪器技术的高速发展和微电子器件的不断小型化趋势, 工业界对微位移器位移的精确控制提出了更高的要求。微位移器已经被广泛地应用于精密加工、生物医学操控和航空航天领域的精密机械的精准控制^[1]。近年来, 在许多仪器中的定位精度提高到了微米级甚至亚微米量级。然而, 传统的位移驱动器尽管可以实现微小的位移, 但是易发热、传动链较长、控制精度较低等缺点使得电控位移驱动器更受欢迎。电控位移器包括压电位移器和电致伸缩位移器, 分别来自于材料的逆压电效应和电致伸缩效应。前者与电场成线性关系, 后者与电场的平方成比例。压电微位移驱动器的压电材料需要极化, 在长时间使用后还会产生退极化效应, 使得位移器的位移和精度下降^[2]。相比之下, 电致伸缩微位移驱动器无需极化, 也不存在退极化效应, 因而重复性好、长期控制的可靠性高、稳定性好。此外, 电致伸缩材料在电场作用下产生位移, 无需处在谐振状态下, 因而不会发热, 消除了因发热而产生的位移精度的改变, 具有良好的发展潜力^[3]。

一般来说, 极性电介质在电场作用下的应变与电场的关系可以表示为^[4-5]:

$$x_{ij}=d_{ijk}E_k+M_{ijkl}E_kE_l=g_{ijk}P_k+Q_{ijkl}P_kP_l \quad (1)$$

其中: x_{ij} 为应变; d_{ijk} 和 g_{ijk} 为压电系数; E_k 、 E_l 为电场强度分量; M_{ijkl} 和 Q_{ijkl} 为电致伸缩系数张量分量。式(1)中第 1 项表示的是逆压电效应, 其产生的应变与电场强度具有线性关系; 而第 2 项是电致伸缩效应, 它是弛豫型铁电体中的微畴在电场作用下产生极化-非极化过程而导致的伸缩形变响应, 该效应引起的应变与极化强度或电场的平方成正比。

以往研究电致伸缩这种机-电耦合效应的报道相对于逆压电效应的较少, 主要原因在于电致伸缩效应在一般的弛豫型铁电体中产生的应变非常小, 通常小于逆压电效应产生的应变接近 2 个数量级, 因此使得实验测量具有较大的困难。近年来, 大电致伸缩应变材料的不断发现, 使得工业界对电致伸缩器件产生了浓厚的兴趣。

电致伸缩应变一般可写为 $x=QP^2$, 而电场诱导的极化强度 P 又与其介电常数($\epsilon_0\epsilon_r$)和电场 E 相关, 所以电致伸缩应变可表示为:

$$x=QP^2=Q(\epsilon_0\epsilon_rE)^2 \quad (2)$$

由于电介质的介电响应随电场的变化不总是线性关系, 所以需要定义与极化强度相关的电致伸缩应变张量。因为弛豫型铁电体具有较大的介电常数, 并且在 Curie 温度点附近介电常数随温度的变化较

收稿日期: 2024-10-23。 修订日期: 2024-12-04。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52272105)。

第一作者: 鲁圣国(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-10-23. Revised date: 2024-12-04.

First author: LU Shengguo (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sglu@gdut.edu.cn

为平缓, 使得其具有较好的温度稳定特性^[4]。故具有高介电常数的弛豫型铁电体成为获得高电致伸缩应变研究的理想对象。上世纪 80 年代, 美国宾夕法尼亚州立大学的 L. E. Cross 和日本东京工业大学的内野研二等系统地研究了铅基弛豫型铁电体的电致伸缩效应, 并且发现这些弛豫型铁电体陶瓷具有较大的电致伸缩应变, 是一种优良的能量转换材料, 从而使得电致伸缩效应获得了广泛的关注^[6-7]。中国学者也进行了多年的研究, 获得了许多优异的电致伸缩材料^[8-10]。

虽然电致伸缩应变与极化强度具有二次函数的关系, 但是其与电场的关系并不总是二次函数, 所以定义与电场相关的电致伸缩系数张量很有必要。而且目前对于弛豫型铁电体电致伸缩响应方面的研究, 大多是通过构造准同型相界与多晶型相界, 有效地提高其介电常数, 获得较大的电致伸缩应变。但是, 迄今为止, 对于电致伸缩应变与电场的关系, 尚无定量的解析表达式, 由此产生微位移随电场的定量关系不明确, 在电场变化的时候难以精确地知道微位移随电场的变化趋势, 不利于精密控制。本工作通过直接测量弛豫型铁电体聚合物电致伸缩应变与电场的关系, 验证了热力学导出的电致伸缩应变与电场强度的解析表达式, 并且将其应用于其它弛豫型铁电体陶瓷和聚合物, 发现都是符合的。

