

# 面外应变对 1-3 型垂直异质 P(VDF-TrFE) 基复合薄膜电热性能的调控\*

张杭波<sup>1)2)</sup> 吴化平<sup>1)†</sup> 周挺<sup>1)</sup> 张征<sup>1)</sup> 柴国钟<sup>1)</sup>

1) (浙江工业大学机械工程学院, 特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 杭州 310014)

2) (浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014)

(2013 年 7 月 8 日收到; 2013 年 9 月 26 日收到修改稿)

考虑 1-3 型垂直异质铁电 P(VDF-TrFE) 基复合薄膜结构, 利用非线性的热力学理论分析和讨论了平面外应变对复合薄膜电热性能的调控作用. 结果表明, 在施加的垂直电场下, 平面外应变可以有效地调控电极化、热释电系数、绝热温差等铁电、电热性能. 通过合理的调控平面外应变可以在很大的温度区域范围内获得比纯平面外延薄膜结构更高的绝热温差. 研究结果预示着垂直异质 P(VDF-TrFE) 基复合薄膜结构在一定的工作温度范围内具有优异的电热性能, 在微电源、光通信二极管、红外传感器等微型元件方面有着广泛的应用前景.

**关键词:** 电热效应, 平面外应变, P(VDF-TrFE) 复合薄膜, 绝热温差

**PACS:** 77.70.+a, 77.80.bn, 77.84.Jd, 77.84.Lf

**DOI:** 10.7498/aps.62.247701

## 1 引言

电热材料是一种能将电能和热能相互转换的功能材料, 是优异的制冷剂的候选材料<sup>[1-3]</sup>, 其制备的微型元件被广泛用于制备微电源、光通信二极管和红外线传感器的调温系统<sup>[4-6]</sup>. 已有的研究表明, 铁电材料由于能通过施加电场来改变极化强度从而使温度产生变化, 因而也具有优异的电热性能. 许多学者对传统的 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> 等铁电材料的电热性能已经做了很多有益的探索性研究<sup>[7-13]</sup>. 如 Qiu 等<sup>[14,15]</sup> 用朗道热力学理论研究了室温下面内应变对 PST 和 BTO 材料铁电薄膜的电热性能影响. 而近几年来兴起的 P(VDF-TrFE) 聚合物铁电材料不仅具有耐化学腐蚀、耐高温、绿色环保等特点而且显示出了良好的电热性能, 从而引起了人们广泛的研究兴趣<sup>[16-20]</sup>. Neese 等<sup>[21]</sup> 通过实验和理论研究表明 P(VDF-TrFE) 纯薄膜结构已经能获取超过 12 K 的绝热温差. 已有的研究表明应变对铁电薄膜铁电性质和电热性质有着很大的调控作用, 目前大部分的研究工作都局限于平面内应变

$u_m$ <sup>[22,23]</sup>. 但当薄膜比较厚的时候, 由于位错松弛机理, 平面内应变  $u_m$  就会变得很小, 因而对铁电薄膜的电热性能调控作用就会相对很弱; 此外在薄膜比较薄的时候, 外界施加的垂直电场过高可能将薄膜击穿而导致结构损毁, 因此平面内应变对纯薄膜结构的作用有一定的局限性. Bai 等<sup>[24]</sup> 研究了平面外机械应力对 P(VDF-TrFE) 材料铁电性能及热释电系数的影响, 但是引入一定的机械外场相对微纳器件来说调控起来比较麻烦. 近年来出现的自组装垂直异质铁电基复合薄膜结构由于具有优异的物理性能获得了大量的关注, 这种结构除在平面内受到基底夹持外, 铁电薄膜还在面外方向受到另一相薄膜的夹持作用, 因此铁电薄膜受到三维应变的作用, 可通过平面外应变  $u_3$  来调控其物理性能. 我们在前面的研究工作中推导了适用于三维应变条件的铁电薄膜的有效势函数表达式, 研究了三维应变对于多铁性垂直外延复合薄膜的磁介电性能的调控作用<sup>[25]</sup>. 一些实验表明采用氧化铝等模板也可以顺利地制备这种铁电聚合物基垂直异质结构<sup>[17]</sup>, 这就提供了一个利用平面外应变来调控电热性能

\* 国家自然科学基金(批准号: 11002126, 11372280, 51205355)和浙江省自然科学基金(批准号: Y6100425)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wuhuaping@gmail.com

的一个新思路,但是目前缺乏这方面的理论研究工作.

