

Электрокалорический эффект в многослойных сегнетоэлектрических структурах

А. С. Старков¹, А. С. Анохин^{1,2✉}, А. В. Еськов^{1,2}, А. А. Семенов², А. Л. Холкин³

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

✉ asanokhin@itmo.com

Аннотация

Введение. Сегнетоэлектрические пленки находят широкое применение в микроэлектронике, технике СВЧ, сенсорике и в устройствах преобразования энергии на основе электрокалорического и пьезоэлектрического эффектов. В зависимости от области применения к сегнетоэлектрическим структурам могут предъявляться различные требования, такие, как высокие значения диэлектрической проницаемости и добротности, температурная стабильность, или же, наоборот, используется температурная нестабильность пьезоэлектрического коэффициента для построения высокочувствительных элементов микросенсорики. Одним из способов получения сегнетоэлектрических сред, обладающих требуемыми свойствами в заданном температурном диапазоне, является создание слоистых пленочных структур, состоящих из нескольких различных сегнетоэлектрических материалов.

Цель работы. Разработка математической модели, позволяющей рассчитывать такие электрофизические свойства многослойных пленочных сегнетоэлектрических структур, как низкочастотная диэлектрическая проницаемость, электрическая поляризация и электрокалорический эффект, при учете соотношения толщин и порядка чередования слоев, а также механических напряжений, возникающих на границах между элементами многослойной структуры.

Материалы и методы. На основе феноменологической теории сегнетоэлектричества Ландау–Гинзбурга–Девоншира разработана математическая модель, позволяющая усреднять электро- и теплофизические свойства слоев с учетом механических напряжений на границах слоев, что обеспечивает реалистичное количественное описание многослойных пленочных сегнетоэлектрических структур.

Результаты. Представлено описание температурного и полевого поведения низкочастотной диэлектрической проницаемости, поляризации и электрокалорического эффекта для структуры, состоящей из чередующихся поликристаллических слоев двух сегнетоэлектрических материалов, при толщинах отдельных слоев более 100 нм с учетом нормального распределения размеров зерен в отдельных слоях.

Заключение. Показано влияние соотношения толщин слоев, среднего размера зерна и порядка чередования слоев на электрофизические и теплофизические свойства многослойных сегнетоэлектрических структур. Разработанная модель может быть использована для подбора оптимальных параметров многослойных структур в соответствии с их назначением.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, титанат бария, многослойные пленочные структуры, электрокалорический эффект

Для цитирования: Электрокалорический эффект в многослойных сегнетоэлектрических структурах / А. С. Старков, А. С. Анохин, А. В. Еськов, А. А. Семенов, А. Л. Холкин // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2023. Т. 26, № 3. С. 111–121. doi: 10.32603/1993-8985-2023-26-3-111-121

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-58-26015).

Статья поступила в редакцию 12.12.2022; принята к публикации после рецензирования 20.02.2023; опубликована онлайн 29.06.2023



Electrocaloric Effect in Multilayer Ferroelectric Structures

Alexander S. Starkov¹, Alexander S. Anokhin^{1,2}✉, Andrey V. Es'kov^{1,2},
Alexander A. Semenov², Andrey L. Kholkin³

¹ ITMO University, St Petersburg, Russia

² Saint Petersburg Electrotechnical University, St Petersburg, Russia

³ Ural Federal University, St Petersburg, Russia

✉ asanokhin@itmo.com

Abstract

Introduction. Ferroelectric films are widely used for radiotechnical, microwave microelectronic, sensoric, and energy conversion purposes. Such a diverse application range demands film materials with specific electrophysical properties. For instance, while energy storage applications require materials with a high dielectric constant, energy conversion devices largely use those with a low dielectric constant. The necessary physical properties can be achieved using multicomponent ferroelectric structures, such as solid solutions, composites, and multilayer film structures. Mechanical stresses between the substrate and ferroelectric layers play an extremely important role in dielectric properties of multilayer structures.

Aim. Development of a mathematical model quantifying the ferroelectric polarization, static dielectric constant, as well as pyroelectric and electrocaloric properties of multilayered ferroelectric film structures.

Materials and methods. The presented model is based on the Landau–Ginzburg–Devonshire model (LGD) considering elasticity equations and using electric induction as the order parameter.

Results. The developed mathematical model based on LGD provides for a quantifiable description of dielectric, pyroelectric, and electrocaloric properties of layered ferroelectric structures. This model displays the effect of the thickness ratio of polycrystalline layers and grain size distribution on the dielectric properties of films.

Conclusion. The developed quantitative model demonstrates the dependence of the thickness, grain size, and stacking order of ferroelectric layers on the dielectric constant and pyroelectric coefficient of multilayered polycrystalline film structures. The presented model can be applied when optimizing the parameters of multilayer structures with respect to their application area.

Keywords: ferroelectric films, barium titanate, multilayered structures, electrocaloric effect

For citation: Starkov A. S., Anokhin A. S., Es'kov A. V., Semenov A. A., Kholkin A. L. Electrocaloric Effect in Multilayer Ferroelectric Structures. Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 2023, vol. 26, no. 3, pp. 111–121. doi: 10.32603/1993-8985-2023-26-3-111-121

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

Acknowledgements. This work is supported by RFBR (project № 20-58-26015).

