

纳米线电卡效应的表面应力与固溶改性相场模拟*

邹幸¹⁾ 朱哲^{1)†} 方文啸²⁾

1) (湘潭大学材料科学与工程学院, 湘潭 411100)

2) (中山大学集成电路学院, 深圳 518107)

(2024年1月16日收到; 2024年2月26日收到修改稿)

以铁电纳米线为填料的复合薄膜表现出了满足固态制冷需求的高绝热温变, 其平行分布填充的纳米线因和传统垂直分布的取向不同, 被认为是获得大电卡效应的关键因素, 然而其大电卡效应的内在机理尚不十分明确. 因此本文以 PbTiO_3 纳米线为研究对象, 建立平行分布纳米线模型, 通过相场模拟研究表面应力和固溶改性对其电卡效应的影响. 结果表明, 表面应力和固溶改性能够分别调控纳米线相变温度并获取大的绝热温变, 并最终实现了在 600 kV/cm 电场下, $0\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温度区间获得大于 6 K 绝热温变的效果. 同时结合三维畴结构的演变, 揭示了诱发不同畴翻转类型是平行分布纳米线结构获得大电卡效应的内在机理. 通过本研究为基于平行分布铁电纳米线电卡效应的固态制冷技术发展提供了有益的理论指导.

关键词: 电卡效应, 纳米线, 表面应力, 固溶改性**PACS:** 05.10.-a, 77.70.+a, 62.23.Hj**DOI:** 10.7498/aps.73.20240105

1 引言

电卡效应 (ECE) 是介电材料电学性能和热学性能的一种耦合, 在绝热条件下, 由外场引起的介电材料自身绝热温变 (ΔT) 的现象^[1-3]. 而铁电材料由于具有极化翻转特性, 在新型固态制冷方面得到了广泛的应用^[4-7]. 铁电材料作为集成电路中微电子器件的制冷元件, 通常以低维纳米结构的形式制造. 目前, 二维铁电薄膜的电卡效应已有系统化的研究, 而对不同实验条件下一维铁电材料电卡效应的机理解释尚不全面. Zhang 等^[8] 制备了三元共聚物 $\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})$ 薄膜与纳米线阵列结构, 发现纳米线电卡效应显著大于薄膜. 在 30 MV/m 的电场下纳米线阵列显示了 0.7 K 的 ΔT , 约是薄膜的 3 倍. 针对这种纳米线阵列结构, 大量文献进行了理论建模分析. 例如, Chen 等^[9] 建立了纳米线模型并仅考虑半径方向上的极化, 忽略了轴向的

极化, 且认为纳米线半径方向的极化沿中心轴对称分布. 但其只考虑轴向应力对纳米线电学性能的影响. 该简化模型忽略了纳米线特殊的表面形貌, 计算结果与实验结果难以对应, 同时也无法给出纳米线内部畴态分布情况. 为了弥补上述 Chen 等^[9] 建立简化模型的缺陷, Huang 等^[10] 建立了长方体的纳米线模型, 考虑了 3 个方向上的极化并沿 z 方向施加电场. 研究了尺寸效应和表面应力对其电卡效应的影响. 相较于 Chen 等^[9] 建立的模型, 该模型更接近实验中的纳米线阵列结构. 但该模型忽略了纳米线圆弧表面特殊的表面能且表面应力的考虑与实际情况有所偏差. 随后, Zhu 等^[11] 建立了圆柱状纳米线模型, 该模型考虑圆弧表面特殊的表面能, 求解了表面能对电卡效应的影响.

通过对比发现, 上述模型有一个共同的特点, 即纳米线与基底呈垂直分布的状态且电场均沿纳米线的轴向施加. 该类模型仅适用于 Zhang 等^[8] 制备的纳米线垂直阵列结构. Xie 等^[12] 制备以垂直、

* 国家自然科学基金 (批准号: 92166111) 和湖南省教育厅重点项目 (批准号: 21A0121) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: akzhuzhe@126.com

平行分布 BaTiO₃ 纳米线为填料的 P(VDF-CTFE) 复合薄膜. 电场虽然垂直施加在复合薄膜表面, 但作用在其中的垂直与平行分布纳米线的取向不同, 使得平行分布纳米线作为填料的复合薄膜的击穿电场最大, 这是获得大电卡效应关键因素之一. 可见平行与垂直分布纳米线的电卡效应存在机制上的差异; 同时, 实验上可利用静电纺丝搭建磁力装置制备出定向排列的平行分布纳米线薄膜^[13,14]. 然而对于平行分布的纳米线结构, 其表现出的电卡效应的差异及其与铁电极化和畴结构类型的关联机制皆尚不清楚; 同时考虑外场下, 其对平行分布纳米线电卡效应的影响也未见报道. 因此, 本文以 PbTiO₃ (PTO) 为研究对象, 选取单根纳米线为模型, 分别考虑表面应力和固溶改性影响, 实现在室温下可以用于实际应用的电卡数值并分析平行分布纳米线电卡效应变化的内在机制, 揭示其与铁电畴结构的关系. 研究将为下一代固态制冷器件的设计提供理论参考.

2 平行分布纳米线模型

2.1 理论模型

基于实验中平行分布的纳米线填料与定向排列的纳米线薄膜结构单元, 建立了直径为 100 nm 的单根平行分布纳米线模型, 如图 1 所示. 坐标轴 x, y, z 分别表示 P_1, P_2, P_3 三个方向极化矢量, 在圆形表面使用周期性边界条件并在圆弧面切出两个平面, 上平面是电场施加平面, 避免直接在圆弧面上施加电场引起计算不收敛的问题; 下平面是基底接触面. 在铁电相场模拟中, 通过求解 time-dependent Ginzburg Landau 方程, 得到自发极化随时间的演化:

$$\frac{\partial P_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta P_i(\mathbf{r}, t)}, \quad (1)$$

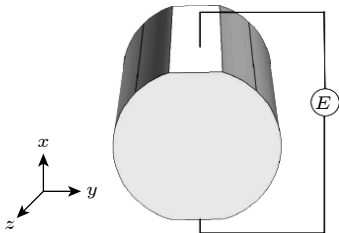


图 1 平行分布的纳米线模型

Fig. 1. Parallel distribution of nanowires model.

