

应力作用下EuTiO₃铁电薄膜电热效应的唯象理论研究

王歆钰 储瑞江 魏胜男 董正超 仲崇贵 曹海霞

Phenomenological theory for investigation on stress tunable electrocaloric effect in ferroelectric EuTiO₃ films

Wang Xin-Yu Chu Rui-Jiang Wei Sheng-Nan Dong Zheng-Chao Zhong Chong-Gui Cao Hai-Xia

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 117701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.117701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报.2013, 62(24): 247701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247701>

参数修改对铁电薄膜相变性质的影响

Effects of parameter modifications on phase transition properties of ferroelectric thin films

物理学报.2013, 62(11): 116802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.116802>

铁电薄膜漏电流的应变调控

Strain control of the leakage current of the ferroelectric thin films

物理学报.2013, 62(6): 067701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.067701>

微结构对Eu掺杂Bi₄Ti₃O₁₂铁电薄膜铁电性能的影响

Effect of microstructure on the ferroelectric properties of Eu-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin film

物理学报.2011, 60(2): 027701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.027701>

应力作用下EuTiO₃铁电薄膜电热效应的唯象理论研究*

王歆钰¹⁾ 储瑞江¹⁾ 魏胜男¹⁾ 董正超¹⁾ 仲崇贵^{1)2)†} 曹海霞²⁾

1)(南通大学理学院, 南通 226007)

2)(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2014年12月25日收到; 2015年1月13日收到修改稿)

基于Landau-Devonshire的热力学模型, 计算了EuTiO₃铁电薄膜材料的电热效应. 结果显示在外加应力的调控下, 电极化、电热系数以及绝热温差都会随之变化. 外加垂直于表面的张应力加大, 薄膜的相变温度升高, 绝热温差增加, 最大绝热温差所对应的工作温度向高温区移动. 对于二维平面失配应变 $u_m = -0.005$ 的薄膜, 当外加张应力 $\sigma_3 = 5$ GPa时, 其最大电热系数为 1.75×10^{-3} C/m²·K, 电场变化200 MV/m时室温下绝热温差 ΔT 的最大值可达到14 K以上, 绝热温差 $\Delta T \geq 13$ K的工作温区超过120 K, 表明可以通过调控外部应力来获取室温时较大的绝热温差. 此结果预示着铁电EuTiO₃薄膜在室温固态制冷方面可能具有较好的应用前景.

关键词: 电热效应, 铁电薄膜, 绝热温差, 相变

PACS: 77.70.+a, 77.55.fp, 68.35.Gy, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.64.117701

1 引言

电热效应是指热电材料在绝热条件下, 当外加电场引起材料的极化强度发生改变时其温度亦发生变化的现象, 它是热释电效应的逆效应. 通常铁电材料具有较为显著的电热效应, 铁电材料的电极化随温度的变化越快, 相应的熵变越大, 产生的电热效应就越显著. 可见, 铁电材料通过其电学和热学性质之间的相互耦合将电能和热能相互转换, 是实现固态制冷的候选材料^[1-3]. 而且, 利用铁电材料制成的制冷器结构简单、体积小巧、便于操作、不易造成环境污染, 可用于大多数精密或密封的电子设备. 铁电材料电热性质的应用正成为适应未来经济与生态环境协调、可持续发展的必然选择^[4,5].

近几年来, 随着对铁电材料电热效应研究的深入, 试图通过制备不同形貌和掺杂材料来提高电热效应的手段和方法层出不穷. 2006年Mischenko

等用溶胶凝胶法制备的铁电PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃薄膜材料具有非常大的电热效应, 绝热温差可达到12 K^[6], 但由于其相变温度(226 °C)远高于室温而限制了其应用. 2009年Neese等通过对铁电聚合物P(VDF-TrFE)薄膜的研究, 发现其电热效应 $\Delta T > 12$ K^[7]. 随后, Qiu等探讨了在外加机械应力作用下P(VDF-TrFE)(70/30)薄膜的电热效应, 理论上得到了室温下近20 K的绝热温差^[8], 但工作温度的范围很窄. 直至2013年, Hamad通过研究不同电场变化下0.93PMN-0.07PT薄膜的电热效应, 发现在电场变化 $\Delta E = 72.3$ MV/m时绝热温差达到了12.24 K, 得到的工作温度范围也较宽, 但他们只考虑了电场这一个因素对薄膜材料电热效应的影响^[9]. 除此些研究外, 有关P(VDF-TrFE), Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃, BaTiO₃, PbTiO₃等铁电薄膜材料电热效应的研究还很多^[10-15], 但所有的这些努力结果都存在绝热温差低、工作温度严重

* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2012655)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chgzong@ntu.edu.cn

偏离室温, 或者外加条件较为苛刻的问题, 而对于 EuTiO₃ 薄膜的电热效应的研究报道却很少.