Submitted 12.12.2022; accepted 20.02.2023; published online 29.06.2023

Введение. Сегнетоэлектрические тонкие пленки находят широкое применение в различных областях техники, микро- и нанoeлектронике, в конденсаторах, различных электронных компонентах, интегральных запоминающих устройствах [1]. Относительно новым перспективным направлением использования многослойных сегнетоэлектрических пленок является твердотельное охлаждение, основанное на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ) [2]. ЭКЭ заключается в изменении тепловых свойств

(температуры и энтропии) образца при приложении или снятии электрического поля. К сожалению, при комнатных температурах заметный ЭКЭ обнаружен в тех сегнетоэлектриках, которые не удовлетворяют требованиям экологической безопасности (свинцовсодержащие материалы [3]), обладают низкой теплопроводностью [4] либо теряют свои свойства после непродолжительного промежутка работы [5] (органические сегнетоэлектрики на основе поливинилиденфторида). Ввиду этого в послед-

ние годы возобновился интерес к одному из старейших сегнетоэлектриков – титанату бария BaTiO_3 . Вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу кристаллический BaTiO_3 обладает значительным ЭКЭ, достигающим 1.6 К при напряжениях в 1 МВ/м [6]. Задача создания рабочего тела для твердотельного охлаждающего устройства была бы во многом решена, если бы удалось понизить температуру фазового перехода титаната бария до комнатной при незначительном снижении ЭКЭ. Добиться этого можно различными способами. Одним из них является легирование BaTiO_3 . В данной статье рассматривается возможность снижения температуры фазового перехода в пленках титаната бария за счет создания многослойной структуры, содержащей слои титаната бария и титаната стронция.

При описании свойств сегнетоэлектрических пленок возникает немало сложностей. Наличие электрического поля вследствие электрострикционного или пьезоэлектрического эффекта приводит к возникновению упругих напряжений. Кроме того, большие механические напряжения (misfit strain) также возникают на границах между слоями и на границе *пленка-подложка* вследствие несоответствия параметров решеток слоев пленки и подложки, различия их коэффициентов теплового расширения. В результате сегнетоэлектрические свойства пленок могут существенно отличаться от свойств объемных образцов, значительно изменяются температура сегнетоэлектрического фазового перехода, диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрический коэффициент слоев. Следовательно, для достаточно точного описания сегнетоэлектрических многослойных пленочных структур необходимо учитывать как электрическое, так и упругое поле. Уравнения, описывающие указанные поля, являются нелинейными [7]. В силу этого теория тепловых явлений в слоистых сегнетоэлектрических пленках содержит множество пробелов. В данной статье рассматривается задача об определении электрического поля в многослойной сегнетоэлектрической структуре, содержащей произвольное число слоев, решение которой позволяет определить изменение температуры структуры при изменении электрического поля

вследствие ЭКЭ. При изучении ЭКЭ в системе делается несколько допущений. Предполагается, что электрическое поле (напряженность электрического поля E и электрическая индукция D) имеет только одну компоненту, перпендикулярную поверхности пленки [8]. Для описания температурного диапазона вблизи температуры фазового перехода к сегнетофазе, где наиболее силен ЭКЭ, этого предположения достаточно. Межпленочные границы считаются идеальными, т. е. проскальзывание на них отсутствует.

Уравнение электроупругости в пленке и граничные условия. Пусть имеется n слоев сегнетоэлектрических материалов. Границы слоев в декартовой системе координат (x_1, x_2, x_3) , $(x_3 \equiv z)$ задаются уравнениями $z = z_0 = 0, z_1, \dots, z_n$. Толщину j -го слоя обозначим через $h_j = z_j - z_{j-1}$ ($j = 1, 2, \dots, n$), а толщину всей пленки через $H = z_n$. Границы слоя поддерживаются при разности потенциалов V . Предполагается, что электрическое поле (напряженность, электрическое смещение и поляризация) вследствие малой толщины системы имеет только одну компоненту, перпендикулярную поверхности пленки. Распределение полей в пленке описывается при помощи напряженности электрического поля E , компонент векторов электрической индукции D и упругих смещений u_i , тензоров деформаций $u_{ik} = (u_{i,k} + u_{k,i})/2$ и упругих напряжений σ_{ik} . Здесь и далее индекс после запятой означает дифференцирование по соответствующей переменной $X_{\dots,i} = \partial X / \partial x_i$. Индекс i принимает значения 1, 2, 3. Верхний индекс в величинах, указывающий на номер слоя, будет указываться только тогда, когда это важно. Слой характеризуется упругими постоянными c_{iklm} , электрострикционными коэффициентами q_{ikl} и коэффициентами Гинзбурга–Ландау a, b, c , причем от температуры T зависит только коэффициент $a = a_0(T - T_0)$, где $a_0 = 1/(\epsilon_0 C)$; T_0 – температура Кюри–Вейсса; ϵ_0 – электрическая постоянная; C – постоянная Кюри.

В общем случае число материальных постоянных, характеризующих среду, составляет

несколько десятков. Чтобы упростить последующие формулы, дальнейшие вычисления проведем для случая трансверсально-изотропной среды, когда ось симметрии совпадает с осью $z = x_3$. В этом случае имеется 2 электрострикционных коэффициента $\{q_{13}, q_{33}\}$, а также 5 упругих постоянных $\{c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}\}$. Здесь при записи индексов осуществлен переход к матричным обозначениям Фойгта.

Уравнения электростатики при сделанных предположениях сводятся к условию постоянства электрической индукции $D = \text{const}$. Связь напряжения и индукции запишем в виде [9]

$$E = aD + bD^3 + cD^5 - 2D[q_{13}(u_{11} + u_{22}) + q_{33}u_{33}]. \quad (1)$$

Отметим, что в качестве параметра порядка в уравнении состояния (1) взята электрическая индукция D , а не поляризация P . Достоинства и недостатки этого выбора детально рассмотрены в [10]. Решающим преимуществом выбора D в качестве параметра порядка в данном случае является то, что величина D для многослойной задачи непрерывна и не меняется на границе различных слоев. Вследствие уравнений электростатики D есть постоянная величина, не меняющаяся от слоя к слою, что существенно упрощает последующие вычисления. При малых электрических полях для сегнетоэлектриков с большим значением диэлектрической проницаемости поляризация P и электрическая индукция D практически совпадают. Это означает, что значения поляризации, рассчитанные по формуле (1), мало отличаются от значений, вычисленных по аналогичной формуле, в которой электрическая индукция заменена на поляризацию.

