反铁电体的能量释放效应

曹万强¹, 乐耀昌¹, 陈勇^{1,2*}, 郑克玉^{1*}, 潘瑞琨¹, 王龙海¹

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

2. 湖北大学物理与电子科学学院, 武汉 430062

*联系人, 陈勇, E-mail: chenyong@hubu.edu.cn; 郑克玉, E-mail: zhengkeyu2099@163.com

收稿日期: 2019-11-09; 接受日期: 2020-01-02; 网络出版日期: 2020-03-13

摘要 基于唯象理论得到的反铁电体电滞回线的温度关系, 系统地研究了二阶相变反铁电体在增加和撤消电场过程中能量释放的温度关系. 研究结果显示, 反铁电体所释放的能量密度在温度谱有两个峰, 高温的大峰在顺电相, 其温度略高于居里温度; 在反铁电相的低温区还存在一个小峰: 当温度从居里温度下降时释放的能量密度会逐步增大到峰的顶点, 之后缓慢下降. 该结论与大量的实验结果一致. 吉布斯自由能的两个参数对可逆能量密度峰的温度宽度和高度均有重要影响: 极化强度二次方的系数越小能量密度峰的温度宽度越宽; 四次方的系数越小能量密度峰的高度越高; 它们支配了反铁电体的极化强度、能量特性和介电常数. 本文研究了热力学参数对介电常数峰与能量密度峰的综合影响, 并发现两者存在密切的关联效应.

关键词 反铁电体, 储能效应, 极化强度, 介电常数

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm, 77.70.+a

1 引言

在高能量密度材料的研究领域, 目前受到关注的主要有4种: 反铁电体、介电玻璃陶瓷、弛豫铁电体和聚合物基铁电体. 其中, 反铁电体因电滞回线具有较大的储能面积而被认为是优选材料. 自反铁电体发现以来^[1-3], 已有能量存储效应、电卡效应、场诱导的热释电效应、开关效应和场致应变等各种效应被发现^[4-8]. 至今已发现100多种^[9]反铁电体, 在有关反铁电体的研究中, 能量存储和固态致冷方面得到了广泛深入的实验研究^[9-12], 并公认为: 当电滞回线具有细长的

形状或较小的剩余极化时, 该反铁电体将会有较大的储能密度.

近年来, 反铁电体的可逆储能在实验研究方面取得了一定的进展, 获得了较高的可逆储能密度. 例如, PBLZST反铁电陶瓷^[13]的可逆储能密度为 1.4 J/cm^3 ; PLZST四方相反铁电陶瓷^[14]的储能密度为 2.22 J/cm^3 ; 在 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.945-x}\text{Ti}_{0.055})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷中^[15], Zr的浓度达到 $x=0.8$ 时有最大的可逆储能密度 4.38 J/cm^3 ; 复合PBLYZST-PLZST反铁电陶瓷^[16]的储能密度达到了 4.65 J/cm^3 . 高质量的PLZST薄膜制备在LSMO/ Al_2O_3 基片上^[5]储能密度为 46.3 J/cm^3 ; 四方相反

引用格式: 曹万强, 乐耀昌, 陈勇, 等. 反铁电体的能量释放效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 067701

Cao W Q, Yue Y C, Chen Y, et al. Energy release effect in antiferroelectrics (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 067701, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0380](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0380)

铁电体 PLZST 薄膜^[4]的可逆储能密度更是高达 56 J/cm^3 .

在实际应用中, 不仅需要对可逆储能密度的各种性能(包括温度稳定性)进行综合评价, 更需要理论提供更加全面的信息和系统性的应用保障. 虽然在理论上逐步有了一些探讨^[17-23], 与实验结果相比还存在明显不足, 对实验结果的理解和对机理的物理解释也有待提高.

