# НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

### ФОМІЧОВ ЄВГЕН МИКОЛАЙОВИЧ

Гриф

Прим. № \_\_\_\_\_

УДК 538.91-405:537.226

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# ВПЛИВ ФЛЕКСОЕФЕКТУ ТА ПОВЕРХНЕВОГО ЕКРАНУВАННЯ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРОЇКІВ

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки (10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико – математичних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

*БЕ*-Є.М. Фомічов

Науковий керівник доктор фіз. -мат. наук, с.н.с. Єлісєєв Євген Анатолійович

Київ – 2018

#### АНОТАЦІЯ

## Фомічов Є.М. Вплив флексоефекту та поверхневого екранування на функціональні властивості нанорозмірних фероїків. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Київ, 2018.

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу флексоефекту та поверхневого екранування на полярні властивості, доменну структуру та нанорозмірних фероїків, фазові діаграми зокрема фероелектричних наночастинок та тонких плівок. Для успішного досягнення мети роботи, були розраховані чисельно фазові діаграми тонких плівок і наночастинок фероелектриків різних розмірів та форми. Були виведені аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного-параелектричного переходу від умов неповного екранування поляризації та розмірів і порівняні з аналогічними залежностями, розрахованими чисельно, та виміряними експериментально для нанорозмірних фероелектриків. Досліджений вплив флексоелектрохімічного зв'язку та поверхневого екранування на фазові діаграми, розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок і тонких плівок фероелектриків.

**Об'єкт дослідження** – фазові діаграми, розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок та тонких плівок фероелектриків.

**Предмет дослідження** – фероїки, зокрема фероелектричні наночастинки і тонкі плівки.

Методи дослідження – теорія фазових переходів Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД), класична термодинаміка та електростатика, теорія пружності та теорія напівпровідників, варіаційне числення, аналітичні та чисельні методи розв'язку крайових задач для нелінійних диференційних

рівнянь в частинних похідних. Чисельне моделювання еволюції доменної структури та фазових діаграм наночастинок та тонких плівок фероелектриків проводився на базі теорії ЛГД. Щоб змоделювати реалістичні умови неповного екранування спонтанної поляризації на поверхні, вона вважалася вкритою ультратонким шаром екрануючого заряду з кінцевою довжиною екранування.

Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних джерел. У вступі обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета та ставиться завдання для її досягнення, описуються використані теоретичні методи дослідження та підходи, відзначається наукова новизна та практичне значення результатів проведених досліджень. У першому розділі представлено огляд літератури, основні поняття та означення, стан сучасного рівня розвитку фізики нанорозмірних фероїків та мультифероїків. Продемонстровано можливість впливати на фізичні властивості фероїків за допомогою зміни температури і зовнішніх полів. В кінці розділу стисло розглянуті класичні та новітні застосування фероїків та мультифероїків. У другому розділі проаналізовано результати теоретичних досліджень впливу флексоелектричного ефекту і механічних напружень Вегарда (тобто флексохімічного зв'язку) на фазові діаграми, полярні властивості морфологію i доменної структури тонких фероелектричних плівок за умов неповного екранування розподілу їх спонтанної поляризації. Розглянуто особливості утворення нанодоменів поблизу механічно вільних і електрично відкритих (без електродів) неполярних зрізів фероелектричних шарів, до яких за допомогою зонда атомного силового мікроскопа (АСМ) прикладалась електрична напруга певної величини. Продемонстровано, що розроблена кількісна модель локальної переполяризації на неполярному зрізі фероелектрика адекватно описує функціональні залежності розмірів доменів від часу прикладання напруги та значень порогового поля активації. Проведене співставлення отриманих результатів з експериментальними залежностями. Третій розділ

дисертації присвячено аналізу результатів теоретичних досліджень впливу температури та довжини поверхневого екранування поляризації на фазові діаграми, полярні і діелектричні властивості фероелектричних наночастинок різної форми, а також на морфологію їх доменної структури за умов неповного екранування спонтанної поляризації поверхневими зарядами. Головна увага приділена дослідженню впливу розмірних ефектів на розподіл поляризації, морфологію доменної структури і температуру фазового переходу неполярну параелектричну фазу y фероелектричних У наночастинках. Чисельні та аналітичні розрахунки виконані в рамках феноменології Ландау-Гінзбурга-Девоншира в поєднанні з рівняннями електростатики. Зокрема, отримано аналітичні результати для залежностей температури фероелектричного фазового переходу, критичного розміру, спонтанної поляризації і термодинамічного коерцитивного поля від форми і розміру наночастинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Виявлено виражені залежності цих фізичних властивостей від відношення характерного розміру частинок до довжини поверхневого екранування. Крім області поблизу критичного розміру, де важливу роль відіграє розбиття системи на домени, результати аналітичного розрахунку спонтанної поляризації мало чим відрізняються від передбачає чисельних. Запропонована модель значний вплив флексоелектричного ефекту і хімічного тиску на температуру фазового переходу, полярні і діелектричні властивості частинок  $(Sr,Bi)Ta_2O_9.$ Проаналізовано розмірних ефектів вплив на фазові діаграми i фероелектричну поляризацію півеліпсоїдальних наночастинок BiFeO<sub>3</sub> з трьома різними півісями і фіксованим об'ємом. Проаналізовані аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного переходу, середньої поляризації і парамагнітоелектричного коефіцієнта від розміру частинок за умови відповідає фіксованого об'єму, шо технологічним умовам виготовлення наночастинок. Аналіз отриманих результатів показує, що розмірні ефекти фазових діаграм і поляризації нетривіально залежать від об'єму частинок і співвідношення сторін, та відкривають шлях для

i управління властивостями фазовими діаграмами фероелектричних Вивчені розмірні ефекти фазових діаграм і доменної наночастинок. структури в сферичних фероелектричних наночастинках CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, покритих шаром екрануючого заряду з кінцевою довжиною поверхневого екранування. Фазова діаграма, розрахована в координатах «радіус частинки – довжина поверхневого екранування» має широку область різноманітних полідоменних станів, ЩО розділяє однодоменні фероелектричні та неполярні параелектричні фази. Виявилося, що смугасті домени перетворюються на лабіринт, коли величина градієнтного коефіцієнту стає нижче критичного класифікується значення, і \_ це явище як градієнтно-керований морфологічний фазовий перехід, причому число розгалужень доменних стінок може бути асоційовано з певним топологічним параметром порядку. Дисертаційна робота завершується загальними висновками та переліком використаних джерел.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше чисельно розраховано та проаналізовано фазові діаграми і доменну структуру фероелектричних наночастинок  $SrBi_2Ta_2O_9$ ,  $CuInP_2S_6$ ,  $Sn_2P_2S_6$  і тонких плівок PbTiO<sub>3</sub> для різних температур, товщин плівок і розмірів наночастинок в умовах неповного екранування спонтанної поляризації.

Виявлено появу полідоменної області в трикритичній точці фазової діаграми фероелектричних наночастинок та її розширення зі збільшенням довжини поверхневого екранування для радіуса частинки, більше ніж критичний.

Розвинуто аналітичний опис морфології доменної структури та фазових діаграм фероелектричних наночастинок.

Виведено аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного-параелектричного переходу від довжини поверхневого екранування та радіуса наночастинки.

Встановлено вплив флексоелектрохімічного зв'язку та поверхневого екранування на температуру фероелектричного переходу, розподіл

спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок та тонких плівок фероелектриків.

Показано, що внутрішнє електричне поле має сильний вплив на полярні та електромеханічні властивості деформованих плівок завдяки зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексоелектричного ефекту.

Отримані результати відкривають можливості керування полярними, діелектричними та електромеханічними властивостями наночастинок та тонких плівок фероїків за рахунок підбору умов неповного екранування і коефіцієнта флексоелектричного зв'язку, що є важливим для їх застосувань у наноелектроніці, вдосконалення існуючих та створення нових нанорозмірних елементів пам'яті на основі фероїків для новітніх нанотехнологій.

Ключові слова: нанорозмірні фероїки, розмірні ефекти, тонкі плівки, наночастинки, екранування поляризації, флексоелектричний ефект, напруження Вегарда, флексохімічний ефект.

#### SUMMARY

## Y. M. Fomichov. Influence of the flexoeffect and surface screening on the functional properties of nanosized ferroics. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 «Solid state physics». – Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The purpose of the dissertation is to determine the impact of the flexo effect and surface screening on polar properties, domain structure and phase diagrams of nanosized ferroics, in particular ferroelectric nanoparticles and thin films. The phase diagrams of thin films and nanoparticles of different sizes and shapes ferroelectrics were calculated numerically to succeed achieving of the goal of the work. The analytical expressions for the dependence of the temperature of the ferroelectric-paraelectric phase transition from the conditions of incomplete screening of polarization and sizes were derived and compared with similar dependences, calculated numerically and measured experimentally for nanosized ferroelectrics. The influence of flexo-electrochemical coupling and surface screening on phase diagrams, the distribution of spontaneous polarization and the properties of the domain structure of nanoparticles and thin films of ferroelectrics has been studied.

**Object of study** – phase diagrams, distribution of spontaneous polarization and properties of the domain structure of nanoparticles and thin films of ferroelectrics. **Subject of study** – ferroics, in particular ferroelectric nanoparticles and thin films. **Research methods** – the theory of phase transformations of Landau-Ginzburg-Devonshire, classical thermodynamics and electrostatics, theory of elasticity and semiconductor theory, variational calculations, analytic and numerical methods of solving boundary value problems for nonlinear differential equations in partial derivatives. Numerical simulations of the domain structure evolution and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles and thin films have been carried out on the basis of the Landau-Ginzburg-Devonshire theory. To simulate the realistic conditions of incomplete screening of the spontaneous polarization on the surface, it was considered covered by an ultrathin layer of a screening charge with a finite screening length.

