

铁电体极化的时空有序化及其热力学补偿

卢路¹, 俞树荣¹, 郭丹丹², 卢小平^{1*}

¹兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州

²兰州理工大学能源与动力工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2023年2月7日; 录用日期: 2023年3月13日; 发布日期: 2023年3月20日

摘要

铁电体的极化效应在信息存储、精密测量、自动控制等方面得到了广泛应用, 揭示铁电相与顺电相的反转机制是一个极为重要的科学问题。本论文通过分析孤立系热功转换的时空有序化补偿, 发现了临界温度两侧存在具有普遍意义的时空有序化补偿机制, 给出了基于调控铁电体临界温度两侧的温度, 即通过加热及冷却的方式进行铁电相与顺电相反转的方法, 进一步讨论了铁电体中空间对称性破缺时, 将导致顺电相反转为铁电相, 而当铁电体中空间对称性恢复时, 将导致铁电相反转为顺电相。时空有序化补偿理论, 不但适用于铁电体中的铁电相与顺电相的反转, 而且也适用于铁磁体的铁磁相与顺磁相的相互反转。

关键词

铁电体极化, 对称性破缺, 时空有序化

Spatio-Temporal Ordering of Ferroelectric Polarization and Its Thermodynamic Compensation

Lu Lu¹, Shurong Yu¹, Dandan Guo², Xiaoping Lu^{1*}

¹College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

²College of Energy and Power Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

Received: Feb. 7th, 2023; accepted: Mar. 13th, 2023; published: Mar. 20th, 2023

Abstract

The polarization effect of ferroelectrics has been widely used in information storage, precise mea-

*通讯作者。

文章引用: 卢路, 俞树荣, 郭丹丹, 卢小平. 铁电体极化的时空有序化及其热力学补偿[J]. 现代物理, 2023, 13(2): 23-27. DOI: 10.12677/mp.2023.132004

surement and automatic control. It is an extremely important scientific problem to reveal the reversal mechanism of ferroelectric and paraelectric phases. In this paper, by analyzing the spatio-temporal ordering compensation of heat-work conversion in an isolated system, it is found that there is a universal spatio-temporal ordering compensation mechanism on both sides of the critical temperature. Based on the control of the temperature on both sides of the critical temperature of ferroelectrics, that is, the method of reversing the ferroelectric phase and the paraelectric phase by heating and cooling is given. Furthermore, it is further discussed that when the spatial symmetry breaking occurs in ferroelectrics, the paraelectric phase will be reversed to the ferroelectric phase, and when the spatial symmetry in ferroelectrics is restored, the ferroelectric phase will be reversed to the paraelectric phase. The theory of spatio-temporal ordering compensation is not only applicable to the inversion of ferroelectric and paraelectric phases in ferroelectrics, but also applicable to the mutual inversion of ferromagnetic and paramagnetic phases in ferromagnets.

Keywords

Ferroelectric Polarization, Symmetry Breaking, Spatio-Temporal Ordering

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铁电体的极化效应是指对铁电材料进行极化处理后,其极性被永久地保存在材料内部结构中[1] [2]。极化效应允许材料可以控制其形状及强度,而且还可以将其运用到信息存储、自动控制、电子测试、能量转换等广泛而且重要的工业领域。

首先,极化效应使得铁电体具有信息存储功能。铁电体可以用于为复杂的系统和计算机配置存储芯片,形成可靠的信息存储系统[3] [4]。将信息存储在铁电体中,并保持电荷分布的极化状态,使用极化效应不但可以实现迅速及精确的信息存储,而且极化效应存储的信息也具有较好的稳定性。

其次,极化效应也可以用来制造传感器[5] [6]。物理量被传感器测量后,根据它们的正负响应来反映物理量的变化,如当力作用于传感器时,它们可以引起传感器内部的极性变化,这可以使传感器发出正负不同的信号来响应力的变化规律。将应力应变转换成电信号,就成为压力传感器。被广泛应用于自动控制、精密测量、电子测试仪器、以及实时检测应变的场合[7] [8]。