EuTiO₃ 是一种具有正交钙钛矿结构的量子顺电体, 不仅具有与 SrTiO₃, KTaO₃, CaTiO₃ 等材料一样的高介电常数、低介电损耗、及其对外场和温度可调谐等独特的物理性质, 若将 EuTiO₃ 薄膜外延生长在不同基底上, 由于晶格失配所产生的基底应力作用还可诱发宏观铁电极化^[16,17]. 该铁电极化不仅可通过外加电场和温度调节, 改变薄膜所受到的基底应力也可极大地调控其极化大小和相变情况^[18,19], 可见通过调控应变状态下 EuTiO₃ 铁电薄膜所受到的外加应力理应能获得较为显著的电热效应. 然而由于近年来人们对 EuTiO₃ 材料的关注主要集中于其磁介电耦合以及多铁性质研究方面^[20-22], 而对 EuTiO₃ 铁电薄膜电热效应的研究无论是理论还是实验方面都未见报道. 这里, 本文将从理论上探讨 EuTiO₃ 铁电薄膜的电热效应. 我们通过应用朗道唯象热力学理论, 结合边界条件, 研究不同外应力及应变作用下 EuTiO₃ 薄膜材料的铁电性质、电热系数, 探讨外加应力对 EuTiO₃ 铁电薄膜绝热温差的调控.

2 理论模型

根据朗道唯象理论, 对于单晶块状材料, 受到垂直于表面的外部机械应力作用时其标准的自由能密度可表示为^[23,24]

$$G = G_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - \frac{1}{2}s_{11}\sigma_3^2 - Q_{11}\sigma_3P^2 - EP, \quad (1)$$

这里 G_0 是指无外电场时体相材料在顺电相下的自由能密度, P 是由于外应力 σ_3 产生的垂直于表面的电极化. E 是外加电场, 假设 E 与 P 的方向一致. 对于量子顺电材料, 二次项介质硬度系数可表示为 $\alpha = \alpha_T(\coth(T_q/(2T))T_q/2 - T_c)$ ^[16], 这里 T_c 是居里温度, T_q 是量子振动温度. β, γ 是高阶的介质硬度系数. s_{ij} 是铁电极化一定时的弹性柔度系数, Q_{ij} 是电致伸缩系数.

对于受外部均匀应力作用的薄膜/衬底系统, 来自于衬底的夹持和薄膜内部的应力都应该被充分考虑. 这时, 单纯的标准弹性吉布斯自由能公式已不能用来描述该束缚系统的平衡态性质. 考虑到生长在衬底上的薄膜在平面内存在两个固有的晶格失配应变 (u_1, u_2) 以及三个固有的应力

($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$). 假设平面内的应变是各向同性的, 即 $u_1 = u_2 = u_m$, 且垂直于薄膜平面的外部机械应力 σ_3 可通过外加负载调节. 如忽略切削应力 σ_4, σ_5 和 σ_6 的作用, 考虑外部机械边界条件后, 修正后的薄膜弹性吉布斯自由能可表示为垂直于平面的电极化 P , 外加电场 E 、失配应变 u_m 和外部应力 σ_3 的函数^[23-25], 即

$$G_{film} = G_0 + \frac{\alpha^*}{2}P^2 + \frac{\beta^*}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \frac{(u_m - s_{12}\sigma_3)^2}{s_{11} + s_{12}} - \frac{1}{2}s_{11}\sigma_3^2 - EP, \quad (2)$$

其中,

$$\alpha^* = \alpha_T \left(\frac{T_q}{2} \coth \left(\frac{T_q}{2T} \right) - T_c \right) - \frac{4Q_{12}u_m}{s_{11} + s_{12}} - 2 \left(Q_{11} - \frac{2Q_{12}s_{12}}{s_{11} + s_{12}} \right) \sigma_3, \quad (3)$$

$$\beta^* = \beta + \frac{4Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}}, \quad (4)$$

这里 α^*, β^* 是重整化之后的介电硬度系数, 可见该介电硬度系数与薄膜晶格失配应变 u_m 和外部机械应力 σ_3 有直接关系. 外加机械负载通过改变介电硬度系数从而调节薄膜体系的电极化强度.

在不同外加电场和机械负载作用下, 平衡态时薄膜的电极化 P 可根据热力学平衡条件 $\partial G_{film}/\partial P = 0$ 得到, 电极化 P 满足

$$\alpha^*P + \beta^*P^3 + \gamma P^5 = E. \quad (5)$$

这样在不同外加电场 E 、不同外加应力 σ_3 作用下的 P - T 曲线以及不同温度和不同外应力作用下的 P - E 电滞回线就可以通过 (5) 式获得.