由铁电体物理的一般原理可知, 当电场加在铁电体或反铁电体上时, 电场方向的偶极子与其他方向的偶极子对电场的响应是不同的. 这种响应的差异导致了偶极子能级的差异: 电场引起偶极子的能级变化等于负的偶极矩与电场的矢量点积^[24]. 由此导致电场方向偶极子的能级下降和反电场方向偶极子的能级上升. 根据玻尔兹曼统计原理, 平衡时能级的下降和上升分别对应概率的增加和减少. 而不同方向偶极子的概率变化在实验上对应于偶极子的转向, 并导致了各种效应. 将此原理表达为相应公式, 并利用统计原理给出能级对偶极子取向概率的影响公式, 结合电场作用下平行排列偶极子的耦合熵原理^[24], 导出了铁电体的基本性质^[25-27]、电滞回线及储能效应^[28]、电卡效应^[29,30]、电致伸缩效应^[31]和热释电效应^[32]. 最重要的是用此方法推导出了反铁电体的电滞回线和介电常数与电场强度的关系^[33], 其结论与实验结果完全相符. 在此基础上, 本文推导了可逆储能密度的温度峰随热力学参数的变化关系, 给出了数值模拟的结果, 并与介电常数的温度谱做了比较.

2 反铁电体的电场极化效应与储能效应

2.1 反铁电体的自由能与过渡区

根据外加电场对吉布斯自由能(G)影响的原理, 加电场后正反电场方向的极化强度将发生不同的变化, 分裂成两个系统, G 将分别按照下式变化^[24,33]:

$$G_+ = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0) \cdot P_+^2 + \frac{1}{4}\beta P_+^4 - J_A P_+ P_- - E \cdot P_+, \quad (J_A < 0, \quad E > 0, \quad P_+ > 0), \quad (1a)$$

$$G_- = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0) \cdot P_-^2 + \frac{1}{4}\beta P_-^4 - J_A P_+ P_- - E \cdot P_-, \quad (P_- < 0), \quad (1b)$$

其中, 下标“+”和“-”分别代表电场方向和反电场方向,

即 G_+ 和 P_+ 以及 G_- 和 P_- 为电场及反电场方向的吉布斯自由能和极化强度. 二阶相变反铁电体中, $T_0 = T_c$ (T_c 为居里温度); 极化强度的二次方系数 α_0 和极化强度的四次方系数 β 是反铁电体的两个正的热力学参量; J_A 是负的反铁电耦合系数; 当偶极子反转形成铁电相时存在正的铁电耦合系数 J_F .

偶极子处于平衡状态时, G_+ 和 G_- 的一阶导数均为零^[24,33].

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_+(E)}{\partial P_+} &= \alpha_0(T - T_0)P_+ + \beta P_+^3 - J_A P_- - E = 0, \\ \frac{\partial G_-(E)}{\partial P_-} &= \alpha_0(T - T_0)P_- + \beta P_-^3 - J_A P_+ - E = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

解式(2)联立方程可以得到平衡时的 P_+ 和 P_- , 将其代入式(1)可得到平衡时的 G_+ 和 G_- , G 的变化分别对应 P_+ 和 P_- 所处能级的变化.

无电场时, 正反偶极子的能级相同; 外加电场后分别向相反的方向变化^[34], 偶极子的能级变化量分别用 $G_+ - G(0)$ 和 $G_- - G(0)$ 表示.

在特殊条件下, 如当 $T = T_0$ 和 $E = 0$ 时, 式(2)表示为

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_+(E)}{\partial P_+} &= \beta P_+^3 - J_A P_- = 0, \\ \frac{\partial G_-(E)}{\partial P_-} &= \beta P_-^3 - J_A P_+ = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

由此得到不为零的 $P_+(0) = -P_-(0)$, 其含义是在居里温度时反铁电体仍然处于反铁电态. 考察从铁电(FE)相到反铁电(AFE)相转变的低临界电场 $E_{\text{FE-AFE}}$ (用 E_0 表示), 在 $T < T_0$ 时为^[33]

$$E_0 = 2\beta \cdot (\alpha_0(T_0 - T)/3\beta)^{3/2}. \quad (4a)$$

根据式(3)可以得到从反铁电(AFE)相到铁电(FE)相的临界电场 $E_{\text{AFE-FE}}$ (用 E_c 表示):

$$E_c = E_0 - J_A P_+(E). \quad (4b)$$

式(4a)明显地显示: 温度越低, 低临界电场 E_0 越高; α_0 越大和 β 越小, E_0 也越大. 式(4b)显示: E_0 越大 E_c 也越大, 反铁电回线 ($E_c - E_0$) 的大小正比于 J_A 和正向极化强度 P_+ , 而 α_0/β 越大, P_+ 越大.