The dissertation consists of introduction, three sections, conclusions and list of sources used. The **introduction** substantiates the relevance of the topic, general trends, formulation of the goals and objectives for achieving it, describes theoretical methods and approaches used in research, the scientific novelty and practical significance of the obtained results. The **first chapter** presents a literature review, basic concepts and definitions, state of the art in the physics of nanosized ferroics and multiferroics. The ability to influence the physical properties of ferroics by changing temperature and external fields is demonstrated. At the end of the chapter, the classical and newest applications of ferroics and multiferroics are briefly considered. The **second chapter** analyzes the results of theoretical studies of the influence of the flexo-electrical effect and the mechanical Vegard stresses (ie, flexo-chemical bonding) on the phase diagrams, polar properties and morphology of the domain structure of thin ferroelectric films under conditions of incomplete screening of the spontaneous polarization distribution. Features of the AFM-probe induced nanodomains formation near mechanically free and electrically open (without electrodes) nonpolar surfaces of ferroelectrics are considered. It is demonstrated that the developed quantitative model of local repolarization on a non-polar cut adequately describes the functional dependences of the domain sizes from the time of applying the voltage and values of the threshold activation field. A comparison of the results with experimental dependences has been made. The third chapter of the dissertation is devoted to the analysis of the theoretical results of the influence of temperature and screening length on phase diagrams, polar and dielectric properties of ferroelectric nanoparticles of different shapes, as well as the morphology of domain structure under the conditions of incomplete screening of the spontaneous polarization. The main attention is paid to the size effects of polarization distribution, morphology of the domain structure and the transition temperature to the nonpolar paraelectric phase in ferroelectric nanoparticles. Calculations are performed within the framework of the Landau-Ginzburg-Devonshire phenomenology coupled with the equations of electrostatics. In particular, we obtained the analytical results for the temperature dependence of the ferroelectric phase transition, critical size, spontaneous polarization and thermodynamic coercive field with respect to the shape and size of the SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanoparticles. The dependences of these physical properties on the ratio of the characteristic size of the particles to the surface screening length are derived. Except the area near the critical size, where the division of the system into domains plays an important role, the results of the analytical calculation of spontaneous polarization are slightly different from the numerical calculations. The proposed model reveals a significant influence of the flexoelectric effect and chemical pressure on the phase transition temperature, polar and dielectric properties of the (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanoparticles. The influence of the size effects on phase diagrams and ferroelectric polarization is analyzed for semi-ellipsoidal BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles

with three different semi-axes and a fixed volume. We derived and analyze the analytical expressions for the dependence of the ferroelectric transition temperature, average polarization and paramagnetoelectric coefficient on the particle size under the condition of a fixed volume, corresponding to the technological conditions for the nanoparticles synthesis. The analysis of the results leads to the conclusion that the size effects of phase diagrams and polarization are non-trivially dependent on the particles volume of and the ratio of the sides and open the way for controlling the properties and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles. We studied the size effects of phase diagrams and domain structure in spherical ferroelectric nanoparticles  $CuInP_2S_6$ , covered by screening layer with finite effective screening length. The phase diagram, calculated in the coordinates of «particle radius - screening length» has a wide range of various polydomain states that separates the single-domain ferroelectric and nonpolar paraelectric phases. It turned out that striped domains turn into labirinthine patterns, when the value of the gradient coefficient becomes lower than the critical value, and this phenomenon is classified as a gradient-controlled morphological phase transition. At that the number of branches on domain walls can be associated with a certain topological order parameter. The dissertation work is finished with general conclusions and list of references.

The scientific novelty of the obtained results is that for the first time we calculated numerically and analyzed phase diagrams and domain structure of ferroelectric nanoparticles  $SrBi_2Ta_2O_9$ ,  $CuInP_2S_6$ ,  $Sn_2P_2S_6$  and thin PbTiO<sub>3</sub> films for different temperatures, film thicknesses and sizes of nanoparticles under the conditions of incomplete screening of spontaneous polarization. We revealed the emergence of a polydomain region in the tri-critical point of a phase diagram of ferroelectric nanoparticles and its extension with increasing of the surface screening length for a particle radius more than critical. The developed analytical description of the domain structure morphology and phase diagrams of ferroelectric paraelectric transition temperature on the effective screening length and radius of

the nanoparticle are derived. We established the influence of flexo-electrochemical coupling and surface screening on the temperature of ferroelectric phase transition, distribution of spontaneous polarization and properties of the domain structure of ferroelectric nanoparticles and thin films. It is shown that the internal electric field has a strong influence on the polar and elastic properties of the strained films due to the electrochemical coupling of the inhomogeneous Vegard stresses and flexoelectric effect.

The obtained results open the possibilities to control the polar, dielectric and electromechanical properties of nanoparticles and thin films of ferroics due to the selection of incomplete screening conditions and flexo-coupling coefficient. The result can be very promising for their applications in nanoelectronics, improving existing ones and creating new one nanoscale memory elements based on ferroics for the advanced nanotechnology.

**Keywords:** nanosized ferroics, size effects, thin films, nanoparticles, polarization screening, flexoelectric effect, Vegard stress, flexo-chemical effect

#### СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в міжнародних наукових періодичних виданнях:

 Morozovska, A.N. Nanoferroics: State-of-art, gradient-driven couplings and advanced applications (Author's review – invited article) / A.N. Morozovska, I.S. Vorotiahin, Ye.M. Fomichov, C.M. Scherbakov // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2018. – Vol.21. N 2. – P. 139-151;

Eliseev, E.A. Defect driven flexo-chemical coupling in thin ferroelectric films / E.A. Eliseev, I.S. Vorotiahin, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, S.V. Kalinin, Y.A. Genenko and A.N. Morozovska // Phys.Rev. B. – 2018. – Vol.97. – P. 024102 –1-10;

3. Morozovska, A.N. Self-consistent theory of nanodomain formation on non-polar surfaces of ferroelectrics / A.N. Morozovska, A. Ievlev,

V.V. Obukhovskii, Y.M. Fomichov, O.V. Varenyk, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin and E.A. Eliseev // Phys.Rev. B. – 2016. – Vol.93. – P. 165439 –1-10;

4. Eliseev, E.A. Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar and dielectric properties of (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric nanoparticles / E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, M.V. Silibin, N.V. Morozovsky and A.N. Morozovska // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol.119. – P. 204104 –1-11;

5. Eliseev, E.A. Fixed Volume Effect on Polar Properties and Phase Diagrams of Ferroelectric Semi-ellipsoidal Nanoparticles / E.A. Eliseev, V.V. Khist, Ye.M. Fomichov, M.V. Silibin, G.S. Svechnikov, A.L. Kholkin, D.V. Karpinsky, V.V. Shvartsman and A.N. Morozovska // Eur. Phys. J. B. – 2018. – Vol.91: 150. – P. 214103 –1-15;

6. Eliseev, E.A. Labyrinthine domains on the phase diagram of ferroelectric nanoparticles: Manifestation of gradient-driven topological phase transition / E.A. Eliseev, Y.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Yu.M. Vysochanskii, P. Maksymovich and A.N. Morozovska // Phys.Rev. B. – 2018. – Vol.98. – P. 054101–1-20;

7. Morozovska, A.N. Analytical description of domain morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, Y.M. Fomichov,
P. Maksymovych, Yu.M. Vysochanskii and E.A. Eliseev // Acta Materialia – 2018.
– Vol.160. – P. 109-120.

#### Матеріали наукових конференцій:

8. E.A. Eliseev, I.S. Vorotiahin, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, S.V. Kalinin, Y.A. Genenko, A.N. Morozovska. Flexo-chemical coupling in ferroelectric thin films with defect layer // VIII Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics» (Kyiv, Ukraine, December 12-14), O.26, pages 43-44;

9. E.A. Eliseev, Ye.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Yu.M. Vysochanskii, P. Maksymovich and Anna N. Morozovska. Labyrinthine domains on the phase diagram of ferroelectric nanoparticles: a manifestation of gradient-driven topological phase transition // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Conference on Ferroelectric Physics (Uzhgorod, Ukraine, September 18-20), P1-23, pages 62-63;

10. E.A. Eliseev, Ye.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Y.M. Vysochanskii, P. Maksymovich and A.N. Morozovska. Gradient-driven morphological phase transition in ferroelectric nanoparticles // TOPO2018 (Natal, Brazil, June12-16).

## 3MICT

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	6
СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	10
3MICT	13
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	16
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1.	26
МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНІ ФЕРОЇКИ ТА МУЛЬТИФЕРОЇКИ	26
1.1. Вступ	26
1.2. Історія відкриття та означення фероїків та мультифероїків	28
1.3. Вплив температури і зовнішніх полів на фізичні властивості фероїків	31
1.4. Застосування мікро- та нанорозмірних фероїків: тенденції і перспективи	35
1.5. Висновки до розділу 1	36
РОЗДІЛ 2.	37
ВПЛИВ ФЛЕКСОХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ФЕРОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВОК З ПРУЖНИМИ ДЕФЕКТАМИ	37
2.1. Вступ	37
2.2. Постановка задачі	41
2.3. Аналіз результатів чисельного моделювання	46
2.3.1. Вплив знаку коефіцієнта Вегарда на поляризацію, доменну структуру та пружні поля	48
2.3.2. Температурна еволюція спонтанної поляризації, доменної структури та пружніх полів	53
2.3.3. Вплив флексоефекту на просторовий розподіл компонент поляризації, електричних та пружніх полів	57
2.3.4. Вплив флексохімічного ефекту на залежність температури фазового переходу від товщини плівки	62
2.3.5. Вплив концентрації дефектів і довжини поверхневого екранування на доменну структуру	72

2.4. Вплив поверхневого екранування на утворення нанодоменів на	
неполярних зрізах фероелектриків	75
2.4.1. Постановка задачі	75
2.4.2. Моделювання та інтерполяція динаміки поляризації	78
2.4.3. Порівняння форми та розмірів домену з експериментом	85
2.5. Висновки до підрозділу 2	87
РОЗДІЛ З.	90
ВПЛИВ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК	90
3.1 Вплив поверхневих і розмірних ефектів на фазові діаграми, полярні і діелектричні властивості фероелектричних наночастинок (Sr, Bi) Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	90
3.1.1. Вступ	90
3.1.2. Постановка задачі	93
3.1.3 Аналітичний розв'язок для однодоменного випадку	94
3.1.4. Розмірні ефекти фазових діаграм і полярних властивостей наночастинок SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	99
3.1.5 Вплив нестехіометрії на полярні властивості наночастинок $Sr_{1-x}Bi_{2+x}Ta_2O_9$	104
3.1.6. Висновки до підрозділу 3.1	112
3.2. Полярні властивості та фазові діаграми фероелектричних півеліпсоїдальних наночастинок BiFeO <sub>3</sub>	113
3.2.1. Вступ	113
3.2.2.1 Постановка задачі та основні рівняння	115
3.2.2.2 Умови стабільності однодоменних станів в півеліпсоїдальних наночастинках	118
3.2.3. Розмірні ефекти поляризації і фазових діаграм півеліпсоїдальних наночастинок	121
3.2.4. Розмірний ефект парамагнітоелектричного коефіцієнту	125
3.2.5. Висновки до підрозділу 3.2	127
3.3. Лабіринтні домени на фазовій діаграмі фероелектричних наночастинок CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	128
3.3.1. Вступ	128
3.3.2. Постановка задачі	130
3.3.3. Фазова діаграма наночастинок CIPS з лабіринтними доменами	134

3.3.4. Порівняння з експериментом	141
3.3.5 Висновки до підрозділу 3.3	146
ВИСНОВКИ	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	149
ДОДАТОК	173

#### ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

- АСМ атомний силовий мікроскоп
- АФД антиферодисторсія
- АФЕ антифероелектрик
- АФМ антиферомагнетик
- ЛГД Ландау-Гінзбург-Девоншир
- МЕ магнітоелектричний
- МФР мультифероїк
- ПЕ параелектрик
- ПМЕ парамагнітоелектричний ефект
- ПСМ п'єзоелектрична силова мікроскопія
- ТФП топологічний фазовий перехід
- ФЕ фероелектрик
- ФМ феромагнетик
- ФП фазовий перехід
- ФР фероїк
- FEM метод скінчених елементів
- LNO ніобат літію LiNbO<sub>3</sub>
- РТО титанат свинцю РbTiO<sub>3</sub>
- CIPS шаруватий перовськіт CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>
- SBT шаруватий фероелектрик Sr<sub>y</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>
- STEM скануюча тунельна електронна мікроскопія.