一定的外加电场 E 和应力 σ 作用下, 电热系数可通过下式得到:

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E, \sigma}, \quad (6)$$

绝热温度的变化不仅与电热系数相关, 还由外加电场的变化决定, 具体可表为^[6,26,27]

$$\Delta T = - \frac{1}{C\rho} \int_{E_1}^{E_2} T_p(T, E, \sigma) dE = - \frac{T_p(T, E, \sigma) \Delta E}{C\rho}, \quad (7)$$

其中 C 是材料的热容, ρ 是材料密度^[28]. $\Delta E = E_2 - E_1$ 是外加电场的变化. 由于电热系数不仅与材料本身的性质相关, 受外部应力的影响也较大, 所以绝热温差也受到外部应力的制约.

3 结果与分析

为了更接近实际地研究铁电相 EuTiO_3 薄膜的电热效应, 下面我们首先考虑带有微小平面内失配应变 $u_m = -0.005$ 左右的外延薄膜. 需要说明的是, 为了得到垂直于薄膜表面的铁电极化, 我们考虑薄膜处于压应变状态 ($u_m < 0$), 因为张应变 ($u_m > 0$) 可导致 EuTiO_3 薄膜内产生平行于薄膜表面的铁电极化 [16]. 另外, 理论和实验证实 [19,29], 太小的平面压应变无法诱导 EuTiO_3 薄膜进入铁电态, 而合成一个具有很强应变的铁电外延薄膜又相当困难, 必须经过特有的、复杂的沉积过程. 因此, 为了避免这一复杂的沉积过程, 可采用改变薄膜表面的外加应力 σ_3 的方法来改变该外延薄膜的铁电性质, 从而提高其电热效应. 因此, 本文的重点是探讨在具有较小平面压应变的情况下, 如何通过改变垂直于外延薄膜表面的应力来提高室温下的电热效应. 表 1 中给出了计算中所需的 EuTiO_3 材料的系列参数.

表 1 计算中用到的 EuTiO_3 材料的系列参数 [18,28]
Table 1. The Series Parameters used in calculations of EuTiO_3 thin films.

| 物理量 | 单位 | 数值 |
|--------------|---|------------------------|
| | $\alpha_T/\text{m}\cdot\text{F}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 4.83×10^6 |
| 自由能展开系数 [18] | $\beta/\text{m}^5\cdot\text{C}^{-2}\cdot\text{F}^{-1}$ | 5×10^9 |
| | $\gamma/\text{m}^9\cdot\text{C}^{-4}\cdot\text{F}^{-1}$ | 7.764×10^{10} |
| 量子振动温度 [18] | T_q/K | 162 |
| 居里温度 [18] | T_c/K | -25 |
| 电致伸缩量 [18] | $Q_{11}/\text{m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ | 0.13 |
| | $Q_{12}/\text{m}^4\cdot\text{C}^{-2}$ | -0.035 |
| 弹性刚度因子 [18] | $S_{11}/\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$ | 3.62×10^{-12} |
| | $S_{12}/\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$ | 0.87×10^{-12} |
| 比热容 [28] | $C/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | 483.87 |
| 密度 [28] | $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 6.15×10^3 |

图 1 是在恒定电场 $E = 10 \text{ MV/m}$ 的作用下, 外加垂直于薄膜表面的外应力不同时 EuTiO_3 薄膜的铁电极化强度随温度的变化关系曲线. 可以看出由于外加张应力 ($\sigma_3 > 0$) 的存在, 低温下 EuTiO_3 薄膜出现了宏观铁电极化, 这与实验和第一性计算原理计算结果相一致 [16,17]. 理论分析发现, 由于 EuTiO_3 材料的顺电相性质极不稳定, 施加一定的外加应变或应力可抑制晶格软膜的量子起伏并诱导产生极化长程有序, 从而使其相变到铁电态. 在

一定的张应力作用下, 随着温度的升高, 铁电极化逐渐减弱, 但随着外加张应力的增加, 相同温度及恒定电场作用下的铁电极化增加, 相变温度升高, 表现出一般钙钛矿铁电体的特点. 对于铁电聚合物, 由于电致伸缩系数

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

相变温度随着外加拉伸作用力的增加而降低, 而对于钙钛矿型铁电材料, 由于

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

相变温度可随着外加拉伸作用力的增加而提高 [30], 且在居里温度处发生二级相变 [8,25], 可见我们可通过增加外加张应力提高铁电相变温度, 且使其更接近于室温 300 K.