由于 $P_+(0)$ 和 $P_-(0)$ 在 $T = T_c$ 时均不为零, 不满足二阶相变发生的条件, 因此, 反铁电-顺电(PE)的实际相变温度要从 T_c 提高, 直到 $P_+(0) = P_-(0) = 0$. 理论计算表明, 发生相变的温度为 $T_j = T_c - J_A/\alpha_0$. 因而存在反铁电耦合引起的 T_c 到 T_j 的反铁电相到顺电相的过渡区.

当 $T > T_0$ 时, $E_0 = 0$. 表示从 FE 相到 AFE 相的临界电场不变. $E = 0$ 时由式(3)得到过渡区 $T = T_0$ 时的极化强度 $P_+ = -P_- = (-J_-/\beta)^{1/2}$. 两者大小相同, 即正反偶极子的长度相同, 用 X 射线衍射 (XRD) 测量得到的结构信息与铁电相相同, 故 PbZrO_3 被误认为是 FE 态^[34]. 当温度高于 T_j 时, AFE 相转变到 PE 相.

2.2 极化强度与反铁电体储能

实验中测量的极化强度 P_t (t 表示转向) 显示为 P - E 电滞回线, 它反映的是正负两个电极表面积累的电荷量, 而此电荷量由转向的偶极子提供. 无电场时, 正反方向的偶极子比例相同均为 ρ_0 . 而电场作用使反向的偶极子有比例 $\Delta\rho$ 转向到了正向, 则正向的单位面积电荷量为 $(\rho_0 + \Delta\rho)P_+$, 反向的单位面积电荷量为 $(\rho_0 - \Delta\rho)P_-$. 实验测量的极化强度 P_t 为

$$P_t = \rho_+ P_+ + \rho_- P_-, \quad (5)$$

其中, ρ_+ 和 ρ_- 分别表示正反电场方向偶极子的取向概率 $\rho_+ = \rho_0 + \Delta\rho$ 和 $\rho_- = \rho_0 - \Delta\rho$. 随着电场增大, G_+ 和 G_- 服从式(2), P_+ 和 P_- 的能级变化由 $G_+ - G(0)$ 和 $G_- - G(0)$ 决定, 由此得到两者的取向概率:

$$\rho_+ = \frac{\exp(-G_+(E)/kT)}{\exp(-G_+(E)/kT) + \exp(-G_-(E)/kT)}, \quad (6a)$$

$$\rho_- = \frac{\exp(-G_-(E)/kT)}{\exp(-G_+(E)/kT) + \exp(-G_-(E)/kT)}. \quad (6b)$$

当电场增大到 E_{c1} 时, 反向的偶极子突然全部反转到正向, 引起所谓的 AFE-FE 相变. 当偶极子转变为平行排列的 FE 相时, 铁电耦合产生作用并使偶极子形成可逆的铁电畴, 其 G 为

$$G_{++} = \frac{1}{2}\alpha P_{++}^2 + \frac{1}{4}\beta P_{++}^4 - EP_{++} - J_F P_{++}^2, \quad J_+ > 0, \quad (7)$$

其中, J_F 为正的铁电耦合系数, P_{++} 表示处于铁电耦合状态的极化强度. 式(7)中的 G_{++} 及其对应的 P_{++} 微分决定了电场高于 E_c 之后 P_t 的行为. 电场达到最大值后, 在逐渐减小的过程中, P_t 也减小. 当电场减小到 E_0 时, 耦合的偶极子畴退化及反转, 还原为 AFE 相直到电场为零. 在电场变化的半个周期内, 发生了上升期能量储存和下降期能量释放的两个过程, 用图1描述.

图1中的 E 为施加的电场, P_t 为式(5)所导出的极化强度. 在实际应用中, 反铁电体释放的能量(储存的可

图1 (网络版彩图)反铁电体储能原理. 增加电场 E 时反铁电体储存的能量由不可逆 (W_{ir}) 和可逆 (W_{re}) 两部分组成, 减小电场时释放的能量为储存的可逆 W_{re} 部分(红色)

Figure 1 (Color online) Schematic energy storage principle of antiferroelectrics. The energy stored in the antiferroelectric is composed of irreversible (W_{ir}) and reversible (W_{re}) with the increase of electric field E , and the energy released with the decrease of E has only the stored reversible W_{re} (red).

