

BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 无铅厚膜陶瓷的电卡效应

简晓东, 路 标, 李丹丹, 姚英邦, 梁 波, 陶 涛, 鲁圣国

(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: 通过流延法与常压空气气氛固相烧结工艺制备钡钛酸钡(Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃)无铅厚膜陶瓷, 用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、Agilent 4284A 阻抗分析仪和 RADIANT RT-66A 铁电分析仪对其晶体结构、微观形貌、电学性能进行了表征, 用 Maxwell 关系估算了材料的电卡效应, 即等温熵变和绝热温变。结果表明: Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷钙钛矿相纯且结构完整, 微观结构致密; Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷呈现弛豫型铁电体特征; 材料具有良好的极化特性, 耐击穿电压达 20 MV/m。材料的绝热温变 ΔT 在电场 20 MV/m 及温度 100 °C 时达 1.2 K。

关键词: 钡钛酸钡; 厚膜陶瓷; 电滞回线; 电卡效应

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)03-0333-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Electrocaloric Effect of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ Lead-free Thick Film Ceramic

JIAN Xiaodong, LU Biao, LI Dandan, YAO Yingbang, LIANG Bo, TAO Tao, LU Shengguo

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Barium zirconate titanate (*i.e.*, Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃) thick film ceramics were prepared by a tape-casting method. Their structures, morphologies, and electric properties were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), impedance analysis and ferroelectric analysis, respectively. The electrocaloric effect, *i.e.*, isothermal entropy changes and adiabatic temperature changes, was calculated by the Maxwell equations. According to the results by XRD and SEM, the thick film ceramics obtained are a pure and dense perovskite structure. The dielectric analyses indicates that the Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thick film ceramics show the characteristics of relax or ferroelectrics. The polarization–electric field (*P*–*E*) hysteresis loops reveal greater polarizations, and the ceramics can withstand an electric field of 20 MV/m. The adiabatic temperature change, ΔT , calculated according to the Maxwell equations and the polarization versus temperature extracted from the *P*–*E* hysteresis loops are approximately 1.2 K at 100 °C and 20 MV/m.

Keywords: barium zirconate titanate; thick film ceramics; polarization–electric field hysteresis loop; electrocaloric effect

制冷日益已成为人们日常生活中不可或缺的一部分, 从家庭空调系统到冰箱食物保鲜, 再到医用方面的器官移植、冷藏乃至笔记本电脑、手机、可穿戴式智能电子器件等, 都需要制冷。传统的制冷

模式使用空气压缩技术, 有机气体的使用会破坏臭氧层, 从而导致温室效应的加剧。另外, 空气压缩技术的能量转化效率也不高, 开发一种新的环境友好的制冷方式成为一项保护环境的要求。固态制冷

收稿日期: 2016-10-31。 修订日期: 2016-11-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51372042); 国家自然科学基金-广东省联合基金(U1501246); 广东省自然科学基金重大基础研究培育项目(2015A030308004); 广东省教育厅重大基础研究培育项目(2014GKXM039)资助。

第一作者: 简晓东(1992—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 鲁圣国(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2016-10-31. Revised date: 2016-11-14.

First author: JIAN Xiao-Dong (1992-), male, Master candidate.

E-mail: jianxiaodong_gdut@126.com

Correspondent author: LU Sheng-Guo (1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sglu@gdut.edu.cn

技术是一种基于固态相变导致熵变的技术,主要有磁卡制冷和电卡制冷。由于磁卡制冷需要大尺寸的磁铁,从而在器件的小型化和使用上很不方便。利用极性材料的电卡效应的制冷技术有设计简单、应用灵活的优点,因而越来越多地受到工业界的关注^[1-5]。