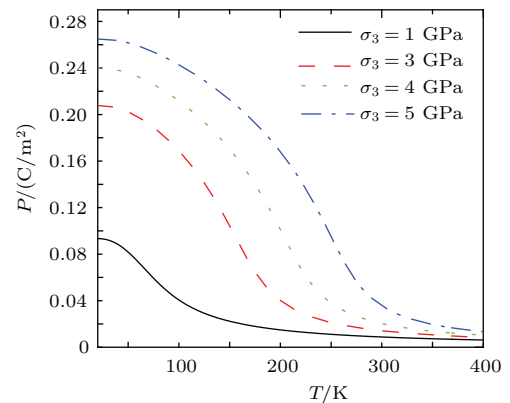


图 1 不同外加应力 σ_3 作用下, EuTiO_3 薄膜的铁电极化 P 随温度 T 的变化

Fig. 1. The ferroelectric polarization P as a function of temperature T for the EuTiO_3 thin films under different external tensile stress σ_3 .

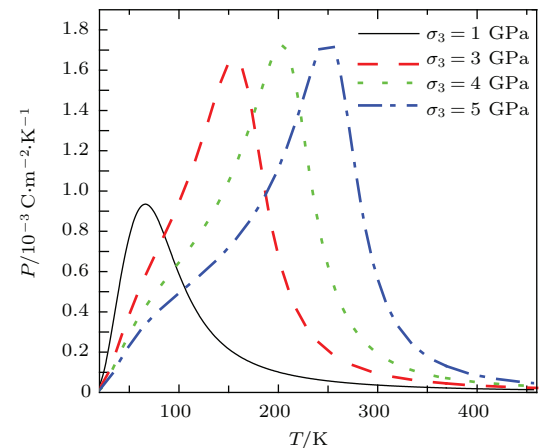


图 2 不同外加应力 σ_3 作用下, 电热系数 p 随温度 T 的变化关系曲线

Fig. 2. The electrocaloric coefficient p as a function of temperature T for the EuTiO_3 thin films under different external tensile stress σ_3 .

图 2 给出了不同外加应力对 EuTiO₃ 薄膜电热系数 p 的影响. 从图中曲线的变化可以看出一定的外加张应力 ($\sigma_3 > 0$) 作用下电热系数随着温度的升高先增后减, 在相变温度附近出现峰值, 这是由电热系数的定义 $p = (\partial P / \partial T)_{E, \sigma}$ 所决定的. 电热系数反应了铁电极化随温度变化的快慢, 铁电极化在临近相变温度时变化最快决定了此时的电热系数最大. 同时, 随着外加张应力的增加电热系数相对增加, 且峰值向室温区接近, 这是与外加张应力诱导的铁电相变温度变化相一致的, 说明可通过适当增大外加张应力实现室温下大的电热效应. 我们发现当 $\sigma_3 = 5$ GPa, 外加电场 $E = 10$ MV/m 时, EuTiO₃ 薄膜的电热系数在 255 K 附近处的峰值可达 1.75×10^{-3} C/(m²·K). 与一般的钙钛矿型铁电薄膜相比, 该薄膜具有相对较高的电热系数, 例如, 在同样的外加电场 ($E = 10$ MV/m) 下, 被夹持的 BaTiO₃ 铁电薄膜的电热系数只有 $p = 9.2 \times 10^{-4}$ C/(m²·K) [23], 超薄 SrRuO₃/BaTiO₃/SrRuO₃ 铁电电容的电热系数是 $p = 9.5 \times 10^{-4}$ C/(m²·K) [26], 而 Pb(ZrTi)O₃ 薄膜的电热系数为 $p = 1.2 \times 10^{-3}$ C/(m²·K) [31]. 然而需要说明的是, 对于一般通过外延生长的铁电钙钛矿薄膜和铁电聚合物薄膜, 由于下表面固定于衬底上, 而上表面自由, 这样薄膜部分被夹持, 这时其电热系数往往小于相应体材料时的热电系数值. 但通过比较, 我们发现 EuTiO₃ 薄膜具有与之相反的性质, 当不考虑外加应力 σ_3 和平面晶格失配应变 u_m 时, 具有体相性质的 EuTiO₃ 材料的电热系数明显小于存在平面应变和外加张应力时的电热系数, 计算发现, 这与 EuTiO₃ 材料体相时的量子顺电性质

相关.

为了确保绝热温变过程的可逆, 我们必须选取合适的初始电场, 这里我们根据不同温度和不同外加应力情况下的电滞曲线来判断. 如图 3 所示, 图 3(a) 是温度 $T = 150$ K 时不同外加应力作用下的电滞曲线, 而图 3(b) 则是外加应力 $\sigma_3 = 3$ GPa 时不同温度下的电滞曲线. 可见, 一定温度下, 外加张应力 ($\sigma_3 > 0$) 越大, 电滞越明显. 当外加张应力达到 5 GPa 时, 铁电极化大约在外电场为 22 MV/m 时达到饱和. 但是在一定外加张应力作用下, 电滞现象随着温度升高而减弱, 如图 3(b), 当温度升高到 150 K 以上时, 电滞现象完全消失, 在外加电场作用下电偶极矩完全形成了长程有序. 可见, 当外加张应力不高于 5 GPa 时, 室温下极小的初始外电场即可确保电致温变过程的可逆. 因此在下面的讨论中, 我们选择了初始电场分别为 10 MV/m 和 0 MV/m 分别进行了讨论.