#### ВСТУП

Актуальність теми досліджень. Нанорозмірні фероїки – унікальні модельні об'єкти для фундаментальних досліджень властивостей полярних поверхонь, механізмів екранування спонтанної поляризації вільними носіями [1, 2] та виникнення різних багатодоменних станів [3, 4, 5, 6]. Нанофероїки вважаються найбільш цікавими об'єктами для фундаментальної науки та перспективними для новітніх застосувань у нанотехнологіях.

За своєю природою нанорозмірні фероїки є просторово неоднорідними системами з власними деформаціями, хімічними неоднорідностями та/або градієнтами поляризації, котрі є неминуче присутніми поблизу поверхонь та на інтерфейсах, навколо точкових і топологічних дефектах, типу іонів, вакансій, доменних стінок, пружних двійників. Згідно з експериментами, феноменологічними та мікроскопічними теоріями, флексоефект y наносистемах суттєво впливає на широкий спектр їх електромеханічних, електрохімічних та електрофізичних характеристик та особливості фазових діаграм. Флексоелектричний зв'язок є універсальним з точки зору теорії симетрії, як існуючий за довільної симетрії, але особливо помітний у нанорозмірних фероїках. Флексоелектричний зв'язок суттєво змінює динаміку локальної електрохімічної поведінки наноматеріалів із рухомими зарядами, він впливає на структуру фероелектричних та фероеластичних доменів.

Типовим прикладом нанорозмірних фероїків є фероелектричні тонкі плівки та наночастинки, полярно активні властивості яких привертають постійну увагу дослідників, і можуть продемонструвати ідеальні можливості контролю зазначених можливостей. Класичні приклади – нетривіальні експериментальні результати Yadlovker&Berger [7, 8, 9], які виявили посилення полярних властивостей циліндричних наночастинок сегнетової солі (Rochelle salt). Frey& Payne [10], Zhao et al [11], Drobnich et al [12], Erdem et al [13], Yu et al [14] та Golovina et al [15, 16, 17] демонструють

можливість контролю, величини температур фазового переходу та інших особливостей, включаючи появу нових полярних фаз BaTiO<sub>3</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> та KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> нанопорошків та нанокерамік за допомогою розмірних ефектів. Зростаючий інтерес пов'язаний з впливом поверхні та розмірних ефектів у фероелектричних наночастинках Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> та BaTiO<sub>3</sub> на фоторефрактивні властивості їх суспензії в нематичних рідких кристалах [18, 19]. Тому теоретичні і експериментальні дослідження в цій галузі фізики є актуальними.

Феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) y поєднанні з електростатичними рівняннями дозволяє встановити фізичне походження аномалій полярно активних і діелектричних властивостей, а також зміни фазових діаграм, що з'являються у разі зменшення розмірів фероелектричних частинок та тонких плівок. Зокрема Niepce [20], Huang et al [21, 22], Glinchuk et al [23, 24], Ma [25], Khist et al [26], Wang et al [27], Morozovska et al [28, 29, 30, 31] та Eliseev et al [32] показали, що зміни температур переходу, посилення або ослаблення спонтанного полярного та/або магнітного порядку В однодоменних сферичних, дальнього еліпсоїдальних та циліндричних наночастинках розмірів (4 - 100) нм обумовлені різними фізичними механізмами, такими як поверхневий натяг, кореляційний ефект, деполяризації, флексоелектричні поле явища. електрострикція, магнітоелектричний зв'язок, магнітострикція і так званий «хімічний тиск» або «напруження/деформації Вегарда». Останній ефект полягає в тому, що у фероїку з пружними дефектами виникають додаткові неоднорідні напруження та/або деформації, які лінійно пропорційні варіації концентрації пружних дефектів, причому, коефіцієнт пропорційності можна визначити із залежності постійної гратки фероїка від концентрації дефектів, наприклад, вакансій кисню. Із незалежних експериментів виявлено, що залежність постійної гратки від концентрації підпорядковується, як правило, лінійному закону «правилу» Вегарда.

На відміну від реальності, переважна більшість теоретичних моделей (як феноменологічних, так і мікроскопічних) розглядають тонкі плівки та наночастинки вкриті ідеально провідними електродами, і тому їх монодоменний стан апріорі вважається стабільним за умов повного екранування спонтанної поляризації електродами з нескінченно малою довжиною екранування.

Лише невелика кількість теоретичних досліджень враховує неповне екранування спонтанної поляризації вільними поверхневими зарядами з ненульовою довжиною екранування в фероелектричних наночастинках [33, 34. 35. плівках 38]. Дослідження 36] та тонких [37, впливу флексоелектричного ефекту на доменну структуру і фазові діаграми фероелектричних наночастинок та тонких плівок, за умов неповного екранування спонтанної поляризації, були відсутніми до публікації основних результатів цієї дисертаційної роботи.

Викладені вище факти визначають актуальність та новизну теми дисертації «Вплив флексоефекту та поверхневого екранування на функціональні властивості нанорозмірних фероїків».

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним напрямам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках бюджетних тем: III-3-13 «Моделювання магнітних властивостей, магнітоелектричних взаємодій та аномалій поверхневих станів в наноматеріалах, мультифероїках і графеноподібних матеріалах» (№0113U000479, 2013 - 2018); II-10-14 «Дослідження електропровідності доменних стінок сегнетоелектричних мікро- і нанодоменів: теорія та експеримент – теоретичні розрахунки розмірних ефектів II-3-15(H) «Новітні доменних структур»; багатофункціональні наноматеріали з гігантським магнітоелектричним відгуком та мультифероїчною фазою при кімнатних температурах на основі твердих розчинів наноструктурованих перовськитів» (№ 0115U001455, 2015 -2017); III-8-16 «Моделювання особливостей фазових, діаграм та фізичних

властивостей оксидних мультифероїків з ротосиметрією, електронної структури реальних поверхонь в кристалах типу сфалериту і вюрциту та оксидних уособлених нанокластерів, імплантованих магнітними домішками» (№0116U003511, 2016 - 2018); ІІІ-6-17 «Флексоефект і дефекти структури в нано- та макроскопічних оксидних матеріалах для нового покоління пристроїв електронної техніки» (№ 0117U002198, 2017 - 2019); та міжнародних грантів: No. 07-06-15 «Дослідження нелінійної динаміки просторового розподілу іонних і електронних носіїв заряду в полярноактивних тонкошарових мезо- і нанорозмірних структурах» (№ 0115U005301, 2015 - 2016); Міжнародний грант «Center for Nanophase Materials Sciences (Grant No. CNMS2016-061, 2016)» та Міжнародний грант «European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 778070», (2017 - 2020).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу флексоефекту та поверхневого екранування на полярні властивості, доменну структуру та фазові діаграми нанорозмірних фероїків, зокрема фероелектричних наночастинок та тонких плівок.

Для успішного досягнення мети роботи були поставлені такі завдання:

(а) Чисельно розрахувати фазові діаграми тонких плівок різної товщини
 (2 - 50) нм і наночастинок фероелектриків різних розмірів
 (4 - 100) нм та форми (сферична, циліндрична, еліпсоїдальна).

Вивести та порівняти аналітичні (б) вирази ДЛЯ залежності температури фероелектричного-параелектричного переходу від VMOB неповного екранування спонтанної поляризації на поверхні та розмірів (товщини плівки, радіуса наночастинок) з аналогічними залежностями, кінцевих елементів виміряними розрахованими методом та експериментально для нанорозмірних фероелектриків, які знаходяться в однодоменних та полідоменних станах.

(в) Встановити вплив флексоелектричного ефекту, ефекту Вегарда, флексоелектрохімічного зв'язку та поверхневого екранування на фазові

діаграми (зокрема на температури переходів у параелектричну, однодоменну та різні полідоменні фази), розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок та тонких плівок фероелектриків.

Об'єкт дослідження – фазові діаграми, розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок та тонких плівок фероелектриків.

*Предмет дослідження* – фероїки, зокрема фероелектричні наночастинки і тонкі плівки.

Методи дослідження – теорія фазових переходів Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД), класична термодинаміка та електростатика, теорія пружності та теорія напівпровідників, варіаційне числення, аналітичні та чисельні методи розв'язку крайових задач для нелінійних диференційних рівнянь в частинних похідних. Чисельне моделювання еволюції доменної структури та фазових діаграм наночастинок та тонких плівок фероелектриків проводився на базі теорії ЛГД. Щоб змоделювати реалістичні умови неповного екранування спонтанної поляризації на поверхні частинки або плівки, вона вважалася вкритою ультратонким шаром екрануючого заряду з кінцевою ефективною довжиною екранування.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

в умовах неповного екранування спонтанної поляризації розраховано чисельно та проаналізовано фазові діаграми і доменну структуру фероелектричних тонких плівок PbTiO<sub>3</sub> і наночастинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> для різних температур, товщин плівок і розмірів наночастинок (4 - 100) нм;

встановлено вплив флексоелектрохімічного зв'язку та поверхневого екранування на температуру фероелектричного переходу, розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок та тонких плівках фероелектриків;

показано, що внутрішнє електричне поле має сильний вплив на полярні та пружні властивості деформованих плівок завдяки зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексоелектричного ефекту;

виявлено, що через флексоелектричний ефект не відбувається індукованого розміром переходу до параелектричної фази до товщини (2 - 4) нм в епітаксіальнихплівках PbTiO<sub>3</sub> на підкладці, яка стискає плівку. Походження цього явища - перехід від смугових доменів до доменів замикаючого типу, що виникає у разі зменшення товщини плівки нижче 4 нм, причому, розворот поляризації обумовлений флексоелектричним зв'язком і полегшується негативним коефіцієнтом Вегарда;

виявлено зародження полідоменної області в трикритичній точці фазової діаграми фероелектричних наночастинок та її розширення зі збільшенням довжини поверхневого екранування для радіуса частинки більшого, ніж критичний;

розвинуто аналітичний опис морфології доменної структури та фазових діаграм фероелектричних наночастинок;

виведено аналітичні вирази для залежності температур фазових переходів у моно- та полідоменні стани від довжини поверхневого екранування та радіуса наночастинки;