电卡效应(ECE)是极性材料中因施加外部电场的变化所引起的内部极化状态改变,从而产生材料熵的变化,对外体现为绝热温度和等温熵的变化。外部电场施加在极性材料后,材料中电偶极子的状态将会发生改变,从原本的杂乱状态转变成沿电场方向的有序排列,使得材料的极化熵减小。假设材料处于绝热的环境中,总熵值不变,因此多余的晶格振动熵就会使其温度上升,此时若把电场移除,电偶极子又会从有序状态恢复至杂乱状态,使得材料的极化熵增加。在绝热条件下,总熵值不变,必然是晶格熵减小,材料体系温度降低,这就是电卡制冷原理^[5-8]。1930年, Kobeko 等定性测量了罗息盐中的电卡效应,但没有数据报道^[9]。直到 1963年, Wiseman 等重复了 Kobeko 等的实验,并在 22.2 °C、1.4 kV/cm 条件下得到了 0.003 6 °C 的绝热温变^[10]。由于工艺条件和铁电体材料等极性材料研发的限制,很长一段时间,电卡效应研究所得到的绝热温度变化值都小于 1 °C,这样的温变值远远达不到电卡制冷器件的要求。提高材料的耐击穿场强是陶瓷材料得到大的电卡效应的一个有效手段。

为了提高材料的耐击穿场强,研究者们把目光集中在薄膜上,并发现不少具有可观的电卡效应体系。Mischenko 等在 $T=499\text{ K}$ 和 48 MV/m 条件下,在反铁电陶瓷 PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]\text{O}_3$) 薄膜里得到绝热温变 $\Delta T=12\text{ K}$ ^[11]。在 $T=318\text{ K}$ 和 120 MV/m 条件下, Lu 等在 PLZT8/65/35 薄膜中得到 $\Delta T=40\text{ K}$ ^[12]。薄膜材料是一种提高材料击穿场强的良好解决方案,在高电场下,极性材料往往能得到高的电卡效应。但是薄膜的制备需要基片,而基片对于制冷器件是一个多余的部分,因此薄膜材料并不利于制造小型化制冷器件。另外,薄膜材料的体积小、难以产生大的蓄热量,不能在环境中引起大的温变,对制冷器件也是 1 个缺陷。另外 1 种可用于电卡效应固态制冷器件的材料是高分子聚合物铁电材料,其比广泛使用的铁电陶瓷材料具有更高的击穿场强(通常在 200 MV/m 以上),这意味着其也具有大的熵变的潜力。同时,由于高分子聚合物具有陶瓷材料所不能比拟的柔性性能,在高电场下,铁电材料所存在的电致伸缩现象对其影响有限,材料不易因发

生形变而破损,高分子聚合物铁电器件具有比其它铁电陶瓷材料在高工作电压下更好的柔性性能。Lu 等在电子辐照的弛豫型铁电体共聚物 P (VDF-TrFE) 中,其中, VDF 与 TrFE 的摩尔比为 68:32,得到在 306 K 、 160 MV/m 条件下 $\Delta T=20\text{ K}$ 的电卡效应^[12],而在 P (VDF-TrFE) (VDF 与 TrFE 的摩尔比为 55:45) 铁电聚合物中在 340 K 和 120 MV/m 时,得到 $\Delta T=12\text{ K}$ ^[13]。三元共聚物弛豫型铁电体 P (VDF-TrFE-CFE) (VDF 与 TrFE 和 CFE 的摩尔比为 56.2:36.3:7.6) 中在电场 300 MV/m 及温度 350 K 时得到 $\Delta T=21.6\text{ K}$ 的电卡效应^[14]。但对于电卡效应固态制冷器件,高分子聚合物铁电材料的热导率较低、热交换能力较弱。因此,陶瓷厚膜材料因为其良好的耐高电压能力、高的导热系数、优良的蓄热特性和可叠层的特点使其成为固态制冷器件一个具有前景的选择。