其中, L 是朗道动力学系数, \mathbf{r} 是空间矢量, t 是时间. 体系总能量 F 包括朗道能, 弹性能和梯度能^[15,16]:

$$F = \iiint_V f dV = \iiint_V (f_{\text{land}} + f_{\text{elas}} + f_{\text{grad}} + f_{\text{elec}}) dV. \quad (2)$$

总自由能密度表示为

$$f(P_i, P_{i,j}, \mathbf{e}_{ij}^{\text{elas}}, E_i) = \alpha_i P_i^2 + \alpha_{ij} P_i^2 P_j^2 + \alpha_{ijk} P_i^2 P_j^2 P_k^2 + \frac{1}{2} c_{ijkl} e_{ij}^{\text{elas}} e_{kl}^{\text{elas}} + \frac{1}{2} g_{ijkl} P_{i,j} P_{k,l} - \frac{1}{2} \epsilon_0 E_i E_i - E_i P_i, \quad (3)$$

其中, $\alpha_i, \alpha_{ij}, \alpha_{ijk}$ 是朗道系数, g_{ijkl} 是梯度系数, ϵ_0 是真空介电常数, c_{ijkl} 是弹性常数, e_{ij}^{elas} 是弹性应变. 如无施加应力, 表达式为

$$e_{ij}^{\text{elas}} = \epsilon_{ij}^{(s)} - \epsilon_{ij}^0, \quad (4)$$

其中, $\epsilon_{ij}^{(s)}$ 是总应变, ϵ_{ij}^0 是本征应变. 而施加表面应力, 可采用叠加法将表面应力叠加到弹性应变中, 弹性应变表示为

$$e_{ij}^{\text{elas}} = \epsilon_{ij}^{(s)} - \epsilon_{ij}^0 + S_{ijkl} \sigma_{kl}^s, \quad (5)$$

其中, S_{ijkl} 为弹性顺度常数. 同时, 表面应力可替换为 $\epsilon_{ij}^s = S_{ijkl} \sigma_{kl}^s$, 因此本文表面应力由应变来表示.

2.2 表面应力分析

考虑加载在定向排列且平行分布的纳米线薄膜或纳米线填料上的力载荷形式不同, 故作用于单根纳米线的表面应力形式也不唯一. 这里仅给出了其中一种形式, 实验中可通过原子力显微镜针尖对纳米线薄膜的堆垛结构施加力载荷, 如图 2(a) 所示. 在垂直力模式下 (VPFM), AFM 施加的一般是压应力; 在侧向力模式下 (LPFM), 以横扫的方式也可实现拉应力的施加. 而对其中的单根纳米线而言, 圆弧表面周围均产生应力, 这里简化认为纳米线表面应力分布均一, 且纳米线被认为是无限长, 只考虑圆弧面的表面应力 ($\sigma_{33} = 0$).

如图 2(b) 所示, 由于对纳米线模型的改进, 使表面存在了两种边界. 1 为平面边界, 2 为圆弧边界. 边界 1 处表面应力为

$$\sigma_{1x}^s = 0, \quad \sigma_{1y}^s = K. \quad (6)$$

边界 2 处表面应力为 K 与坐标轴 x 的夹角函数,

$$\sigma_{2x} = K \cos \theta = K(x/R), \quad \sigma_{2y} = K \sin \theta = K(y/R). \quad (7)$$

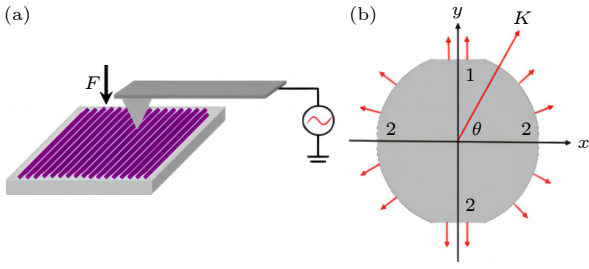


图 2 纳米线模型的表面应力分布 (a) 纳米线薄膜的堆叠结构; (b) 受力分析

Fig. 2. Surface stress distribution of nanowires model: (a) Stacked structure of nanowire films; (b) force analysis.

根据 (5) 式可知, 表面应力可转化为应变. 因此, 表面应力用应变来表示.

2.3 $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 固溶体能量项表达式

对于固溶体 $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (PST) 纳米线, 其能量项的处理方式为 PTO 与 SrTiO_3 (STO) 能量项的线性组合, 具体的组合方式为

$$f_{\text{total}} = (1-x)f^{\text{PTO}} + xf^{\text{STO}}. \quad (8)$$

PTO 能量项已在 (3) 式中给出, STO 能量项表示为

$$\begin{aligned} & f(P_i, P_{i,j}, \varepsilon_{ij}, E_i)^{\text{STO}} \\ &= \alpha_i^{\text{STO}} P_i^2 + \alpha_{ij}^{\text{STO}} P_i^2 P_j^2 + \frac{1}{2} C_{ijkl}^{\text{STO}} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \\ & \quad - q_{ijkl} \varepsilon_{ij} P_k P_l + \frac{1}{2} g_{ijkl} P_{i,j} P_{k,l} \\ & \quad - \frac{1}{2} \varepsilon_0^{\text{STO}} E_i E_i - E_i P_i \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (9)$$

本文所使用的材料参数均取自文献 [17, 18]. 铁电材料的电卡效应一般用 ΔT 来衡量, 由极化随温度的依赖性间接推导得来 [19]:

$$\Delta T = - \int_{E_2}^{E_1} \frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE, \quad (10)$$

其中, ρ 是密度, C_p 是比热容, E_1 和 E_2 分别为初始和最终电场.

