

体的取向和载流子的电性无关。利用信号光的相位共轭波,可使畸变的图像获得高保真的复原。显然这种实时全息术对图像处理十分重要。

如上所述,光折变光放大实际上是光波在光折变晶体内自写入的相位栅的耦合作用,产生的光能流不可逆转移。它是光的衍射和干涉的结果。这种全息相干光放大不仅与量子相干光放大工作原理不同,而且不产生量子噪音,其本身的噪音(如光扇噪音)还可以通过各种技术加以限制。此外,全息相干光放大还具有较高的增益系数。这种光放大可实现大像场面的光

像放大。人们还可作进一步设想,利用薄片光折变晶体的光爬行效应^[4],可以将这种光放大器微型化,制成微小型光放大器件,它与半导体激光器相配合,将开辟微型化的光学器件时代。

- [1] P. Gunter and J.P. Huignard, eds., *Photorefractive Materials and Their Applications, I and II Vols. 61 and 62 of Topics Appl. Phys.*, Springer-Verlag, Berlin, (1988, 1989).
- [2] Q. Wang et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **9** (1992), 1626.
- [3] L. Solymen and D. J. Cooke, *Volume Holography and Volume Gratings*, Academic Press, London, (1981), 37-40.
- [4] J. Zhang et al., *Opt. Lett.*, **18**(1993), 1391.

铁电致冷技术——一种可能的新型室温致冷技术

肖定全 杨斌 朱建国 钱正洪 杜晓松

(四川大学材料科学系,成都 610064)

利用铁电材料的电生热效应(即逆热释电效应),可以制作致冷器。近年的研究进展表明,铁电致冷有可能发展成为一种新型的室温致冷技术。扼要介绍了铁电致冷的基本原理,可行性,前期工作与研究现状,并预示了其发展前景。

关键词 电生热效应,铁电材料,致冷器

Abstract

Cryogenic refrigeration could be realized by using the electrocaloric effect (i.e. inverse pyroelectric effect) of ferroelectric materials. Recent progresses showed that ferroelectric refrigeration will be a new possible technique of cryogenic refrigeration working near room temperature. The fundamentals, feasibility, previous work and present researches, and the prospect of the research field are briefly introduced in this paper.

Key words electrocaloric effect, ferroelectric materials, refrigerator

目前,制冷设备和空调器普遍采用的致冷物质为氟里昂(CFC)。它是消耗大气臭氧层和增加温室效应的主要有害物质之一。根据《保护臭氧层维也纳国际公约》,《关于消耗臭氧物质的蒙特利尔议定书》和《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》,为保护人类生存的生态环境,需逐步停止生产,最终废除 CFC 物质。因此发展不含 CFC 的冰箱及其他致冷器是摆在

科学家和工程技术人员面前的一个刻不容缓的重大课题。就解决方法而言,现在人们主要从两个方面来考虑:一是研制 CFC 的代用材料,但尚未找到性能完善的代用品;二是根据不同的致冷原理,寻找新的致冷材料,研制新型致冷器。正因为此,利用铁电材料的电生热效应(即逆热释电效应),采用绝热去极化致冷的原理研制新型的致冷器,便成为一项颇具吸引力的研究课

题。一旦研制成功,必将引起制冷技术的革命。

以往具有较大电生热效应的材料,其工作温度都较低 ($<15\text{K}$),因而只在极低温区使用才有意义。近年来,有报道称已研制了在室温附近具有一定电生热效应的铁电陶瓷($210\text{—}310\text{K}$)或有机材料($280\text{—}320\text{K}$)。这预示着利用铁电材料研制的铁电致冷器有可能工作在室温附近温区。