本文基于非线性的热力学理论,利用适用于三维应变下的铁电薄膜的热力学势函数,给出了在平面内应力松弛的情况下,平面外应变  $u_3$  对热释电系数及电热性能的调控作用.结果表明,平面外应变是复合薄膜的电极化热释电系数调控的重要因素.平面外拉应变能够降低出现最大绝热温差时候的工作温度,但是减小了绝热温差.而平面外压应变则是提高出现最大绝热温差时的工作温度,但增加了绝热温差的大小.

## 2 模型与理论

对于垂直铁电复合薄膜结构,本文选用了亥姆霍兹自由能  $\tilde{G}$  来表征复合薄膜的铁电性质.复合薄膜的结构如图 1 所示,其中图 1(a) 是在 P(VDF-TrFE) 中埋入刚性的纳米柱;图 1(b) 是在模板中,埋入 P(VDF-TrFE) 聚合物的纳米柱.

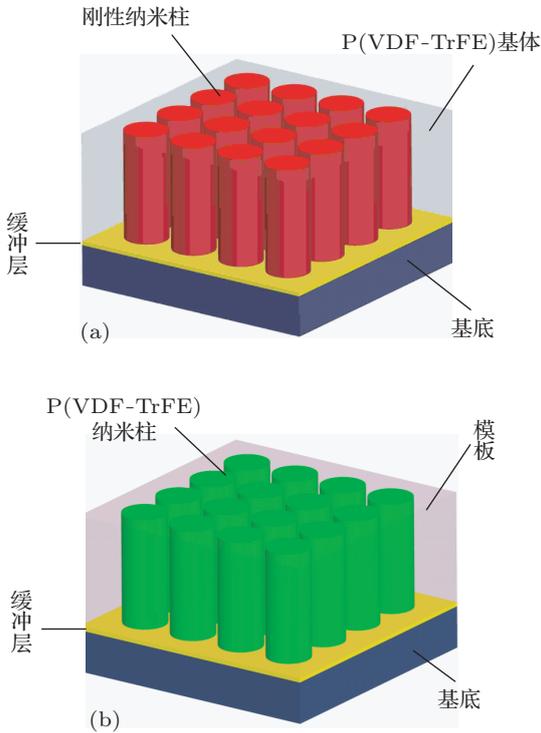


图 1 1-3 型垂直异质铁电 P(VDF-TrFE) 基复合薄膜示意图

考虑到模型的结构特点,由于两相薄膜的弹性常数及热膨胀系数不同, P(VDF-TrFE) 就能够被纳米柱或模板拉伸或压缩而产生平面外应变,因为 P(VDF-TrFE) 材料很柔软,而另一相材料刚度相对很大,因此可以考虑 P(VDF-TrFE) 在平面外被完全夹持.简单考虑仅存在平面外极化,借助于我们前面推导的有效势函数表达式,自由能的表达式如下 [25]:

$$\tilde{G} = a_3^* P^2 + a_{33}^* P^4 + a_{111} P^6 + \frac{(s_{11} + s_{12})u_3^2 - 4s_{12}u_3u_m + 2s_{11}u_m^2}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} - EP, \quad (1)$$

其中

$$a_1 = \frac{a_0(T - T_0)}{2}, \quad (2)$$

$$a_3^* = a_1 - \left( [Q_{11}(s_{11} + s_{12}) - 2Q_{12}s_{12}]u_3 + 2(Q_{12}s_{11} - Q_{11}s_{12})u_m \right) \times (s_{11} - s_{12})^{-1}(s_{11} + 2s_{12})^{-1}, \quad (3)$$

$$a_{33}^* = a_{11} + 0.5 \left( -4Q_{11}Q_{12}s_{12} + Q_{11}^2(s_{11} + s_{12}) + 2Q_{12}^2s_{11} \right) (s_{11} - s_{12})^{-1}(s_{11} + 2s_{12})^{-1}, \quad (4)$$