продемонстровано добре узгодження між аналітичними виразами і аналогічними залежностями, розрахованими методом кінцевих елементів та виміряними експериментально для різних наночастинок в однодоменних та полідоменних станах.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати вказують на привабливі можливості керування полярними, діелектричними та електромеханічними властивостями наночастинок та тонких плівок фероїків за рахунок підбору умов неповного екранування і коефіцієнта флексоелектричного зв'язку, що може бути дуже перспективним для застосувань таких плівок у наноелектроніці. Результати доцільно використати для видачі рекомендацій для вдосконалення існуючих та

створення нових нанорозмірних елементів пам'яті на основі фероїків для новітніх нанотехнологій.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, що виносяться на захист, отримані Є.М. Фомічовим самостійно. У роботах [1\*] – [7\*], опублікованих у співавторстві, до дисертації включені лише ті оригінальні результати, які отримані Є.М. Фомічовим особисто. В усіх роботах, виконаних у співавторстві з науковим керівником, д.ф.-м.н. Є.А. Єлісєєвим, та/або д.ф.-м.н. А.М. Морозовською, їм належить постановка задач, вибір методів їх розв'язання, аналітичні розрахунки, аналіз результатів та висновки. Закордонні співавтори (Ү.А. Genenko, S.V. Kalinin, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, P. Maksymovich, V.Ya. Shur, M.V. Silibin, V.V. Shvartsman) разом з українськими вченими (член-кор. М.Д. Глинчук, член-кор. Ю.М. Височанський, проф. В.В. Обуховський, проф. Г.С. Свєчніков) переважно брали участь в інтерпретації та обговоренні результатів, або виготовленні зразків (V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, A.V. Semchenko). Частина чисельних розрахунків, яка була виконана к.ф.-м.н. О.В. Вареником, к.ф.-м.н. В.В. Хіст, не включена до дисертаційної роботи.

У авторському огляді [1\*] Є.М. Фомічовим виконана значна частина оригінальних чисельних розрахунків, наведених в розділі 3 огляду та викладена у розділі 2 дисертації (підрозділи 2.2 - 2.3.3, відповідно). Розділ 1 дисертації містить оглядову частину статті [1\*].

У статті [2\*] Є.М. Фомічов самостійно виконав певну частину чисельних розрахунків, результати яких викладені у другому розділі дисертації (підрозділи 2.3.4 - 2.3.5).

У статті [3\*], Є.М. Фомічовим знайдено інтерполяційні функції для результатів чисельних розрахунків динаміки поляризації (підрозділ 2.4.2). Також Є.М. Фомічов брав активну участь у порівнянні знайдених інтерполяцій з експериментом (підрозділ 2.4.3).

У статтях [4\*, 5\*, 6\*] Є.М. Фомічов самостійно виконав значну частину чисельних розрахунків та провів порівняння з експериментом у роботі [4\*].

Ці результати викладені у 3 розділі дисертації (підрозділи 3.1 - 3.3, відповідно).

У статті [7\*] Є.М. Фомічовим виконана частина чисельних розрахунків та проведено порівняння з експериментом (підрозділ 3.4).

Згідно до зазначеного вище особистого внеску, Є.М. Фомічов брав активну участь у написанні відповідних оригінальних розділів статей [1\* - 7\*].

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи доповідалися на 3-х міжнародних наукових фізичних конференціях:

- VIII Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics», December 12-14, 2017 Kyiv, Ukraine.
- TOPO2018, June12-16, 2018 Natal, Brazil.
- V Українсько-польсько-литовська конференція з фізики сегнетоелектриків, 18-20 вересня, 2018 Ужгород, Україна.

Публікація результатів дисертації. За тематикою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей (3 статті у Physical Review B, 1 стаття у Journal of Applied Physics, 1 стаття у European Physical Journal B, 1 авторський огляд у Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics) та 1 стаття в Acta Materialia.

Всі статті, в яких детально викладені основні результати дисертаційної роботи, завантажені в ArXiv (condensed matter section) і є у вільному доступі наукової спільноти з 01.06.2018.

[1\*] Morozovska, A.N. Nanoferroics: State-of-art, gradient-driven couplings and advanced applications (Author's review – invited article) / A.N. Morozovska,
I.S. Vorotiahin, Ye.M. Fomichov, C.M. Scherbakov // Semiconductor Physics,
Quantum Electronics & Optoelectronics – 2018. – Vol.21. N 2. – P. 139-151;

[2\*] Eliseev, E.A. Defect driven flexo-chemical coupling in thin ferroelectric films / E.A. Eliseev, I.S. Vorotiahin, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, S.V. Kalinin, Y.A. Genenko and A.N. Morozovska // Phys.Rev. B. – 2018. – Vol.97. – P. 024102 –1-10;

[3\*] Morozovska, A.N. Self-consistent theory of nanodomain formation on non-polar surfaces of ferroelectrics / A.N. Morozovska, A. Ievlev, V.V. Obukhovskii,
Y.M. Fomichov, O.V. Varenyk, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin and E.A. Eliseev // Phys.Rev. B. – 2016. – Vol.93. – P. 165439 –1-10;

[4\*] Eliseev, E.A. Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar and dielectric properties of (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric nanoparticles / E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, M.V. Silibin, N.V. Morozovsky and A.N.Morozovska // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol.119. – P. 204104 –1-11;

[5\*] Eliseev, E.A. Fixed Volume Effect on Polar Properties and Phase Diagrams of Ferroelectric Semi-ellipsoidal Nanoparticles / E.A. Eliseev, V.V. Khist, Ye.M. Fomichov, M.V. Silibin, G.S. Svechnikov, A.L. Kholkin, D.V. Karpinsky, V.V. Shvartsman and A.N. Morozovska // Eur. Phys. J. B. – 2018. – Vol.91: 150. – P. 214103 –1-15;

[6\*] Eliseev, E.A. Labyrinthine domains on the phase diagram of ferroelectric nanoparticles: Manifestation of gradient-driven topological phase transition / E.A. Eliseev, Y.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Yu.M. Vysochanskii, P. Maksymovich and A.N. Morozovska // Phys.Rev. B. – 2018. – Vol.98. – P. 054101–1-20;

[7\*] Morozovska, A.N. Analytical description of domain morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, Y.M. Fomichov, P. Maksymovych, Yu.M. Vysochanskii and E.A. Eliseev // Acta Materialia – 2018. – Vol.160. – P. 109-120.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел із 230 найменувань. Вона викладена на 174 сторінках та містить 45 рисунків, 7 таблиць.

#### РОЗДІЛ 1.

# МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНІ ФЕРОЇКИ ТА МУЛЬТИФЕРОЇКИ 1.1. Вступ

Розвиток нанотехнологій наблизився до стадії, пов'язаної з можливістю їх безпосереднього та широкого впровадження, що насамперед відноситься до електроніки, котра потребує переходу від мікро- до наноелектроніки. Отже, потрібно постійно шукати нові матеріали або досліджувати відомі у нанорозмірах.

За останні два десятиліття той факт, що наноструктури мають відмінні від об'ємних властивостей характеристики, був підтверджений для більшості типів матеріалів, включаючи електричні, оптичні, магнітні і механічні [39]. Це дало поштовх до нових напрямків досліджень у сфері природничих наук, назвати таких як наномеханіка, нанооптика, наноплазмоніка та молекулярна мікроелектроніка, та встановило перспективи фундаментальних і прикладних досліджень у сфері біофізики, фізики та матеріалознавстві. Важливою складовою цього науково-технічного напрямку є розробка та дослідження наноструктурних матеріалів, дослідження властивостей отриманих наносистем.

Під наноматеріалами розуміють матеріали, в яких хоча б один із лінійних розмірів менший, ніж 100 нм. Однак деякі дослідники вважають, що межа переходу до нанорозмірів повинна пов'язуватись з певною фізичною величиною, наприклад, довжиною вільного пробігу частинки у структурі, розмірами доменних стінок чи довжиною хвилі де Бройля [40]. Необхідно відмітити й те, що нанооб'єкти мають свою градацію в залежності від їх розмірів. Нанооб'єкти поділяють на нуль, одно-, дво-, тривимірні. До тривимірних відносять нанокластери та нанодомени, двовимірні – доменні стінки та тонкі плівки, одновимірні – квантові нитки, нанотрубки, нульвимірні – квантові крапки. Крім того, нині широко використовуються

їхні комбінації, яскравим прикладом таких структур є надгратка. Розміри деяких структур наведені в табл. 1.1 [41, 42]

Οδ'εκτ	Параметр об'єкту	Величина параметру
Макро: >1 мм		(мм)
Чіпи, інтегральні	Характерні розміри	0,1-1
мікросхеми		
Серце дорослої людини	Характерні розміри	100
Мобільні телефони,	Характерні розміри	100
планшети та ін.		
Мікро: 1-10 <sup>3</sup> мкм		(мкм)
Топологічні елементи	Характерні розміри	0,1-1
мікросхем		
Клітини крові	Характерні розміри	7
Клітини серця	Характерні розміри	50
Нано: 1-10 <sup>3</sup> нм		(нм)
Атоми	Діаметр атома Si	0,236
Кристалічна гратка	Постійна гратки Si	0,543
Фулерен	Розмір	0,714
Скануючий тунельний	Відстань між зондом	~1
мікроскоп	та поверхнею	
Вуглецеві нанотрубки	Діаметр осі	1-5
Зондова нанолітографія	Ширина лінії	5-15
Квантові крапки	Розміри	1-10
Квантові дроти	Переріз	<10 ×10
Квантові ями	Розміри	10-100
Датчики нанопереміщень	Чутливість	5-100
Клітинна мембрана	Товщина	7

Табл. 1.1 Характерні розміри деяких наноструктур

Подальший виклад матеріалу розділу 1 ґрунтується на авторському огляді [1\*], в якому автор дисертаційного дослідження є співавтором.

#### 1.2. Історія відкриття та означення фероїків та мультифероїків

Теорію фазових перетворень у речовинах з параметром далекосяжного порядку, започаткував Л.Д. Ландау у 1937 році. Він припустив, що вільна енергія будь-якої системи повинна бути аналітичною функцією і відповідати симетрії Гамільтоніана. В околі критичної температури фазового переходу  $T_C$ , вільну енергію можна розкласти по ступенях параметра порядку. Сучасна теорія фазових переходів Ландау базується на уявленні про зв'язок фазового переходу зі зміною симетрії фізичної системи, й широко застосовується до опису фазових діаграм фероїків і мультифероїків [43, 44].

У 1959 році І.Е. Дзялошинський, відкрив разом із співавторами магнітоелектричний (МЕ) ефект, який є основною властивістю мультифероїків – існуванням декількох параметрів порядку та можливістю їхньої взаємодії через зовнішні поля.