1 实验

1.1 样品制备

聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)(P(VDF-TrFE))二聚物(Bruxelles, Belgium)通过溶液-浇注法制备, 其中 P(VDF-TrFE)通过悬浮液聚合合成, N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 上海晶纯生化科技)作为溶剂。P(VDF-TrFE)粉末在室温溶解于 DMF 溶剂中, 搅拌 20~30 h。接着, 溶解后的溶液浇注到石英玻璃片上, 在干燥箱中于 70 °C 烘干 5~10 h。然后, 将带有 P(VDF-TrFE)膜的玻璃片放入去离子水中, 待 P(VDF-TrFE)膜剥离后, 在真空干燥箱中烘干 12 h。跟着, P(VDF-TrFE)膜在单向拉伸机上拉伸, 然后在 135 °C 晶化 3~10 h, 得到晶化的 P(VDF-TrFE)膜。晶化的 P(VDF-TrFE)膜再在室温和 1.2 MeV 的条件下进行电子辐照, 得到弛豫型铁电体厚膜。

1.2 测试平台

为了获得弛豫型铁电体聚合物及陶瓷的电致伸缩应变, 设计了一种测试电致伸缩应变的装置^[11]。装置的关键部分是一个塑料悬臂, 它在轻微张力下

支撑待测样品。待测样品一端夹在坚实的底座上固定, 另一端与固定在坚实底座上的塑料悬臂的自由端相连。当样品受到电场作用时, 样品的伸张和收缩引起塑料悬臂的自由端移动, 可以通过激光测微位移仪(Polytec OFV-5000, 德国)来检测。所有的测试都是在交流的模式下进行的。施加到样品上的电场由函数发生器(MODEL DX345, 美国)进行调制。由函数发生器调制的简谐波一端连接至数字示波器(WaveRunner 604Zi, 美国)作为基准波, 另一端连接至电压放大器使电压信号放大后施加到样品上, 样品在交变电压下进行着伸张和收缩的运动, 并带动悬臂梁进行二倍频率的振动, 所得到的位移信号被激光微位移仪获得并转化为电信号送至数字示波器, 并形成二倍频简谐波与基准波进行比较。

2 结果与讨论

2.1 电致伸缩应变与电场的实验结果

信号发生器发出的基准信号为正弦波, 通过电压放大器将信号放大, 不断变化输出电压施加在样品上获得不同电场下样品的电致伸缩应变。如图 1 所示, 黑线为激光测微位移仪接收的位移信号, 红线为信号发生器所调制的基准信号。由于激光测微位移仪接收到的位移信号来自于悬臂梁的振动, 而悬臂梁的振动与样品的振动相关, 其振幅与频率与样品的振动相关, 可以认为激光测微位移仪测得的位移信号为样品的位移, 即产生的电致伸缩应变。在这些实验中, 负载沿着样品的拉伸方向, 并且还沿着拉伸方向测量与电场方向垂直的横向应变。可以发现不同电场下激光测微位移仪测得的样品信号均为正弦函数, 且频率为基准波频率的 2 倍, 因此样品产生的应变为电致伸缩应变。

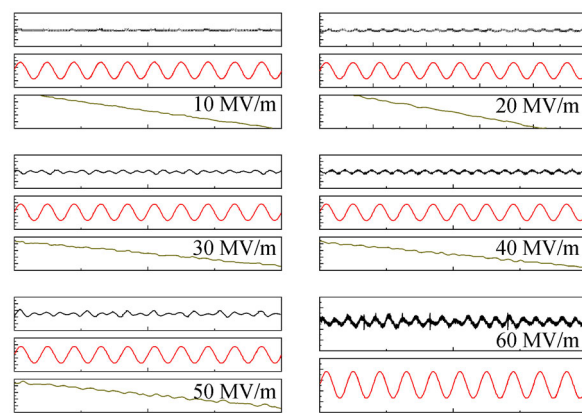


图 1 不同电场下电致伸缩效应产生的位移信号与基准信号的对比

Fig. 1 Electrostrictive strain signal and electric field signal as a function of time at different electric fields

根据测得的位移信号, 绘制得到 P(VDF-TrFE) 样品的电致伸缩应变与电场的关系如图 2 所示。样品展现出较大的电致伸缩应变。并通过非线性拟合得到其在低电场下与电场呈二次函数关系, 在高电场下, 则随电场的 $2/3$ 次方变化。

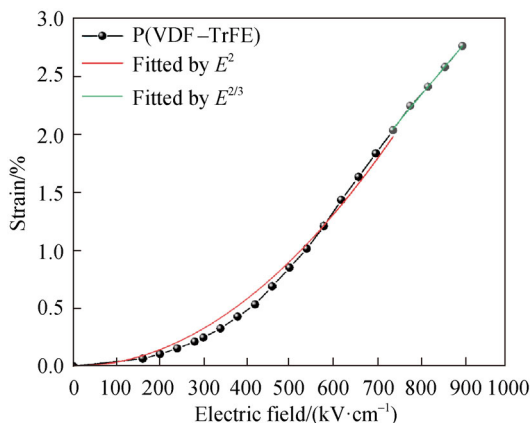


图 2 P(VDF-TrFE)弛豫型铁电体的应变与电场的关系
Fig. 2 Electrostrictive strain as a function of electric field for P(VDF-TrFE) relaxor ferroelectric