3 结果与讨论

3.1 表面应力对电卡效应的影响

图 3 绘制了 260 kV/cm 电场下, 不同表面应力的 PTO 纳米线的极化 P_1 和 ΔT 随温度变化的关系. 在图 3(a) 中, 拉应力使 PTO 纳米线的极化 P_1 逐渐增大, 而且在更高的温度下极化 P_1 并没有

减小到零, 始终保持在一个较大的值附近. 然而, 压应力却使 PTO 纳米线的极化 P_1 逐渐减小且相变温度向低温方向移动. 当压应力为 -0.5% 时, 相变温度降到 500 °C. 随着压应力增大到 -1.5% 时, 相变温度降到 350 °C. 值得注意的是, -1.5% 的压应力使极化 P_1 在 200 °C 出现骤降. 由于电卡效应与极化随温度变化率有很大的关系, 这种骤降为在低于相变温度下获得大的电卡数值提供了可能. 从图 3(b) 可看出, -1.5% 的压应力使纳米线在 200 °C 产生了 5 K 的 ΔT , 也证明了上述的判断. 此外, -0.5% 压应力在 500 °C 获得了 20 K 的 ΔT ; -1.5% 压应力也实现了在 300 °C 获得 7 K 的 ΔT , 为实现低温下获取更大电卡效应提供可能. 而拉应力却提高极化 P_1 随温度敏感性, 使其难以获得大的 ΔT . 这一结果与应力对垂直分布纳米线的相变温度影响结果相一致 [20]. 此外, 在不施加外应力的情况下, 平行分布的 PTO 纳米线在 650 °C 能获得 20 K 的 ΔT . 这一结果明显优于其他材料. 如垂直分布 EuTiO_3 纳米线在 2000 kV/cm 作用下最大 ΔT 才达到 15 K [21]; 垂直分布 PTO 纳米线在 1306 kV/cm

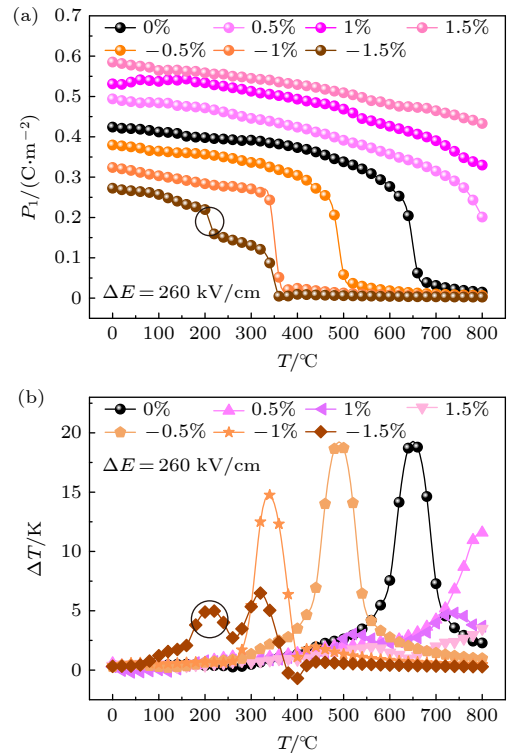


图 3 260 kV/cm 电场作用下, 不同表面应力 PTO 纳米线的极化 (a) 和 ΔT (b) 随温度的变化

Fig. 3. Polarization (a) and ΔT (b) versus temperature of PTO nanowires with different surface strains at the electric field of 260 kV/cm.

下最大 ΔT 获得也仅 12.5 K^[1]. 这是由于平行分布纳米线沿径向施加电场, 电场接触面更大, 作用时间更长, 从而使纳米线内部极化发生大的变化, 增强了电卡数值.

为了揭示表面应力对 PTO 纳米线电卡效应的影响机理, 探究了不同表面应力下纳米线中心区域三维畴结构随温度的变化情况, 如图 4 所示. 在无应变作用下, 纳米线内部在 20—260 °C 之间维持着 90° ab 条形畴结构. 当温度升高至 580 °C 时, 90° ab 条形畴消失, 但依旧维持着多畴结构,

如图 4(a)—(c) 所示. 可见不同类型多畴结构间的转变使极化 P_1 在 580 °C 附近发生骤减. 结合图 4(a)—(c) 和图 4(d)—(f) 可知, 1% 拉应力使纳米线内部在 20—400 °C 之间呈现极化矢量杂乱分布的不稳定畴结构. 仅在温度升高至 400 °C 时, 少量面外 c 畴翻转为 a/b 畴 (蓝框区域), 此时系统极化 P_1 显著提高, 而在 800 °C 时, 不稳定畴结构也相应演变为 90° ab 畴结构. 这表明体系总能量随着拉应力的增大而提高, 难以在低温获取大的 ΔT . 而压应力却与之相反, 从图 4(g)—(i) 和图 4(j)—(l)

