

# Thermal Conductivity Studies of SrTiO<sub>3</sub>

Ning Li, Huiqiong Wang, Yufeng Zhang, Zheng Huang, Fei Ren, Jincheng Zheng\*

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen  
Email: [jczheng@xmu.edu.cn](mailto:jczheng@xmu.edu.cn)

Received: Apr. 1<sup>st</sup>, 2014; revised: Apr. 29<sup>th</sup>, 2014; accepted: May 7<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

In order to study the influence of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> on its thermal conductivity, SrTiO<sub>3</sub> single crystals were annealed in high temperature under vacuum. The thermal conductivities of the as-received and annealed samples were determined by measuring their specific heat Cp of the samples using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and their thermal diffusivities using Laser Flash Apparatus (LFA). The analysis showed that oxygen vacancies were generated during annealing which led to lower thermal conductivity, and the thermal conductivity properties of SrTiO<sub>3</sub> conformed to the Debye model.

## Keywords

SrTiO<sub>3</sub>, Oxygen Vacancies, Thermal Conductivity, Debye Model

---

# 钛酸锶的热传导研究

李 宁, 王惠琼, 张宇锋, 黄 政, 任 飞, 郑金成\*

厦门大学物理系, 厦门  
Email: [jczheng@xmu.edu.cn](mailto:jczheng@xmu.edu.cn)

收稿日期: 2014年4月1日; 修回日期: 2014年4月29日; 录用日期: 2014年5月7日

---

## 摘 要

为了研究氧缺陷对钛酸锶热传导过程的影响, 利用高温高真空条件下对钛酸锶进行退火, 用高温型差示\*通讯作者。

扫描量热仪测出单晶钛酸锶退火前后钛酸锶的比热, 利用激光导热仪测出它们的热扩散系数, 计算出它们的热导率, 比较它们之间的差异。之后结合德拜模型分析退火前后出现差异及比热和热导随温度变化的原因。通过理论分析和实验相结合, 得知钛酸锶在退火后产生氧缺陷, 有效地降低了钛酸锶的热导, 并进一步验证了钛酸锶的热导性质符合德拜模型。

## 关键词

钛酸锶, 氧缺陷, 热传导, 德拜模型

## 1. 引言

热电材料是可以直接将热能与电能进行转换的一种材料[1]。与传统机械能发电模式相比, 热电材料器件具有高可靠性、无污染优点[2], 有望在汽车尾气废热、家用制冷、便携式冰箱等方面得到广泛的应用, 并已经成功应用于空间探测器的动力装置[3]。热电材料的性能由无量纲的热电优值( $ZT$ )进行评价,  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ , 其中,  $S$  为热电势,  $T$  为绝对温度,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热传导系数[4]。降低热传导是提高热电优值得途径之一[5]。

钛酸锶材料作为一种热电材料, 由于具有低成本、环境友好、组成元素丰富等特点[6], 近年来成为研究热点。钛酸锶具有钙钛矿结构[7], 其导热机制是依赖于晶格的振动, 主要依靠声子来完成[8], 声子之间存在相互作用, 当它们从一端移向另一端时, 相互间会发生碰撞, 也会与晶体中的缺陷发生碰撞[9], 因此声子在晶体中移动时, 有一个自由路程  $L$ [10], 这是在两次碰撞之间声子所走过的路程, 声子的平均自由程很大程度上决定了晶体的热导。氧空位是氧化物材料中常见的缺陷, 并且能影响材料的热性能[11]。在本文中, 我们使用一种退火的方式在  $\text{SrTiO}_3$  产生氧空位。氧空位的存在对声子有散射作用, 从而降低声子的平均自由程。通过测量热扩散系数和比热容, 计算出退火后钛酸锶的热导和未处理钛酸锶的热导进行比较。我们的研究表明, 氧空位的存在有效地减小了  $\text{SrTiO}_3$  的晶格热导率。

## 2. 实验

单晶钛酸锶( $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ )在  $\text{GSL-1600X-III}$  高温退火炉中真空( $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ )条件下退火 4 小时, 退火温度为  $1273 \text{ K}$ 。测量样品热扩散系数的方法是闪光法, 由激光源在瞬间发射一束光脉冲, 均匀照射在样品下表面, 使其表层吸收光能后温度瞬时升高, 并作为热能端将能量向冷端传播, 最后红外检测器连续测量样品上表面中心部位的相应温升过程, 实验原理图如图 1。测量仪器采用的是耐驰公司的 LFA 457 进行测量。比热测试使用高温型差示扫描量热仪 DSC 404 F3 Pegasus。差示扫描量热仪 DSC 为使样品处于一定的温度程序控制下, 观察样品和参比物之间的热流差随温度或时间的变化过程。其实验原理如图 2。