一、铁电致冷的基本原理

具有热释电效应的晶体必定具有电生热效应,即若绝热加电场使晶体极化,晶体的温度将升高;反之,若绝热加反向电场使晶体去极化,晶体的温度将降低。前者称为绝热极化加热,后者即为绝热去极化致冷(类似于绝热去磁致冷)。所不同的是,绝热去极化致冷的工作物质熵的变化来源于电场而不是磁场,而绝热去极化致冷中的电场比绝热去磁致冷中的磁场易于控制。绝热去极化致冷的原理可由下述应力为零时电介质的热力学方程来描述^[1]:

$$T dS = C^E dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \quad (1)$$

式中 E 是电场, P 是包括感应极化和自发极化在内的总极化, C^E 是热释电晶体的体积比热, dS 是晶体熵的改变, T 是绝对温度。

对于绝热过程, $dS = 0$, 由上式可得

$$dT = - \frac{T}{C^E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (2)$$

由上式可知,当 $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ 为负时,只要 dE 为负,就可使 dT 为负,即实现绝热去极化致冷。其中

$$\because P = P_s + \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E &= \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_E + \epsilon_0 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_E E \\ &= p + \epsilon_0 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_E E. \end{aligned} \quad (4)$$

对单畴铁电晶体,由(4)式可知

(1) 当 $T < T_c$ (居里温度)时,(4)式右边第一项为负,其绝对值远大于第二项(为正)

的值。因此, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E < 0$, 故由(2)式可知,在此情况下,只要加反向电场就可实现绝热去极化致冷。

(2) 当 $T > T_c$ 时,(4)式右边第一项为零,第二项为负,所以在 T_c 以上(顺电相)时,也可实现绝热去极化致冷。

利用 SrTiO_3 作为致冷物质就是后一种情况的例证。

绝热去极化致冷所利用的电生热效应,简记为 ECE,是在绝热加电场条件下使介电材料温度发生改变的热释电材料的一般性质。通过对热源、功率、质量和尺寸等参量的设计,可将 ECE 用于多级低温致冷装置。在诱导电场作用下,铁电体一级相变时可望获得较大的 ECE 值(对一个热循环 $\Delta T \geq 1\text{K}$)。ECE 的值(即在相变点附近温度的改变量 ΔT)取决于物质的特性和外加电场。由热力学理论可以得出,在 $P = \chi E$ 的近似条件下, ECE 值的大小与电场的关系为

$$\Delta T = \frac{T}{C^E} A_0 P_s \chi E \quad (T < T_c), \quad (5)$$

$$\Delta T = \frac{T}{2C^E} A_0 \chi^2 E^2 \quad (T > T_c), \quad (6)$$

其中 A_0 是与极化能量的热力学势有关的线性系数, T_c 为相变点, χ 是极化率。

这里有必要指出:(6)式给出的与电场的二次函数有关的温度改变,在介电常数与温度相关的所有各向同性介质中都能观察到。如在 SrTiO_3 和几种掺杂碱卤化物的研究中,这种效应常被误称为电生热效应。在这里我们需区别所谓的“二次电生热效应”和线性电生热效应。我们在此指的电生热效应,特指热释电材料中与自发极化有关的逆热释电效应,它是一次效应。实际上,铁电体的低温致冷循环是依据线性电生热效应提出的。二次电生热效应很少用于低温致冷。

二、绝热去极化致冷的前期工作

首次绝热去极化致冷的实验是1930年开始的,然而以后20多年在这方面没有什么进

展, 可能是因为当时对材料的介电性能所知甚少。随着对铁电性能的深入了解, 这方面的工作逐渐活跃起来。

1976 年的文献报道了利用一水硫酸锂 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 热释电晶体作绝热去极化致冷的实验^[2]。电生热致冷机的循环过程如图 1 所示。图 1(a) 中的致冷机的工作物质是一个或多个一水硫酸锂晶体。沿晶体的极轴方向加直流电场。致冷机通过热开关 S 和 S' 分别与 T_1 的高温热源和 T_2 的负载联接。致冷机从负载吸热, 然后向高温热源放热。此循环可推广到多级致冷机, 如图 1(b) 所示。实验结果为: 当高温热源的工作温度 T 为 1.25K, 最大电场为