逆部分)是最重要的, 由下式得到:

$$W_{re} = \int_{P_r}^{P_m} E dP_t = E_m P_{tm} - \int_0^{E_m} P_t dE, \quad (8)$$

其中, P_r 为剩余极化强度, E_m 和 P_m 为最大电场和对应的极化强度. 推导出了反铁电体电滞回线的上曲线就可以得到释放的能量.

二阶相变铁电体的介电常数 ε 根据定义^[24]为

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \alpha_0(T - T_c) + 3\beta P^2, \quad \alpha_0, \beta > 0.$$

考虑反铁电体正反两个方向的极化强度为均匀分布, 外加电场后它们对介电常数的贡献为^[33,35]

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon} &= \frac{\rho_+}{\varepsilon_+} + \frac{\rho_-}{\varepsilon_-} = \rho_+ (\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_+^2) \\ &\quad + \rho_- (\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_-^2), \quad \rho_+ + \rho_- = 1. \end{aligned} \quad (9)$$

根据式(9)可以得到与电滞回线对应的介电常数和温度的关系.

3 结果与讨论

将理论方程程序化并代入数值进行模拟, 得到如图2所示的结果. 从式(2)可以看出, 对铁电体性能有影响的3个参数中, 尽管 T_c 在实际应用中具有重要意义, 但在理论模型中只是一个确定相对位置的量, 对材料的性能并不产生影响, 而另外两个量 α_0 和 β 却会产生重

图2 (网络版彩图)反铁电体的电滞回线. (a) 在过渡区的变化; (b) 在反铁电相的变化; (c) 高电场时从低温反铁电相到高温顺电相的变化

Figure 2 (Color online) Electric hysteresis loop of antiferroelectrics. (a) Variation with temperature in the intermediate region; (b) variation with temperature in the antiferroelectric phase; (c) variation with temperature from low temperature antiferroelectric phase to high temperature paraelectric phase.

要影响. 因此, 设 T_c 为一个合理值(室温 300 K), 在一定范围内改变 α_0 和 β . 由于过渡区是在推导温度超过居里温度时储能效应时导出的, 因而有必要对其变化过程进行描述.

图2(a)为电滞回线在过渡区内从反铁电态到顺电态的变化过程. 根据 J_A 和 α_0 的值可知, 当 $T_c=300$ K 时, $T_j=305$ K. 图2(a)中最大的回线为反铁电相 $T=300$ K 的临界态, 最小的回线为顺电相 $T=305$ K 的临界态. $T=306$ K 的单回线表示处于顺电相. 图2(b)表示了典型的反铁电体电滞回线: 从 $T_c=300$ K 时的回线到 $T=280$ K 和 $T=290$ K 的典型反铁电回线, 以及因温度降低而使 E_0 和 E_c 增大, 并由此导致突变的反转变为渐近的变化, 显示为细长的铁电回线的形状, 如 $T=270$ K 到 $T=250$ K. 从 T_c 到 $T=250$ K 表现出了反铁电体电滞回线的变化过程. 该变化决定了反铁电电场储能和可逆储能的特性. 需要说明的是, $T=250$ K 的回线变化过程实质上仍然具有反铁电性, 是由式(2)和(3)得到的, 因此计算充电和放电也需要用反铁电体的方法.

当电场增大时, 电滞回线表现为图2(c)所示的特性. 当反铁电体具有较大的击穿场强时, 这种特性可

以反映并解释从低温反铁电相到高温顺电相储能特性变化的规律或原因.

由于 α_0 和 β 共同决定了电场的储能和释放效应, 用数值模拟的方法分别确定 α_0 和 β 中的一个, 改变另一个进行能量释放效应和介电常数的数值分析; 最后建立介电常数与能量密度的关联, 实现用介电常数特性推断能量密度释放特性的目的.