我们基于 (7) 式给出了在平面失配应变 $u_m = -0.005$ 、外加应力不同时 EuTiO₃ 薄膜的绝热温差 ΔT 随温度的变化. 计算中, 我们首先考虑具有相对较大的外加初始电场 $E_1 = 10$ MV/m, $E_2 = 210$ MV/m, 即电场变化 $\Delta E = 200$ MV/m 时的情况, 如图 4(a) 所示. 随着外加张应力 ($\sigma_3 > 0$) 的增加, 电致绝热温差的峰值增大, 且峰值所对应的最佳工作温度向高温区移动, 这与薄膜的铁电相变温度随着外加张应力的增加而增大相一致. 绝热温差的大小不仅由外加电场的变化决定, 根据公式

$$\Delta T = -\frac{Tp(T, E, \sigma) \Delta E}{C\rho},$$

可以看出绝热温差的大小还取决于电热系数 p , 以

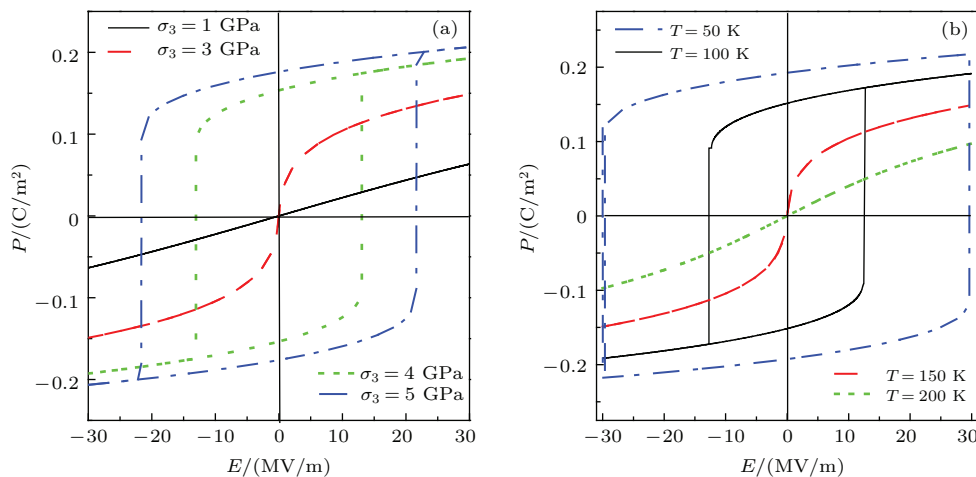


图 3 (a) 不同外加应力 σ_3 作用下; (b) 不同温度 T 时, EuTiO₃ 薄膜的电滞曲线

Fig. 3. The hysteresis loops of EuTiO₃ thin films under: (a) different external stress σ_3 ; (b) different temperature T .

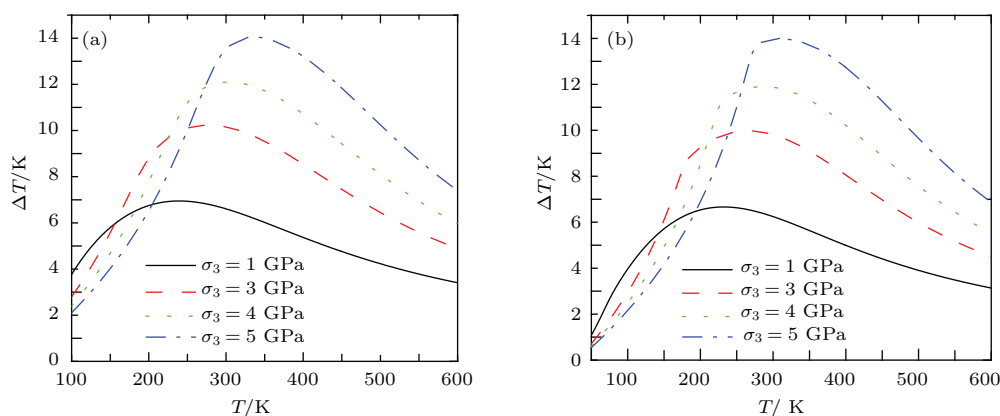


图4 不同外加应力作用下, EuTiO_3 薄膜的绝热温差 ΔT 与温度 T 的关系曲线 (a) 初始电场 $E_1 = 10 \text{ MV/m}$; (b) 初始电场 $E_1 = 0 \text{ MV/m}$

Fig. 4. The adiabatic temperature change ΔT of EuTiO_3 thin films as a function of temperature T under different external stress σ_3 for different initial electric field E_1 : (a) $E_1 = 10 \text{ MV/m}$; (b) $E_1 = 0 \text{ MV/m}$.