## 3. 结果与讨论

热导率  $K$  是指材料直接传导热量的能力, 或称热传导率。热导率定义为单位截面、长度的材料在单位温差下和单位时间内直接传导的热量。

$$K = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \frac{x}{\Delta T} \quad (1)$$

其中,  $A$  是导热体的横截面积,  $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$  是单位时间内传导的热量,  $x$  是两热源间导热体的厚度,  $\Delta T$  则是温度差。然而, 一般不是根据热导率的定义公式测量或者计算热导率, 而是根据测量材料的热扩散系数然

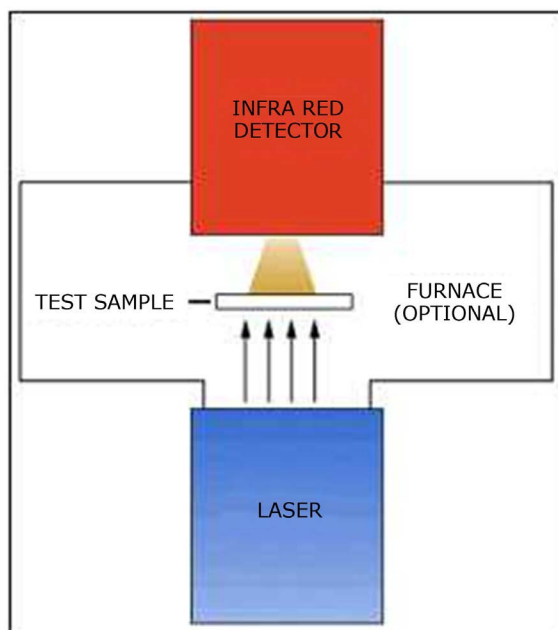


Figure 1. The principal of measuring the thermal diffusivity by flash method

图 1. 闪光法测量热扩散系数的原理示意图

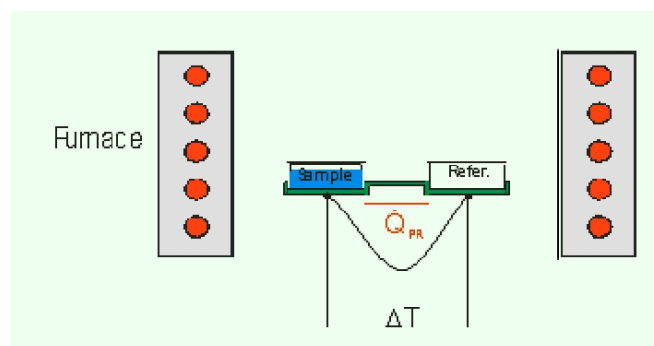


Figure 2. The principal of measuring the specific heat by DSC

图 2. 差示扫描量热仪的基本原理图

后再根据材料的比热容和密度来计算：

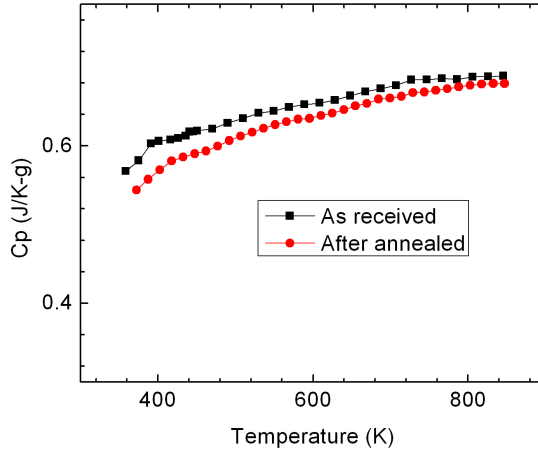
$$K = \alpha C_p \rho \quad (2)$$

本文依此方程来计算钛酸锶的热导率。

图 3 为单晶及退火后钛酸锶的比热容随温度变化曲线图。从图中我们可以看到退火后的钛酸锶的比热容减小了。这个结果符合杜隆 - 柏替定律[12]，因为根据经典能量均分定理，晶格热容与原子个数成正比，氧空位的存在降低了材料的热容。由动能理论可知，晶格热导与晶格热容成正比，故热容的减小会降低热导。图中，在低温时热容增加较快，而随着温度升高，比热容增加变得缓慢，到高温时趋于不变，这符合德拜模型近似[13]。

根据德拜模型

$$C_v = 3Nk_f \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (3)$$



**Figure 3.** The temperature dependence of the specific heat at constant pressure for as-received and annealed SrTiO<sub>3</sub> samples  
**图 3.** 钛酸锶退火前后的比热随温度变化曲线