图3(a)–(c)表示固定所有参量只改变 α_0 对可逆储能(W_{re})的影响. 它们均表现出了两个峰. 在铁电相有个弱峰, 该峰的峰温处于反铁电型回线到铁电型回线转变的温度附近. 因为回线会导致包围的面积减小, 而温度再下降则会引起低电场时极化强度剧烈增大, 也使回线包围的面积减小. 在顺电相的 W_{re} 峰显示了较高及较宽的峰值, 且三者的高度相同, 宽度不同, α_0 越小则峰温越宽.

图3(b), (d), (e)表示 β 对可逆储能(W_{re})特性的影响. 当 $\beta=2.0$ 时, W_{re} 的峰值达到了 55.6; 当 $\beta=3.0$ 时, W_{re} 的峰值达到了 48.5; 而当 $\beta=4.0$ 时, W_{re} 的峰值只有 44.0. 因此, 在实验中如果能够尽可能地减小 α_0 和 β 值, 就能获得温度稳定性好的可逆储能峰高的反铁电陶瓷材料. 然而,

图3 (网络版彩图)反铁电体的热力学参数 α_0 和 β 对 W_{re} 特性的影响. (a) $\alpha_0=0.3$, $\beta=3.0$; (b) $\alpha_0=0.6$, $\beta=3.0$; (c) $\alpha_0=0.9$, $\beta=3.0$; (d) $\alpha_0=0.6$, $\beta=2.0$; (e) $\alpha_0=0.6$, $\beta=4.0$. 由于 $T_c=300$ K, 各个图中的小峰均在反铁电相, 大峰均在顺电相

Figure 3 (Color online) Influence of antiferroelectric thermal dynamic parameter α_0 and β on property of the W_{re} . (a) $\alpha_0=0.3$, $\beta=3.0$; (b) $\alpha_0=0.6$, $\beta=3.0$; (c) $\alpha_0=0.9$, $\beta=3.0$; (d) $\alpha_0=0.6$, $\beta=2.0$; (e) $\alpha_0=0.6$, $\beta=4.0$. As $T_c=300$ K, in each photo the low peak is at the antiferroelectric phase, and high peak is at the paraelectric phase.

判断铁电或反铁电材料的最简单方法是测量它们的介电温度谱. 因为其介电特性也是受 α_0 和 β 支配的, 如式(9)所示.

图4给出了介电常数 ϵ 与 W_{re} 的比较. 过渡区的宽度对介电常数的影响较大($T_j=T_c-J_A/\alpha_0$): 当 $\alpha_0=0.9, 0.6, 0.3$ 时, $T_j=303.3, 305, 310$ K. 图4(a)显示介电峰的位置基本靠近 T_j 值, 然而各峰的宽度却不相同: α_0 越小 W_{re} 峰越宽, 介电峰右移得越多, 但 W_{re} 峰右移得更明显, 峰型更宽, 峰的高度基本不变.

图4(b)显示了 α_0 值相同时 β 对 ϵ 峰和 W_{re} 峰的影响. 由于 T_j 只依赖于 α_0 且与 β 无关, ϵ 峰和 W_{re} 峰的温度宽度均无变化, ϵ 峰的高度变化不明显, 而 W_{re} 峰的高度变化明显但宽度基本不变, 其原因是 β 的减小导致了电场对极化强度诱导效应的增大^[24]. 而在顺电相, 电场所诱导的极化强度的增加是储能产生的原因. 因此, 判断储能及放电峰的高低需要考虑PE相单回线 P_1 的高低.

当温度高于过渡区 T_j 的温度时, 回线消失, 不可逆储能消失. 电场加在反铁电体上的储能会在电场撤除时全部释放, 效率达到100%. 因此, 顺电相的储能峰不仅最高, 而且效率也最高.

已经报道的部分实验结果与本文的结论基本相同: 图4(a)的曲线显示, 当温区较宽, 储能密度随温度变化较缓慢时, 在居里温度及以下, 随着温度的降低储

能密度升高, 而实验结果确实如此^[36,37]; 图4(b)的曲线清晰显示, 居里温度时储能密度最低, 再升高温度储能密度会急剧增加, 出现峰后再减小, 反铁电陶瓷、薄膜和单晶的实验结果均显示了此规律^[38-41]. 特别是Zhuo等人^[38]所报道的具有大电致伸缩效应的PLZST反铁电体单晶, 可逆储能曲线出现了两个峰: 低温50°C的小峰和高温160°C的大峰, 其实验结果与本文的储能密度在低温出现小峰和高温出现大峰的效应完全相符. 由于理论仅限于单一居里温度的情况, 偶极子仅排列在电场正反方向, 因此得到的结论为理想情况. 另外, 本文在吉布斯自由能中没有考虑电致伸缩引起的应变项对极化强度及电滞回线的影响, 结论与实验结果相比难免会有差异.