这里  $u_m$  是平面内应变;  $u_3$  是平面外应变;  $a_1, a_{11}, a_{111}$  是介电刚度;  $s_{11}, s_{12}$  是弹性系数;  $Q_{11}, Q_{12}$  是电致伸缩系数;  $a_3^*, a_{33}^*$  是考虑结构边界条件的介电刚度系数;  $T_0$  是材料的居里外斯温度;  $a_0$  是恒定应力下的介电刚度系数;  $E$  是施加的垂直电场.将  $\tilde{G}$  对  $P$  求导,并令  $\frac{\partial \tilde{G}(u_m, u_3, E, P, T)}{\partial P} = 0$ , 解得的  $P$  即为复合薄膜的电极化大小.通过电极化  $P$  对温度  $T$  的求导,得到热释电系数的表达式 [26-28]:

$$p = \frac{\partial P(T, E, u_3, u_m)}{\partial T}. \quad (5)$$

在施加垂直电场从  $E_1$  到  $E_2$  的变化过程中,绝热温差的表达式如下 [26-28]:

$$\Delta T = -\frac{1}{C\rho} \int_{E_1}^{E_2} T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \quad (6)$$

其中  $C$  为材料的热容,  $\rho$  为材料的密度. P(VDF-TrFE)(65/35) 的材料各参数如表 1 所示 [23].

表 1 P(VDF-TrFE)(65/35) 材料系数 [23]

$T_0/K$	$a_1/10^7 \text{ mF}^{-1}$	$a_{11}/10^{12} \text{ m}^5 \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{F}^{-1}$	$a_{111}/10^{14} \text{ m}^7 \cdot \text{C}^{-4} \cdot \text{F}^{-1}$	$C/10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
313	$1.75 \times (T - 313)$	-0.375	0.317	1.19
$Q_{11}/\text{m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$	$Q_{12}/\text{m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$	$s_{12}/10^{-10} \text{ m}^{-2} \cdot \text{N}^{-1}$	$s_{11}/10^{-10} \text{ m}^{-2} \cdot \text{N}^{-1}$	$\rho/10^3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$
-12	3	-1.44	3.32	1.886

### 3 数值结果与分析

#### 3.1 平面外应变 $u_3$ 和温度 $T$ 对电极化的影响

平面外应变  $u_3$  和温度  $T$  对复合薄膜的电极化的调控作用如图 2 所示. 我们选取了 200 MV/m 作为起始电场, 保证一个可逆的过程, 同时最大的垂直施加电场 300 MV/m 并且保证了 P(VDF-TrFE) 材料在这个电场范围内不被击穿 [23]. 在施加高垂直电场下, 会导致电极化相变点的温度变高, 从而使电极化值在这个过程中保持连续.