另一方面,陶瓷体系的选择同样对固态制冷器件的制备十分关键。常见的一种陶瓷体系是锆钛酸铅 (PZT)^[11],但在锆钛酸铅体系中,含有对环境有害的元素 Pb。因此,无铅钛酸钡(BaTiO_3) (BT)成为目前研究和应用中较受欢迎的一种环境友好的陶瓷体系。钛酸钡常温下为典型的钙钛矿结构,具有良好的介电、压电、铁电和热释电性能,广泛用于压电传感器、热敏电阻、驱动器、电容器、微波器件和非易失性存储器等功能器件中。通过在钛酸钡氧八面体结构 (ABO_3) 中掺入替代 A 位元素或 B 位元素来实现材料铁电性能的调整(如从正常铁电体到弛豫型铁电体的转变),以及调节 Curie 温度等,常用的掺杂元素有 Sn^[15-20]、Hf^[21-23]、Ce^[24, 25]和 Zr^[26-29]。Zr⁴⁺是一种常见的有效的 B 位替代元素,容易通过常压空气气氛固相法烧结工艺得到,原材料普遍、工艺条件简单、可控、易行,有利于工业化大批量生产。通过控制四价锆离子的掺杂量,可以获得所需要的铁电体类型,控制材料的介电、铁电特性,调节材料的 Curie 温度,且由于在体系中不含有对环境有害的元素 Pb,可望是一种性能优良,环境友好的无铅固态制冷材料。

采用流延工艺与固相烧结工艺制备结构完整致密的 $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 厚膜陶瓷材料,并研究其微观结构、介电性能、铁电性能以及电卡效应。

1 实验

1.1 样品制备

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 陶瓷厚膜样品使用常压空气气氛固相法烧结得到。原料为 BaCO_3 和 TiO_2 [纯度(质量分数) $\geq 99.0\%$], ZrO_2 (纯度 $\geq 99.99\%$)。根据

Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 化学计量比配料[Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 粉料量为 1 mol, BaCO₃、TiO₂ 和 TiO₂ 粉体量分别为 199.34、64.54 和 24.89 g], 加入无水乙醇, 经 256 rpm 行星球磨 24 h。球磨后浆料在 65 °C 烘干约 8 h。研磨过筛, 并在 1250 °C 煅烧 2 h, 形成完整的钙钛矿结构。将经过预烧后的 BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 陶瓷粉体通过流延工艺配浆、球磨、流延成生料带, 经 30 MPa 压力下等静压 6 min, 在 1325 °C 保温 120 min, 实现致密化, 最终厚膜陶瓷厚度为 (27±3) μm。为测量材料电学性能, 陶瓷厚膜的 2 面都通过离子溅射形成金电极。

1.2 样品表征

室温下, 用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(Cu 靶 K_α 射线, λ=0.154 18 nm)测量 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 陶瓷厚膜样品物相组成, 实验测量步长为 0.04°, 从 20° 扫描至 80°, 得到 XRD 原始数据。用 SU3400 扫描电子显微镜观察陶瓷厚膜表面形貌。用 ImageJ2 软件估算 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 陶瓷晶粒尺寸。用 Archimede 法测量 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 陶瓷厚膜的密度值, 并与理论密度进行对比, 得到相对密度。由 Agilent 4284A 阻抗分析仪测得不同频率及温度的介电参数。用 RADIANT RT-66A 铁电分析仪测量室温到 130 °C 的电滞回线参数。通过 Maxwell 关系对电卡效应进行计算。由材料电滞回线中得到极化强度对温度的关系特性, 并通过极化强度对温度的导数得到 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷材料的热释电系数, 然后通过 Maxwell 关系^[1]。

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

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

计算得到其绝热温变(ΔT)与等温熵变(ΔS)。式中: E₁、E₂ 为初始电场强度和最后施加的电场强度; dP/dT 为一定电场强度 E 下的热释电系数; ρ、C_E 为电卡材料的密度和比热。

2 结果与讨论

图 1 为室温下 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, 钙钛矿主晶相衍射峰完整清晰, 不存在杂峰, 表明钙钛矿结构完整, 没有杂相。衍射峰尖锐且强度大, 说明厚膜陶瓷材料结晶度高, 晶形完整。由图 2 可见, 在室温时该配方材料晶粒衍射谱中, (200)峰与(002)峰分离不明显, 表明结