2.2 电致伸缩应变与电场的解析关系

根据 Landau-Devonshire 热力学理论, 弛豫型铁电体的 Gibbs 自由能同样可以展开为序参量-极化强度 P 的幂级数^[12], 即:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 \dots - PE \quad (3)$$

式中: G_0 为与电场无关的材料顺电相的 Gibbs 自由能; α , β 和 γ 为弛豫型铁电体的热力学唯象系数, 其中 α 与温度相关, β 和 γ 与温度无关。在弛豫型铁电体中, 由于没有相变发生, $\alpha(T) > 0$, 且

$$\alpha = \alpha_0(T - T_m)^2 \quad (4)$$

其中: T_m 为平均 Curie 温度^[13]。由于弛豫型铁电体中需要采用修饰的 Curie-Weiss 定律^[14], 所以式(4)中使用了平方关系。 α_0 与 Curie 常数 C 的关系为:

$$\alpha_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 C} \quad (5)$$

将式(4)代入材料系统 Gibbs 自由能对 P 的展开式, 式(3)可以进一步写为:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_m)^2 P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 \dots - PE \quad (6)$$

在电场作用下平衡时 $dG/dP=0$, 有

$$E = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_m)^2 P + \frac{1}{4}\beta P^3 + \frac{1}{6}\gamma P^5 \dots \quad (7)$$

由于在一定电场 E 作用下, 高阶项的贡献逐渐减小, 简化情形下可以忽略高阶项。根据电致伸缩应变的定义($x=QP^2$), 可以得到:

$$E = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{Q^2} x^2 + \frac{1}{4} \frac{\beta}{Q^2} x^2 + \frac{1}{6} \frac{\gamma}{Q^2} x^2 \quad (8)$$

式(8)就是电场与电致伸缩应变的关系。由式(8)可知, 对于弛豫型铁电体, 在电场较低时, x 与 E^2 成正比; 当电场较高时, x 与 $E^{2/3}$ 成正比; 在更高的电场下, x 将与 $E^{2/5}$ 成正比。忽略式(8)右边第 3 项, 式(8)即可变为一元三次方程, 有解析解, 所以, 电致伸缩应变与电场具有精确的解析关系。因此, 电致伸缩效应与外加电场强度存在确定的函数关系, 电场的增加将使得偶极子沿电场方向的翻转更彻底, 同时也会激励和促进铁电畴的形成和生长, 同时降低不同相之间的势垒, 并诱导相之间的转变。在较低电场时, 电场的上升会明显增强电致伸缩响应(E^2)。而当电场继续升高, 电致伸缩应变增长程度减缓($E^{2/3}$, 或 $E^{2/5}$, 或其和), 乃至最终将达到饱和。为了验证上述推导的电致伸缩行为, 下面将分析十几种弛豫型铁电体陶瓷和聚合物的电致伸缩应变同电场的关系曲线。

2.3 其它弛豫型铁电体陶瓷结果的拟合

电致伸缩应变与极性-非极性相的转变相关。遍历态弛豫型铁电体相虽然存在局域的自发极化, 但其电畴实际上为极性纳米微区(PNRs), 其在宏观上表现为非极性特性。PNRs 能够对外电场快速响应而表现出无滞后的 $x-E$ 曲线, 即表现为纯的电致伸缩应变。不同弛豫型铁电体的电致伸缩行为如图 3 所示, 不同体系陶瓷的电致伸缩应变在不同电场下会以不同指数形式变化, 在低电场时以电场的二次函数关系变化, 而当进入较高电场时其应变的增长变得缓慢, 以电场的 $2/3$ 次方进行。产生这种现象的原因是在低电场时, PNRs 对电场响应沿电场方向进行翻转并长大, 电场强度与极化强度是一种线性关系。由于电致伸缩应变是极化强度的二次函数, 因此应变与电场的关系也是一种二次函数关系, 表现为外加电场的增大会明显增大电致伸缩响应, 其斜率为:

$$\partial x / \partial E = 2\varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 QE \quad (9)$$

当电场继续增加时, 应变与电场的关系变为:

$$x = Q(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^{2/3} E^{2/3} \quad (10)$$

其斜率为:

$$\partial x / \partial E = 2/3 Q(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^{2/3} / E^{1/3} \quad (11)$$