4 结论

分别考虑反铁电耦合时正反偶极子对电场的不同响应, 得到了反铁电体的电滞回线. 在此基础上, 本文提出了反铁电过渡区的概念: 因偶极子间的反铁电耦合, 在高于居里温度的一段温度范围内依然保留反铁电性, 并对其回线特征做了描述. 通过对二阶相变反铁电体的不可逆储能特性和介电特性进行研究, 得到了以下基本结论.

图4 (网络版彩图)反铁电体的热力学参数 α_0 和 β 对 ϵ 和 W_{re} 性能的比较. (a) α_0 对 ϵ 和 W_{re} 峰及峰宽的比较; (b) β 对 ϵ 和 W_{re} 峰及峰宽的比较

Figure 4 (Color online) Comparisons of antiferroelectric thermal dynamic parameter α_0 and β on performances of dielectric constant ϵ and W_{re} . (a) Comparisons of the α_0 on peak width of ϵ and W_{re} ; (b) comparisons of the β on peak width of ϵ and W_{re} .

(1) 反铁电体的吉布斯自由能决定了反铁电体的性质, 包括极化、电滞回线、储能和介电常数.

(2) 反铁电过渡区的大小取决于反铁电耦合系数 $-J_A$ 和热力学系数 α_0 : $-J_A$ 越大过渡区越宽, 反铁电回线也越宽.

(3) 热力学参数 β 不变时, α_0 减小会增大不可逆储能密度峰的温度宽度, 但不会影响其高度.

(4) 热力学参数 α_0 不变时, β 减小会降低储能密度峰的高度, 但不影响其温度宽度.

(5) 介电常数峰基本上位于过渡区在顺电相的 T_f 温度, 峰温偏离居里温度越远, 储能密度峰也偏离得越远, 且峰的温度范围越宽. 储能密度峰的高度变化时, 介电峰的高度变化很小, 需要借助电滞回线的高低判断.

参考文献

- Kittel C. Theory of antiferroelectric crystals. *Phys Rev*, 1951, 82: 729–732
- Sawaguchi E, Maniwa H, Hoshino S. Antiferroelectric structure of lead zirconate. *Phys Rev*, 1951, 83: 1078
- Shirane G, Sawaguchi E, Takagi Y. Dielectric properties of lead zirconate. *Phys Rev*, 1951, 84: 476–481
- Hao X H, Wang Y, Zhang L, et al. Composition-dependent dielectric and energy-storage properties of $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,S n,T i})\text{O}_3$ antiferroelectric thick films. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 163903
- Liu Z, Chen X F, Peng W, et al. Temperature-dependent stability of energy storage properties of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.58}\text{Sn}_{0.335}\text{Ti}_{0.085})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics for pulse power capacitors. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 262901
- Xu Z K, Zhai J W, Chan W H, et al. Phase transformation and electric field tunable pyroelectric behavior of $\text{Pb}(\text{Nb,Zr,S n,T i})\text{O}_3$ and $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,S n,T i})\text{O}_3$ antiferroelectric thin films. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 132908
- Sengupta S S, Roberts D, Li J F, et al. Field-induced phase switching and electrically driven strains in sol-gel derived antiferroelectric $(\text{Pb,Nb})(\text{Zr,S n,T i})\text{O}_3$ thin layers. *J Appl Phys*, 1995, 78: 1171–1177
- Hao X, Zhai J, Kong L B, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials. *Prog Mater Sci*, 2014, 63: 1–57
- Tagantsev A K, Vaideeswaran K, Vakhrushev S B, et al. The origin of antiferroelectricity in PbZrO_3 . *Nat Commun*, 2013, 4: 2229
- Ge J, Dong X L, Chen Y, et al. Enhanced polarization switching and energy storage properties of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ antiferroelectric thin films with LaNiO_3 oxide top electrodes. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 142905
- Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 980–1009
- Gao H, Hao X, Zhang Q, et al. Electrocaloric effect and energy-storage performance in grain-size-engineered PBLZT antiferroelectric thick films. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2016, 27: 10309–10319
- Jiang S, Zhang L, Zhang G, et al. Effect of Zr:Sn ratio in the lead lanthanum zirconate stannate titanate anti-ferroelectric ceramics on energy storage properties. *Ceram Int*, 2013, 39: 5571–5575