Назву «фероїки» (ФР) ввів Аізу [45, 46], зауваживши, що можливість фазового переходу, наведеного зовнішнім полем поблизу температур  $T_C$ , є особливою рисою цих речовин. За означенням, фероїки – це конденсовані речовини, в яких за певних зовнішніх умов (при зміні температури, тиску, тощо) відбувається спонтанне зниження симетрії, результатом якого є колективний фазовий перехід (ФП) його елементарної структури у впорядкований стан [47]. В цьому стані виникає векторний (або тензорний) «параметр далекого порядку», напрямок (або величину) якого, як правило, між кількома метастабільними можна змінювати станами, шляхом прикладання фізичного поля, величина якого більша від коерцитивного (явище гістерезису у фероїках). Деякі фероїки у впорядкованому стані спонтанно розбиваються на «домени» – мікроскопічні області з певним напрямком (та/або величиною) параметра порядку. «Власними» фероїками (інша назва – фероїки першого порядку) є твердотільні феромагнетики, антиферомагнетики, фероелектрики, антифероелектрики, фероеластики, речовини з антиферодисторсією. Останнім часом до фероїків відносять

магнітні та фероелектричні релаксори, квантові параелектрики, суперпарамагнетики, та суперпараелектрики, тому що в цих речовинах є можливість фазового переходу, наведеного зовнішнім полем поблизу  $T_C$ .

У феромагнетиках (ФМ) параметром порядку є вектор спонтанної намагніченості гратки М(Т,Н), який виникає нижче температури Кюрі  $T_C$  за рахунок впорядкування орієнтації елементарних спінів (фазовий перехід типу «порядок-безлад», рис. 1.1 (а) і має гістерезисну поведінку в залежності від зовнішнього магнітного поля Н (рис. 1.1(б)). Нижче  $T_C$  існує доменна структура.

У антиферомагнетиках (AФM) параметром порядку є вектор різниці між спонтанною намагніченістю окремих підграток L(T,H), який виникає нижче температури Нееля  $T_N$ . Намагніченість M у AФM має антигістерезисну поведінку в залежності від зовнішнього магнітного поля H (рис. 1.1 (в)).

У фероелектриках (ФЕ) параметром порядку є вектор спонтанної P(T,E), який поляризації гратки виникає нижче «фероелектричної температури Кюри» *T<sub>FE</sub>* за рахунок виникнення або впорядкування орієнтації елементарних диполів (фазові переходи типу «зміщення» або «упорядкування-розпорядкування», рис. 1.1 (a) і має гістерезисну поведінку в залежності від зовнішнього електричного поля Е (рис. 1.1 (б)). Нижче Т<sub>FE</sub> існує доменна структура.

У антифероелектриках (A $\Phi$ E) параметром порядку є вектор спонтанної поляризації окремих підграток A(T,E), який виникає нижче температури  $T_{AFE}$ . Р має антигістерезисну поведінку в залежності від зовнішнього електричного поля E (рис. 1.1 (в)). Доменна структура не існує в одновісних A $\Phi$ E.



Рис. 1.1 (а) – Типова температурна залежність параметру порядку в феромагнетиках (ФМ) та фероелектриках (ФЕ); (b) – Гістерезисна поведінка параметру порядку в залежності від зовнішнього поля нижче температури переходу; (c) – Подвійний гістерезис («анти-гістерезис») параметру порядку в залежності від зовнішнього поля нижче температури переходу, характерний для антиферомагнетиків (АФМ) і антифероелектриків (АФЕ). Адаптовано з роботи [48].

У фероеластиках параметром порядку є компонента тензора спонтанної деформації гратки u(T,p), яка має гістерезисну поведінку в залежності від зовнішнього тиску p та виникає нижче температури ФП за рахунок спонтанного зниження симетрії елементарної комірки [45, 46]. Іноді фероеластичний ФП супроводжується появою вторинного параметру порядку – поляризації (що також реєструється експериментально).

У речовинах з антиферодисторсією (АФД) структурним параметром порядку є псевдовектор кута статичного повороту певних кристалографічних груп  $\Phi(T,p)$ , який виникає спонтанно нижче температури ФП за рахунок спонтанного зниження симетрії (викривлення) у елементарній комірці (рис. 1.2), при цьому речовина розбивається на «пружні» домени – «двійники», що реєструється експериментально [49].



Рис. 1.2 – Структурний АФД параметр порядку – псевдовектор кута повороту кисневих октаедрів у мультифероїках BiFeO<sub>3</sub> (a) і EuTiO<sub>3</sub> (б). Адаптовано з роботи [50].

Речовини які мають одночасно більше однієї зі згаданих властивостей фероїків називаються мультифероїками (МФР). Таким чином, мультифероїк - це «складний» фероїк другого (або вищого) порядку, в якому за певних зовнішніх умов співіснують і (головне) взаємодіють два (або більше) параметрів порядку різної фізичної природи (наприклад, спонтанна поляризація і намагніченість). Сприйнятливість та доменна структура різних типів взаємопов'язані у мультифероїках, що робить їх унікальними об'єктами фізичних досліджень [51]. для фундаментальних Для застосувань мультифероїків вкрай важливо, що зовнішнє поле, яке індукує гістерезисну поведінку одного з параметрів порядку, буде індукувати гістерезисні зміни іншого за рахунок зв'язку між цими параметрами.

# 1.3. Вплив температури і зовнішніх полів на фізичні властивості фероїків

У макроскопічних ФР і МФР температура, зовнішній електричні і магнітні поля, тиск (або деформація) є основними інструментами керування їх фазовим станом, величиною сприйнятливості і особливостями доменної структури. На рис. 1.3 наведена температурна залежність параметрів порядку у мультифероїку BiFeO<sub>3</sub>, з якої видно, що зі зниженням температури у

матеріалі виникають спочатку спонтанна поляризація (нижче 1100 К), а потім і антиферомагнітне впорядкування (нижче 650 К). Антиферодисторсійний параметр порядку, який виникає в околі 1400 К, стрибком змінює свою симетрію (вигляд і кількість компонент) при 1100 К і 1300 К.



Рис. 1.3 – Температурна залежність параметрів порядку у мультифероїку ВіFeO<sub>3</sub>. Вертикальними пунктирними прямими позначені переходи між різними фазами. Вертикальним шрифтом вказані позначення різних симетрій (кубічної Pm3m, тетрагональної I4/mcm, орторомбічної Pbnm та ромбоедричної R3c), які відповідають кожній фазі. Адаптовано з роботи [52].

Було встановлено, що товщина напружених плівок, цілеспрямована зміна розмірів та форми наночастинок ФР і МФР інструментами відкриває можливості керування їх фазовими діаграмами, параметрами порядку, величиною сприйнятливості, МЕ зв'язком і особливостями доменної структури при фіксованій температурі [43, 50, 52, 23]. Як приклад, на рис. 1.4 (а) наведена залежність основних компонент тензора МЕ зв'язку від радіуса нанострижня МФР, з якої видно, що МЕ зв'язок може зростати у сотні і тисячі разів при зменшенні радіусу.



Рис. 1.4 (а) – Залежність основних компонент тензора квадратичного магнітоелектричного (МЕ) зв'язку [12, 21, 22] від радіуса нанострижня мультифероїка BiFeO<sub>3</sub>. Адаптовано з роботи [23]; (б) – Фазова діаграма наночастинки BaTiO<sub>3</sub> в координатах «температура - радіус частинки». ПЕ – неполярна параелектрична фаза, ФЕ – полярна фероелектрична фаза. Адаптовано з роботи [53].

Було виявлено значний вплив флексохімічного ефекту на температуру фазового переходу, полярні та діелектричні властивості нанофероїків [53, 38], оскільки v наноструктурах icnye, винайдений член-кор. М.Д. Глинчук [32]. співавторами, спонтанний флексоефект та Флексоелектричний ефект – це лінійний зв'язок між градієнтом деформації та поляризацією (прямий флексоефект), та між градієнтом поляризації та деформацією (зворотній флексоефект) [54]. Хімічний тиск – механічні напруження, що виникають у матеріалі внаслідок зміни розмірів кристалічної гратки навколо пружних дефектів [55]. Як приклад, на рис. 1.4 (б) наведена фазова діаграма наночастинки ВаТіО<sub>3</sub> в координатах «температура - радіус частинки». З діаграми випливає, що неполярна параелектрична (ПЕ) фаза, яка зазвичай стабільна при високих температурах і малих радіусах частинки, знову переходить у полярну (ФЕ) фероелектричну фазу при зменшенні

радіусу, у відповідності з експериментом Чу та ін. [56]. Це відбувається завдяки розмірному ефекту флексохімічного зв'язку.

Встановлено, що флексоелектричний зв'язок може індукувати зсувні поверхневі акустичні хвилі у неп'єзоелектричних матеріалах [57]. Флексоелектричний зв'язок може індукувати м'яку акустичну моду і неспівмірні просторово-модульовані фази у фероелектриках [58, 59, 60], причому у разі зростання константи флексоелектричного зв'язку вище критичного значення, виникає м'яка акустична мода, на спектрі якої з'являється щілина [60].

Встановлений вплив розмірних ефектів на полярні властивості і фазові діаграми систем типу «тонка фероелектрична плівка вкрита шаром поверхневого заряду електрохімічної природи (іонів, вакансій)» [61, 62, 63]. Продемонстровано, що в плівці виникає вбудоване електричне поле, створене шаром заряду, яке обернено пропорційне товщині плівки і складним нелінійним чином залежить від густин заряду і прикладеної напруги. Завдяки вбудованому полю у плівці можуть існувати чотири фази: нефероелектрична, «нові» змішані феро- та антиферо-іонна фази, та фероелектрична фаза. Причому, перехід між нефероелектричною та змішаними фазами є розмитим, а перехід між фероелектричною та змішаними – чітким, на відміну від випадку плівки без поверхневого заряду, коли існує тільки два стани – фероелектричний та параелектричний з чітким фазовим переходом між ними. При екрануванні іонами, стани з різними напрямками спонтанної поляризації не є фізично еквівалентними, причому виникають від 2-х до 4-х метастабільних станів поляризації. Одержані результати мають фундаментальне значення для розуміння нелінійних фізичних процесів, які відбуваються у нанофероїках, а також для інтерпретації і обробки експериментальних результатів скануючої зондової та тунельної електронної мікроскопії є корисними для створення нових елементів пам'яті.

1.4. Застосування мікро- та нанорозмірних фероїків: тенденції і перспективи

На сьогодні фероїки широко застосовуються у нелінійній оптиці як матеріали, фоторефрактивні спонтанного i індукованого для двопроменезаломлення, генератори гармоніки, другої для оптичного узгодження фаз, оптичні затвори, модулятори, дефлектори, світловодні системи. В оптоелектроніці і сенсориці фероелектрики використовуються як фотогальванічні перетворювачі, піроелектричні датчики і приймачі випромінювання (від гамма випромінювання через ультрафіолетове і інфрачервоне до надвисокочастотного). В інформаційних технологіях мікро-, та особливо, нанорозмірні фероїки та мультифероїки є незамінними магніто-, і електрокерованими елементами енергонезалежної пам'яті; польовими транзисторами 3 фероелектричним затвором. У мікроелектроніці надвисокочастотні вариконди – електрокеровані конденсатори змінної ємності. Кінцеві перетворювачі – мікро- та нанопереміщувачі і актюатори на базі п'єзоелектричного ефекту використовуються у мікроелектромеханіці.