Компоненты тензора напряжений σ_{ik} связаны с компонентами вектора смещений и электрическим полем соотношениями:

$$\sigma_{11} = c_{11}u_{11} + c_{12}u_{22} + c_{13}u_{33} - q_{13}D^2; \quad (2)$$

$$\sigma_{22} = c_{12}u_{11} + c_{11}u_{22} + c_{13}u_{33} - q_{13}D^2; \quad (3)$$

$$\sigma_{33} = c_{13}u_{11} + c_{13}u_{22} + c_{33}u_{33} - q_{33}D^2; \quad (4)$$

$$\sigma_{23} = 2c_{44}u_{23}; \quad \sigma_{13} = 2c_{44}u_{13}; \quad \sigma_{12} = 2c_{66}u_{12}, \quad (5)$$

где $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$. Из (2)–(5) следует, что ввиду постоянства D тензор деформации также будет постоянным. Его значения будут определяться граничными условиями.

На границах пленки используются стандартные граничные условия [7], [11], [12]. Верхняя граница пленки считается граничащей с воздухом и свободной от напряжений, никакие внешние силы на нее не действуют. Следовательно, на ней выполняются равенства $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{33} = 0$. На границе с подложкой отсутствует нормальная составляющая силы $\sigma_{33} = 0$. Также тангенциальная часть тензора деформаций задана как $u_{11} = u_{22} = u_m^0$, где u_m^0 – напряжение рассогласования между пленкой и подложкой (misfit strain). Напряжение рассогласования состоит из двух частей $u_{m1}^0 + u_{m2}^0$, где [7], [12]

$$u_{m1}^0 = \frac{a_s - a_f}{a_s}; \quad u_{m2}^0 = (T - T_g)(\alpha_s - \alpha_f). \quad (6)$$

Здесь a_s и a_f – постоянные решетки материала подложки и пленки; T_g – температура, при которой происходит рост пленки; α_s и α_f – коэффициенты теплового расширения подложки и пленки. На внутренних границах между слоями пленки должны быть непрерывны нормальная компонента вектора смещений, нормальные компоненты тензора напряжений, а компоненты тензора деформации имеют скачок, определяемый напряжением рассогласования между слоями u_s^j :

$$[u_3] = 0; \quad [\sigma_{i3}] = 0; \quad i = 1, 2, 3;$$

$$[u_{11}] = [u_{22}] = u_m^j.$$

Величина u_s^j также предполагается состоящей из двух частей вида (6). В силу равенства нулю σ_{33} на границах значение u_s^j тождественно равно нулю. Из уравнений упругости вытекает также постоянство u_{11} , u_{22} . Для этих величин из граничных условий вытекает равенство

$$u_{33}^j = u_{22}^j = \sum_{i < j} u_m^j. \quad (7)$$

Компонента u_{33} находится из уравнений (2)–(5) и имеет вид

$$u_{33} = \frac{q_{33}}{c_{33}} D^2 - \frac{c_{13}}{c_{33}} (u_{11} + u_{22}). \quad (8)$$

После определения компонент тензора деформации через электрическое смещение необходимо определить индукцию D . Для этого следует умножить обе части соотношения (1) на толщину слоя и просуммировать по слоям. В левой части возникнет разность потенциалов V . В результате получим уравнение для постоянной D

$$V/H = \hat{a}D + \hat{b}D^3 + \hat{c}D^5, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \frac{1}{H} \sum_{j=1}^n \left[a^j - 2 \left(q_{13}^j - q_{33}^j \frac{c_{13}}{c_{33}} \right) (u_{11}^j + u_{22}^j) \right] h_j; \\ \hat{b} &= \frac{1}{H} \sum_{j=1}^n \left(b^j - \frac{2q_{33}^j}{c_{33}^j} \right) h_j; \\ \hat{c} &= \frac{1}{H} \sum_{j=1}^n c^j h_j. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнения (7)–(10) полностью описывают распределения полей в кристаллических пленках.

Для поликристаллической сегнетоэлектрической керамики следует учитывать распределение зерен по размерам. Например, зависимость температуры Кюри–Вейсса от размера зерен d (в микрометрах) для титаната бария имеет вид [13]

$$T_0(d) = T_0(0) + \frac{3.2}{d},$$

где $T_0(0)$ – температура Кюри–Вейсса при бесконечно малом размере зерна. Точный закон распределения зерен по размерам неизвестен, но естественно предположить, что это либо нормальное распределение

$$w_n(d, L, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(d-L)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (11)$$

либо логнормальное [14]

$$w_{ln}(d, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp \left[-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2} \right],$$

где L – среднее значение размера зерна; σ – среднеквадратичное отклонение; μ – медиана

распределения. Для любого закона зависимость средней по образцу поляризации \bar{P} задается интегралом

$$\bar{P} = \int w(d)P(d)dd,$$

где $w(d)$ – любое распределение; $P(d)$ – поляризация, отвечающая размеру зерна d .

Среднее по керамике значение ЭКЭ $\Delta\bar{T}$ рассчитывается по формуле

$$\Delta\bar{T} = \int w(d)\Delta T(d)dd,$$

где $\Delta T(d)$ – изменение температуры при ЭКЭ в зерне размером d . Для расчета $\Delta T(d)$ в отдельно взятом зерне будем использовать классическую формулу [9]

$$dT = -\frac{T}{C_E} \frac{\partial D}{\partial T} dE,$$

где C_E – теплоемкость при постоянном электрическом поле.