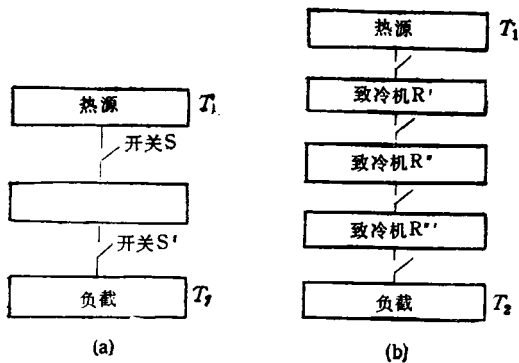


图 1 铁电致冷循环图
(a) 单级机; (b) 多级机

100kV/cm 时, ECE 致冷机的最大致冷能力是: 每立方厘米工作物质在每个循环中吸热为 $3.84\mu\text{J}$ 。单级致冷机所能达到的最低温度为 0.875K, 三级致冷机为 0.047K。若热源温度为 1K 时, 三级致冷机所能获得的温度将低于 0.001K。理论计算表明, 绝热去极化致冷所获得的最低温度远比绝热去磁致冷所能获得的低得多。尤其在假定工作物质的热容量比热释电系数更快地趋近于零, 且没有诸如各种热泄漏、热交换等发生时, 情况更是如此。

1961 年, Hegerbath 采用 SrTiO_3 陶瓷样品也作了绝热致冷实验, 获得当电场为 8kV/cm, 工作温度为 78K 时致冷效应 ΔT 为 6mK, 在工作温度为 17.5K 时, 致冷效应 ΔT 为 60mK。对 SrTiO_3 单晶, 其致冷效应更大。而纯 SrTiO_3 ,

陶瓷在工作温度为 10K, 电场强度为 20kV/cm 时, 致冷温度可低至 0.3K。但这些致冷效应在温度低于 4—5K 时就消失了 (此时介电常数与温度无关)。为寻求可能的致冷材料, 人们对一些物质进行了大量的实验以了解介电材料的介电性和热行为。文献报道了在 4—15K 附近几种铁电性材料或非铁电性材料的转变温度。所得到的实验结果主要有: (1) 不同的致冷材料有不同的电生热效应。在所有被测试的材料中纯 SrTiO_3 陶瓷具有最大的电生热效应, 但对实际应用来说, 温度变化还是太小。(2) 致冷效应随电场的升高而显著升高。但由于无法解决样品易被击穿的问题而使 ECE 值受到限制。(3) 陶瓷和掺杂陶瓷的介电常数与温度的关系曲线比其他纯介电材料有更多的峰值, 在峰值处斜率为正的材料不适用作致冷材料。(4) 对致冷材料的理论研究是用软光学声子模型来代表介电性的, 所得声子色散弯曲的量子热力学理论计算与实验结果符合得很好。然而, 这些计算所得的各种材料的熵对实用致冷器来说都太小了。(5) 低温下有序-无序型介电材料在顺电状态比替位型材料有更高的熵值。虽然当时还没有发现具有足够低的相转变温度的有序-无序介质, 但已设想相变温度足够低的, 具有有序-无序相变的介质可能是铁电致冷器较为理想的工作物质, 并提出了寻找铁电致冷材料的方向是研究具有低德拜温度和高 TO-TA 模相互作用的材料。

在实用技术方面, 人们已成功地研制了用于 15K 至 4K 之间致冷循环启动必需的两种连接转换开关。一种是机械式的多级叶片接触开关, 一种是磁热式的铂单晶热传导开关。

前期研究工作表明^[3,4], 与电生热效应有关的因素不仅有工作温度, 熵以及熵的改变, 外加电场, 介电常数, 极化强度, 低温热容量, 热释电系数, 而且还涉及到居里温度附近的偏压特性, 组分配比, 掺杂改性, 循环工艺设计等。

三、铁电致冷材料

早期开展的热力学基础研究, 为寻找具有

实用致冷性能所用的材料提出了选择的依据,即在 4—15K 温区,外场为零时, $\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$ 较大;在所能施加的最大电场作用下, $\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$ 仍足够大。人们所研究的材料有 BaTiO₃, PZT 系列陶瓷, 一水硫酸锂 (LSM), LiNbO₃, LiTaO₃, KTaO₃ 单晶和陶瓷, SrTiO₃ 纯陶瓷和玻璃陶瓷。另外人们还作了有关 Pb₂Nb₂O₇ 陶瓷, TlBr, TlCl 以及 KH₂AsO₄, KH₂PO₄, LiTiCl₄H₂O₆ · H₂O (LTT) 等铁电材料和 NH₄H₂PO₄ 反铁电材料, 掺杂碱卤化物如 KCl:OH, RbCl:CN 等的实验。然而这些材料的致冷效应均太小, 难以适应广泛的实际应用。