式中  $\theta_D = \frac{\hbar\omega}{k}$  称为德拜温度，钛酸锶的德拜温度(513 K)[14]。

$$f_D = \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4)$$

称为德拜比热函数， $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$

当温度较高时，即  $T \gg \theta_D$ ，则  $x \ll 1$

$$C_V \approx 3NK \quad (5)$$

当温度很低时，即  $T \ll \theta_D$ ， $\frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty$

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (6)$$

图 4 给出了单晶和退火后钛酸锶的热扩散系数随温度变化曲线。退火后钛酸锶的热扩散系数明显降低。根据公式(2)，我们计算出了样品的热导率如图 5 所示，从图中可以看出退火后钛酸锶的热导大幅度降低了。

根据理论[15]，高温下的热导率

$$K = \frac{1}{3} C_V \nu \lambda \quad (7)$$

其中  $C_V$  是单位体积的定容热容量， $\nu$  是晶体内声子的平均速度， $\lambda$  是声子的平均自由程。根据已有文献[16]中报道声子的平均速度退火后变化小于 5%。因此退火后热导大幅度的降低可能是声子的平均自由程减小的缘故。而正是氧缺陷的存在减小了声子的平均自由程。

随着温度升高，热导也在降低。这也可以用德拜模型来解释。对于德拜模型，声子的平均自由程是一常数，所以热导系数与温度的关系完全取决于热容量和平均自由程与温度的依赖关系。由关系式

$$\lambda = \frac{\nu}{z} \quad (8)$$

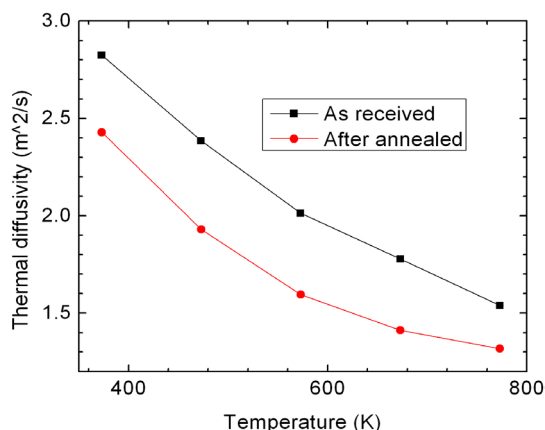


Figure 4. The temperature dependence of the thermal diffusivity for as-received and annealed SrTiO<sub>3</sub> samples.

图 4. 钛酸锶退火前后的热扩散系数随温度变化曲线

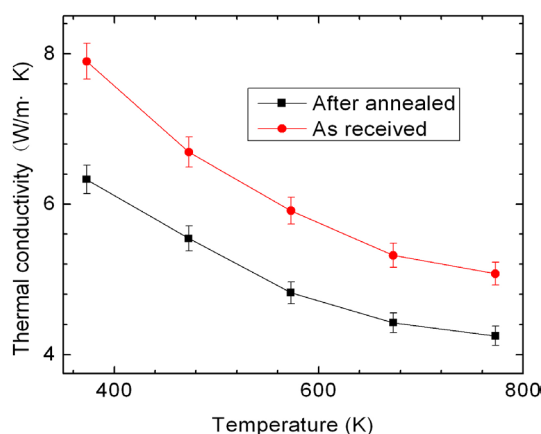


Figure 5. The temperature dependence of the thermal conductivity for as-received and annealed SrTiO<sub>3</sub> samples.

图 5. 钛酸锶退火前后的热导率随温度变化曲线

可知，平均自由程反比于单位时间内的平均碰撞次数  $Z$ ，声子间单位时间的平均碰撞次数与声子的浓度  $n$  成正比，因此  $\lambda$  正比于  $\frac{1}{n}$ 。

对于德拜模型[13]，声子的浓度

$$n = \frac{3(k_B T)^3}{2\pi^2 v_p^3 \hbar^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (9)$$

其中  $\theta_D$  是德拜温度。

高温时

$$n = \frac{3k_B^3 \theta_D^2 T}{4\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \quad (10)$$

所以，高温时  $\lambda$  正比于  $\frac{1}{n}$ 。而且，高温时，晶体的热容量是常数，所以高温时的晶体的热导率  $K$  正比于  $\frac{1}{T}$ 。