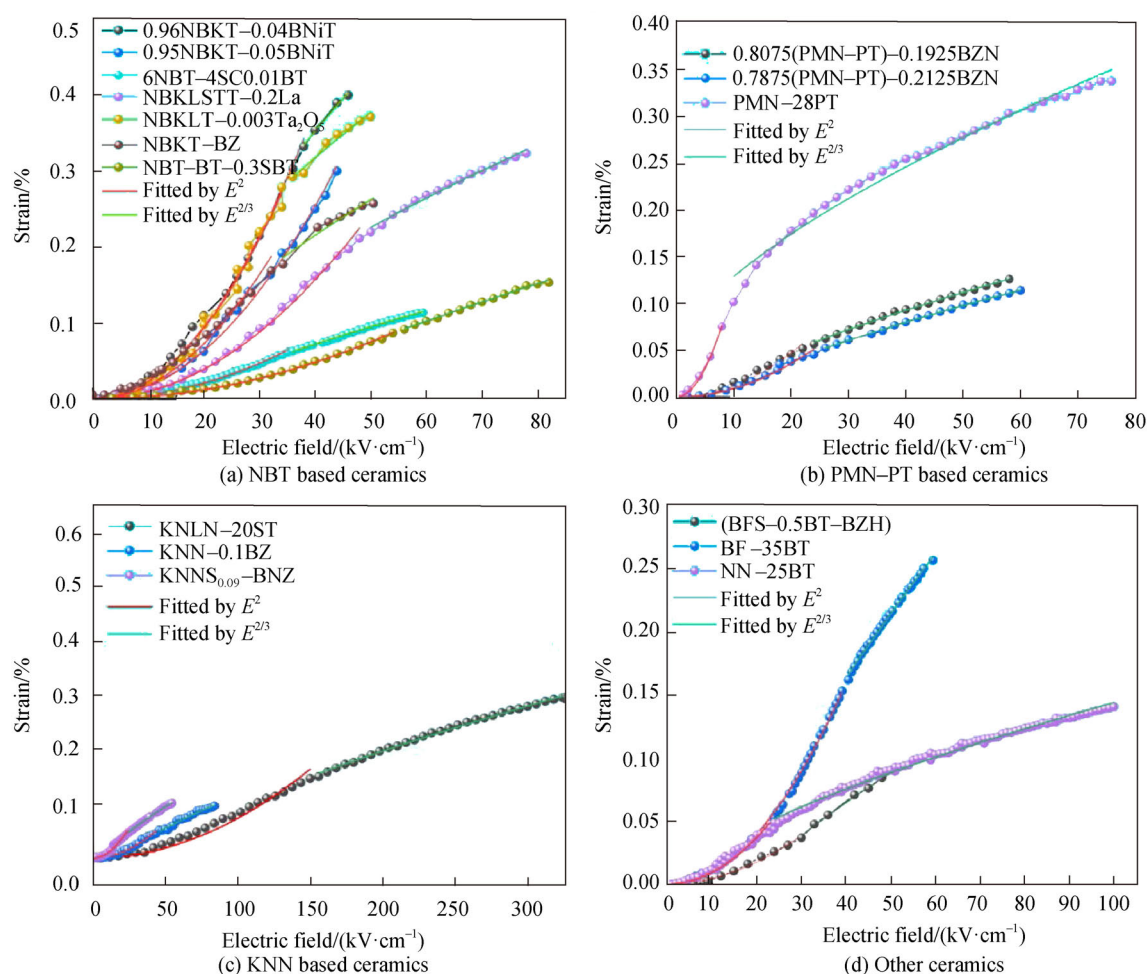


图 3 不同种类弛豫型铁电体陶瓷的电致伸缩应变与电场关系的拟合

Fig. 3 Fittings of electrostrictive strains as a function of electric field for various relaxor ferroelectric ceramics

随着 E 的增大而减小。表现为电畴翻转对极化和应变响应的贡献被高电场抑制。同时, PNRs 在高电场下诱导形成长程有序的铁电畴, 并且已经沿电场方向取向的电偶极子进行拉伸(非线性效应), 电致伸缩应变增长程度减缓, 乃至最终达到饱和。由于这种应变的变化与其极化强度的变化相关, 因此随电场增长发生应变关系变化的点称为转变电场点。

2.4 其它弛豫型铁电体聚合物结果的拟合

在施加电场时, 铁电聚合物的分子链会发生内旋转, 分子链上的偶极子由于链段构象发生变化从而作出响应。当施加的外电场达到矫顽场 E_c 左右时, 扭曲的分子链构象转变为锯齿形的 zig-zag 构象, 偶极子将沿着电场方向排列, 这种由分子链构象变化引起的电致伸缩效应定义为机械式-电致伸缩效应(图 4)^[15]。不同弛豫型铁电体聚合物的电致伸缩行为如图 4 所示。其电致伸缩行为与陶瓷相似, 在低电场下其以电场的二次函数关系增长。而当电场继续增加, 其开始以电场的 $2/3$ 次方关系增长, 这