为获得在室温附近较大温区范围的电生热致冷器材料, 以期实现实用的铁电致冷, 人们继续研制了多种材料。适用于实际应用的材料存在于具有一级相变的铁电体中。其特点是 ΔP_r 和 ΔV 的值都较大。已有的 X 射线研究表明: 钽铌酸铅 PST(PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O₃) 的 Sc³⁺ 和 Ta⁵⁺ 离子具有高度的有序化(有序程度 $\Omega = 0.85 - 0.9$), 其结构相变可从立方 F_{m3m} 相向菱形 R_{3m} 相转化, 这些特性正是电生热致冷所需要的。X 射线方法还测试出 PST 的 $\frac{dE_c}{dT} = 0.638 \text{ kV/cm} \cdot \text{K}$ 时, 一级相变对电生热效应的贡献为 $\Delta T = 1.6 \text{ K}$, 从而证实了 PST 可作为电生热致冷器的较为合理的活性元件。而用钛酸铅改性的钽铌酸铅 $(1-x)\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ 固溶体, 当 $x = 0 - 0.1$ 时, 热释电系数较大。对固溶体不同组分的去极化行为的研究表明, 此材料将可能成为绝热去极化致冷器的较好的活性材料。此外, 在 -180—80°C 的温度范围内, 人们对钽铌酸铅和铌钽酸铅(PST-PSN)固溶体也进行了比较系统的研究。结果发现, 这类材料可望用作多级铁电致冷。因为这种材料具有大的电生热效应, 并且通过对致冷器的合理设计, 可望在实用工作温区获得最大的电生热效应。

四、铁电致冷的近期进展

近年来, 人们通过对钽铌酸铅 (PbSc_{0.5}

Ta_{0.5}O₃)(简记为 PST) 固溶体的研究发现, 它可作为微型低温致冷器的活性元件^[5]。在这种材料晶格的 B 位中同时(或分别)引入 Sb, Co 离子时, 若外加电场为 20—30kV/cm, 工作温度在室温附近 (210—310K 区间), 可获得较大的电生热效应, 其 ΔT 值为 1.0—1.8K。这是由于在这种材料中, 一级相变使其结构重排和在钙钛矿结构中晶格 B 位离子的高度有序化而引起的。PST 材料中电场诱导的 F_{m3m} → R_{3m} 相变对电生热效应有重要贡献。大量电子显微镜研究已观察到在高度有序化的 PST 材料中, 在 233—313K 温度范围内铁电相、顺电相和反铁电相共存。其缺点是陶瓷需在高温下制备, 因为其有序化需在温度为 1500—1560°C 左右下才能实现。

组分配比和适当的离子替代对电生热材料的电生热效应的大小 ΔT 有重要的影响。如在 PST 固溶体的实验研究中, 用 Nb 替代 Ta 或用 Ti 取代 Ta, Sc, 可实现高电生热效应 ($\Delta T > 1 \text{ K}$), 只是这种取代使相转变温度升高。这是在应用中不希望的。在晶格 A 位分别用 Ba, Sr, Ca 取代 Pb, 或在晶格 B 位用 Zr, Hf 作替代离子, 则会导致 ΔT 一定程度的下降。目前, 对具有高电生热效应的 PST 固溶体, 多是采用等价离子取代来合成的。与纯 PST 相比较, 在其 B 位中引入 Sb³⁺, Co³⁺, Y³⁺ 等离子可获得具有较低转变温度的材料。实验研究表明, 在 PST 固溶体中获得高电生热效应需满足下列条件: (1) 维持三价和五价离子在 B 位的高有序化; (2) 替代离子需有较大的电子极化率, 这样 PST 的铁电性才不会减弱; (3) 结构稳定。