Результаты. В качестве иллюстрации предлагаемой методики расчетов была рассмотрена структура из слоев титанатов бария BaTiO_3 (BTO) и стронция SrTiO_3 (STO) на подложке из MgO . Материальные параметры брались из [15, 16]. Для титаната бария:

$$\begin{aligned} a &= 3.34 \cdot 10^5 (T - 381) \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}; \\ b &= 4.69 \cdot 10^6 (T - 393) - 2.02 \cdot 10^8 \text{ [(Дж·м}^5\text{)/Кл}^4\text{]}; \\ c &= -5.52 \cdot 10^7 (T - 393) + 2.76 \cdot 10^9 \text{ [(Дж·м}^9\text{)/Кл}^6\text{]}; \\ c_{11} &= c_{22} = c_{33} = 1.79 \cdot 10^{11} \text{ [Дж/м}^3\text{]}; \\ c_{12} &= c_{13} = 0.964 \cdot 10^{11} \text{ [Дж/м}^3\text{]}; \\ c_{44} &= 1.22 \cdot 10^{11} \text{ [Дж/м}^3\text{]}; \\ q_{11} &= 14.2 \cdot 10^9 \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}; \\ q_{12} &= -0.74 \cdot 10^9 \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}; \\ q_{14} &= 1.57 \cdot 10^9 \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}. \end{aligned}$$

Для титаната стронция:

$$\begin{aligned} a &= 7.1 \cdot 10^5 (T - 35) \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}; \\ b &= 1.7 \cdot 10^9 (T - 393) - 2.02 \cdot 10^8 \text{ [(Дж·м}^5\text{)/Кл}^4\text{]}; \\ c &= 0; c_{11} = c_{22} = c_{33} = 3.156 \cdot 10^{11} \text{ [Дж/м}^3\text{]}; \\ c_{12} &= c_{13} = 1.01 \cdot 10^{11} \text{ [Дж/м}^3\text{]}; \\ c_{44} &= 1.19 \cdot 10^{11} \text{ [Дж/м}^3\text{]}; \\ q_{11} &= 2.2 \cdot 10^{10} \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}; \\ q_{12} &= 0.2 \cdot 10^{10} \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}. \end{aligned}$$

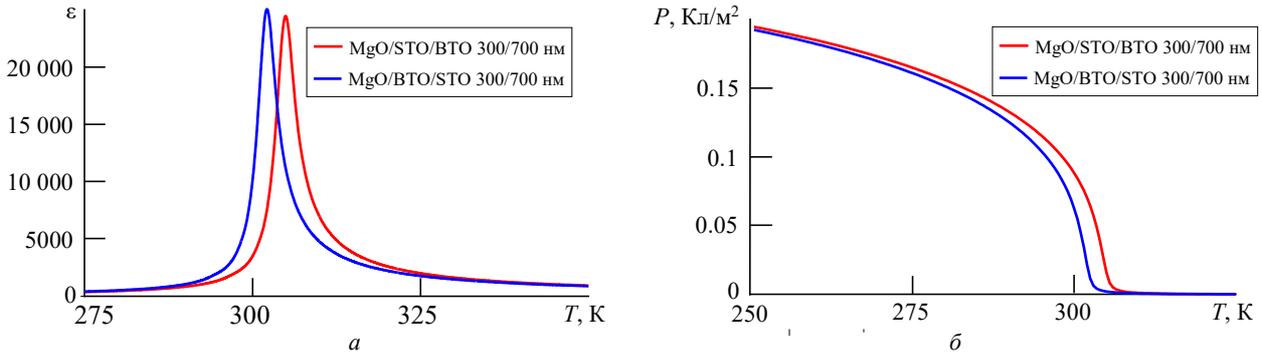


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и спонтанной поляризации (б) для структур MgO/STO/BTO и MgO/BTO/STO

Fig. 1. Temperature dependence of dielectric constant (a) and spontaneous polarization (b) for MgO/STO/BTO and MgO/BTO/STO structures

$$q_{14} = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ [(Дж·м)/Кл}^2\text{]}.$$

Были рассчитаны температурные зависимости поляризации, пьезоэлектрического коэффициента, диэлектрической проницаемости и ЭКЭ. На рис. 1, а, б представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации для двухслойной структуры BTO/STO. Расчеты показали, что свойства системы зависят от порядка чередования слоев. При одинаковом отношении толщин слоев (3:7) изменение порядка их чере-

дования приводит к сдвигу температуры максимума диэлектрической проницаемости на несколько градусов. При этом максимальное значение диэлектрической проницаемости также изменяется на несколько процентов.

Температурная зависимость спонтанной поляризации, пьезоэлектрического коэффициента, диэлектрической проницаемости и ЭКЭ при различных соотношениях толщин слоев представлена на рис. 2. Расчеты показали, что для каждой из вышеперечисленных величин