及材料的热容和密度等. 根据图2, 由于电热系数的峰值随外部作用力的增加而升高, 所以绝热温差也会随之变大. 当外加张应力为5 GPa时, 在335 K附近电致绝热温差的极大值可达到14.1 K以上, 这个值虽然比 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.65}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ 薄膜(413 K时最大 $\Delta T = 31 \text{ K}$)^[7], $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{ZrO}_3$ 薄膜(290 K时最大 $\Delta T = 45.3 \text{ K}$)^[32], 以及铁电聚合物 $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$ (摩尔比70/30)薄膜(室温下最大 $\Delta T \approx 20 \text{ K}$)^[8]低, 但却高于大多数材料的绝热温差, 如铁电聚合物 $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$ (摩尔比55/45)薄膜353 K时最大 $\Delta T = 12.6 \text{ K}$ ^[33]、超薄铁电 $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 电容300 K时最大 $\Delta T = 6.8 \text{ K}$ ^[26,34], BaTiO_3 铁电多层电容353 K时最大 $\Delta T = 7.1 \text{ K}$ ^[35], PbTiO_3 铁电纳米颗粒室温时最大 $\Delta T = 5.8 \text{ K}$ ^[36], 而且还具有更宽的工作温度区域.

绝热温差曲线具有较宽的峰值, 决定了 EuTiO_3 薄膜的工作温度具有很宽的范围, 由图4(a)可见, 绝热温差高于13 K时的工作温度范围可达到120 K. 研究发现, 能同时具有很宽工作温度且绝热温差较大的材料非常少, 在外加应力 $\sigma_3 = 430 \text{ MPa}$ 作用下, 理论上铁电聚合物 $\text{P}(\text{VDF}-\text{TrFE})$ (摩尔比70/30)室温下最大可具有近20 K的绝热温差, 但其绝热温差 $\Delta T \geq 13 \text{ K}$ 的温度范围却不超25 K^[8], 而在弛豫铁电 $0.93 \text{ PbMg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3-0.07 \text{ PbTiO}_3$ 薄膜中, 室温附近绝热温差高于10 K的温度范围也只有6 K左右^[9]. 较大的绝热温差以及较宽的工作温度区域为铁电 EuTiO_3 薄膜在固态制冷方面的有效利用提供了极大的可能.

虽然较大的外加张应力能有效提高绝热温差,

但却促使工作温区向高温方向移动, 且最佳工作温度可能超出室温范围. 为了得到室温附近较大的绝热温差, 我们适当减小初始外电场, 考虑初始电场为 $E_1 = 0 \text{ MV/m}$, 且 $\Delta E = 200 \text{ MV/m}$ 不变时 EuTiO_3 薄膜的绝热温差随温度的变化, 如图4(b)所示. 我们发现由于初始外电场 E_1 的减小, 所有的绝热温差曲线都向低温区移动, 而绝热温差的极大值 ΔT 却基本不变. 当外加张应力为 $\sigma_3 = 5 \text{ GPa}$ 时, 绝热温差曲线的峰值出现在室温300 K附近, 这时最大的绝热温差为 $\Delta T = 14.09 \text{ K}$, 并且绝热温差 $\Delta T \geq 13 \text{ K}$ 的工作温区则是从259 K到389 K这样一个很宽的温度范围内, 这为 EuTiO_3 薄膜在室温下的实际应用提供了基本的理论依据. 虽然更高的外加张应力能有效提高绝热温差 ΔT , 但同时也驱使绝热温差曲线峰值向高温方向移动而严重偏离室温.

最后, 我们试图探讨平面失配压应变对绝热温差的作用. 图5是在外加张应力 σ_3 为5 GPa、具有不同失配压应变情况下 EuTiO_3 薄膜的绝热温差随温度的变化. 可以看出随着压应变($u_m < 0$)的增大, 绝热温差也随之增加. 同时, 绝热温差曲线峰值所对应的温度也随着压应变的增大向高温区移动. 可见, 由于压应变增加导致的绝热温差无论是峰值大小还是峰值对应的工作温度的改变都具有与增加外加张应力同样的效果, 这是由于平面压应变和外加垂直于表面的张应力对改变薄膜的铁电极化具有同样的作用效果所致. 因此, 我们不仅可通过改变外加垂直于薄膜表面的应力, 同时也可通过调整薄膜外延生长的晶格失配应变来调节绝热温差的峰值和工作温区.