不同组分情况下, 材料的有序程度不同。此时电生热效应 ΔT 与温度的变化由图 2 给出。由此可见, 通过组分调整亦可实现 ΔT 峰值向较高温区偏移。对一定组分的化合物, 电生热效应的 ΔT 与外加电场和工作温度有关。图 3 给出了 ΔT 与 T 的关系曲线。由此曲线可以看出, 在外场增加时, 电生热效应的最大值向较高温区偏移。

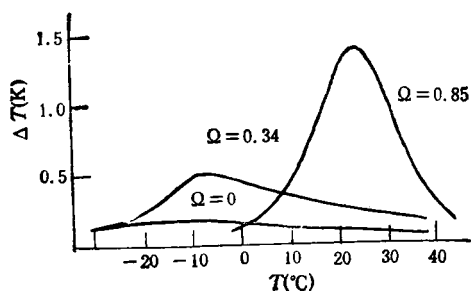


图2 不同有序程度 Ω 下,电生热效应 ΔT 与温度 T 的关系曲线

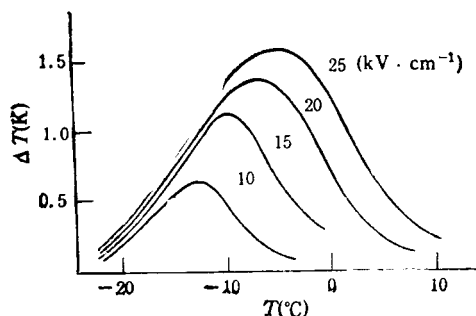


图3 在不同的电场下, ΔT 与 T 的关系曲线

利用铁电体的电生热效应作致冷器的工作已引起人们的重视。但若具有高电生热效应的材料在居里点附近的工作温区太窄,将给致冷设备的设计带来相当大的困难,因此铁电致冷器的实用化有赖于开发和研制电生热效应 $\Delta T > 1K$ 并具有相当宽的工作温区的材料。研究表明,经改性后的PST,可用作工作温区在250—300K的铁电致冷器的活性材料。此外,活性元件用的材料需具有高效的能量转换。铁电致冷的活性材料的介质损耗实质上可由热力学循环系统的效率来决定。实验表明,在绝热条件下,PST固溶体,介质材料的能量损耗从 $1J/kg \cdot \text{循环}$ ($E = 8kV/cm$)增加到 $5J/kg \cdot \text{循环}$ ($E = 20kV/cm$)。随着电场的升高,损耗也增大。活性材料的最大能量转换效率约等于0.85—0.90。由此可见,PST系列材料具有高效的能量转换,可望用于高效电生热致冷装置。