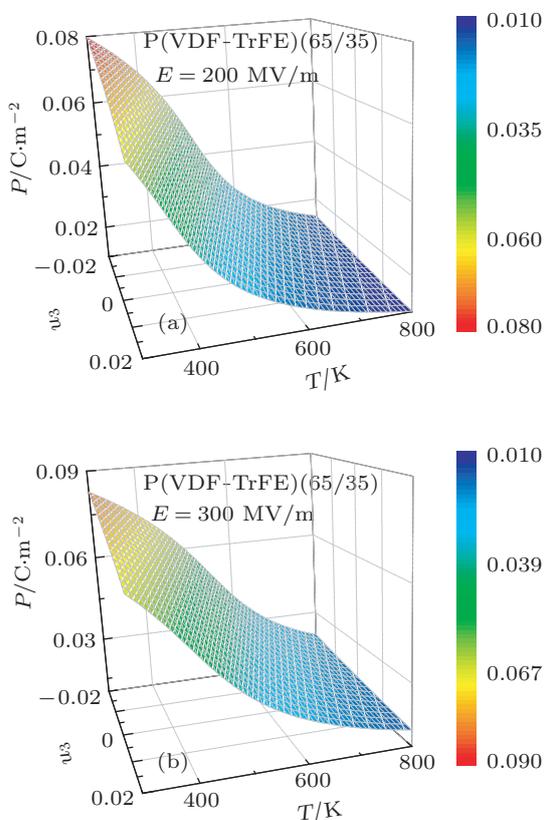


图 2 在  $E = 200 \text{ MV/m}$  (a) 和  $E = 300 \text{ MV/m}$  (b) 的垂直电场下, P(VDF-TrFE) 复合薄膜电极化  $P$  随平面外应变  $u_3$  以及温度  $T$  的变化

从图 2 中可以看到, 平面外拉应变使电极化的值变小, 而平面外压应变能使电极化的值变大. 这和传统的  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  等铁电材料的规律是相反的 [25], 原因在于 (2) 式中,  $u_3$  系数

$$\frac{-Q_{11}(s_{11} - s_{12}) + 2Q_{12}s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} > 0,$$

而传统的铁电薄膜材料一般

$$\frac{-Q_{11}(s_{11} - s_{12}) + 2Q_{12}s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} < 0,$$

这导致了 P(VDF-TrFE) 和传统铁电材料的电极化在应变调控下不一样的趋势. 对比图 2(a) 和 (b) 发现, 300 MV/m 的电场会使得电极化曲线比 200 MV/m 电场下的电极化曲线趋于平缓. 这说明垂直施加电场能够有效的降低电极化对温度的依赖.

#### 3.2 平面外应变 $u_3$ 和温度 $T$ 对热释电系数的影响

$u_3$  和温度  $T$  对复合薄膜的热释电系数的调控作用如图 3 所示, 其中颜色的深浅代表了热释电系数数值的大小.

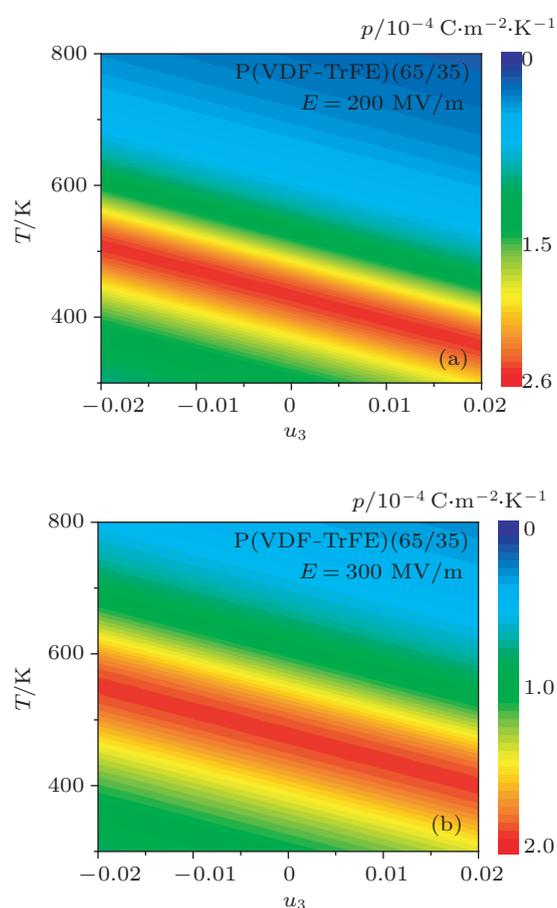


图 3 在  $E = 200 \text{ MV/m}$  (a) 和  $E = 300 \text{ MV/m}$  (b) 的垂直电场下, P(VDF-TrFE) 复合薄膜热释电系数  $p$  随平面外应变  $u_3$  以及温度  $T$  的变化