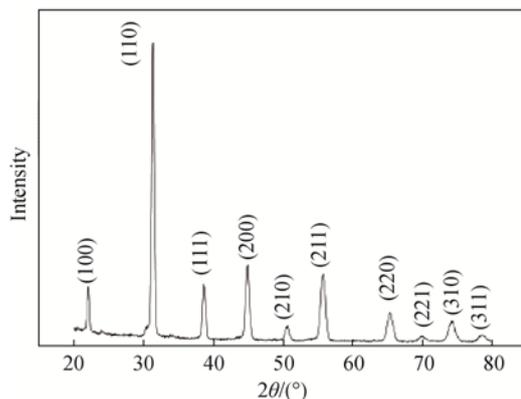


图 1 1325 °C 烧结 120 min 的 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷室温下的 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thick film ceramic sintered at 1325 °C for 120 min

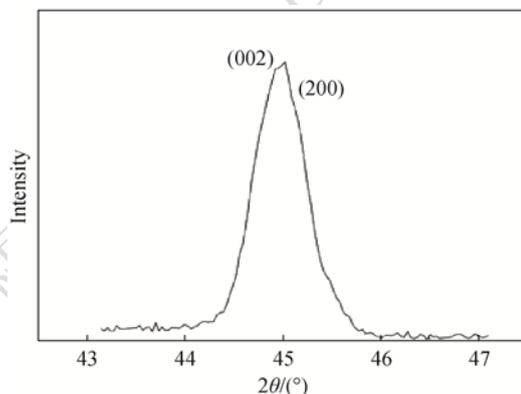


图 2 45°附近(002)及(200)晶面的 XRD 谱

Fig. 2 Magnification of diffraction peaks of (002) and (200)

构非四方相, 而为立方相。

Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷的微观结构 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可见, 在 1325 °C 烧结 120 min, 可完成厚膜陶瓷的致密化, 所得到的陶瓷厚膜样品晶型完整、晶界清晰、晶粒粒径较小, 约 5~10 μm, 且粒径分布相对平均, 在该烧结条件下, 能提供足够的烧结推动力, 以完成烧结过程中晶界扩散和晶粒长大 2 个过程, 同时防止过烧等现象的出现, 最终得到致密的陶瓷样品。通过 Archimede 方法, 得到样品的密度为 5.576 g/cm³, 达到理论密度的 96.8%。

图 4 为 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷的介电常数和介电损耗与温度及频率关系曲线。由图 4 可见, Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 样品的 Curie 温度出现在 43 °C 附近, 并在此温度下获得高的介电性能, 其介电常数在 Curie 温度、频率为 1 kHz 时, 达 ε_r≈9 031。且介电峰值随频率向高温方向移动, 表现出典型的弛豫型铁电体的性能。介电损耗值也相对较小, 高频 100 kHz 下仍小于 0.4。

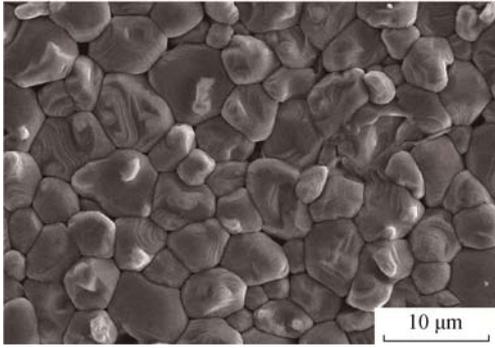


图 3 1325 °C 烧结 120 min Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 陶瓷厚膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thick film ceramic sintered at 1325 °C for 120 min