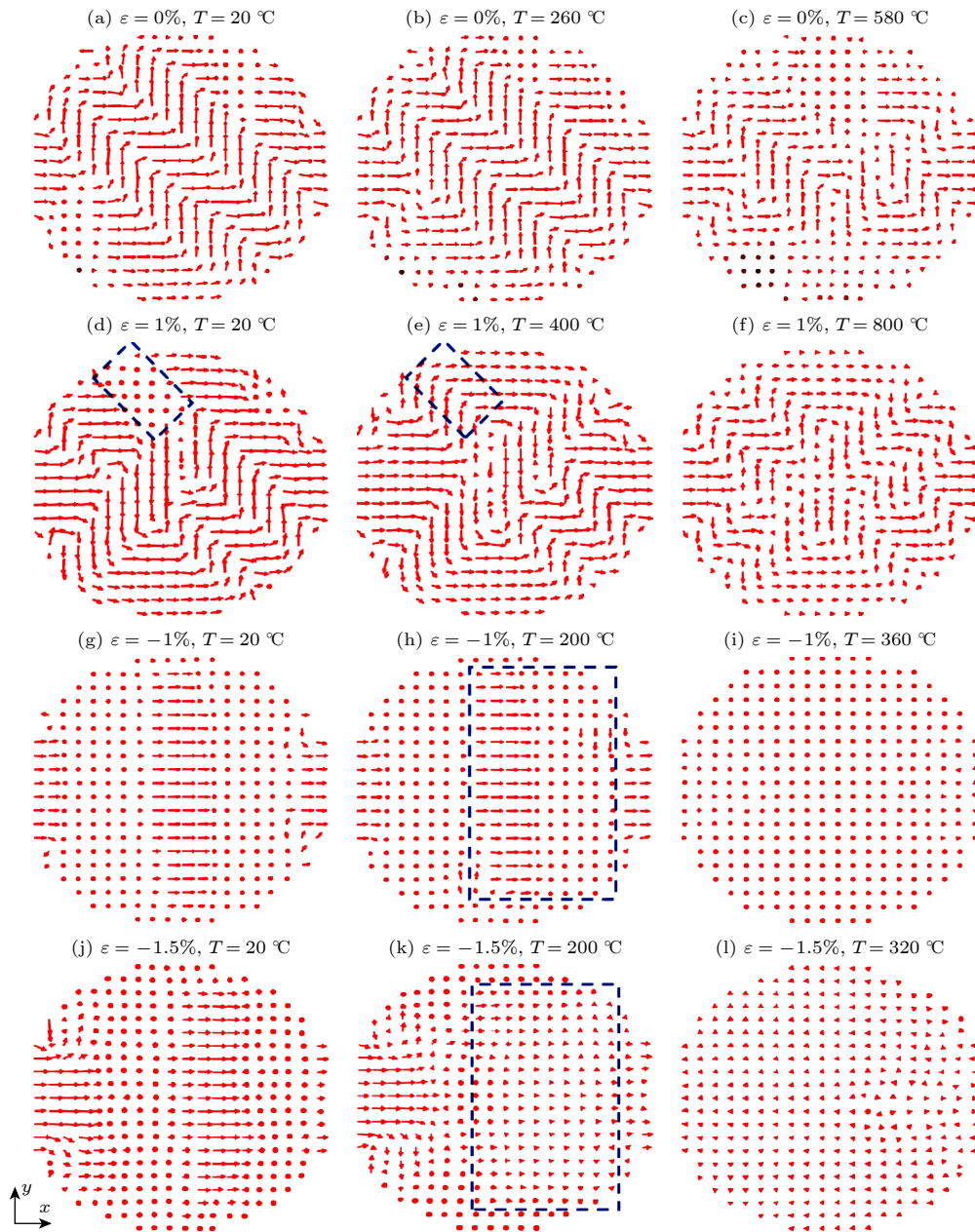


图 4 不同表面应力下 PTO 纳米线随温度变化的三维畴结构 (a)—(c) $\varepsilon = 0$; (d)—(f) $\varepsilon = 1\%$; (g)—(i) $\varepsilon = -1\%$; (j)—(l) $\varepsilon = -1.5\%$
 Fig. 4. Three-dimensional domain structure of PTO nanowires at different surface strains with temperature variation: (a)—(c) $\varepsilon = 0$; (d)—(f) $\varepsilon = 1\%$; (g)—(i) $\varepsilon = -1\%$; (j)—(l) $\varepsilon = -1.5\%$.

可知, 压应力使纳米线内部在 20—200 °C 之间维持 90° *ac* 条形畴结构, 在相变温度附近翻转为单畴. 此时纳米线总能量最低, 达到平衡状态, 畴变更易在较低温度发生. 此外, 在 200 °C 时, 当压应力为 -1.5%, 纳米线内部部分区域的 *c* 畴翻转为 *a* 畴, 这也使得在低于相变温度的情况下产生了 5 K 的 ΔT . 这一结果和 Hou 等^[22] 研究发现电卡效应是由畴变诱发的结论一致.

从能量角度分析, 不同畴结构的形成与材料中的弹性能和静电能有很大的关系. 图 5 给出了不同表面应力下纳米线内部 ϵ_{11} 的分布情况. 从图 5(a)—(c) 可以看出, 在拉应力作用下, 20—800 °C 之间纳米线内部的 ϵ_{11} 呈正负交替分布的状态, 且 ϵ_{11} 值随温度变化较慢, 这说明拉应力使弹性能增强, 即使在高温下也能使纳米线内部极化矢量处于分布杂乱的不稳定状态, 因此畴变温度升高. 而压应力下, 纳米线的 ϵ_{11} 在 20—200 °C 之间主要为负

值, 仅小部分区域的 ϵ_{11} 为正值, 如图 5(d), (e) 所示. 随着温度升高到 360 °C, ϵ_{11} 明显减小 (图 5(f)). 负的 ϵ_{11} 降低了弹性能作用, 在外电场作用下更易促进多畴到单畴的转变. 而在垂直分布的纳米线中, 通过应力的施加也能呈现相同规律^[20]. 可见施加不同取向的外应力都能改变其相变温度, 但由于表面应力对平行分布纳米线弹性能的影响更加显著, 系统能量变化更为剧烈, 且畴变不再是单一的单畴到多畴的转变, 而是在不同拉压应力下呈现出的多种畴变形式, 因此能获得更大的 ΔT 的变化.

3.2 Sr 含量对电卡效应的影响

表面应力实现了在 200 °C 获得 5 K 的 ΔT , 但只能满足小部分工作温度较高的电子元器件的需求. 对于大部分电子元器件而言其获取温度仍然过高. PST 是一种具有良好的铁电性、介电性的材料. 不同 Pb/Sr 比能很好调节相变温度并影响其