从图 3 中可以看出, 当施加电场为 200 MV/m 时, 该温度范围内热释电系数出现的最大值约为  $2.6 \times 10^{-4} \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 当施加电场为 300 MV/m 时, 该温度范围内热释电系数出现的最大值约为  $2.0 \times 10^{-4} \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ . 数值直接说明了垂直电场的升高会使热释电系数变小, 这可以从麦克斯韦的表

达式  $p = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$  中得到解释: 电场的增加使得电极化趋于平缓, 从而使得电极化的导数变小, 这与图 2 所显示的规律是一致的. 在图 3 中可以清楚地看出, 对应一个平面外应变  $u_3$ , 热释电系数在温度的变化范围内会出现相应的最大值, 且  $u_3$  从压应变到拉应变的转变过程中, 压应变使得热释电系数到达最大值时的工作温度变高, 拉应变则使得工作温度变低.

### 3.3 平面外应变 $u_3$ 和温度 $T$ 对绝热温差的影响

$u_3$  和温度  $T$  对复合薄膜的绝热温差的调控作用如图 4 所示, 其中颜色的深浅代表了绝热温差的大小, 所施加的垂直电场从 200—300 MV/m 变化.

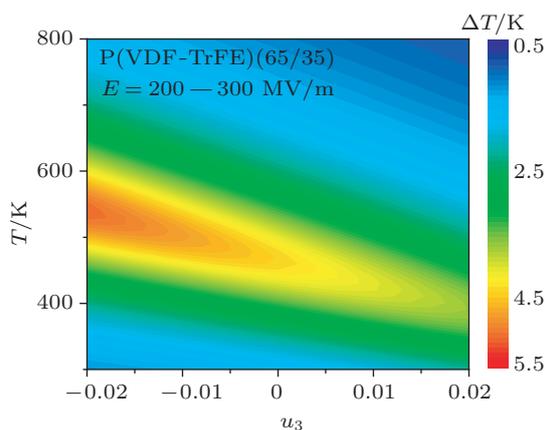


图 4 施加的垂直电场从 200—300 MV/m 变化时, 温度  $T$  和平面外应变  $u_3$  对复合薄膜的绝热温差的影响

在图 4 给出的温度和平面外应变范围内, 我们发现在  $u_3 = -0.02$ , 温度  $T$  约为 550 K 时, 出现最大的绝热温差  $\Delta T = 5.5$  K. 另外考虑整个变化范围, 可以看出在固定一个平面外应变  $u_3$  后, 在给定的温度范围内会出现一个绝热温差  $\Delta T$  的最大值. 当  $u_3$  从压应变变化为拉应变的过程中,  $\Delta T$  的最大值随之会逐渐变小, 但出现相应  $\Delta T$  最大值的所需工作温度变低.

图 5 描述了分别对应平面外应变为  $-0.02, 0, 0.02$  时, 温度对绝热温差的调控作用. 从图中, 可以直观地看到当温度接近室温时,  $u_3 = 0.02$  时产生的绝热温差大约为 2.2 K, 而  $u_3 = -0.02$  时产生的绝热温差只有 1.3 K 左右. 结合前面给出的相图规律和趋势, 可以得出在接近室温时, 平面外压应变产生的绝热温差显然要比平面外拉应变高. 而当

温度升高到一定值时, 三条曲线都能达到各自的最大绝热温差,  $u_3 = -0.02$  时所需的工作温度约为 370 K,  $u_3 = 0$  时所需工作温度约为 470 K,  $u_3 = 0.02$  时所需的工作温度达到了约 550 K. 因此, 我们需要结合实际需要去控制平面外应变的大小.