与前文所推导的电致伸缩应变关系一致。

低电场时的电致伸缩机理是源于电场诱导链构象发生变化的机械式-电致伸缩机理。该机理在低电场下占主导地位, 并且源于电场诱导结晶相和紧连杆分子(TTM)或取向非晶相(OAF)^[16-18]中链构象的变化。这种取向非晶相存在于晶相与非晶相处并具有一定的取向性, 其在电场作用下可以转变为 zig-zag 构象。而紧连杆分子则是存在晶相层中, 其由于某些结构单元的引入(如 CTFE)引起的构象缺陷形成。由于弛豫型铁电体具有很小的矫顽场和铁电畴, 因此铁电畴可以在比较小的电场下发生翻转, 此时在低电场时电致伸缩应变在电场的诱导下会有较大的增加。在高电场作用下, 除了样品结晶相内部固有的铁电畴, 还会产生一种电场诱导的瞬时铁电畴, 其在晶体和 TTM 或 OAF 内形成。这种电场诱导的瞬时铁电畴只能由电场诱导, 一旦撤除外加电场, 这种瞬时铁电畴也随之消失。高电场时的电致伸缩效应则是取向的铁电畴之间的静电排

斥作用主导, 由于这种静电排斥作用主导的应变随电场的响应相比于链构象变化主导的电致伸缩应变

并不明显, 导致电致伸缩应变在高电场下的应变随电场变化增长较为缓慢(图 5)。

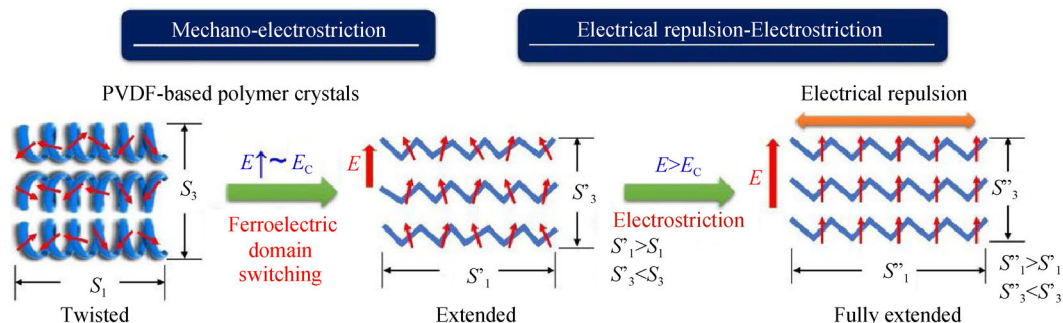


图 4 PVDF 基聚合物不同电场下的电致伸缩机理

Fig. 4 Electrostrictive mechanism for PVDF based polymers at different electric fields

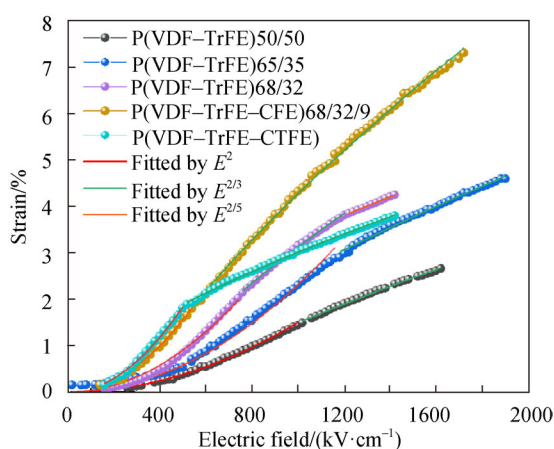


图 5 不同弛豫型铁电聚合物的电致伸缩行为及其电致伸缩应变与电场关系的拟合

Fig. 5 Electrostrictive behaviors of various relaxor ferroelectric polymers and the fittings of electrostrictive strain as a function of electric field

2.5 唯象系数对于弛豫型铁电体电致伸缩应变的影响

弛豫型铁电体的电致伸缩应变在高低电场下与电场有着不同的关系, 而并不是简单的二次函数关系。对于同一基体的钙钛矿材料而言, 其电致伸缩系数 Q 几乎不受外界环境因素(如温度、外加电场、相结构等)的影响。所以对于高低电场的电致伸缩行为起决定作用的是唯象系数 α 和 β 。假设将低电场和高电场下的电致伸缩应变相等, 可以得到两者转变的电场值 $E_{\text{crossover}}$, 该值决定电致伸缩应变从快速变化到缓慢变化的转折点。 $E_{\text{crossover}}$ 的表达式为:

$$E_{\text{crossover}} = \sqrt{\frac{\alpha^3}{2\beta}} \quad (12)$$

可以看出转变电场与 $\alpha^{3/2}$ 成正比, 与 $\beta^{1/2}$ 成反比。Gibbs 自由能展开式的二次方系数的值主要决定转变电场的大小, 而展开式 4 次方的系数对转变电场

起到负面作用。表 1 计算了不同体系的弛豫型铁电陶瓷与聚合物的 α 和 β 以及其转变电场, 计算的转变电场与拟合的转变电场相近, 证实了转变电场表达式的合理性。