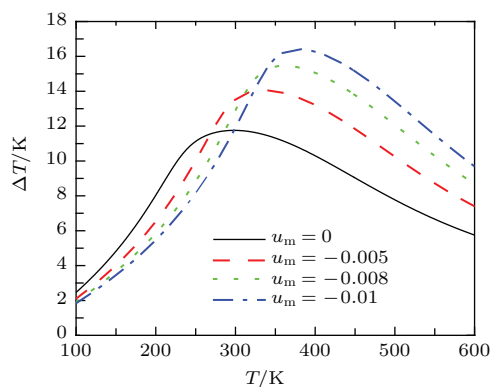


图5 不同平面失配应变下, EuTiO₃ 薄膜的绝热温差与温度的关系曲线

Fig. 5. The adiabatic temperature change ΔT of EuTiO₃ thin films as a function of temperature T under different in-plane misfit strain u_m .

4 结 论

至此, 我们已通过 Landau-Devonshire 动力学模型, 研究了 EuTiO₃ 薄膜材料在不同外加垂直于薄膜表面的张应力 ($\sigma_3 > 0$) 及不同平面内压应变 ($u_m < 0$) 情况下的电热效应. 通过研究, 我们发现可利用调控外部应力作用和薄膜基底的失配应变来调控 EuTiO₃ 薄膜的电极化、电热系数以及绝热温差, 从而使薄膜具有较大的绝热温差, 且最佳工作温区出现在室温范围. 计算得到, 对于晶格失配应变为 $u_m = -0.005$ 的薄膜, 当外加张应力 $\sigma_3 = 5$ GPa 时, 可获得室温下最大的电热系数为 1.75×10^{-3} C/(m²·K), 绝热温差 $\Delta T = 14$ K, 表明 EuTiO₃ 薄膜具有很好的电热效应, 同时也说明 EuTiO₃ 薄膜材料具备了作为电致固态制冷材料的可能. 另外, 应变状态下 EuTiO₃ 材料作为多铁材料, 若结合其磁电耦合导致磁热和电热的贡献, 也许可得到更高的绝热温差.

参考文献

[1] Moya X, Stern-Taulats E, Crossley S, González-Alonso D, Kar-Narayan S, Planes A, Maosa L, Mathur N D 2013 *Adv. Mater.* **25** 136
 [2] Lisenkov S, Ponomareva I 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140102
 [3] Lu S G, Zhang Q M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1983
 [4] Zhang H B, Wu H P, Zhou T, Zhang Z, Chai G Z 2013 *Acta. Phys. Sin.* **62** 247701 (in Chinese) [张杭波, 吴化平, 周挺, 张征, 柴国钟 2013 物理学报 **62** 247701]
 [5] Peng B, Fan H, Zhang Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
 [6] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
 [7] Neese B, Chu B J, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821

[8] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q and Yang J 2011 *Eur. Phys. J. B* **84** 25
 [9] Hamad M A 2013 *AIP Advances* **3** 032115
 [10] Dai X, Cao H X, Jiang Q, Lo V C 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 034103
 [11] 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
 [12] Zhang J, Alpay S P, Rossetti G A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 132907
 [13] Pirc R, Kutnjak Z, Blinc R, Zhang Q M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 074113
 [14] Lisenkov S, Ponomareva I 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104103
 [15] Cao H X, Li Z Y 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 094104
 [16] Lee J H, Fang L, Vlahos E, Ke X, Jung Y W, Kourkoutis L F, Kim J W, Ryan P J, Heeg T, Roeckrath M, Goian V, Bernhagen M, Uecker R, Hammel P C, Rabe K M, Kamba S, Schubert J, Freeland J W, Muller D A, Fennie C J, Schiffer P, Gopalan V, Johnston H E, Schiomi D G 2010 *Nature* **466** 954
 [17] Zhou W L, Xia K, Xu D, Zhong C G, Dong Z C, Fang J H 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 097702 (in Chinese) [周文亮, 夏坤, 许达, 仲崇贵, 董正超, 方靖淮 2012 物理学报 **61** 097702]
 [18] Morozovska A N, Glinchuk M D, Behera R K, Zaulychny B, Deo C S, Eliseev E A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205403
 [19] Schlom D G, Chen L Q, Eom Ch B, Rabe K M, Streiffer S K, Triscone J M 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 589
 [20] Jiang Q, Wu H 2002 *Chin. Phys. B* **11** 1303
 [21] Ryan P J, Kim J W, Birol T, Thompson P, Lee J H, Ke X, Normile P S, Karapetrova E, Schiffer P, Brown S D, Fennie C J, Schlom D G 2013 *Nat. Commun.* **4** 1334
 [22] Yang Y, Ren W, Wang D, and Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 267602
 [23] Liu P F, Meng X J, Chu J H, Geneste G, Dkhil B 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 114105
 [24] Akcay G, Alpay S P, Mantese J V, Rossetti G A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 252909
 [25] Bai G, Li R, Liu Z G, Xia Y D, Yin J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 044102
 [26] Liu Y, Peng X, Lou X, Zhou H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 192902
 [27] Hao X, Zhai J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 022902
 [28] Muta H, Ieda A, Kurosaki K, Yamanaka S 2005 *Mater. Trans.* **46** 1466
 [29] Fennie C J, Rabe K M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 267602
 [30] Wu H P, Xu B, Liu A P, Chai G Z 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 044306
 [31] Qiu J H, Jiang Q 2008 *Phys. Lett. A* **372** 7191
 [32] Peng B L, Fan H Q, Zhang Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
 [33] Saranya D, Chaudhuri A R, Parui J, Krupanidhi S B 2009 *Bull. Mater. Sci.* **32** 259
 [34] Liu Y, Infante I C, Lou X, Lupascu D C, Dkhil B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 012907
 [35] Bai Y, Zheng G P, Ding K, Qiao L J, Shi S Q, Guo D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 094103
 [36] Li B, Wang J B, Zhong X L, Wang F, Wang L J, Zhou Y C 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 044301