最后,极化效应可以用于能量转换[9] [10]。作为储能装置既可以用来把外界能量转化成电能,也可以将电能反向转换成外界某种形式的能量,如机械能、光能、热能等。如电压作用在铁电体上时,电势能被转换为其它能量状态,比如声能和机械能。铁电体也可用于功率转换,将低频电能转换为高频电能。此外,可以使用铁电体来提供稳定的电源电压,这通常是一种能量储存技术[11] [12]。

从热力学的角度而言,铁电体的极化化中传热与做功具有相互补偿的热力学关系。当冷却到临界温度以下时,铁电体的能量以传热的方式向环境放出,然后铁电体再以做功的方式从环境中获得能量的同时,其结构发生了空间平移对称性破缺。因此,铁电体极化过程中传热与做功之间的关系是相互依赖的。事实上,热与功的转换蕴含了时间与空间的相互作用,分别与时间与空间的有序化有关[13] [14]。

铁电体极化会导致空间平移对称性的破缺,必然引起时间与空间有序化的变化[15] [16]。当铁电体极化时,它们可以影响其周围环境,使得原本具有空间对称性的系统由于极化而发生变化,从而破坏原本

具有空间对称性的结构，即导致铁电体空间结构的有序化。如何从时空相互作用的角度给出铁电体极化效应的深层机制，是一个重要的科学问题。

本文将试图揭示热功转换中蕴含的时空相互作用及其时间有序化与空间有序化之间的补偿机制，从而给出铁电体极化效应，以及铁电相与顺铁相互相反转的热力学解释。

2. 热功转换的时空有序化补偿

铁电体的极化过程中，首先是铁电体中的原子和电子由于应变相互作用而产生极化，从而释放出能量；接下来是材料中的电子和原子经过应变而被反向激励，以做功的方式吸收能量。这说明铁电体极化中蕴含了传热与做功两个热力学过程。

在孤立系统中，传热与做功必然以相互补偿的方式发生作用。具体地说，一个负熵产过程进行的前提，必须有另一个正熵产过程的补偿。整个孤立系统的熵产率可以表示为热力学流与力的点积，并且满足孤立系变化的方向性，即[13]

$$\frac{ds_{iso}}{dt} = J_c \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0 \tag{1}$$

其中 J_c 表示取等号时平衡态温度，即临界温度时热力学流的大小。过程的自发或者非自发，分别取决于流与力点积运算为正或者为负，自发过程的有序化减小，非自发过程的有序化增大。

考虑到传热与做功分别对应于时间与空间的有序化，热功之间的热力学补偿，本质上是时间有序化与空间有序化的补偿，即时间与空间之间的相互作用时，一个有序化增加的过程，必须在另一个有序化减小过程的补偿下才可能发生。所以，时空之间的有序化存在如下两个补偿模式。

(1) 当传热过程为自发过程，做功过程为非自发过程时，临界温度之下，熵产率方程可表示为

$$\frac{ds_{iso}}{dt} = J \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + (J_c - J) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0 \tag{2}$$

其中的总热流 J_c 分解为传热过程的传递量 J 与做功过程的转换量 $(J_c - J)$ 两部分之和。传热过程及做功过程分别应满足

$$J \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0 \ \& \ (J_c - J) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \leq 0 \tag{3}$$

即负熵产的做功过程，被正熵产的冷却过程所补偿，这就是热马达效应，如图 1 所示。换句话说，在临界温度以下的冷却过程中，时间有序化的降低，补偿了空间有序化的增加，即补偿了空间的对称性破缺。