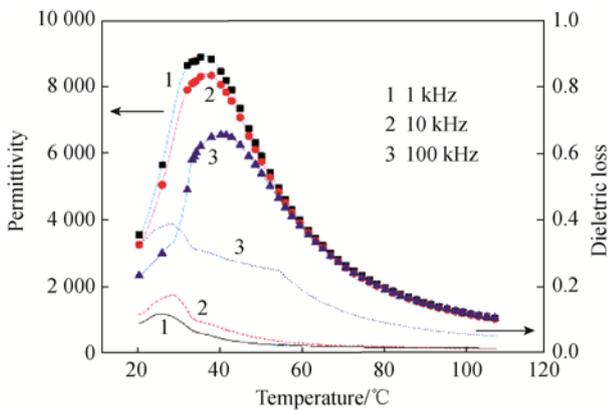


图 4 不同频率下(1, 10, 100 kHz) Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷从 20 至 110 °C 的介电常数-温度及介电损耗-温度关系曲线

Fig. 4 The dielectric constant and dielectric loss as a function of temperature for Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thick film ceramic at 1, 10, and 100 kHz and temperature ranging from 20 to 110 °C

图 5 为 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷的在不同温度下的电滞回线，电滞回线在 10 Hz 下测量。回线细小，剩余极化强度小，表现出明显的弛豫型铁电体特性，且随着温度的增加，电滞回线的形状变化不大，在较高的温度(>100 °C)下回线仍然很细，说明高温高电场下，热离子电导产生的损耗很小，这与厚膜材料的纯度和致密性有关。与普通一级相变铁电体或铁电单晶相比较，Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷在饱和极化强度高的情况下仍具有小的剩余极化强度，说明在外加电场的施加与移除的过程中，厚膜陶瓷内电偶极子的极化方向转变响应时间短，极化状态改变彻底，这也是其具有较高电卡效应的关键原因之一。

图 6 为极化强度与温度关系曲线。极化强度随温度的单调下降意味着厚膜陶瓷在此温度范围内相结构转变缓慢，这是由于弛豫性铁电体其铁电相到

顺电相的转变过程并不是一个突变的过程，而是在一个较宽的温度范围内，表现出极性微区随温度呈现 Gaussian 分布而导致的变化^[31]。

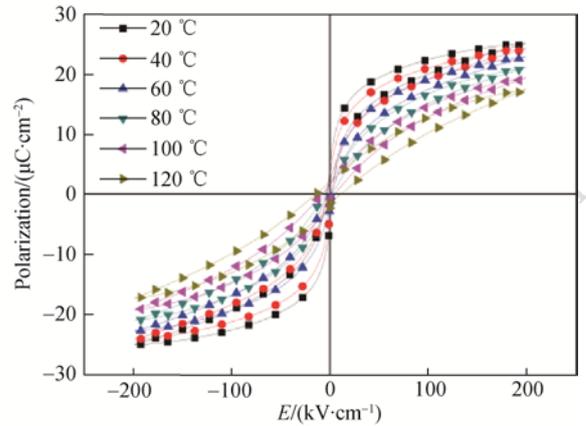


图 5 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷在 20~120 °C 温度范围电滞回线

Fig. 5 The polarization-electric field hysteresis loops for Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thick film ceramics at temperatures ranging from 20 to 120 °C

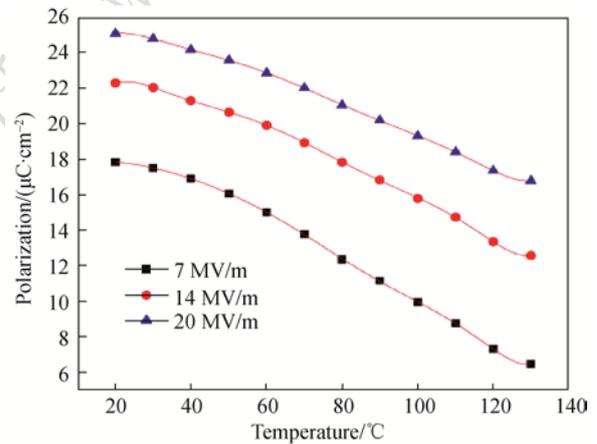


图 6 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷在 20~130 °C 温度范围极化强度与温度关系曲线

Fig. 6 Polarization as a function of temperature for Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thick film ceramics at temperatures ranging from 20 to 130 °C