Phenomenological theory for investigation on stress tunable electrocaloric effect in ferroelectric EuTiO_3 films*

Wang Xin-Yu¹⁾ Chu Rui-Jiang¹⁾ Wei Sheng-Nan¹⁾ Dong Zheng-Chao¹⁾
Zhong Chong-Gui^{1)2)†} Cao Hai-Xia²⁾

1) (School of Sciences, Nantong University, Nantong 226007, China)

2) (School of Physical Sciences and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 25 December 2014; revised manuscript received 13 January 2015)

Abstract

Researches on electrocaloric effects of ferroelectric materials and their applications in solid-state refrigeration have attracted great interest in recent years. EuTiO_3 is a new multiferroic material with many special physical properties, such as high dielectric constant, low dielectric-loss, as well as their responses to tunable external electric field and temperature. With EuTiO_3 ferroelectric thin films, their polarization size and phase transition process not only can be changed by regulating external electric field and temperature applied, but also can be controlled by adjusting the external stress applied and the lattice mismatch with the substrate in a large scale. Accordingly, in this paper a phenomenological Landau-Devonshire thermodynamic theory is used to investigate the ferroelectric properties and electrocaloric effects of EuTiO_3 ferroelectric films under different external tensile stresses ($\sigma_3 > 0$) perpendicular to the film surface and different in-plane compressive strains. We have calculated the electric polarizations, electrocaloric coefficients and adiabatic temperature differences as a function of temperature for EuTiO_3 ferroelectric films with a biaxial in-plane misfit strain $u_m = -0.005$ under different applied stresses. Results demonstrate that the changes of the electric polarization, the electrocaloric coefficient and the adiabatic temperature differences conform with the regulation of externally applied stresses. With the enhancement of applied tensile stress perpendicular to the film surface, the phase transition temperature and adiabatic temperature change of EuTiO_3 thin film increase, and the operating temperature corresponding to the maximum adiabatic temperature difference moves toward high temperature region. For the thin films with a biaxial in-plane misfit compressive strain $u_m = -0.005$ and the external tensile stress $\sigma_3 = 5$ GPa, when the change of electric field strength is 200 MV/m, the adiabatic temperature differences at room temperature can be over 14 K, and the maximum electrocaloric coefficient may approach $1.75 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$. In the meantime, the working temperature range, when the adiabatic temperature differences go beyond 13 K, is over 120 K. Then we investigate the effect of in-plane compressive strains on the changes of adiabatic temperature, showing that with the increase of compressive strain u_m , the adiabatic temperature change will also increase and the peak of the curve of adiabatic temperature change versus temperature will shift toward high temperature zone far away from room temperature. Therefore, the above results show that we can not only have relatively bigger adiabatic temperature differences in epitaxially grown EuTiO_3 thin films through the regulation of external stresses and in-plane lattice misfit strain, but also a sound application prospect of ferroelectric EuTiO_3 thin film in solid-state refrigeration at room temperature.

Keywords: electrocaloric effect, ferroelectric thin film, adiabatic temperature variation, phase transition

PACS: 77.70.+a, 77.55.fp, 68.35.Gy, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.64.117701

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2012655).

† Corresponding author. E-mail: chgzhong@ntu.edu.cn