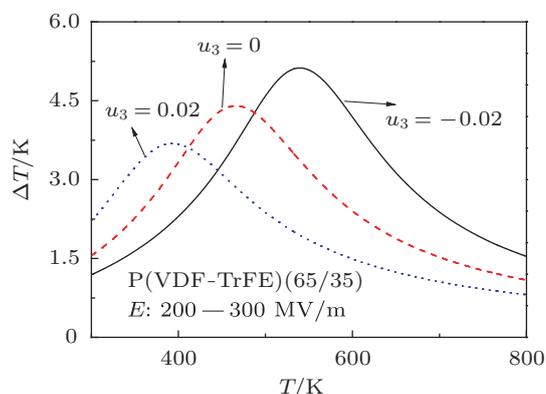


图 5 固定  $u_3$  时温度对绝热温差的影响

对于纯平面外延薄膜, 当面内应力松弛时, 用热力学理论计算可以得到绝热温差受温度影响的相图 [22]. 图 6 中的  $\Delta T_1$  是 1-3 型结构的绝热温差,  $\Delta T_2$  是纯平面外延薄膜的绝热温差, 颜色的深浅代表数值的大小.

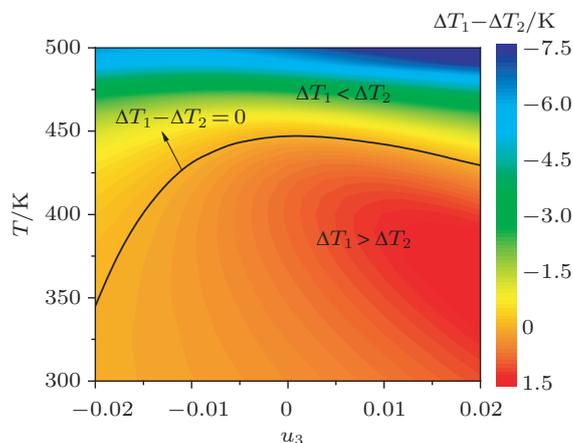


图 6 施加垂直电场 200—300 MV/m, 平面内应变松弛时垂直外延复合薄膜与纯薄膜结构绝热温差的对比

在图 6 中的曲线  $\Delta T_1 - \Delta T_2 = 0$  以上区域表示纯薄膜结构的绝热温差高于 1-3 型结构的情况; 在图中的曲线以下区域表示 1-3 型结构的绝热温差高于纯薄膜结构的情况. 很显然的, 曲线以下的区域大部分都是在在工作温度小于 100 °C 的范围内. 结合实际的工作温度, 1-3 型结构能够通过灵活地调控平面外应变来产生相比于纯平面外延薄膜更大的绝热温差.

## 4 结论

本文采用了非线性热力学理论来控制面外应变对柱状垂直复合薄膜结构电热性能的调节,发现在给定的温度变化范围内,电极化、热释电系数和绝热温差都会受到  $u_3$  的调控. 当施加垂直电场为 200 和 300 MV/m 时候,获得的热释电系数的最大值分别约为  $2.6 \times 10^{-4}$  和  $2.0 \times 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . 对于绝热温差,在所选定的平面外应变和温度范围内能够达到 5.6 K, 并且发现  $u_3$  由压应变变化为拉应

变的过程中绝热温差的极大值将逐渐变小,但是出现相应的绝热温差极大值时的工作温度降低. 此外通过纯薄膜结构的绝热温差相图与 1-3 型结构绝热温差相图的对比,得到垂直异质复合薄膜结构适合的工作温度和相应的平面外应变范围. 研究显示在  $100^\circ\text{C}$  以下的工作温度时,  $u_3$  调控下的 1-3 型结构比纯薄膜具有更大的应用范围. 因此,我们的工作为 1-3 型垂直聚合物基铁电复合材料在电热微纳器件方面的应用提供了理论指导.