图 7 为 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷的绝热温变，图 8 为 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷的等温熵变值与环境温度变化关系曲线。根据 Maxwell 关系(方程(1))，等温熵变可以写成热释电系数对电场的积分，绝热温变可以通过熵与比热的关系得到。由于热释电系数(图 6 中曲线的斜率)在高温段(100 °C)较大，因而厚膜陶瓷的电卡效应大。由于厚膜陶瓷的耐电场强度达到 20 MV/m，可以得到较大的电卡效应值。如果进一步减小厚膜的厚度，耐击穿电场强度可以进一步提高^[30]，相应的电卡效应值也会随之增大。最

大的电卡效应值不在材料的相变温度或平均相变温度附近, 这与正常铁电体材料有所不同。

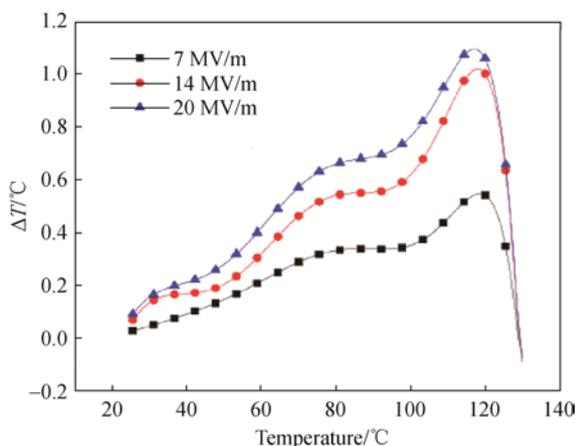


图 7 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷在不同电场下的绝热温变量
Fig. 7 The adiabatic temperature change as a function of temperature and electrical field

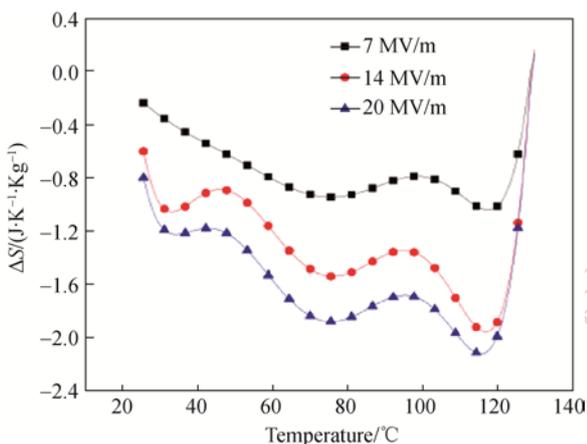


图 8 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷不同电场下的等温熵变量
Fig. 8 The isothermal entropy change as a function of temperature and electrical field

尽管 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷具有较高的耐击穿电场强度(~20 MV/m), 但是还有很大的提升空间, 主要原因在于多层陶瓷电容器的耐击穿电场强度可达 80 MV/m^[32], 甚至更高。这里只是通过普通球磨工艺得到的粒度为 500~1 000 nm 的微粉, 如果采用超细微粉(<200 nm)以及严格的多层陶瓷工艺, 厚膜陶瓷的致密度和耐击穿电场强度都将进一步提高^[12], 其原因是电卡效应与电场强度的关系可用式(3)表示^[33-35]

$$\frac{a}{k^{1/2}} \Delta T^{1/2} + \frac{b}{k^{3/2}} \Delta T^{3/2} = E \quad (3)$$

式中: $k = \beta T / (2c_E)$; $a = (T - T_c)$, $b = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (T - T_c) \right]^2 + \frac{1}{4} (P^{\uparrow 2} | EP) \right)$ 中的

系数; P 为极化强度; T_c 为 Curie 温度; c_E 为比热。在电场强度较低时, 式(3)左边以第 1 项为主, 因而 $\Delta T \sim E^2$, 即绝热温度变化与电场强度的平方成正比。又由于 $c_E \Delta T = -T \Delta S$, 所以 ΔS 也与电场强度的平方成正比。因此, 如果耐击穿电场强度提高, 电卡效应(等温熵变和绝热温变)会成倍增加。