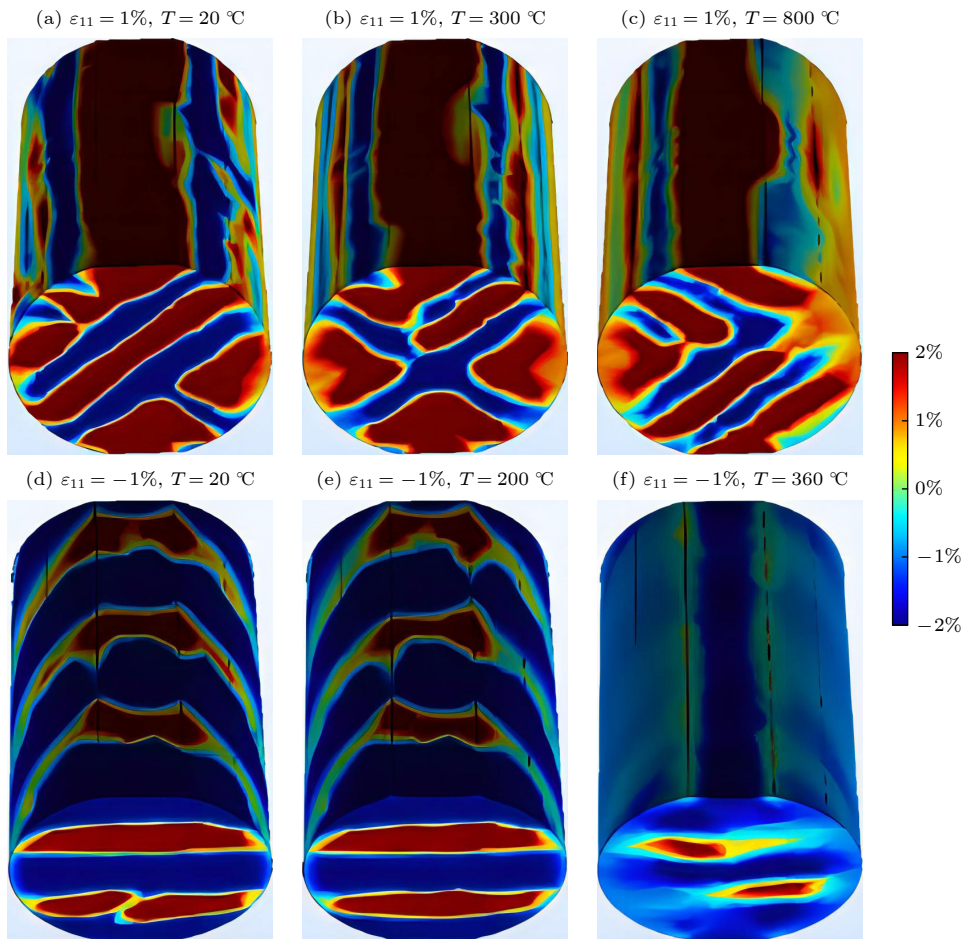


图 5 不同表面应力下 PTO 纳米线随温度变化的 ϵ_{11} 分布 (a)—(c) $\epsilon_{11} = 1\%$; (d)—(f) $\epsilon_{11} = -1\%$

Fig. 5. ϵ_{11} distribution of PTO nanowires at different surface strains with temperature variation: (a)—(c) $\epsilon_{11} = 1\%$; (d)—(f) $\epsilon_{11} = -1\%$.

性能^[23]. 由于 Sr 的掺入使纳米线需要更大的激发电场, 因此计算了 600 kV/cm 电场下, 不同 Pb/Sr 比的纳米线的极化 P_1 和 ΔT 随温度变化的函数(图 6). 在图 6(a) 中, 大电场增强了 PTO 纳米线的极化 P_1 , 同时也减缓了极化 P_1 随温度的变化率, 使其在 500 °C 依旧保持较大的极化 P_1 值. 而随着 Sr 含量的增加, PST 纳米线的极化 P_1 逐渐减小, 且相变温度向低温方向移动. 当 Sr 含量 $x = 0.45$ 时, 相变温度已降低到 100 °C 附近, 因此 $\text{Pb}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$ 纳米线有望在 100 °C 左右的工作温度下, 获得较大的电卡效应. 在图 6(b) 中, PTO 纳米线的 ΔT 在 0—500 °C 并不理想, 尽管其极化随温度的变化率最小, 但并不利于大电卡数值的获取. 而不同 Pb/Sr 比 PST 纳米线却表现优异, 在相变温度下均表现出 $\Delta T > 8$ K. 且在 Sr 含量 $x = 0.45$ 实现了在 0—300 °C 的宽温度区间内获得大于 6 K 的 ΔT , 满足了实际电卡制冷的需求. 最近报道的垂直分布 PST 纳米线^[24], 在 Sr 含量 $x = 0.1$ 时,

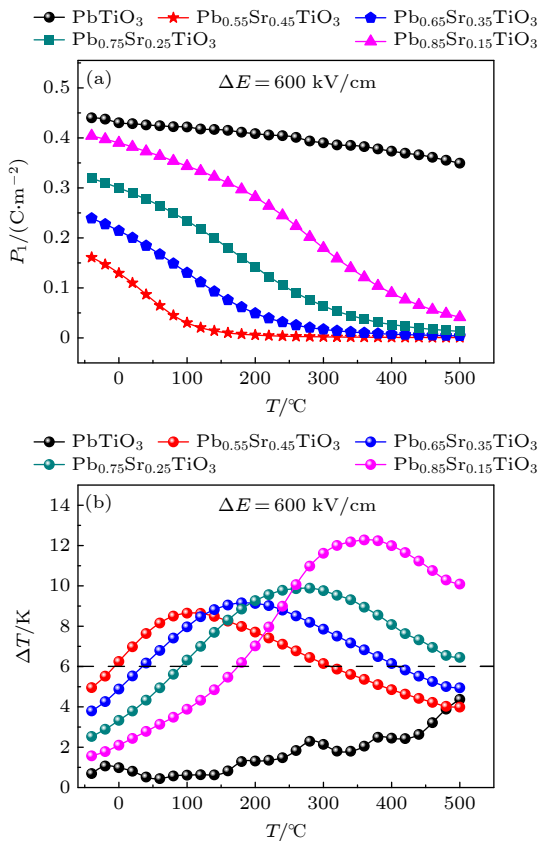


图 6 在 600 kV/cm 电场作用下不同 Pb/Sr 比例纳米线的极化 (a) 和 ΔT (b) 随温度变化关系

Fig. 6. Polarization (a) and ΔT (b) versus temperature of nanowires with different Pb/Sr ratios at the electric field of 600 kV/cm.

大于 1 K 的工作区间为 100 °C; 在 $x = 0.5$ 时, 大于 1 K 的工作区间为 25 °C, 均远小于平行分布纳米线的工作区间. 综合来看, 平行分布 PST 纳米线电卡效应的实际应用温区范围更广.

为了揭示不同 Pb/Sr 比对纳米线电卡效应的影响机理, 探究了不同 Pb/Sr 比的 PST 纳米线中心区域三维畴结构随温度的演化过程, 如图 7 所示. 在图 7(a)—(c) 中, 600 kV/cm 的电场作用下, PTO 纳米线内部在 20—500 °C 之间始终保持 90° ab 条形畴结构. 因此, 在该温度区间内不会产生大的 ΔT . 而随着 Sr 的掺入其对畴变产生了较大影响. 在 Sr 含量 $x = 0.15$ 的图 7(d)—(f) 中, 纳米线在 0—200 °C 之间都保持着中心区域为 a 畴, 表面处存在 b 畴, 且畴结构处于稳定的状态, 仅极化强度值减小. 而当 Sr 含量增大到 $x = 0.45$ 时, 纳米线内部极化强度值随着温度的升高逐步减小, 并在相变温度附近减小为 0, 如图 7(g)—(i) 所示. 这说明 Sr 含量的增大, 更易在较低温度下诱发畴结构演变, 实现在 0—300 °C 的宽温度区间内获得大于 6 K 的 ΔT .