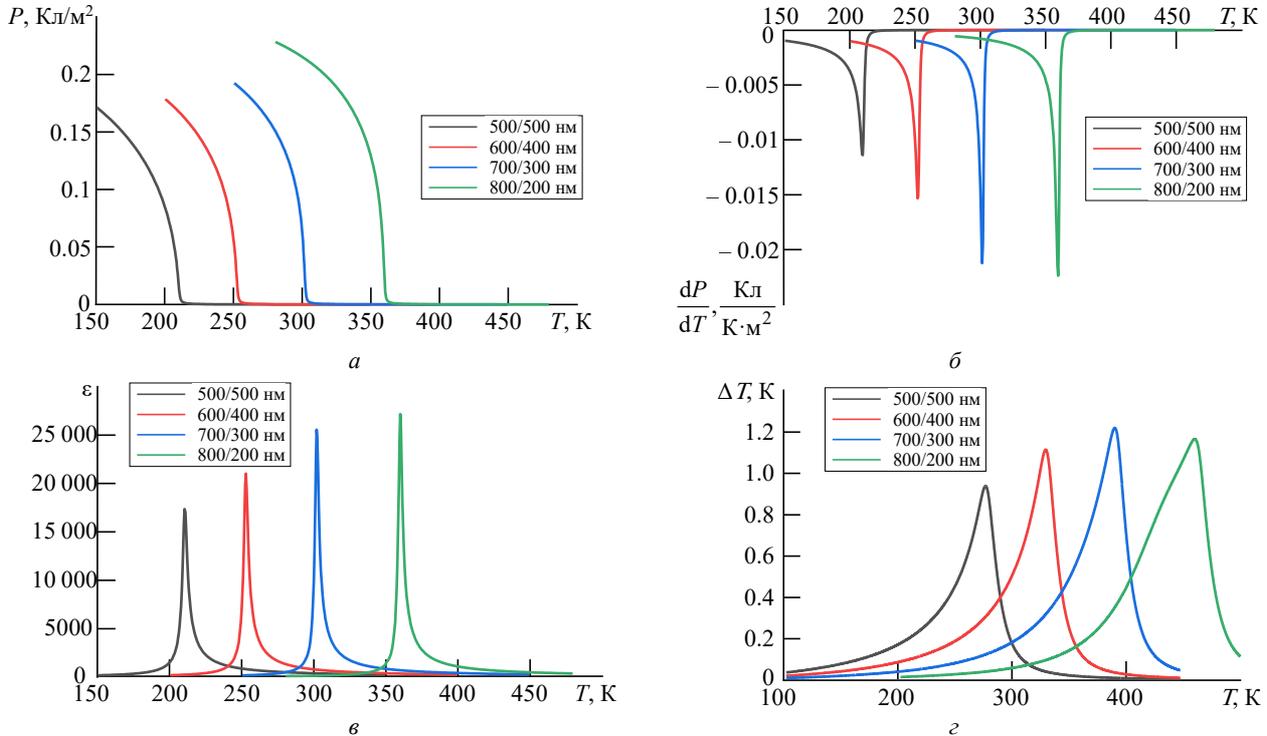


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной поляризации (а), пьезоэлектрического коэффициента (б), диэлектрической проницаемости (в) и ЭКЭ (z) в структуре MgO/BTO/STO при различном соотношении толщин слоев

Fig. 2. Temperature dependences of spontaneous polarization (a), pyroelectric coefficient (b), static dielectric constant (c) and electrocaloric effect (z) for MgO/BTO/STO structure with different layer thickness ratio

существует оптимальное соотношение слоев, при котором ее значение достигает абсолютного максимума. Эти оптимальные соотношения несколько различаются для различных величин. В частности, увеличение толщины слоя ВТО вплоть до соотношения толщин ВТО:STO 8:2 приводит к повышению диэлектрической проницаемости и пирозлектрического коэффициента в слоистой структуре, однако максимум ЭКЭ наблюдается при соотношении толщин 7:3. Данное расхождение связано с тем, что ЭКЭ проявляется заметным образом в сильных электрических полях (рис. 2, ε соответствует напряженности 2 МВ/м), в то время как приведенные значения диэлектрической проницаемости и пирозлектрического коэффициента соответствуют слабым электрическим полям.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для различных значений среднего размера зерен в структуре ВТО/STO с соотношением толщин 7:3 изображена на рис. 3. Ее наибольшее значение достигается

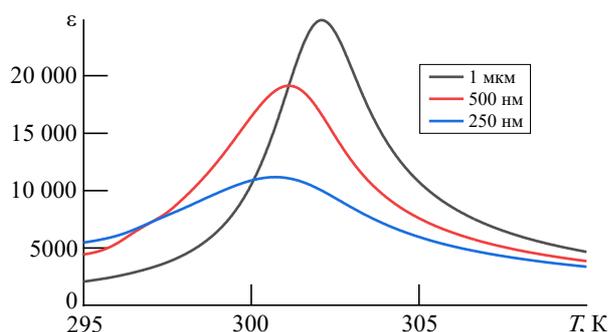


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости двухслойной структуры с различными значениями среднего размера зерна в слоях

Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant in bilayered structure for different values of the average grain size in layers

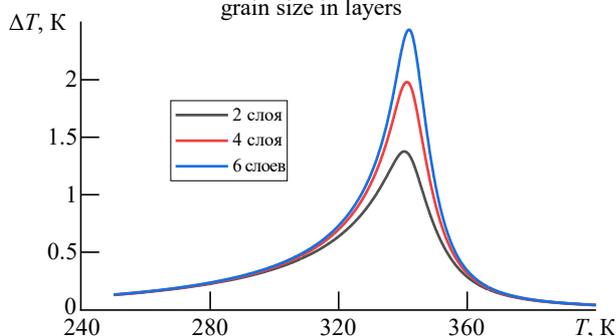


Рис. 4. Температурная зависимость ЭКЭ в многослойных структурах ВТО/STO при различном количестве слоев

Fig. 4. Temperature dependence of the electrocaloric effect in ВТО/STO multilayered structures under a different amount of layers

при d около 1 мкм. Приведенные результаты соответствуют нормальному распределению зерен по размерам (т. е. распределение зерен по размерам соответствует (11)).

При увеличении числа слоев ЭКЭ монотонно возрастает, но практически не изменяется температурный диапазон, в котором данный эффект заметно отличен от нуля (рис. 4).

Обсуждение. Выбор в качестве параметра порядка не поляризации, а электрического смещения позволил свести совокупность нелинейных уравнений сегнетоэлектричества к одному уравнению для всей системы сегнетоэлектрических пленок. В противном случае необходимо было бы решать нелинейные уравнения для каждого слоя по отдельности, что существенно увеличило бы время расчета. Так как сегнетоэлектрики обладают высокой диэлектрической проницаемостью, то замена P на D не приводит к заметному уменьшению точности в уравнении Гинзбурга–Ландау (10) и дает возможность при численных расчетах использовать одни и те же коэффициенты. Коэффициент \hat{a} определяется упругими свойствами отдельных слоев и их коэффициентами теплового расширения. Отличие коэффициента \hat{b} от своего среднего по слоям значения вызвано эффектом электрострикции. На коэффициенты при более высоких степенях упругие свойства не влияют. Коэффициент \hat{c} есть взвешенное среднее аналогичных коэффициентов слоев.