3 结论

1) 所得 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 厚膜陶瓷具有高的介电常数和极化强度、低的介电损耗、和剩余极化强度。

2) 锆离子的掺入使得陶瓷具有接近室温的 Curie 温度的同时, 铁电相—顺电相的转变呈现弛豫型铁电体的特征, 相对于一级相变铁电体而言, 相转变的温域变宽, 厚膜陶瓷可以在较宽的温度范围内保持良好的电卡效应特性。

3) 在较低的电场下, 电卡效应温变值与电场强度的平方成正比。所以, 提高厚膜陶瓷的耐击穿电场强度, 绝热温变值与等温熵变绝对值大幅度上升。

4) 通过流延工艺、常压空气气氛烧结可以获得致密的陶瓷厚膜。通过流延法制成的厚膜耐压强度高达 20 MV/m, 并在 20 MV/m、100 °C 附近得到达 1.2 K 的绝热温变 ΔT 。

参考文献:

- [1] OŽBOLT M, KITANOVSKI A, TUŠEK J, et al. Electrocaloric refrigeration: Thermodynamics, state of the art and future perspectives[J]. *Inter J Refrigerat*, 2014, 40: 174–188.
- [2] OŽBOLT M, KITANOVSKI A, TUŠEK J, et al. Electrocaloric vs. magnetocaloric energy conversion[J]. *Inter J Refrigerat*, 2014, 37: 16–27.
- [3] VALANT M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies[J]. *Progr Mater Sci*, 2012, 57(6): 980–1009.
- [4] PAUL J. QUO vadis, heat pump[C]// Presentation on the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, 2011.
- [5] 鲁圣国, 唐新桂, 伍尚华, 等. 铁电材料中的大电卡效应[J]. *无机材料学报*. 2014(1): 6–12.
LU Shengguo, TANG Xingui, WU Shanghua, et al. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2014(1): 6–12.
- [6] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [7] LINES M E, GLASS A M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials[M]. New York: Oxford University Press, 1977.
- [8] 王春雷, 李吉超, 赵明磊. 压电铁电物理[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [9] KOBECO P, KURTCHATOV I V. Dielectric properties of Rochelle salt crystal[J]. *Z Phys*, 1930, 66: 192–205.
- [10] WISEMAN G G, HUEBLER D A. Electrocaloric effect in ferroelectric Rochelle salt [J]. *Phys Rev*, 1963, 131(5): 2023–2027.
- [11] MISCHENKO A S, ZHANG Q, SCOTT J F, et al. Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃[J]. *Science*, 2006, 311(5765): 1270–1271.
- [12] 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.