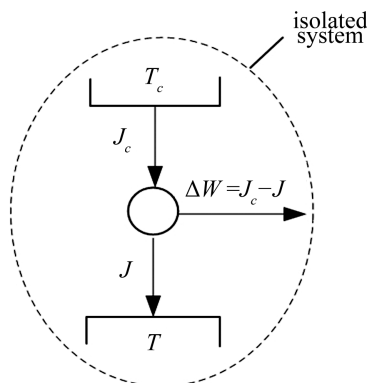


Figure 1. Thermal motor effect leading to spatial symmetry breaking
图 1. 导致空间对称性破缺的热马达效应

从热能与机械能转换的角度，热马达效应反映了，系统被冷却时，将导致热能转换为机械能；如果从铁电体结构转变的角度，热马达效应反映了，在临界温度以下，随着被冷却，铁电体内部结构的有序化增加，即发生空间对称性破缺，这就是铁电体极化，即产生铁电相的时空有序化补偿机制。

当传热过程为非自发过程，做功过程为自发过程时，临界温度以上，熵产率方程可表示为

$$\frac{ds_{iso}}{dt} = J_c \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + (J - J_c) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0 \quad (4)$$

其中的总热流 J 分解为传热过程的传递量 J_c 与做功过程的转换量 $(J - J_c)$ 两部分之和。传热过程及做功过程分别应满足

$$J_c \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \leq 0 \ \& \ (J - J_c) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0 \quad (5)$$

即负熵产的吸热过程，被正熵产做功过程所补偿，这就是热泵效应，如图 2 所示。换句话说，在临界温度以上，随着被加热，时间有序化的增加，被空间有序化的降低所补偿，空间有序化降低，就是空间破缺的对称性得到了恢复。

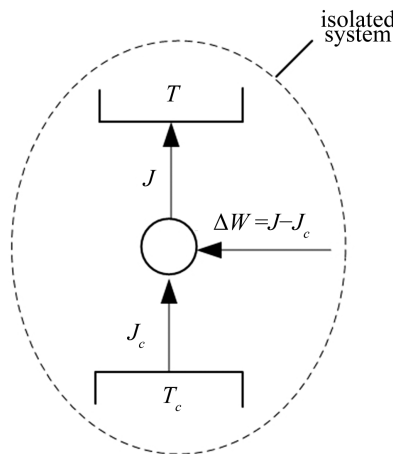


Figure 2. Heat-pump effect leading to spatial symmetry restoration
图 2. 导致空间对称性恢复的热泵效应

从热能与机械能相互的角度，热泵效应反映了，机械能转换为热能，将导致系统温度的升高；如果从铁电体结构转变的角度，热泵效应反映了，在临界温度以上，随着被加热，铁电体内部结构的有序化减小，即发生空间对称性的恢复，这就是铁电体由铁电相转换为顺电相的时空有序化补偿机制。

3. 铁电相与顺电相的时空有序化补偿

铁电体的极化会导致铁电相与顺电相两个物理状态的出现。铁电相主要用于储存，能够表现出微小的电压反应，并具备较大的内部电阻。顺电相则用于控制，可以根据外界电磁场来调整电容量，从而改变内部电场分布，实现精准的电场调节。

当被冷却到临界温度以下时，铁电体内部结构的有序化增加，相当于空间对称性发生破缺，这就是热马达效应导致的铁电相出现。当被加热超过临界温度时，铁电体内部结构的有序化降低，相当于空间对称性得到恢复，这就是热泵效应下，铁电相反转为顺电相。

通过加热或冷却就可以实现铁电相与顺电相之间的互相反转。热马达效应导致铁电体内部结构的时空对称性发生破缺，实现了顺电相向铁电相的反转；而热泵效应导致铁电体内部结构的时空对称性恢复，

实现了铁电相向顺电相的反转。

4. 结论

(1) 从热能与机械能相互转换的角度,热马达效应反映了,系统被冷却时,将导致热能转换为机械能;热泵效应反映了,机械能转换为热能,将导致系统温度的升高。

(2) 从铁电体结构转变的角度,随着被冷却到临界温度以下,铁电体内部结构的有序化增加,相当于空间对称性发生破缺,这就是热马达效应,引起了铁电体从铁电相反转成顺电相。