Сравнение с экспериментальными данными [17, 18] показывает, что нормальное распределение зерен по размерам достаточно хорошо описывает температурную зависимость диэлектрической проницаемости в парафазе. При температурах, меньших температуры фазового перехода, точность использованного приближения заметно уменьшается. Увеличение погрешности, на взгляд авторов, связано не с изменением закона распределения, а с изменением зависимости коэффициентов \hat{a} и \hat{b} в (10) от размера зерен. Это изменение вызывается возникновением доменной структуры, которая влияет на упругие напряжения в зерне [19]. Проведенные вычисления показывают, что при расчете свойств керамики необходимо принимать во внимание не только случайное распределение температуры

Кюри–Вейсса, т. е. случайный характер коэффициента \hat{a} , но и зависимость коэффициента \hat{b} .

Выводы. Важность граничных условий при описании сегнетоэлектрических пленок хорошо известна. В данной статье рассмотрены условия, которые отвечают границе с подложкой и воздухом. Переход на другие виды граничных условий в рассматриваемом подходе никаких трудностей не вызывает. Так как в описываемых слоистых структурах толщина отдельных слоев была не менее 100 нм, значение напряжения рассогласования составляло 10 % от исходного в связи с релаксацией, связанной с образованием дефектов. В приведенной модели механические деформации и напряжения в пленке считались постоянными.

При рассмотрении более общего случая деформация рассогласования не является постоянной величиной и заметно релаксирует в приповерхностном слое. Уменьшение деформации вызвано влиянием градиентных слагаемых, в частности флексоэлектрическим эффектом. Для более точного описания физических процессов в сегнетоэлектрических пленочных структурах необходимо учитывать градиенты поляризации и деформации.

Разработанная теоретическая модель позволяет количественно описывать свойства сегнетоэлектрических многослойных структур и может быть использована для оптимизации ЭКЭ и создания высокоэффективного твердотельного охладителя.

Авторский вклад

Старков Александр Сергеевич – идея разработки математической модели; разработка аналитической модели.

Анохин Александр Сергеевич – разработка численной модели; подготовка материалов к публикации.

Еськов Андрей Владимирович – разработка численной модели; формирование структуры статьи.

Семенов Александр Анатольевич – анализ результатов расчетов; подготовка материалов к публикации.

Холкин Андрей Леонидович – анализ результатов расчетов.

Author's contribution

Alexander S. Starkov, idea of mathematic model; development of analytic model.

Alexander S. Anokhin, development of computational model; preparation of publication materials.

Andrey V. Es'kov, development of computational model; development of paper structure.

Alexander A. Semenov, analysis of computation results; preparation of publication materials.

Andrey L. Kholkin, analysis of computation results.

Список литературы

1. Сигов А. С., Мишина Е. Д., Мухортов В. М. Тонкие сегнетоэлектрические пленки: получение и перспективы интеграции // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 709–717.

2. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling / S. Karmanenko, A. Semenov, A. Dedyk, A. V. Es'kov // *Electrocaloric Materials*. Berlin: Heidelberg, Springer, 2014. P. 183–223. doi: 10.1007/978-3-642-40264-7_8

3. Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies // *Progress in Materials Science*. 2012. Vol. 57, № 6. P. 980–1009. doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.02.001

4. Ferroelectric polymer nanocomposites with complementary nanostructured fillers for electrocaloric cooling with high power density and great efficiency / G. Zhang, B. Fan, P. Zhao, Zh. Hu, Y. Liu, F. Liu, Sh. Jiang, S. Zhang, H. Li, Q. Wang // *ACS Applied Energy Materials*. 2018. Vol. 1, № 3. P. 1344–1354. doi: 10.1021/acsaem.8b00052

5. High-entropy polymer produces a giant electrocaloric effect at low fields / X. Qian, D. Han, L. Zheng, J. Chen, M. Tyagi, Q. Li, F. Du, Sh. Zheng, X. Huang, Sh. Zhang et al. // *Nature*. 2021. Vol. 600, № 7890. P. 664–669. doi: 10.1038/s41586-021-04189-5

6. Entropy-change measurement of electrocaloric effect of BaTiO₃ single crystal / Y. Bai, K. Ding, G.-P. Zheng, S.-Q. Shi, L. Qiao // *Physica status solidi (a)*. 2012. Vol. 209, № 5. P. 941–944. doi: 10.1002/pssa.201127695

7. Pertsev N. A., Zembilgotov A. G., Tagantsev A. K. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films // *Physical Review Lett*. 1998. Vol. 80, № 9. P. 1988. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.1988

8. Novak N., Pirc R., Kutnjak Z. Diffuse critical point in PLZT ceramics // *Europhysics Lett*. 2013. Vol. 102, № 1. P. 17003. doi: 10.1209/0295-5075/102/17003

9. Lines M. E., Glass A. M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials.

Oxford: Oxford university press, 2001. 736 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001

10. Tagantsev A. K. Landau expansion for ferroelectrics: Which variable to use? // *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 375, № 1. P. 19–27. doi: 10.1080/00150190802437746

11. Феноменологическое описание фазовых переходов в тонких пленках BaTiO₃ / В. Б. Широков, Ю. И. Юзюк, Б. Дхил, В. В. Леманов // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50, № 5. С. 889–892.