PST作为电生热致冷活性材料的实用可靠性的探索也受到人们的重视。有关可靠性的实验是在 $T = 295K$, $E = 15kV/cm$,以50Hz

的循环频率施加电场下进行的。观察到在经过 3×10^8 次循环后,电生热效应没有减弱,这一实验还在继续进行。

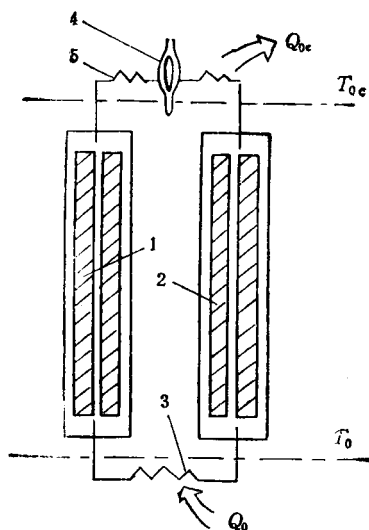


图4 铁电致冷器模型示意图

1和2——放入活性材料;3——热交换器;4——散热器;5——热交换器

利用PST材料已制作了一台电生热致冷器的模型装置。图4是其示意图。1,2区由2g的PST活性材料作工作物质。用 180° 的反相外场启动。利用转换器4,传热液体的转换泵,可实施活性元件的极化和去极化转变。因此,利用活性材料的去极化,液体泵入1区,同时从热交换器5流到热交换器3,使得1区的温度下降。在这个过程中,液体被冷却到 T_0 ,所提供的能量为 θ_0 (致冷容量),同时实现对2区活性材料的极化,又由热传导液体从热交换器3流到热交换器5(放热 θ_{0c}),产生的热扩散到外界环境中(温度为 T_{0c})。下半个循环周期经传热液体的流动逆向进行。此致冷模型装置所施电场可在0—15kV/cm内变化,传热液体为氦,气压为1.0MPa,工作温度范围为2.5K,可反复运转。当实验温区为2K, E 从零变到15kV/cm,其致冷能量 θ_0 达到10mW,电场循环频率为3—5Hz,该模型装置的转换效率为58%(不考虑放热能量)。致冷模型所用活性材料PST的组合体为70g。选用在室温温区具有较大电生热效应的材料作活性元件的致冷装置,

正在探索中。

近期文献还报道了有关 PST 材料的热释电响应和去极化性能^[5,6], PST 铁电体的有序-无序变化以及 PST 固溶体的热释电性能等,虽没明确指明铁电致冷的应用,但目的是可想而知的。迄今有关研究表明,通过组分调控,掺杂改性和工艺探索,制备具有不同居里点(或具有较宽居里范围)的铁电陶瓷致冷材料是可能的。这方面的研究工作若有突破性进展,将产生深远的影响。

此外,人们还研究了在强电场作用下,温区为 279—323K 硝基苯的电生热效应,计算了绝热施加外场时体积的变化和材料中电子束缚对绝热介电系数的改变,并研究了绝热去极化致冷效应引起的温度和介电常数的改变。

对于多级循环的热力学机理,如何优化致冷工艺等,文献讨论甚少,这方面工作还有待深入。

本文作者中有人早在 80 年代初就开始注意铁电致冷的研究。目前,在多级循环的热力学机制,装置设计,材料改善方面正在开展相关

研究工作。

室温铁电致冷器的潜力以及它在未来致冷技术领域可能的应用已引起人们的重视。发展铁电致冷器的关键是研制能在室温附近工作且具有较大电生热效应的铁电材料,其次是设计新型的致冷循环系统。研究铁电致冷器材料和应用基础可望发展无压缩机,无机械部件和耗电省,易于操作的新型室温工作致冷器。这些方面的工作国际上刚刚起步,而国内尚未见报道。可以预料,室温铁电致冷器的研究一旦取得突破,将对科学技术及国民经济的发展产生重大影响。

- [1] 张福学等编著,压电铁电应用 285 例,国防工业出版社,(1987),405.
- [2] S. B. Lang, *Ferroelectrics*, 11(1976), 519.
- [3] R. Raðebaugh et al., *Cryogenics*, April (1979), 189.
- [4] L. A. Shebanov, E. H. Birks and K. J. Borman, *Ferroelectrics*, 90(1989) 165
- [5] Y. V. Sinyavsky et al., *Ferroelectrics*, 90 (1989), 213.
- [6] L. Shebanov and K. Borman, *Ferroelectrics*, 127 (1992), 143.

第 25 届国际物理奥林匹克竞赛组织委员会名单

名誉主席	朱光亚(全国政协副主席,中国科学技术协会主席)	
主席	朱开轩(国家教育委员会主任)	
副主席	柳 斌(国家教育委员会副主任)	常志海(中国科学技术协会书记)
	胡昭广(北京市副市长)	陈佳洱(国家自然科学基金委员会副主任)
	赵凯华(中国物理学会副理事长)	沈克琦(全国中学生物理竞赛委员会主任)
秘书长	赵凯华	
委员	马 立(国家教育委员会基础教育司副司长)	李海绩(国家教育委员会外事司副司长)
	钱一呈(国家教育委员会财务司司长)	项苏云(中国科学技术协会青少年部副部长)
	朱进宁(中国科学技术协会国际部部长)	张业遂(外交部国际司副司长)
	杜 俭(财政部文教司副司长)	刘爱清(广播电视部教育司副司长)
	陶春辉(北京市教育局局长)	师国安(北京市公安局副局长)
	王义遒(北京大学副校长)	冯文林(北京师范大学副校长)