- [1] Lu S G, Zhang Q M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1983
- [2] Qiu J H, Jiang Q 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 034110
- [3] Lisenkov S, Ponomareva I 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140102
- [4] Zhang Q M, Li H F, Poh M, Xia F, Cheng Z Y, Xu H S, Chen H 2002 *Nature* **419** 284
- [5] Maksymovych P, Jesse S, Yu P, Ramesh R, Baddorf A P, Kalinin S V 2009 *Science* **324** 1421
- [6] Ahn C H, Rabe K M, Triscone J M 2004 *Science* **303** 488
- [7] Zhao L, Shen M L, Cao W W 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047702
- [8] Zhang C H, Xu Z, Gao J J, Yao X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027701
- [9] Zhang X, Wang J B, Li B, Zhong X L, Lou X J, Zhou Y C 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 126102
- [10] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [11] Zeng H R, Yu H F, Chu R Q, Li G R, Yin Q R, Tang X G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1437 (in Chinese) [曾华荣, 余寒峰, 初瑞清, 李国荣, 殷庆瑞, 唐新桂 2005 物理学报 **54** 1437]
- [12] Wen J H, Yang Q, Cao J X, Zhou Y C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 067701 (in Chinese) [文娟辉, 杨琼, 曹觉先, 周益春 2013 物理学报 **62** 067701]
- [13] Zhou Z D, Zhang C Z, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6620 (in Chinese) [周志东, 张春祖, 张颖 2010 物理学报 **59** 6620]
- [14] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017701
- [15] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097701
- [16] Liu P F, Wang J L, Meng X J, Yang J, Dkhil B, Chu J H 2010 *New J. Phys.* **12** 023035
- [17] Lee M K, Lee J 2013 *Cryst. Growth Des.* **13** 671
- [18] Chen X, Liu L, Liu S Z, Cui Y S, Chen X Z, Ge H X, Shen Q D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 063103
- [19] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang Q X 2013 *Commun. Theor. Phys.* **59** 117
- [20] Rozic B, Kutnjak Z, Neese B, Lu S G, Zhang Q M 2010 *Phase Transit.* **83** 819
- [21] Neese B, Chu B J, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821
- [22] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q, Yang J 2011 *Eur. Phys. J. B* **84** 25
- [23] Li B, Ren W J, Wang X W, Meng H, Liu X G, Wang Z J, Zhang Z D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 102903
- [24] Bai G, Gong X, Liu Z G, Xia Y D, Yin J 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 114121
- [25] Wu H P, Xu B, Liu A P, Chai G Z 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 455306
- [26] Pertsev N A, Zembilgotov A G, Tagantsev A K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1988
- [27] Liu P F, Meng X J, Chu J H, Geneste G, Dkhil B 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 114105
- [28] Akcay G, Alpay S P, Mantese J V, Rosetti G A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 252909

# The effect of out-of-plane strain on the electrocaloric performances of P(VDF-TrFE) vertical heteroepitaxial film\*

Zhang Hang-Bo<sup>1)2)</sup> Wu Hua-Ping<sup>1)†</sup> Zhou Ting<sup>1)</sup>  
Zhang Zheng<sup>1)</sup> Chai Guo-Zhong<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology (Zhejiang University of Technology), Ministry of Education/Zhejiang Province, College of Mechanical Engineering, Hangzhou 310014, China)

2) (College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(Received 8 July 2013; revised manuscript received 26 September 2013)

## Abstract

Considering the boundary conditions of 1-3-type P(VDF-TrFE) composite ferroelectric film, the effect of out-of-plane strain on the electrocaloric performances of vertical heteroepitaxial film is calculated by the nonlinear thermodynamic theory. The results indicate that the out-of-plane strain can effectively regulate the ferroelectric and electrocaloric performances including the polarization, electrocaloric coefficient and adiabatic temperature change under the action of vertical electric field. In a wide temperature range, the vertical heteroepitaxial film can present higher adiabatic temperature change than the pure P(VDF-TrFE) film by controlling the out-of-plane strain. This indicates that the vertical composite heteroepitaxial film with excellent electrocaloric performances will have potential applications in the microelectronic devices such as micropowers, optical communication diodes and infrared sensors.

**Keywords:** electrocaloric effect, out-of-plane strain, P(VDF-TrFE) composite film, adiabatic temperature change

**PACS:** 77.70.+a, 77.80.bn, 77.84.Jd, 77.84.Lf

**DOI:** 10.7498/aps.62.247701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11002126, 11372280, 51205355) and the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. Y6100425).

† Corresponding author. E-mail: wuhuaping@gmail.com