12. Chen L. Q. Phase-field method of phase transitions/domain structures in ferroelectric thin films: a review // *J. of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 6. P. 1835–1844. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02413.x

13. Clarification of size effects in polycrystalline BaTiO₃ thin films by means of the specific heat measurements: grain size or film thickness? / В. А. Strukov, S. T. Davitadze, S. G. Shulman, B. V. Goltzman, V. V. Lemanov // *Ferroelectrics*. 2004. Vol. 301, № 1. P. 157–162. doi: 10.1080/00150190490455674

14. Limpert E., Stahel W. A., Abbt M. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues: on the charms of statistics, and how mechanical models resembling gambling machines offer a link to a handy way to characterize log-normal distributions, which can

provide deeper insight into variability and probability-normal or log-normal: that is the question // *BioScience*. 2001. Vol. 51, № 5. P. 341–352. doi: 10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2

15. Chen L. Q. APPENDIX A—Landau free-energy coefficients // *Physics of Ferroelectrics*. 2007. Vol. 105. P. 363–372. doi: 10.1007/978-3-540-34591-6_9

16. He Y. Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics // *Thermochimica acta*. 2004. Vol. 419, № 1–2. P. 135–141. doi: 10.1016/j.tca.2004.02.008

17. Lobo R., Mohallem N. D. S., Moreira R. L. Grain-Size Effects on Diffuse Phase Transitions of Sol-Gel Prepared Barium Titanate Ceramics // *J. of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78, № 5. P. 1343–1346. doi: 10.1111/j.1551-2916.1995.tb08492.x

18. Влияние температуры обжига на размер зерен и электрокалорический эффект керамики титаната бария / И. А. Старков, А. С. Анохин, И. Л. Мыльников, М. А. Мишнев, А. С. Старков // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64, № 4. С. 443–454. doi: 10.21883/FTT.2022.04.52184.208

19. Arlt G., Hennings D., De With G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics // *J. of applied physics*. 1985. Vol. 58, № 4. P. 1619–1625. doi: 10.1063/1.336051

Информация об авторах

Старков Александр Сергеевич – кандидат физико-математических наук (1981), доцент научно-образовательного центра математики университета ИТМО. Автор более 200 научных работ. Сфера научных интересов – мультиферроики; мультикалорический эффект; флексокалорический эффект; электрокалорический эффект; метод усреднения; доменные стенки; дифракция; фазовые переходы.

Адрес: Университет ИТМО, Кронверкский пр., д. 49 А, Санкт-Петербург, 197101, Россия

E-mail: stark55@rambler.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5744-2481>

Анохин Александр Сергеевич – кандидат технических наук (2022), инженер образовательного центра "Энергоэффективные инженерные системы" университета ИТМО. Автор 25 научных работ. Сфера научных интересов – сегнетоэлектрики; электрокалорический эффект; пироэлектрический эффект; мультиферроики.

Адрес: Университет ИТМО, Кронверкский пр., д. 49 А, Санкт-Петербург, 197101, Россия

E-mail: aeskow@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0499-4159>

Еськов Андрей Владимирович – кандидат технических наук (2014), старший научный сотрудник кафедры физической электроники и технологии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор 52 научных работ. Сфера научных интересов – сегнетоэлектрики; электрокалорический эффект; пироэлектрический эффект; мультиферроики; твердотельные преобразователи тепловой энергии.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия

E-mail: asanokhin@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5770-1543>

Семенов Александр Анатольевич – доктор технических наук (2017), заведующий кафедрой физической электроники и технологии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор 125 научных работ. Сфера научных интересов – электроника СВЧ; сегнетоэлектрики; технология тонких пленок; мультиферроики.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия

E-mail: aasemenov@etu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2348-3773>

Холкин Андрей Леонидович – кандидат физико-математических наук (1987), заведующий лабораторией наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. Автор более 500 научных работ. Сфера научных интересов – сегнетоэлектрики; пьезоэлектрики; мультиферроики; тонкие пленки; полярные биоматериалы; сканирующая зондовая микроскопия; микромеханические системы; графен; наноэлектромеханика.

Адрес: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, Екатеринбург, 620002, Россия