3.3 表面应力对不同 Pb/Sr 比纳米线电卡效应调控

表面压应力的作用可以实现降低纳米线相变温度的目的, 但会在一定程度上牺牲电卡效应的数值, 而 Pb 的含量越高, 纳米线的最大电卡效应数值也就越大, 相应获取的操作温度也越高, 因此仅对 Pb 含量为 0.55 的组分进行表面应力的调控, 未必可以在某一操作温度下获得最大 ΔT 的目的. 因此进一步对各组分的 PST 纳米线均施加不同的表面应力, 得出了不同操作温度下最大电卡效应数值对应的组分及表面应力的参数组合, 其温度云图如图 8 所示. 图 8(a) 为不同表面应力作用下各组分的 PST 纳米线的最大 ΔT , 各组分的 PST 纳米线在不同表面应力作用下获得的最大 ΔT 均大于 6 K, 且整体呈现出的规律为在表面应力一致时, Pb 的含量越高, 最大 ΔT 的数值越大; 在组分一定时, 拉应力越大, 最大 ΔT 的数值越大. 同时高的 Pb 含量的 PST 纳米线在无应力状态下获取的最大 ΔT 可以通过对低的 Pb 含量的 PST 纳米线施加拉应力的作用来等效获取. 在这种情况下则需要进一步评估这两个同等 ΔT 获取温度的高低. 从

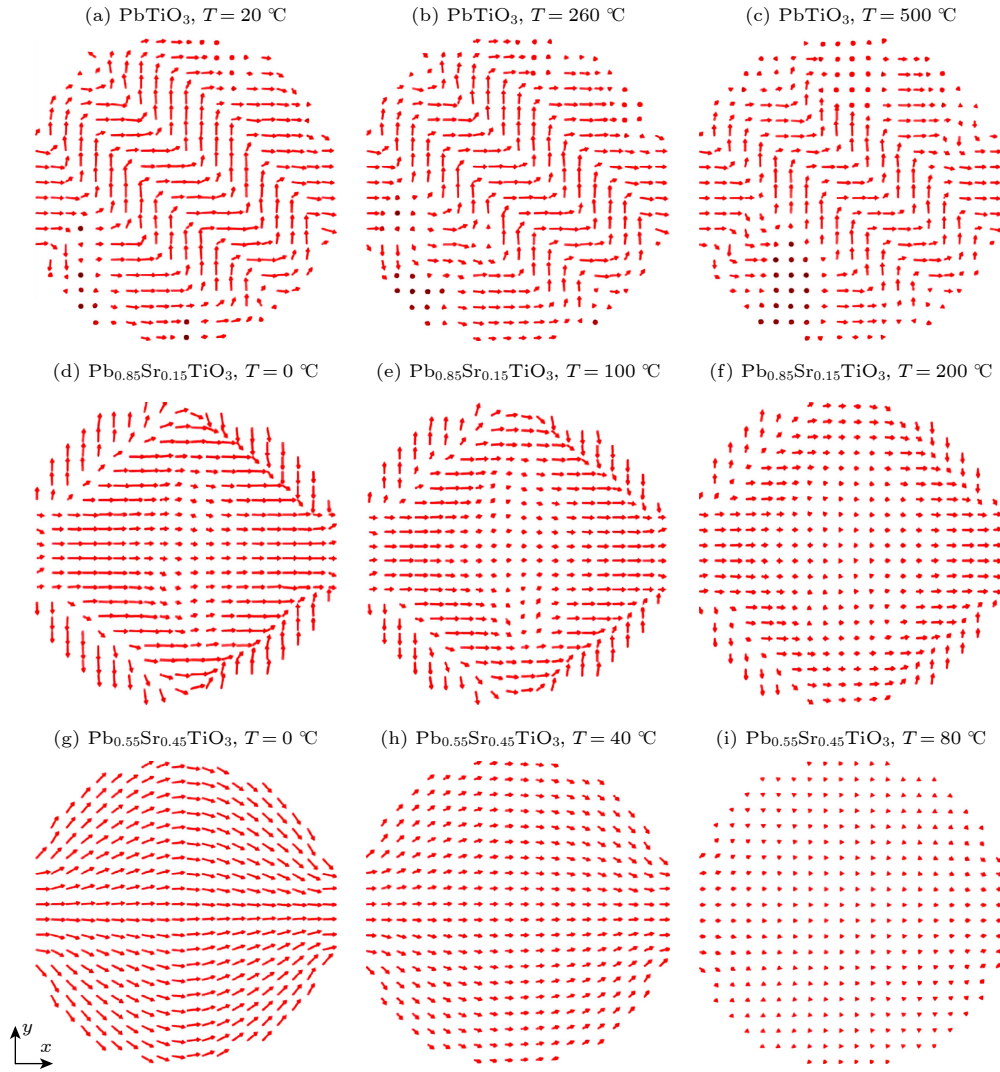


图 7 不同 Pb/Sr 比 of PST 纳米线随温度变化的三维畴结构 (a)–(c) PTO; (d)–(f) $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$; (g)–(i) $\text{Pb}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$
 Fig. 7. Three-dimensional domain structure of PST nanowires at different Pb/Sr ratios with temperature variation: (a)–(c) PTO; (d)–(f) $\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$; (g)–(i) $\text{Pb}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$.

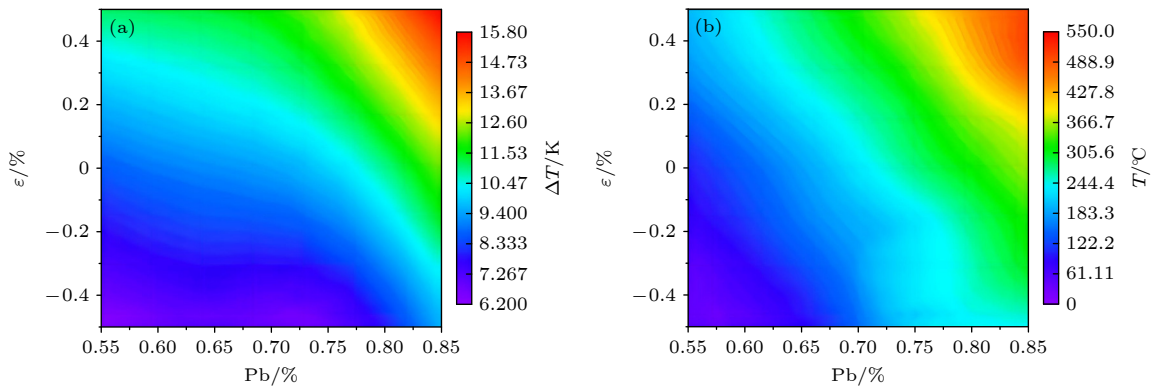


图 8 表面应力下不同 Pb/Sr 比的纳米线的最大 ΔT (a) 和工作温度 (b)

Fig. 8. Maximum ΔT (a) and working temperature (b) of nanowires with different Pb/Sr ratios under surface strain.