Серед практичних застосувань мультифероїків, насьогодні, особливу увагу привертають ті, що вже вийшли на ринки найбільш розвинених країн світу. Перш за все, це прилади електронної техніки, що використовують мультифероїки із великим магнітоелектричним ефектом. Завдяки йому чутливість приладів до дуже малих електричних і магнітних полів, включно із біополями людини, значно перевищує чутливість існуючих приладів, побудованих на використанні ефекту Хола і гігантського магніто-опору, причому прилади на МЕ ефекті значно дешевші інших. Сьогодні у продажу такі медичні пристрої, як магнітокардіографи та магнітоенцефалографи, що використовують мультифероїки із значним МЕ ефектом [51].

Наноактюатори на базі гігантського флексоелектрохімічного ефекту у нанорозмірних параелектриках; п'єзо- і піроелектричні наногенератори електричної енергії на базі впорядкованих масивів фероелектричних наночастинок можуть бути корисними у наноелектромеханіці.

Нещодавно відкрита і описана у роботі [53] зворотна фаза, що дозволяє зберігати корисні властивості нанофероїків аж до розмірів кількох нанометрів, відкрила шлях до створення багатошарових керамічних конденсаторів великої ємності при малих розмірах і вазі. Не викликає сумніву, важливість таких конденсаторів для конденсаторної індустрії.

#### 1.5. Висновки до розділу 1

На закінчення розділу слід зауважити, що фероїки і мультифероїки є унікальними об'єктами для фундаментальних фізичних досліджень складних нелінійних процесів і явищ, що відбуваються в цих речовинах на мікро- і наномасштабі. Через можливість контролювати фізичні властивості фероїків і мультифероїків з використанням розмірних ефектів, нанофероїки є одними новітніх найбільш перспективних матеріалів для застосувань 3 В інформаційних наноелектроніці, наноелектромеханіці, технологіях i нелінійній оптиці.
#### РОЗДІЛ 2.

## ВПЛИВ ФЛЕКСОХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ФЕРОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВОК З ПРУЖНИМИ ДЕФЕКТАМИ

Виклад матеріалу розділу 2 ґрунтується на статтях [1\* - 3\*], в якому автор дисертації є співавтором зазначених статей.

#### 2.1. Вступ

Глибоке фізичне розуміння і можливе управління полярними фероелектричних властивостями тонких плівок, важливе ЯК лля фундаментальних досліджень, так і для їх новітніх застосувань в елементах пам'яті, і багатьох інших пристроїв [64]. При зменшенні товщини плівки її фероелектричні властивості зазвичай погіршуються до тих пір, поки повністю не зникнуть при товщині менше критичної [65]. Можливі способи уникнути фазового переходу, викликаного розміром в тонких епітаксійних плівках, являють собою, наприклад, вибір відповідної підкладки [66] або модифікація хімічного складу плівки [67]. Зокрема, було показано, збереження фероелектрики аж до ультратонких плівок (3 - 5 сталих гратки) яке забезпечується «самополяризуючою» роллю пружних деформацій, що виникають у плівці, через різницю сталих ґраток плівки і підкладки [68]. Раніше, це явище було показано Ройтбурдом і ін. [69] що зміна поляризації пропорційна внутрішнім напруженням через деформацію невідповідності плівки-підкладки і, як конкретний приклад, було виявлено значне відновлення п'єзоелектричної постійної і сприйнятливості в плівках PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> на (001) LaAlO<sub>3</sub> підкладці.

Наявність точкових пружних дефектів (таких як незаряджені домішки і вакансії, пружні диполі, центри дилатації [70]) можуть сильно впливати на електричну поляризацію плівок за допомогою електрострикції [71],

флексоелектричного ефекту [54, 72, 73, 74, 75] і «хімічних» деформацій, або напруги Вегарда [30, 55, 76, 77, 78, 79]. Власне, коли хімічна неоднорідність є фактичним механізмом деформації, узагальнений закон Гука зв'язує надлишок концентрації дефектів  $\delta N$ , тензор пружних напружень  $\sigma_{ii}$  і тензор деформації и<sub>іі</sub> у відповідності до закону Вегарда [30, 77, 78, 79],  $\sigma_{ij} = W_{ij} \delta N + c_{ijkl} u_{kl}$ ,  $W_{ij}$  – тензор Вегарда. Через градієнтний характер, вплив пружних дефектів набагато складніший, і менш вивчений, ніж вплив однорідних деформацій, ЩО пружних виникають В плівці через невідповідність гратки плівки і підкладки [80]. Спільна дія напруги Вегарда і флексоелектричного ефекту, названа флексохімічним ефектом [81], може пояснити деякі незвичайні явища, викликані розмірними ефектами, такими як, наприклад, зворотна – фероелектрична фаза з підвищеною поляризацією при кімнатній температурі, яка спостерігається в наночастинках BaTiO<sub>3</sub> з розмірами менше 20 нм [56].

Флексоелектричний ефект, градієнт хімічного складу і/або вплив дефектів на полярні властивості фероелектричних тонких плівок теоретично були вивчені кількома авторами, але в основному ці три різних ефекти вивчалися окремо (колонки «флексоелектричний ефект» і «градієнт складу, дефекти» в табл. 2.1). Наприклад, Марван та ін. [82] розвинули теорію полярних властивостей композиційно-неоднорідних фероелектриків. Братковський і Леванюк [83] теоретично вивчали можливість розмиття фазового переходу через поверхневі ефекти або об'ємні неоднорідності в однодоменних фероелектричних плівках. Бан та ін. [84] і Золонг та ін. [85] п'єзоелектричні теоретично досліджували властивості градієнтнонеоднорідних фероелектричних матеріалів. Г.М. Морозовська та ін. [86] теоретично вивчали взаємодію доменної стінки з пружними дефектами в одновісних фероелектриках. У статтях [82 - 86] розглядався тільки градієнт хімічного складу і ігнорували флексозв'язок. Інші автори розглядали тільки вплив флексозв'язку на термодинаміку і кінетику реверсування поляризації в тонкій фероелектричній плівці (Воротягін та ін. [37, 87]).

Примітно, що з окремого теоретичного розгляду флексоелектричного зв'язку і неоднорідних деформацій в тонких фероелектричних плівках можна отримати результати, які можуть бути корисні для застосувань, оскільки флексозв'язок існує в усіх речовинах, але його відносний внесок значно зростає зі зменшенням товщини плівки [75]. Однак існує лише кілька теоретичних досліджень, В яких розглядаються градієнтні ефекти флексоелектричного і хімічного складу [табл. 2.1]. Наприклад, Каталан та ін. [88] вивчали вплив флексоелектричного ефекту на полярні та діелектричні властивості неоднорідно напружених фероелектричних тонких плівок. Картік та ін. [89] виявили гігантські вбудовані електричні поля, які виникають через флексоелектричний ефект в композиційно-градієнтних фероелектричних тонких плівках. Г.М. Морозовська та ін. [90] вивчали вплив флексоефекту на розмірні ефекти п'єзоелектричного відгуку та електропровідності В фероелектриках напівпровідниках змішаного типу.

Зокрема, дослідження [80, 81, 88 - 90] аналізували флексоелектричний та композиційні ефекти в лінійному наближенні. В цих роботах не розглядалася поява доменів через просторові неоднорідності (стовпчик «Утворення домену» в табл. 2.1). Однак можна вважати, що навіть незначна неоднорідність індукує розбиття системи на домени. Цей результат був отриманий Братковським та Леванюком [91], які провели аналітичне дослідження втрати стійкості доменної структури в неоднорідних фероелектричних (або фероеластичних) зразках та показали, що надзвичайно мала неоднорідність індукує розбиття фероелектрику на домени нижче температури фазового переходу.

Відомо, що просторова гетерогенність та неповне екранування спонтанної поляризації істотно впливають на доменну структуру в епітаксійних тонких плівках (наприклад, монографію Таганцева та ін. [92] та огляд Ройтбурда та ін. [93] теоретичних підходів, моделювання методом фазового поля та експериментальних досліджень доменних структур в епітаксійних плівках). Класичні результати були отримані Братковським та

Леванюком [94], що теоретично вивчали діелектричний відгук фероелектричних тонких плівок з «мертвим» діелектричним шаром на кордоні розділу з електродами, отримали, що доменна структура неминуче утвориться в плівці у присутності мертвого шару.

Табл. 2.1 – Теоретичні дослідження флексоелектричного та розмірного ефектів, ефекту Вегарда, градієнтів хімічного складу та формування доменної структури в фероелектричних тонких плівках

Посилання на роботу	Флексоелектричні та розмірні ефекти, напруження						
	Вегарда, градієнти та формування доменної						
	структури («Так») чи («Ні») в фероелектричних						
	тонких плівках						
	Флексоелектричн ий ефект	Градієнт концентрації дефектів	Градієнт поляризації	Напруження Вегарда	Флексохімічний ефект	Доменна структура	Розмірні ефекти
Тіллі [65]	Hi	Hi	Так	Hi	Hi	Hi	Так
Каталан та ін. [88]	Так	Так	Так	Hi	Hi	Hi	Так
Марван та ін. [82]	Hi	Так	Так	Hi	Hi	Hi	Hi
Братковский та Леванюк [83]	Hi	Так	Так	Hi	Hi	Hi	Так
Бан та ін. [84],	Hi	Так	Так	Hi	Hi	Hi	Hi
Зонг та ін. [85]							
Картик та ін. [89]	Так	Так	Так	Hi	Hi	Hi	Hi
Морозовська та ін. [90]	Hi	Так	Так	Так	Hi	Так	Hi
Морозовська та ін. [80]	Так	Так	Так	Так	Hi	Hi	Так
Морозовська та ін. [86],	Так	Так	Так	Так	Hi	Hi	Так
Воротягин та ін. [87]	Так	Hi	Так	Hi	Hi	Hi	Так
Воротягин та ін. [37]	Так	Hi	Так	Hi	Hi	Так	Так
Ця робота	Так	Так	Так	Так	Так	Так	Так

Віддаючи належне попереднім теоретичним результатами [37, 56, 80 - 90], вплив неповного екранування, комбінований вплив флексохімічних та розмірних ефектів на доменну структуру, полярні, пружні та електрофізичні властивості тонких фероелектричних плівок до цього часу не розглядалися самоузгодженим чином. Головна мета робіт [1\* - 2\*] – запропонувати

самоузгоджений підхід, який описує вплив дефектнокерованого флексохімічного зв'язку на властивості плівки, еволюцію її доменної структури, розмірні ефекти та провести аналіз результатів для можливої оптимізації властивостей фероелектричних властивостей.