- 14 Liu Z, Bai Y, Chen X, et al. Linear composition-dependent phase transition behavior and energy storage performance of tetragonal PLZST antiferroelectric ceramics. *J Alloys Compd*, 2017, 691: 721–725
- 15 Zhang Q, Dan Y, Chen J, et al. Effects of composition and temperature on energy storage properties of (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric ceramics. *Ceram Int*, 2017, 43: 11428–11432
- 16 Zhang L, Jiang S, Fan B, et al. High energy storage performance in (Pb_{0.858}Ba_{0.1}La_{0.02}Y_{0.008})(Zr_{0.65}Sn_{0.3}Ti_{0.05})O₃-(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.9}Sn_{0.05}Ti_{0.05})O₃ anti-ferroelectric composite ceramics. *Ceram Int*, 2015, 41: 1139–1144
- 17 Okada K. Phenomenological theory of antiferroelectric transition. I. Second-order transition. *J Phys Soc Jpn*, 1969, 27: 420–428
- 18 Cross L E. Antiferroelectric-ferroelectric switching in a simple “Kittel” antiferroelectric. *J Phys Soc Jpn*, 1967, 23: 77–82
- 19 Devonshire A F. Theory of ferroelectrics. *Adv Phys*, 1954, 3: 85–130
- 20 Haun M J, Harvin T J, Lanagan M T, et al. Thermodynamic theory of PbZrO₃. *J Appl Phys*, 1989, 65: 3173–3180
- 21 Whatmore R W, Glazer A M. Structural phase transitions in lead zirconate. *J Phys C-Solid State Phys*, 1979, 12: 1505–1519
- 22 Tolédano P, Guennou M. Theory of antiferroelectric phase transitions. *Phys Rev B*, 2016, 94: 014107
- 23 Vopson M M, Caruntu G, Tan X. Polarization reversal and memory effect in anti-ferroelectric materials. *Scripta Mater*, 2017, 128: 61–64
- 24 Lines M E, Glass A M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 1997. 148
- 25 Chen Y, Liu K H, Luo Q, et al. Correlation of dielectric dispersion with distributed Curie temperature in relaxor ferroelectrics. *J Appl Phys*, 2019, 125: 184104
- 26 Cao W Q, Liu P Z, Chen Y, et al. Effect of hysteresis of dipole on remnant polarization in ferroelectrics (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 137701 [曹万强, 刘培朝, 陈勇, 等. 铁电体中偶极子的滞后对剩余极化的影响. *物理学报*, 2016, 65: 137701]
- 27 Chen Y, Bian M Y, Zhang C C, et al. Field induced effect of relaxor ferroelectrics at high electric field (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2017, 47: 32–38 [陈勇, 卞梦云, 张灿灿, 等. 高电场下弛豫铁电体的场致效应. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47: 32–38]
- 28 Cao W Q, Chen G L, Chen Y, et al. Polarization energy storage effect of ferroelectrics (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 930–938 [曹万强, 陈甘霖, 陈勇, 等. 铁电体的极化储能效应. *中国科学: 技术科学*, 2019, 49: 930–938]
- 29 Qu S H, Mei M, Cao W Q, et al. Exothermic effect of entropy change in second-order phase transition ferroelectrics. *Ferroelectr Lett Sect*, 2018, 45: 66–75
- 30 Pan R K, Pan Y L, Chen Y, et al. Influence of ferroelectricity and dipole turning on electrocaloric effect (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 037701 [潘瑞琨, 潘一路, 陈勇, 等. 铁电性和偶极子转向对电卡效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2020, 50: 037701]
- 31 Cao W Q, Fang F, Chen Y, et al. Effect of electric field induced strain for double-well ferroelectrics (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2017, 47: 402–410 [曹万强, 方凡, 陈勇, 等. 双势阱铁电体的场致应变效应. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47: 402–410]
- 32 Pan R K, Li Y, Cao W Q, et al. Effects of electric field induced polarization on dielectric tunability and pyroelectric coefficient. *Ferroelectr Lett Sect*, 2017, 44: 81–92
- 33 Chen Y, Jiang C B, Qin L, et al. Polarization and dielectric effects of antiferroelectrics (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 1309–1318 [陈勇, 姜朝斌, 秦路, 等. 反铁电体的极化与介电效应. *中国科学: 技术科学*, 2019, 49: 1309–1318]
- 34 Tennery V J. High-temperature phase transitions in PbZrO₃. *J Am Ceram Soc*, 1966, 49: 483–486
- 35 Cao W Q, Shang X Z. Dielectric properties of binary-component distribution in relaxors. *Ferroelectr Lett Sect*, 2015, 42: 132–138
- 36 Xu H, Dan Y, Zou K, et al. Superior energy storage performance in Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.50}Sn_{0.43}Ti_{0.07})O₃ antiferroelectric ceramics. *J Mater Res Tech*, 2019, 8: 3291–3296
- 37 Ye M, Sun Q, Chen X, et al. Effect of Eu doping on the electrical properties and energy storage performance of PbZrO₃ antiferroelectric thin films. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 3234–3236
- 38 Zhuo F, Li Q, Zhou Y, et al. Large field-induced strain, giant strain memory effect, and high thermal stability energy storage in (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric single crystal. *Acta Mater*, 2018, 148: 28–37
- 39 Lin Z, Chen Y, Liu Z, et al. Large energy storage density, low energy loss and highly stable (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.66}Sn_{0.23}Ti_{0.11})O₃ antiferroelectric thin-film capacitors. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38: 3177–3181
- 40 Nguyen M D, Rijnders G. Electric field-induced phase transition and energy storage performance of highly-textured PbZrO₃ antiferroelectric films with a deposition temperature dependence. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38: 4953–4961
- 41 Hu Z, Ma B, Koritala R E, et al. Temperature-dependent energy storage properties of antiferroelectric Pb_{0.96}La_{0.04}Zr_{0.98}Ti_{0.02}O₃ thin films. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 263902