图 8(b) 中可以看出, 在有应力存在的条件下获取的最大 ΔT 所对应的操作温度更低. 因此通过模拟

得到的云图, 可以根据材料的实际操作温度, 来选择实验上易于实现的制备参数组合.

4 结 论

本文通过相场模型研究了表面应力和固溶改性对平行分布纳米线电卡效应的影响. 结果发现, 在 260 kV/cm 的电场下, 1.5% 的压应力可以在 200 °C 附近得到 5 K 的绝热温度变化. 为了进一步降低其操作温度, 计算了不同 Sr 含量的 PST 纳米线的电卡效应, 发现 Sr 的掺杂量越少 PST 纳米线的相变温度越高. 当 Sr 的掺杂量为 0.45 时, 可以使纳米线的相变温度降低至 100 °C 附近, 且 600 kV/cm 的电场下, 在该温度附近可获得大于 8 K 的绝热温度变化. 不仅如此, 在 50—100 °C 的低温区间内也表现出了接近 8 K 的绝热温度变化. 与此同时, 通过三维畴结构变化图, 重点讨论了不同畴翻转演化过程、相变温度及相变类型三者间的耦合变化关系及对绝热温变的影响, 揭示表面应力和固溶改性下电卡效应变化的内在机理. 最后针对各类电子元器件服役温度的不同, 给出了不同的参数组合. 研究结果为基于平行分布的铁电纳米线的固态制冷元件的发展提供了有益的理论指导.

参考文献

- [1] Neese B, Chu B J, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821
- [2] Valant M 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 980
- [3] Tang H, Niu X, Yang Z P, Peng X C, Zhao X B, Yao Y B, Tao T, Liang B, Tang X G, Lu S G 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 147701 (in Chinese) [汤卉, 牛翔, 杨志朋, 彭小草, 赵小波, 姚英邦, 陶涛, 梁波, 唐新桂, 鲁圣国 2022 物理学报 **71** 147701]
- [4] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathu D N, Lu S G, Zhang Q M 2006 *Science* **311** 1270
- [5] Kumar A, Kumar R, Singh K 2019 *Phys. Status Solidi* **216** 1800786
- [6] Bai G, Han Y H, Gao C F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 097701 (in Chinese) [白刚, 韩宇航, 高存法 2022 物理学报 **71** 097701]
- [7] Ren Y Q, Qi J, Yu H D, Zhang Z, Song R Q, Song W L, Yuan B, Wang T H, Ren W J, Zhang Z D, Tong X, Li B 2022 *Nat. Commun.* **13** 2293
- [8] Zhang G Z, Weng L X, Hu Z Y, Liu Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806642
- [9] Chen Y Q, En Y F, Huang Y, Kong X D, Zheng X J, Lu Y D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 203106
- [10] Huang H B, Zhang G Z, Ma X Q, Liang D S, Wang J J, Liu Y, Wang Q, Chen L Q 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 1566
- [11] Zhu J, Chen H Y, Hou X, Xu L R, Wu H P, Wang J 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 234101
- [12] Xie B, Zhang H B, Zhang Q, Zang J D, Yang C, Wang Q P, Lia L Y, Jiang S L 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6070
- [13] Tao W, Li P F, Wang H S 2011 *Mechatronic Technology* **34** 85 (in Chinese) [陶巍, 李鹏飞, 王海山 2011 机电技术 **34** 85]
- [14] Yang D Y, Jiang X Y 2008 *Synthetic Fibers* **37** 5 (in Chinese) [仰大勇, 蒋兴宇 2008 合成纤维 **37** 5]
- [15] Liu D, Wang J, Wang J S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127801 (in Chinese) [刘迪, 王静, 王俊升 2020 物理学报 **69** 127801]
- [16] Liu D, Zhao R, Jafri H M, Wang J S, Huang H B 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 112903
- [17] Haun M J, Furman E, Jang S J, McKinstry H A, Cross L E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 3331
- [18] Li Y L, Choudhury S, Haeni J H, et al. 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184112
- [19] Jain M, Majumder S B, Katiyar R S, Miranda F A, Van Keuls F W 2003 *Appl. Phys. Lett.* 821911
- [20] Zhu J, Chen J X, Chen H Y, Wu H P, Chen S W, Hu P Y 2022 *Mech. Adv. Mater. Struc.* **29** 3763
- [21] Wang X Y, Chu R J, Dong Z C, Zhong C G, Huang Y Y, Min Y, Wang M, Zhou P X, Yuan G Q, Wei S N 2015 *J. Alloys Compd.* **649** 261
- [22] Hou X, Wu H P, Li H Y, Chen H Y, Wang J 2018 *J. Phys. Condens. Matter.* **30** 465401
- [23] Le V L, Hou X, Phan M H, Bui T Q, Wang J, Shimada T, Kitamura T, Dinh V H 2021 *J. Phys. D Appl. Phys.* **54** 255307
- [24] Le V L, Vu N L, Ha M T, Bui T Q, Le V T, Nguyen T G, Dinh V H 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 214103

Simulation of surface stress and solid solution modification phase field of nanowire electrocaloric effect*

Zou Xing¹⁾ Zhu Zhe^{1)†} Fang Wen-Xiao²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