2.6 应变-电场关系的解析结果

在 2.2 节里谈到了式(8)简化后的解析解, 即一元三次方程的解析解。但是, 在实际拟合过程中, 式(8)中的第 1 项产生的应变总是随电场的增加而增加的($x \sim E^2$), 它随电场的斜率为“ E ”; 而第 2 项产生的应变($x \sim E^{2/3}$)的斜率为 $2/3E^{-1/3}$, 它随电场的增加而减小。因而, 转变电场的确定是非常关键的。本工作通过低场和较高场的应变-电场关系, 确定系数 α , β , 以及转变电场 $\sqrt{\frac{\alpha^3}{2\beta}}$, 从而分段确定应变与电场的解析关系, 进而得到整个材料的应变-电场关系。图 6 为得到的部分材料的结果。

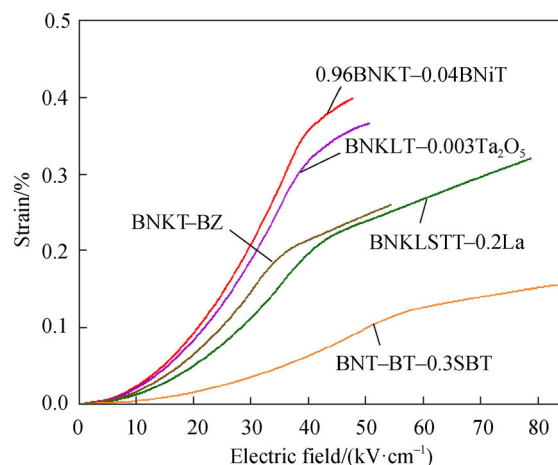


图 6 拟合计算的掺杂 NBT 陶瓷的应变与电场的关系
Fig. 6 Strain as a function of electric field for doped NBT ceramics calculated using the fitted phenomenological coefficients

表 1 不同体系的弛豫型铁电陶瓷与聚合物的计算转变电场及其拟合的电场的对比

Table 1 Comparison of calculated and fitted crossover electric fields for various relaxor ferroelectric ceramics and polymers

Material	α	β	Calculated $E_{\text{crossover}}/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	Fitting $E_{\text{crossover}}/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	Reference
0.96BNKT-0.04BNiT	17.14	1.67	38.88	37.99	[19]
BNKLSTT-0.2La	23.64	4.92	36.64	35.10	[20]
BNKLT-0.003Ta ₂ O ₅	28.78	5.14	33.15	34.01	[21]
BNKT-BZ	21.05	3.96	34.33	32.10	[22]
BNT-BT-0.3SBT	40.32	10.96	54.68	53.98	[23]
KNLN-20ST	89.53	16.28	148.44	150.09	[24]
KNN-0.1BZ	55.24	40.42	45.66	46.09	[25]
KNNS _{0.09} -BNZ	37.43	43.86	24.45	24.29	[26]
0.8075(PMN-PT)-0.1925BZN	30.37	22.33	25.04	24.00	[27]
0.7875(PMN-PT)-0.2125BZN	30.95	19.40	27.65	26.04	[27]
PMN-28PT	19.43	22.79	12.69	12.04	[28]
(BFS-0.5BT-BZH)	26.41	8.99	32.01	30.04	[29]
NN-25BT	44.40	68.59	25.26	24.02	[30]
P(VDF-TrFE) 65/35	3 274.39	12 947.26	1 164.37	1 160.15	[31]

值得注意的是，图 3 和图 5 中，部分材料出现了明显的拐点，使得曲线偏离了原来的变化趋势。这种拐点与材料的成分、测试样品的温度等有关。这意味着，电致伸缩应变-电场的抛物线关系可以通过成分来调节。产生拐点的原因来自于电场诱导的电畴结构的变化，反映在极化强度-电场电滞回线上。在矫顽电场之上，电滞回线中的极化强度出现了明显的变化，它与应变-电场的回线的变化基本一致^[22-23]。此外，拐点与上面提到的转变电场是一致的。根据应用需要，通过成分调节，材料的应变和转变电场可以通过应变-电场的解析关系进行设计。

3 结论

制备了电子辐照的 P(VDF-TrFE)弛豫型铁电体聚合物，并测量了电致伸缩应变与施加电场的关系，通过热力学理论得到了电场与电致伸缩应变的解析关系。得到在低电场下应变与电场的平方成正比，在较高的电场下应变与电场的 2/3 方成正比，在更高的电场下与电场的 2/5 方成正比。此关系与实验结果相符。更进一步，运用此关系，对弛豫型铁电体陶瓷、弛豫型铁电聚合物的应变与电场的关系进行了拟合，发现上述解析关系均符合这些材料的应变-电场关系。

参考文献:

- [1] 荣烈润. 微位移机构综述[J]. 机电一体化, 2005, 11(2): 6-11.
RONG Lierun. Mechatronics, 2005, 11(2): 6-11.