图 6 是钛酸锶热导率和温度的倒数的关系曲线图。图 6 验证了钛酸锶的热导性质基本符合德拜模型关于晶体热导率高温下与温度的倒数成正比关系的结论。

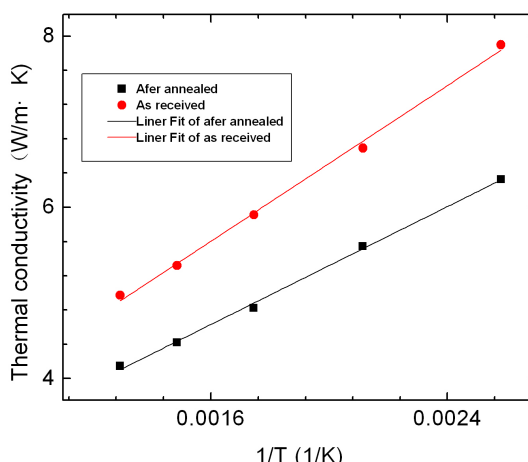


Figure 6. Linear regression analysis between the thermal conductivity and the reciprocal of temperature

图 6. 钛酸锶热导率和温度的倒数  $1/T$  的线性回归曲线

#### 4. 总结

本文中，我们通过对钛酸锶进行退火，降低了钛酸锶的热导率。主要原因是钛酸锶退火后，钛酸锶晶体中产生了氧缺陷，氧缺陷的存在减小了钛酸锶的热容，有效地对声子进行散射，显著的降低了声子的平均自由程，氧缺陷的存在从材料的比热和声子的自由程两方面影响了材料的热导，进而大幅度降低了钛酸锶的热导率。通过测量热导，我们还进一步分析了热导率和温度的倒数的正比关系，验证了德拜模型。我们的结果表明高温退火产生氧缺陷是降低热电材料热导率的一种有效方法。通过实验，我们知道氧缺陷是影响材料热导率的一个重要因素。另一方面，由于氧缺陷属于材料的本征缺陷，在很多材料中都存在氧缺陷，如果我们在退火过程中将样品处于氧氛围中，材料退火后，材料的氧缺陷将会减少，声子对氧缺陷的散射减弱，声子的平均自由程会变大，那么材料的热导率将会变大，这为需要增大材料的热导率提供了一个可行的方法。

#### 致 谢

感谢林伟清在 LFA 实验方面的指导和廖霞霞以及郑建森的讨论。

#### 基金项目

本研究工作得到国家 863 项目(2013AA050901)、福建省自然科学基金计划资助项目(项目编号: 2013J01026)、中央高校基本科研业务费专项资金资助(项目编号: 2013121012)的资助。

#### 参考文献 (References)

- [1] DiSalvo, F.J. (1999) Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, **285**, 703-706.
- [2] Bell, L.E. (2008) Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, **321**, 1457-1461.
- [3] Joshi, G., Lee, H., Lan, Y., et al. (2008) Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano Letters*, **8**, 4670-4674.
- [4] Ohta, H., Sugiura, K. and Koumoto, K. (2008) Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-Type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and n-type  $\text{SrTiO}_3$ . *Inorganic Chemistry*, **47**, 8429-8436.
- [5] Biswas, K., He, J., Zhang, Q., et al. (2011) Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. *Nature Chemistry*, **3**, 160-166.
- [6] Lee, S., Yang, G., Wilke, R.H.T., et al. (2009) Thermopower in highly reduced n-type ferroelectric and related perovs-

- kite oxides and the role of heterogeneous nonstoichiometry. *Physical Review B*, **79**, Article ID: 134110.
- [7] Wang, H.C., Wang, C.L., Su, W.B., et al. (2011) Doping effect of La and Dy on the thermoelectric properties of SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 838-842.
- [8] Ohta, S., Nomura, T., Ohta, H., et al. (2005) High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La-or Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 034106.
- [9] Callaway, J. and Von Baeyer, H.C. (1960) Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity. *Physical Review*, **120**, 1149-1154.
- [10] Jeng, M.S., Song, D., Chen, G., et al. (2008) Modeling the thermal conductivity and phonon transport in nanoparticle composites using Monte Carlo simulation. *Journal of Heat Transfer*, **130**, Article ID: 042410.
- [11] Yu, C., Scullin, M.L., Huijben, M., et al. (2008) Thermal conductivity reduction in oxygen-deficient strontium titanates. *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID: 191911.
- [12] Qiu, L.Y. and White, M.A. (2001) The constituent additivity method to estimate heat capacities of complex inorganic solids. *Journal of Chemical Education*, **78**, 1076.
- [13] Kittel, C. and McEuen, P. (1986) Introduction to solid state physics. Wiley, New York.
- [14] Lee, J. and Demkov, A.A. (2008) Charge origin and localization at the n-type SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> interface. *Physical Review B*, **78**, Article ID: 193104.
- [15] Kurosaki, K., Kosuga, A., Muta, H., et al. (2005) Thermoelectric properties of thallium compounds with extremely low thermal conductivity. *Materials Transactions*, **46**, 1502-1505.
- [16] Huang, J.D., Kuok, M.H., Lim, H.S., et al. (2003) Velocity angular dispersion of surface and bulk acoustic modes in SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, **94**, 7341-7344.