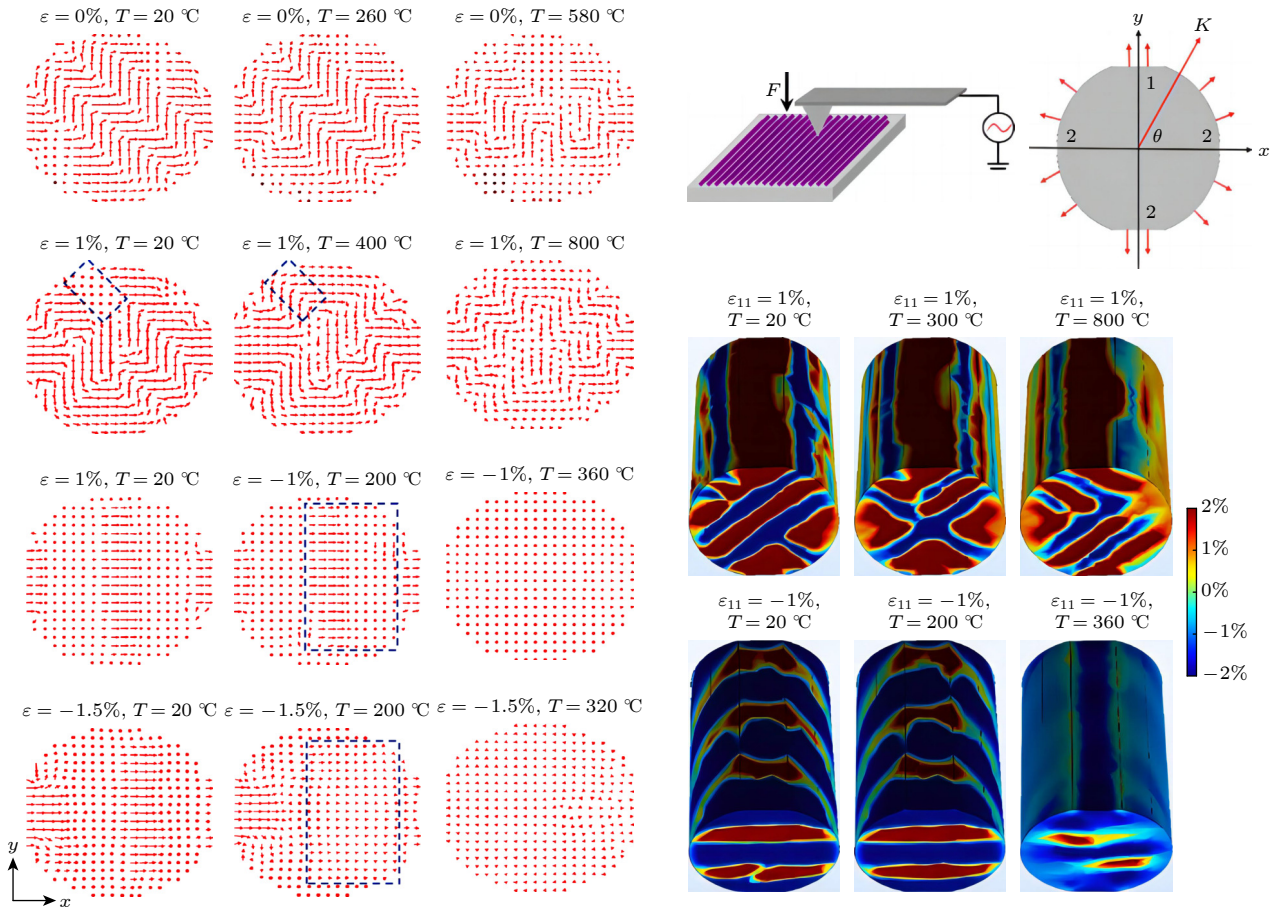
2) (School of Integrated Circuit, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)

(Received 16 January 2024; revised manuscript received 26 February 2024)

Abstract

Composite films with ferroelectric nanowires serving as fillers, exhibit high adiabatic temperature change to meet the requirement for solid-state refrigeration, and their parallel-distributed filled nanowires are considered to be the key factor because their orientation is different from the orientation of the conventional

perpendicularly distributed filled nanowires. However, the underlying mechanism of the electrocaloric effect of parallel-distributed nanowires has not been well understood. In this paper, a parallel-distributed PbTiO_3 nanowire model is established to investigate the effects of surface stress and solid solution modification on their electrocaloric effects through phase field simulations. The results show that an adiabatic temperature change of 5 K can be obtained near 200 °C with 1.5% compressive stress under an electric field of 260 kV/cm. In order to further reduce its operating temperature, the electrocaloric effects of PST nanowires with different Sr contents are calculated, and it is found that the lower the doping amount of Sr, the higher the phase transition temperature of PST nanowires is. When the doping amount of Sr is 0.45, the phase transition temperature of the nanowires can be reduced to near 100 °C, and an adiabatic temperature change of more than 8 K can be obtained under an electric field of 600 kV/cm. Even in the low-temperature interval from 50 to 100 °C the nanowires exhibit an adiabatic temperature change close to 8 K. The nanowires are also characterized by an adiabatic temperature change in a low-temperature interval from 50 to 100 °C. At the same time, by combining the evolution of the simulated three-dimensional domain structure, it is revealed that the underlying mechanism of the change of the electrocaloric effect under surface stress and solid solution modification is due to different types of domain transformations. Finally, the combinations of components and surface stresses corresponding to the maximum value of the electrocaloric effect at different operating temperatures are discussed and analyzed. The present study provides useful theoretical guidance for developing solid-state refrigeration based on parallel-distributed ferroelectric nanowires.



Keywords: electrocaloric effect, nanowires, surface stress, solid solution modification

PACS: 05.10.-a, 77.70.+a, 62.23.Hj

DOI: 10.7498/aps.73.20240105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92166111) and the Key Program of Hunan Provincial Education Department, China (Grant No. 21A0121).

† Corresponding author. E-mail: akzhuzhe@126.com

纳米线电卡效应的表面应力与固溶改性相场模拟

邹幸 朱哲 方文啸

Simulation of surface stress and solid solution modification phase field of nanowire electrocaloric effect

Zou Xing Zhu Zhe Fang Wen-Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 100501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240105

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240105>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Landau–Devonshire理论探究不同类型铁电材料的电卡效应

Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau–Devonshire theory

物理学报. 2020, 69(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201195>

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics

物理学报. 2020, 69(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200296>

(111)取向无铅 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 外延薄膜的相变和电卡效应: 外应力与错配应变效应

Phase transitions and electrocaloric effects of (111)-oriented $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ epitaxial films: effect of external stress and misfit strains

物理学报. 2022, 71(9): 097701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220234>

0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃陶瓷中极化翻转产生的巨电卡效应增加及Mn⁴⁺离子掺杂对其介电、铁电性能的影响

Giant electrocaloric effect enhancement due to the polarization flip and influence of Mn⁴⁺ doping on the dielectric, ferroelectric properties in 0.7BiFeO₃-0.3BaTiO₃ ceramics

物理学报. 2022, 71(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220280>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

表面效应对纳米线电极屈曲失稳的影响

Surface effects on buckling of nanowire electrode

物理学报. 2022, 71(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211864>