Energy release effect in antiferroelectrics

CAO WanQiang¹, YUE YaoChang¹, CHEN Yong^{1,2*}, ZHENG KeYu^{1*},
PAN RuiKun¹ & WANG LongHai¹

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

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

The energy release effect is an effect that happens during the process of withdrawing the electric field after charging electric energy into the materials, which can be represented by the amount of recoverable energy storage density. On the basis of the previously derived relationship between the antiferroelectric hysteresis loop with temperature from the phenomenological theory by considering two different responses of the two polarizations in opposite directions to an applied electric field, the relationship between the recoverable energy storage density with temperature during the process of withdrawing the electric field is systemically studied in the second-order phase transition antiferroelectrics. The results show that there are two peaks of the recoverable energy storage density in the temperature spectrum: the smaller energy density peak is in the antiferroelectric phase, and the other larger peak is in the paraelectric phase at the temperature slightly higher than the Curie temperature. When the temperature decreases from the Curie temperature, the recoverable energy storage density will gradually increase to the smaller peak and then slowly decrease. This conclusion is consistent with many experimental results on antiferroelectric materials including ceramics, thin films, and single crystals. The further analysis of the effect of the Gibbs free energy on the energy release effect shows that the two coefficients of the Gibbs free energy are essential for the width and height of the peak of recoverable energy storage density. Specifically, the smaller is the coefficient of the quadratic power of polarization, the wider is the temperature width of the peak, or temperature stability, the smaller is the coefficient of the fourth power of polarization, and the higher is the height of the released energy peak. These two parameters dominate the behaviors of polarization, energy storage characteristic, and the dielectric constant of the antiferroelectrics, and establish the correlation between the dielectric constant peak and the higher energy storage density peak. Therefore, the basic energy release effect can be determined from the dielectric properties.

antiferroelectrics, energy storage effect, polarization, dielectric constant

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Gm, 77.70.+a

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0380](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0380)