- [2] GAO X Y, YANG J K, WU J G, et al. Piezoelectric actuators and motors: Materials, designs, and applications[J]. Adv Mater Technol, 2020, 5(1): 1900716.
- [3] 王世蕃. 弛豫铁电体 PZT: La 陶瓷的电致伸缩效应的研究[J]. 压电与声光, 1982, 5: 46-53.
WANG Shifan. Piezoelectric&Acoustooptics, 1982, 5: 46-53.
- [4] 王虹. 电致伸缩效应及其应用[J]. 物理, 1985, 14(12): 734-737.
WANG Hong. Physis, 1985, 14(12): 734-737.
- [5] NYE J F. Physical properties of crystal[M]. Oxford Science Publications, 1993.
- [6] ZHANG Q M, PAN W Y, JANG S J, et al. The pressure dependence of the dielectric response and its relation to the electrostriction[J]. Ferroelectrics, 1988, 88(1): 147-154.
- [7] UCHINO K, NOMURA S, CROSS L E, et al. Electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications[J]. J Mater Sci, 1981, 16(3): 569-578.
- [8] 黄艳莉, 赵纯林, 吴家刚. 无铅钙钛矿陶瓷的电致伸缩效应[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(3): 575-586.
HUANG Yanli, ZHAO Chunlin, WU Jiagang. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(3): 575-586.
- [9] 温保松, 严鸿萍, 马佳华. PMN 基电致伸缩陶瓷电致应变温度特性[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1205-1209.
WEN Baosong, YAN Hongping, MA Jiahua. J Inorg Mater, 2000, 15(6): 1205-1209.
- [10] 许桂生, 罗豪甦, 齐振一, 等. 弛豫型铁电体 PZNT 制备与性能研究的进展[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 1-11.
XU Guisheng, LUO Haosu, QI Zhenyi, et al. J Inorg Mater, 1999, 14(1): 1-11.
- [11] CHENG Z Y, BHARTI V, XU T B, et al. Transverse strain responses in electrostrictive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films and development of a dilatometer for the measurement[J]. J Appl Phys, 1999, 86(4): 2208-2214.
- [12] PIRC R, KUTNJAK Z, BLINC R, et al. Electrocaloric effect in relaxor ferroelectrics[J]. J Appl Phys, 2011, 110(7): 74113.
- [13] SMOLENSKII G A. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition [J]. J Phys Soc Jpn, 1970, 28 (Supl.): 26-37.

- [14] BOKOV A A, YE Z G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(1): 31–52.
- [15] WONGWIRAT T, ZHU Z W, RUI G C, et al. Origins of electrostriction in poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(24): 10942–10954.
- [16] MANDELKERN L. The structure of crystalline polymers[J]. *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23(11): 380–386.
- [17] CHEN W, WUNDERLICH B. Nanophase separation of small and large molecules[J]. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(2): 283–311.
- [18] WUNDERLICH B. Reversible crystallization and the rigid–amorphous phase in semicrystalline macromolecules[J]. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(3): 383–450.
- [19] ULLAH A, GUL H B, ULLAH A, et al. Giant room-temperature electrostrictive coefficients in lead-free relaxor ferroelectric ceramics by compositional tuning[J]. *APL Mater*, 2018, 6(1): 016104.
- [20] DENG A P, WU J J W. Optimized strain properties with small hysteresis in BNT-based ceramics with ergodic relaxor state[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5147–5154.
- [21] HAN J H, YIN J, WU J G. BNT-based ferroelectric ceramics: Electrical properties modification by Ta₂O₅ oxide addition[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(1): 412–422.
- [22] TRAN V D N, HUSSAIN A, HAN H S, et al. Comparison of ferroelectric and strain properties between BaTiO₃- and BaZrO₃-modified Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO₃ ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51(9S2): 09MD02.
- [23] SHI J, FAN H Q, LIU X, et al. Large Electrostrictive strain in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃-(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO₃ solid solutions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(3): 848–853.
- [24] ZHANG L Y, JING R Y, HUANG Y Y, et al. Ultrahigh electrostrictive effect in potassium sodium niobate-based lead-free ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 944–953.
- [25] QUAN Q F, FAN H Q, SHEN Q, et al. Large electrostrictive effect and dielectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-BaZrO₃ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(5): 2195–2203.
- [26] ZHAO L, ZHENG H J, MA Z Y, et al. Insights into the correlation between strain and electrostrictive coefficient of potassium sodium niobate based ceramics from relaxor structure[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(3): 4614–4621.
- [27] JIN L, LUO W T, JING R Y, et al. High dielectric permittivity and electrostrictive strain in a wide temperature range in relaxor ferroelectric (1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃]-xBa(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ solid solutions[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(5): 5518–5524.
- [28] YANG S, WANG M W, WANG L, et al. Achieving both high electromechanical properties and temperature stability in textured PMN-PT ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(5): 3322–3330.
- [29] ZHENG T, WU J G. Mesoscale origin of dielectric relaxation with superior electrostrictive strain in bismuth ferrite-based ceramics[J]. *Mater Horiz*, 2020, 7(11): 3011–3020.
- [30] ZUO R Z, QI H, FU J, et al. Giant electrostrictive effects of NaNbO₃-BaTiO₃ lead-free relaxor ferroelectrics[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(23): 232904.
- [31] CHENG Z Y, BHARTI V, XU T B, et al. Electrostrictive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers[J]. *Sens Actuat A Phys*, 2001, 90(1–2): 138–147.