(3) 从铁电体结构转变的角度,随着被加热到临界温度以上,铁电体内部结构的有序化降低,相当于空间对称性得到恢复,这就是热泵效应下,铁电体的铁电相反转成顺电相。

基金项目

感谢国家自然科学基金委,基金号 51566010。

参考文献

- [1] 钟维烈. 铁电物理的近期发展[J]. 物理, 1996, 25(4):193-199.
- [2] Wu, J. and Wu, T. (2020) A Bright New World of Ferroelectrics: Magic of Spontaneous Polarization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 52231-52233. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18276>
- [3] Xu, M., Chen, J., Zhou, X., *et al.* (2022) Single-Crystalline Thin-Film Memory Arrays of Molecular Ferroelectrics with Ultralow Operation Voltages. *ACS Materials Letters*, **4**, 758-763. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00070>
- [4] Gao, W., Zhu, Y., Wang, Y., Yuan, G. and Liu, J.-M. (2020) A Review of Flexible Perovskite Oxide Ferroelectric Films and Their Application. *Journal of Materiomics*, **6**, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.11.001>
- [5] Li, W., Li, C., Zhang, G., *et al.* (2021) Molecular Ferroelectric-Based Flexible Sensors Exhibiting Supersensitivity and Multimodal Capability for Detection. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2104107. <https://doi.org/10.1002/adma.202104107>
- [6] Thakur, V.N., Zafer, A., Yadav, S. and Kumar, A. (2019) Ferroelectric-Dielectric Composite Pressure Sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, **297**, Article ID: 111536. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111536>
- [7] Xu, B., and Ren, S. (2016) Multisensing Materials: Integrated Charge Transfer in Organic Ferroelectrics for Flexible Multisensing Materials. *Small*, **12**, 4501-4501. <https://doi.org/10.1002/sml.201670165>
- [8] Mistewicz, K. (2018) Recent Advances in Ferroelectric Nanosensors: Toward Sensitive Detection of Gas, Mechano-thermal Signals, and Radiation. *Journal of Nanomaterials*, **2018**, Article ID: 2651056. <https://doi.org/10.1155/2018/2651056>
- [9] 曹万强, 陈甘霖, 陈勇, 等. 铁电体的极化储能效应[J]. 中国科学(技术科学), 2019, 49(8): 930-938.
- [10] Zhang, X., Shen, Y., Xu, B., *et al.* (2016) Giant Energy Density and Improved Discharge Efficiency of Solution-Processed Polymer Nanocomposites for Dielectric Energy Storage. *Advanced Materials*, **28**, 2055-2061. <https://doi.org/10.1002/adma.201503881>
- [11] Zhang, M.-H., Qi, J.-L., Liu, Y.-Q., *et al.* (2022) High Energy Storage Capability of Perovskite Relaxor Ferroelectrics via Hierarchical Optimization. *Rare Metals*, **41**, 730-744. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01869-z>
- [12] Xie, A., Fu, J., Zuo, R., *et al.* (2022) Supercritical Relaxor Nanograined Ferroelectrics for Ultrahigh-Energy-Storage Capacitors. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2204356. <https://doi.org/10.1002/adma.202204356>
- [13] 卢小平, 郭丹丹, 俞树荣. 热力学耦合的相位描述及其最小耗散原理[J]. 甘肃科学学报, 2015, 27(1): 15-17.
- [14] 卢小平. 热交叉现象广义场协同与热力学耦合原理[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
- [15] Shi, P.-P., Tang, Y.-Y., Li, P.-F., *et al.* (2016) Symmetry Breaking in Molecular Ferroelectrics. *Chemical Society Reviews*, **45**, 3811-3827. <https://doi.org/10.1039/C5CS00308C>
- [16] 张闻. 分子基铁电体研究进展[J]. 大学化学, 2017, 32(7): 1-7.