E-mail: kholkin@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3432-7610>

References

1. Sigov A. S., Mishina E. D., Mukhortov V. M. Thin Ferroelectric Films: Obtaining and Perspectives Of Integration. *Physics of Solid State*. 2010, vol. 52, no. 4, pp. 709–717. (In Russ.)
2. Karmanenko S., Semenov A., Dedyk A., Es'kov A. V. New Approaches to Electrocaloric-Based Multilayer Cooling. *Electrocaloric Materials*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2014, pp. 183–223. doi: 10.1007/978-3-642-40264-7_8
3. Valant M. Electrocaloric Materials for Future Solid-State Refrigeration Technologies. *Progress in Materials Science*. 2012, vol. 57, no. 6, pp. 980–1009. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.02.001
4. Zhang G., Fan B., Zhao P., Hu Zh., Liu Y., Liu F., Jiang Sh., Zhang S., Li H., Wang Q. Ferroelectric Polymer Nanocomposites With Complementary Nanostructured Fillers for Electrocaloric Cooling with High Power Density and Great Efficiency. *ACS Applied Energy Materials*. 2018, vol. 1, no. 3, pp. 1344–1354. doi: 10.1021/acsaeam.8b00052
5. Qian X., Han D., Zheng L., Chen J., Tyagi M., Li Q., Du F., Zheng Sh., Huang X., Zhang Sh. et al. High-Entropy Polymer Produces a Giant Electrocaloric Effect at Low Fields. *Nature*. 2021, vol. 600, no. 7890, pp. 664–669. doi: 10.1038/s41586-021-04189-5
6. Bai Y., Ding K., Zheng G.-P., Shi S.-Q., Qiao L. Entropy-Change Measurement of Electrocaloric Effect of BaTiO₃ Single Crystal. *Physica Status Solidi (a)*. 2012, vol. 209, no. 5, pp. 941–944. doi: 10.1002/pssa.201127695
7. Pertsev N. A., Zembilgotov A. G., Tagantsev A. K. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Physical Review Lett.* 1998, vol. 80, no. 9, p. 1988. doi: 10.1103/PhysRevLett.80.1988
8. Novak N., Pirc R., Kutnjak Z. Diffuse Critical Point in PLZT Ceramics. *Europhysics Lett.* 2013, vol. 102, no. 1, p. 17003. doi: 10.1209/0295-5075/102/17003
9. Lines M. E., Glass A. M. Principles and Applications of Ferroelectrics And Related Materials. Oxford, Oxford university press, 2001, 736 p. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001
10. Tagantsev A. K. Landau Expansion for Ferroelectrics: Which Variable to Use? *Ferroelectrics*. 2008, vol. 375, no. 1, pp. 19–27. doi: 10.1080/00150190802437746
11. Shirokov V. B., Yuzuk Yu. I., Dkhil B., Lemanov V. V. Fenomenological Description of Phase Transitions in Thin Films of BaTiO₃. *Fizika Tverdogo Tela [Physics of Solid State]*. 2008, vol. 50, no. 5, pp. 889–892. (In Russ.)
12. Chen L. Q. Phase-Field Method of Phase Transitions/Domain Structures in Ferroelectric Thin Films: a Review. *J. of the American Ceramic Society*. 2008, vol. 91, no. 6, pp. 1835–1844. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02413.x
13. Strukov B. A., Davitadze S. T., Shulman S. G., Goltzman B. V., Lemanov V. V. Clarification of Size Effects in Polycrystalline BaTiO₃ Thin Films by Means of the Specific Heat Measurements: Grain Size or Film Thickness? *Ferroelectrics*. 2004, vol. 301, no. 1, pp. 157–162. doi: 10.1080/00150190490455674
14. Limpert E., Stahel W. A., Abbt M. Log-Normal Distributions Across The Sciences: Keys and Clues: on the Charms of Statistics, and How Mechanical Models Resembling Gambling Machines Offer a Link to a Handy Way to Characterize Log-Normal Distributions, Which Can Provide Deeper Insight into Variability and Probability-Normal or Log-Normal: That is the Question. *BioScience*. 2001, vol. 51, no. 5, pp. 341–352. doi: 10.1641/0006-3568(2001)051[0341:LNDATS]2.0.CO;2
15. Chen L. Q. APPENDIX A—Landau Free-Energy Coefficients. *Physics of Ferroelectrics*. 2007, vol. 105, pp. 363–372. doi: 10.1007/978-3-540-34591-6_9
16. He Y. Heat Capacity, Thermal Conductivity, and Thermal Expansion of Barium Titanate-Based Ceramics. *Thermochimica Acta*. 2004, vol. 419, no. 1–2, pp. 135–141. doi: 10.1016/j.tca.2004.02.008
17. Lobo R., Mohallem N. D. S., Moreira R. L. Grain-Size Effects on Diffuse Phase Transitions of Sol-Gel Prepared Barium Titanate Ceramics. *J. of the American Ceramic Society*. 1995, vol. 78, no. 5, pp. 1343–1346. doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08492.x
18. Starkov I. A., Anokhin A. S., Myl'nikov I. L., Mishnev M. A., Starkov A. S. Influence of Sintering Temperature on Grain Size and Electrocaloric Effect in Barium Titanate Ceramics. *Physics of Solid State*. 2022, vol. 64, no. 4, pp. 443–454 (In Russ.). doi: 10.21883/FTT.2022.04.52184.208

19. Arlt G., Hennings D., De With G. Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics. J. of applied physics. 1985, vol. 58, no. 4, pp. 1619–1625. doi: 10.1063/1.336051

Information about the authors

Alexander S. Starkov, Cand. Sci. (Phys. and Math.) (1981), Associate Professor of Scientific-educational center of mathematics of ITMO University. The author of more than 200 scientific publications. Area of expertise: multiferroics; multicaloric effect; flexocaloric effect; electrocaloric effect; domain walls; diffraction; phase transitions.

Address: ITMO University, 49 A, Kronvervskii Pr., St Petersburg 197101, Russia

E-mail: stark55@rambler.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5744-2481>

Alexander S. Anokhin, Cand. Sci. (Eng.) (2022), engeneer of educational center "Energy Effective engineering systems" of ITMO University. The author of 25 scientific publications. Area of expertise: ferroelectrics; electrocaloric effect; pyroelectric effect; multiferroics.

Address: ITMO University, 49 A, Kronvervskii Pr., St Petersburg 197101, Russia

E-mail: aeskow@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0499-4159>

Andrey V. Es'kov, Cand. Sci. (Eng.) (2014), Senior Researcher of the Department of physical electronics and technology of Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of 52 scientific publications. Area of expertise: ferroelectrics; electrocaloric effect; pyroelectric effect; multiferroics.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: asanokhin@itmo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5770-1543>

Alexander A. Semenov, Dr Sci. (Eng.) (2017), Head of the Department of physical electronics and technology of Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of 125 scientific publications. Area of expertise: microwave electronics; thin films technology; ferroelectrics; multiferroics.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: aasemenov@etu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2348-3773>

Andrey L. Kholkin, Cand. Sci. (Phys. and Math.) (1987), Head of Nanoscale Ferroelectrics Laboratory (NANOFER) of Ural Federal University. The author of more than 500 scientific publications. Area of expertise: ferroelectrics; piezoelectrics; multiferroics, thin films; polar biomaterials; scanning probe microscopy; micromechanical systems; graphene; nanoelectromechanics.

Address: Ural Federal University, 19, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia

E-mail: kholkin@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3432-7610>