Analytical Relationship Between Electrostrictive Strain and Applied Electric Field in Relaxor Ferroelectrics

LU Shengguo, ZENG Wenhan, XIAO Bowen, NIU Xiang, WANG Shibin

(Guangdong Provincial Research Center on Smart Materials and Energy Conversion Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Extended Abstract

Introduction With the development of science and technology, precision positioning technology becomes one of the key technologies driving the prosperity and development of modern science and advanced industrial technology in the 21st century. It is widely used in high-tech fields such as precision machining and aerospace. Among the core components of precision positioning technology, the micro-displacement actuator with a high positioning accuracy plays a critical role. However, conventional micro-displacement actuators suffer from several drawbacks, including long transmission chain, complex structure and low precision, which pose some challenges to precision positioning system. Electrostrictive effect has attracted considerable attention due to its advantageous properties, such as the absence of hysteresis and independence from the direction of the electric field. The relaxor ferroelectrics, which exhibit minimal hysteresis are commonly studied for their electrostrictive behavior. Although extensive research has been conducted on the large electrostrictive effect of materials, there is still no analytic expression to describe electrostrictive strains. In this paper, the electrostrictive strain of high-energy electron irradiated P(VDF-TrFE) 68/32 relaxor ferroelectric copolymers was measured as a function of applied electric field using a laser-assisted micro-displacement measurement setup. An analytic expression of electrostrictive strain as a function of applied electric field was derived based on the thermodynamic phenomenological theory.

Methods An electrostrictive effect test platform was built, and the electrostrictive effect of high-energy electron irradiated P(VDF-TrFE) 68/32 relaxor ferroelectric copolymers was examined. The tested results were analyzed. The phenomenological theory was used to derive the analytic expression of electrostrictive strain as a function of applied electric field for relaxor ferroelectrics.

Results and discussion The results reveal that the electrostrictive strain has a quadratic relationship with the electric field at lower electric fields. At higher electric fields, the relationship transitions to a power of $2/3$, and at even higher electric fields, it further shifts to a power of $2/5$. The electrostrictive strain as a function of electric field is analyzed for relaxor ferroelectric ceramics and polymers using this analytical expression. The fitting results confirmed the validity of this relationship across a wide range of electric fields. The strain and crossover electric field of the material can be designed in terms of the analytical expression of strain as a function of electric field.

Conclusions The high-energy electron irradiated P(VDF-TrFE) relaxor ferroelectric polymers were prepared, and their electrostrictive strain as a function of electric field was determined. In addition, an analytical expression was also derived based on the thermodynamic phenomenological theory, which was used to fit the electrostrictive strain as a function of electric field for irradiated copolymers. The electrostrictive strain had a quadratic relationship with the electric field at lower electric fields. At higher electric fields, the relationship transitioned to a power of $2/3$, and at even higher electric fields, it further shifted to a power of $2/5$. These relationships were consistent with the experimental results. Furthermore, the expression was used to fit the electrostrictive strains versus electric field for relaxor ferroelectric ceramics and polymers, and it was procured that the expression could be applicable. Moreover, the transition electric field of the electrostrictive strain versus electric field was proportional to $\alpha^{3/2}$, and inversely proportional to $\beta^{1/2}$.

Keywords relaxor ferroelectrics; electrostrictive strains; electric field; ceramics; polymers

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



鲁圣国, 广东工业大学教授, 博士生导师。广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心主任。华中科技大学本科、硕士, 西安交通大学博士。在香港理工大学、香港城市大学、美国宾州州立大学从事研发工作 14 年。国际电气电子工程师协会(IEEE)高级会员, 中国复合材料学会介电高分子复合材料及应用专业委员会常务委员, 中国硅酸盐学会微纳技术分会理事, 中国仪表功能材料学会电子元器件关键材料与技术专业委员会副主任委员, 中国电子材料与元器件产学研协同创新平台专家委员会委员。近年来的主要兴趣包括, 电卡致冷材料和器件、介电储能材料和器件、柔性电子材料和器件等。在 *Science*、*Advanced Materials* 等国内外刊物上发表论文 272 余篇, SCI 收录 190 余篇, 授权美国专利 1 项, 授权中国专利 41 项, 公开 50 项。作为大会主席之一承担了第 17 届全国电介质物理、材料和应用、全国第 19 届电子元件和材料及国际固态制冷材料和器件研讨会 (>700 人)。2019 年被欧洲材料学会秋季会议用于有效热管理应用的多卡材料分会邀请做报告。在国际国内会议上做邀请报告和担任分会主席 60 余次。