#### 2.2. Постановка задачі

Розклад об'ємної ( $G_v$ ) та поверхневої ( $G_s$ ) частини вільної енергії Гіббса фероелектричної плівки за ступенями вектора поляризації  $P_i$  та компонент тензора напружень  $\sigma_{ij}$  та енергії електричного поля поза плівкою ( $G_{ext}$ ) має вигляд:

$$G = G_V + G_S + G_{ext}, \qquad (2.1 a)$$

$$G_{V} = \int_{V_{FE}} d^{3}r \left( \frac{\frac{a_{ik}}{2}P_{i}P_{k} + \frac{a_{ijkl}}{4}P_{i}P_{j}P_{k}P_{l} + \frac{a_{ijklmn}}{6}P_{i}P_{j}P_{k}P_{l}P_{m}P_{n} + \frac{g_{ijkl}}{2} \left( \frac{\partial P_{i}}{\partial x_{j}} \frac{\partial P_{k}}{\partial x_{l}} \right) - P_{i}E_{i} - \frac{\varepsilon_{0}\varepsilon_{b}}{2}E_{i}E_{i} - \frac{s_{ijkl}}{2}\sigma_{ij}\sigma_{kl} - Q_{ijkl}\sigma_{ij}P_{k}P_{l} - F_{ijkl} \left( \sigma_{ij} \frac{\partial P_{l}}{\partial x_{k}} - P_{l} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_{k}} \right) - W_{ij}\sigma_{ij}\delta N \right), (2.1 \text{ f})$$

$$G_{S} = \int_{S} d^{2}r \left( \frac{a_{ij}^{3}}{2} P_{i} P_{j} - \frac{\varepsilon_{0}}{2\lambda} \varphi^{2} \right), \qquad G_{ext} = -\int_{\beta_{\notin V_{FE}}} d^{3}r \frac{\varepsilon_{0}\varepsilon_{e}}{2} E_{i}E_{i} . \qquad (2.1 \text{ B})$$

Тензор а, позитивний для лінійних діелектриків і явно залежить від температури Т для фероелектриків і параелектриків. Нижче ΜИ використовуємо ізотропну апроксимацію тензорних коефіцієнтів  $a_{ij} = \alpha_T (T - T_c) \delta_{ij}$ , де  $\delta_{ij}$  є дельта-символом Кронекера, T абсолютна температура, Т<sub>с</sub> температура Кюрі. Всі інші тензори, що включені у вільну енергію (2.1), вважаються незалежними від температури. Тензор *а*<sub>іікіпт</sub> повинен бути позитивно визначений для термодинамічної стійкості функціоналу. Тензор *g*<sub>iikl</sub> визначає величину градієнтної енергії і також вважається позитивно визначеним.  $\varepsilon_0$  – універсальна діелектрична стала, ε<sub>b</sub> – відносна фонова діелектрична проникність [95]. Коефіцієнти Q<sub>ijkl</sub> є компонентами тензора електрострикції, s<sub>ijkl</sub> є компонентами тензора пружної піддатливості,  $F_{ijkl}$  — тензор флексоелектричного ефекту. У більшості випадків можна знехтувати релаксацією поляризації і не включати до енергії рівн. (2.1) градієнт пружної деформації високого порядку, якщо флексоелектричні коефіцієнти нижче критичних значень  $F_{ijkl}^{er}$  [32, 96].  $W_{ij}$  є тензором пружного диполя (або деформації Вегарда), який вважається діагональним, тобто  $W_{ij} = W\delta_{ij}$ . Величина  $\delta N = N(\hat{F}) - N_e$  — це різниця між концентрацією дефектів N(r) в точці r і їх рівноважною (середньою) концентрацією  $N_e$ .

В поверхневій енергії, рівн. (2.1 в), введені тензор  $a_{ij}^s$  і ефективна довжина поверхневого екранування  $\lambda$  [37, 33]. В ізотропному наближенні,  $a_{ij}^s = \alpha_s \delta_{ij}$ , в подальшому використовується константа  $\alpha_s$  пов'язана зі звичайною довжиною екстраполяції  $\Lambda$  [65, 97], як  $\Lambda = g_{11}/\alpha_s$ .

Стосовно фізичного походження  $\lambda$ , то вважається, що верхня поверхня плівки покрита шаром екрануючого заряду певного характеру, наприклад, локалізованого на поверхневих станах типу Бардіна [98], так що  $\lambda$  може бути пов'язана з довжиною екранування Бардіна. В цьому випадку екрануючі заряди можуть бути локалізовані на приповерхневих станах, викликаних сильним вигином зон через поля деполяризації [99, 100, 101, 102, 103], при цьому значення  $\lambda$  можуть бути набагато менше ( $\leq 0,1$  нм) ніж постійна гратки ( $\sim 0,5$  нм) [27].

Також ми вводимо електричне поле через електростатичний потенціал  $\varphi$  як  $E_i = -\partial \varphi / \partial x_i$ . Поляризація зв'язана з електричним полем  $E_i$  яке може включати зовнішні і деполяризаційні вклади (якщо такі  $\epsilon$ ).

Зауважимо, що ми знехтували вищим пружним градієнтним членом  $\frac{1}{2}v_{ijklmn}(\partial \sigma_{ij}/\partial x_m)(\partial \sigma_{kl}/\partial x_n)$  в функціоналі (2.1б), тому що його величина і знак досі остаточно не відомі [104]. Таким чином, ми використовуємо тільки одну половину ( $F_{ijkl}P_k(\partial \sigma_{ij}/\partial x_l)$ ) повного інваріанта Ліфшиця  $F_{ijkl}(P_k(\partial \sigma_{ij}/\partial x_l) - \sigma_{ij}(\partial P_k/\partial x_l))/2$ . Більш високий порядок пружного градієнтного

члена необхідний для стійкості термодинамічного потенціалу, якщо включений повний інваріант Ліфшиця. Варіація або  $F_{ijkl}P_k(\partial \sigma_{ij}/\partial x_l)$  або  $F_{ijkl}(P_k(\partial \sigma_{ij}/\partial x_l) - \sigma_{ij}(\partial P_k/\partial x_l))/2$  дає однакові рівняння для векторів поляризації та зміщення. Однак повна форма суттєво впливає на граничні умови [75, 105, 106, 107]. Причина використання тільки частини інваріанта Ліфшиця в функціоналі (2.1) полягає в тому, що чисельна реалізація повної форми веде до поганої збіжності числового коду і погіршує якість і надійність отриманих результатів. Використання спрощеної форми (2.1) може бути виправдане малістю величини флексоелектричного зв'язку у порівнянні з градієнтним членом поляризації. Таким чином, слідуючи роботам [59, 96] ми припустимо, що використане наближення справедливо, якщо  $F_{klmn}^2 << g_{ijkl} S_{ijmn}$ .

Розподіл поляризації можна знайти з рівнянь Ейлера-Лагранжа, отриманого після варіації вільної енергії (2.1)

$$a_{ik}P_k + a_{ijkl}P_jP_kP_l + a_{ijklmn}P_jP_kP_lP_mP_n - g_{ijkl}\frac{\partial^2 P_k}{\partial x_j\partial x_l} - Q_{ijkl}\sigma_{kl}P_j + F_{ijkl}\frac{\partial\sigma_{kl}}{\partial x_j} = E_i, \qquad (2.2 a)$$

разом з граничними умовами на поверхнях плівки S при  $x_3 = 0, h$ :

$$\left(g_{kjim}n_k\frac{\partial P_m}{\partial x_j} + a_{ij}^S P_j - F_{jkim}\sigma_{jk}n_m\right)\Big|_{x_3=0,h} = 0.$$
(2.2 б)

Найбільш очевидними наслідками флексозв'язку є неоднорідні члени в граничних умовах (2.26).

Тензор пружних напружень задовольняє рівнянню механічної рівноваги  $\partial \sigma_{ij} / \partial x_j = 0$ ; пружними деформаціями є величини  $u_{ij} = -\delta G_V / \delta \sigma_{ij}$ , які дорівнюють:

$$u_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} + Q_{ijkl}P_kP_l + F_{ijkl}\frac{\partial P_l}{\partial x_k} + W_{ij}\delta N. \qquad (2.2 \text{ B})$$

Граничні умови на механічно вільної поверхні  $x_3 = h$  можуть бути отримані з варіації вільної енергії (2.1) по механічним напруженням:

$$\sigma_{ij}n_j\Big|_{s} = 0.$$
 (2.3 a)

Тут  $n_j$  є компонентами зовнішньої нормалі до поверхні плівки. Деформація невідповідності  $U_m$  існуюча на межі розділу плівка-підкладка ( $x_3 = 0$ ) приводить до граничних умов для компонент механічного зміщення,  $U_i$ зв'язаних з пружною деформацією як  $u_{ij} = (\partial U_i / \partial x_j + \partial U_j / \partial x_i)/2$ :

$$(U_1 - x_1 u_m)|_{x_3=0} = 0, \qquad U_3|_{x_3=0} = 0.$$
 (2.3 б)

На бічні поверхнях плівки були накладені періодичні граничні умови.

Електричне поле E (що є сумою зовнішнього  $E^{ext}$  і деполяризаційного  $E^{d}$ ) визначається самоузгоджено з електростатичної задачі для електричного потенціалу  $\phi$ ,

$$\varepsilon_0 \varepsilon_b \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_i} = -\frac{\partial P_j}{\partial x_j}, \qquad (2.4)$$

доповненого умовою неперервності потенціалу на верхній поверхні плівки, z = h. В подальшому використовуються позначення  $x_1 \equiv x, x_2 \equiv y, x_3 \equiv z$ . Різниця компонент електричного зміщення  $D_n^{(i)} - D_n^{(e)}$  обумовлена поверхневим екрануванням, створюваним вільними зарядами на поверхні плівки *S*:

$$\left(\varphi^{(e)} - \varphi^{(i)}\right)_{x_3=h} = 0, \qquad \left(D_n^{(e)} - D_n^{(i)} + \varepsilon_0 \frac{\varphi}{\lambda}\right)_{x_3=h} = 0$$
 (2.5)

де **n** – зовнішня нормаль до поверхні плівки, електричне зміщення **D** =  $\varepsilon_0 \varepsilon_b \mathbf{E} + \mathbf{P}$ , нижній індекс «*i*» означає фізичну величину всередині плівки, «*e*» – поза плівкою. Умови нульового потенціалу накладалися на нижній електрод (*z* = 0) і віддалений верхній електрод (*z* = *H* + *h*, *H*  $\rightarrow \infty$ ), відповідно [108] (рис. 2.1).