- [13] LU S G, ROŽIČ B, ZHANG Q M, et al. Enhanced electrocaloric effect in ferroelectric poly (vinylidene-fluoride/trifluoroethylene) 55/45 mol% copolymer at ferroelectric–paraelectric transition[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(12): 122906.
- [14] LIU P F, WANG J L, MENG X J, et al. Huge electrocaloric effect in Langmuir-Blodgett ferroelectric polymer thin films[J]. *New J Phys*, 2010, 12(2): 023035.
- [15] LEI C, BOKOV A A, YE Z G. Ferroelectric to relaxor crossover and dielectric phase diagram in the BaTiO₃–BaSnO₃ system[J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(8): 84105.
- [16] HORCHIDAN N, IANCULESCU A C, VASILESCU C A, et al. Multiscale study of ferroelectric-relaxor crossover in BaSn_xTi_{1-x}O₃ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3661–3674.
- [17] MUELLER V, BEIGE H, ABICHT H P. Non-Debye dielectric dispersion of barium titanate stannate in the relaxor and diffuse phase-transition state[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(8): 1341–1343.
- [18] HORCHIDAN N, IANCULESCU A C, CURECHERIU L P, et al. Preparation and characterization of barium titanate stannate solid solutions[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(14): 4731–4737.
- [19] MUELLER V, JÄGER L, BEIGE H, et al. Thermal expansion in the burns-phase of barium titanate stannate[J]. *Solid State Commun*, 2004, 129(12): 757–760.
- [20] LU S G, XU Z K, CHEN H. Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(22): 5319.
- [21] TURA V, MITOSERIU L. Ageing of low field dielectric constant and losses in (Hf, Zr)-doped BaTiO₃ ceramics[J]. *Eur Lett*, 2000, 50(6): 810–815.
- [22] DAS S K, ROUL B K. Double hysteresis loop in BaTi_{1-x}Hf_xO₃ ferroelectric ceramics[J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2015, 26(8S1): 5833–5838.
- [23] KALYANI A K, BRAJESH K, SENYSHYN A, et al. Orthorhombic-tetragonal phase coexistence and enhanced piezo-response at room temperature in Zr, Sn, and Hf modified BaTiO₃[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(25): 252906.
- [24] CURECHERIU L P, DELUCA M, MOCANU Z V, et al. Investigation of the ferroelectric–relaxor crossover in Ce-doped BaTiO₃ ceramics by impedance spectroscopy and Raman study[J]. *Phase Transit*, 2013, 86(7S1): 703–714.
- [25] CERNEA M, MATEI I, IUGA A, et al. Preparation and characterization of Ce-doped BaTiO₃ thin films by r.f. sputtering[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(20): 5027–5030.
- [26] TANG X G, CHEW K H, CHAN H L W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ relaxor ferroelectric ceramics[J]. *Acta Mater*, 2004, 52(17): 5177–5183.
- [27] MAITI T, GUO R, BHALLA A S. Evaluation of experimental resume of BaZr_xTi_{1-x}O₃ with perspective to ferroelectric relaxor family: An overview[J]. *Ferroelectrics*, 2011, 425(1): 4–26.
- [28] DELUCA M, VASILESCU C A, IANCULESCU A C, et al. Investigation of the composition-dependent properties of BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramics prepared by the modified Pechini method[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(13): 3551–3566.
- [29] CIOMAGA C, VIVIANI M, BUSCAGLIA M T, et al. Preparation and characterisation of the Ba (Zr, Ti)O₃ ceramics with relaxor properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(13): 4061–4064.
- [30] DOMINGOS H, QUATTRO D, SCATURRO J. Breakdown in ceramic capacitors under pulsed high voltage stress[J]. *IEEE Transact Compon Hybrids Manuf Technol*, 1978, 1(4): 423–428.
- [31] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics: an overview[J]. *Ferroelectrics*, 1994, 151(1): 305–320.
- [32] BAI Y, ZHENG G, DING K, et al. The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO₃ thick film[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(9): 94103.
- [33] LU S G, CAI Z H, OUYANG Y X, et al. Electrical field dependence of electrocaloric effect in relaxor ferroelectrics[J]. *Ceram Inter*, 2015, 41: S15–S18.
- [34] LU S G, ROŽIČ B, ZHANG Q M, et al. Electrocaloric effect in ferroelectric polymers[J]. *Appl Phys A*, 2012, 107(3): 559–566.
- [35] LU S G, XIONG H, WEI A, et al. Electrocaloric and electrostrictive effect of polar P (VDF–TrFE–CFE) terpolymers[J]. *J Adv Dielectr*, 2013, 3(2): 1350015.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



鲁圣国，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开发中心”主任。国际电气电子工程师协会高级会员。主要研究方向为微电子材料和器件、智能材料和器件、能量转化材料和器件，智能材料和能源器件团队负责人。主持国家自然科学基金-广东省联合基金、国家自然科学基金面上项目、广东省自然科学基金重大基础研究培育项目、广东省教育厅重大基础研究培育项目。发表论文 130 篇，其中 SCI 收录 97 篇，获得授权中国专利 1 项、美国专利 1 项、国际专利公开 1 项、中国专利公开 12 项。



简晓东，广东工业大学硕士研究生，研究方向为钛酸钡基厚膜陶瓷的电卡效应研究。