Зазначимо, що можна зв'язати пружні дефекти в рівнянні (2.1 б) з дефектами типу «випадкова температура» в певному сенсі, але така термінологія не використовується в роботі, оскільки класичний дефект такого типу лише перенормовує локальну температуру Кюрі, в той час як пружні дефекти, які ми розглядаємо, включені в рівняння (2.2 в), а також у рівняння механічної рівноваги  $\partial \sigma_{ii} / \partial x_i = 0$ . Таким чином, напруги Вегарда і

деформації поєднуються з флексоелектричним зв'язком, що викликає появу члену, який залежить від  $\delta N$  в Рів. (2.2 б), що походить з члену  $F_{ijkl} \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_j}$ . Пружні дефекти також виступають у якості «випадкової» температури, перенормовуючи локальну температуру Кюрі за допомогою електрострикційного зв'язку.

Далі ми вважаємо, що більшість дефектів розташовані у тонкому поверхневому шарі товщиною *h*<sub>0</sub>, за межами якого їх концентрація експоненціально зменшується вглиб плівки [109] (рис. 2.1):



$$\delta N(z) \approx \frac{N_0}{1 + \exp\left[-\left(z - h + h_0\right)/\Delta h\right]}.$$
(2.6)

Рис. 2.1 (а) – Схема плівки товщиною h і шару товщиною  $h_0$ , де накопичуються дефекти; (b) – Нормалізована концентрація дефектів всередині шару товщини  $h_0$  і глибина перехідного шару  $\Delta h$ . Рис. з роботи [38]

Вважаємо, що внутрішні точкові дефекти з максимальною концентрацією ~ $10^{26}$  м<sup>-3</sup> (табл. 2.1) можуть бути введені за допомогою неоднорідного легування або імплантації в плівку PbTiO<sub>3</sub> (PTO). Домішками є легкі іони, такі як протони, літієві або кисневі вакансії, які можуть стати електрично нейтральними всередині плівки через компенсацію заряду

електронами. Іноді це можуть бути «важкі» іони, такі як La або Bi. Також стандартне хімічне легування може ввести нейтральні дефекти гратки, такі як заміщення Zr на ділянках Ti або заміщення Ca, Cu, Co та Zn в позиціях Pb, як розрахунки 3 перших принципів [110]. Перспективним показують кандидатом на нейтральне хімічне легування є  $Ba^{2+}$ , що заміняє  $Pb^{2+}$  [111]. Ця заміна має більший іонний радіус (135 пм замість 119 пм для Pb<sup>2+</sup>), і таким чином W>0. Експериментально було доведено, що це можливо, принаймні, у (Pb,Zr)TiO<sub>3</sub>, [112] та [113]. Всі інші згадані атоми/вакансії заміщення мають менші радіуси ніж  $Pb^{2+}$  і, ймовірно, забезпечують W < 0. Фактично максимальна молярна концентрація дефектів у наших розрахунках не перевищує (1 - 2)% (один дефект на 50 одиниць елементарних комірок або менше), при цьому об'єм кубічної РТО елементарної комірки біля 64×10<sup>-30</sup> м<sup>3</sup>. Такі концентрації легування досить реалістичні, наприклад, легування з 0.5% та 1,0 мол % Li в перовськіті Ca<sub>x</sub>Pb<sub>1- x</sub>TiO<sub>3</sub> повідомлялося Лю Цзінбо та ін. [114]. Перовськіт SrZrO<sub>3</sub> легований 0,3 мол % протонів, вивчався Слодчиком та співавт. [115]. Ла легував до 0,44 мол % в PbTiO<sub>3</sub> монокристал, повідомив Вуйськ [116]. П'єзоелектричні властивості РТО кераміки, легованої до 5% мол. Ві вивчалася Уедою та Ікегамі [117]. Дефектний шар може також формуватися, наприклад, в умовах зміни часткового тиску кисню під час виготовлення плівки, приклад [66, 68].

#### 2.3. Аналіз результатів чисельного моделювання

COMSOL Multiphysics<sup>©</sup> Використовуючи пакет розраховано фероелектричну поляризацію, електричні та пружні поля з рівнянь (2.2 - 2.5) плівки вибраною товщиною, температурою, деформацією для 3 невідповідності, розподілом дефектів, як наведено в рівнянні (2.6) для параметрів РТО, перерахованих в табл. 2.2. Результати FEM розрахунків показані на рисунках 2.2 - 2.7.

Олио	Символ та	Чисельне значення для		
Опис	розмірність	PbTiO <sub>3</sub>		
Коефіцієнт при Р <sup>2</sup>	$\alpha(T)$ (×C <sup>-2</sup> ·м Дж)	$\alpha_T(T-T_C)$		
Обернена постійна Кюрі-	$\alpha_T$ (×10 <sup>5</sup> C <sup>-</sup>	3,8		
Вейса	<sup>2</sup> ·мДж/К)			
Температура Кюрі	$T_C$ (K)	752		
Фонова діелектрична	ε <sub>b</sub>	7		
проникність				
Коефіцієнт поверхневої	α <sub>S0</sub> (×C <sup>-2</sup> ·Дж)	0		
енергії				
Коефіцієнт електрострикції	$Q_{ij}$ (×м <sup>4</sup> /Кл <sup>2</sup> )	$Q_{11}$ =+0,89, $Q_{12}$ =-0,026,		
		$Q_{44}=0,0675$		
Тензор пружної жорсткості	$c_{ij}$ (×10 <sup>10</sup> Па)	$c_{11}$ =17, $c_{12}$ =8, $c_{44}$ =11		
Тензор пружної	$s_{ij}$ (×10 <sup>-12</sup> 1/Па)	$s_{11}=8, s_{12}=-2,5, s_{44}=9$		
піддатливості	·			
Градієнтний коефіцієнт	$g_{ij}$ (×10 <sup>-10</sup> Кл <sup>-2</sup> м <sup>3</sup> Дж)	$g_{11}=4,0, g_{12}=-0,5, g_{44}=0,5,$		
Тензор флексоелектричної	$f_{ij}$ (B)	$f_{11}=6,8, f_{12}=4,9, f_{44}=5,6$		
напруги				
Тензор флексоелектричної	$F_{ij}$ (×10 <sup>-11</sup> м <sup>3</sup> /Кл)	$F_{11}=3, F_{12}=1, F_{44}=5 *$		
деформації				
Кінетичний коефіцієнт	Г (×с м/Ф)	100		
ЛГД-коефіцієнт при <i>Р</i> <sup>4</sup>	а <sub>11</sub> (×10 <sup>8</sup> ДжКл <sup>-</sup>	-0,73		
$\Pi\Gamma\Pi$ -коефіцієнт при $P^6$	$(\times 10^8 \Pi \text{wKm}^{-1})$	+2.60		
	$\binom{6}{6} \cdot M^9$	12,00		
Довжина поверхневого	$\lambda (\times 10^{-10} \mathrm{M})$	1 (або змінюється в		
екранування		певному діапазоні)		
Коефіцієнт деформації	$W (\times 10^{-30} \text{ M})$	±10 **		
Вегарда				
Деформація невідповідності	$u_m$ (%)	-1		
Максимальна концентрація	$N_0  (\times 10^{26} \text{ m}^{-3})$	(0-3)		
дефектів				
Товщина шару з дефектами	<i>h</i> <sub>0</sub> (нм)	25		
Глибина перехідного шару	$\Delta h$ (нм)	1		

Табл. 2.2 Опис, розмірність та чисельні значення параметрів матеріалу

\* Коефіцієнти  $F_{ij}$  невідомі для РТО, але деякі компоненти можуть бути оцінені з перших принципів для різних перовськітів [118, 119, 120] і їх тонких плівок [121]. З іншого боку, величини  $F_{11}=3$ ,  $F_{12}=1$  та  $F_{44}=0,5$  (в  $10^{-11}$ Кл<sup>-1</sup>м<sup>3</sup> одиницях) мають такий самий порядок, як і мікроскопічні оцінки ( $F\sim10^{-11}$ м<sup>3</sup>/Кл) по Когану, і значення, виміряні для SrTiO<sub>3</sub> Зубко та

співавт. [122]. Величина  $F_{44}=5\times10^{-11}$ Кл<sup>-1</sup>м<sup>3</sup> більше, ніж звичайна, але її ефект має значення лише для розподілів поляризації та пружного поля, близьких до нижнього електроду. Відзначимо також, що всі значення, які ми використовували, набагато менші, ніж  $F\sim(5-10)\times10^{-10}$ м<sup>3</sup>/Кл, виміряні для PbZrTiO<sub>3</sub> Ма та Кроссом [123].

\*\* Вибрані значення коефіцієнта Вегарда, W=±10 Å<sup>3</sup> узгоджуються з розрахунками з перших принципів для перовськіта SrTiO<sub>3</sub> [55] так і з типовими експериментальними значеннями [77, 78].

## 2.3.1. Вплив знаку коефіцієнта Вегарда на поляризацію, доменну структуру та пружні поля

Для негативної деформації невідповідності  $u_m = -1\%$  (тобто стискання) та  $\lambda > 0,1$ нм в більшості випадків утворювалась переважно стабільна багатодоменна 180-градусна структура з переважною поляризацією перпендикулярно до площини плівки (тобто *с*-домени) [37]. Дійсно, стискання сприяє утворенню *с*-доменної структури [71]. Поява замикаючих доменів [92] під електрично відкритою поверхнею плівки сильно залежить від ступеня екранування, представленого значеннями довжини поверхневого екранування  $\lambda$  та температурою [37].

Для ілюстрації цих результатів, на рис. 2.2 наведений просторовий розподіл компонент поляризації в площині і перпендикулярно до площини плівки,  $P_x$  та  $P_z$ , відповідно, пружні деформації  $u_{xx}$  та  $u_{zz}$ , і напруження «фон Мізеса» [124],

$$\sigma_{v} = \sqrt{\left(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}\right)^{2} + \left(\sigma_{yy} - \sigma_{zz}\right)^{2} + \left(\sigma_{zz} - \sigma_{xx}\right)^{2} + 6\sigma_{yz}^{2} + 6\sigma_{zx}^{2} + 6\sigma_{xy}^{2}}, \quad (2.7)$$

у поперечному перерізі плівки РТО з товщиною 50 нм. Верхні і нижні кольорові карти обчислюються для позитивних і негативних коефіцієнтів Вегарда, W = +10 Å<sup>3</sup> та W = -10Å<sup>3</sup>, відповідно. При підвищеній температурі Т = 600 К, що, однак, досить далеко від температури фазового переходу

плівки до параелектричної фази, дрібні (до 5 нм) замикаючі а-домени з'являються поблизу електрично відкритої поверхні. Вони мають форму округлих клинів та відносно розмиті доменні стінки (рис. 2.2 (а) та 2.2 (f) з розподілами компоненти P<sub>x</sub>). Також є чітко видні смугасті с-домени з відносно різкими доменними стінками в середині плівки і біля нижнього екрануючого електрода для нормальної складової поляризації Р<sub>г</sub>. Смугаста доменна структура помітно розширюються і розмивається на глибини близько 5 нм від верхньої поверхні плівки (рис. 2.2 (b) та 2 (g) з розподілами Р<sub>z</sub> компоненти). Поляризація в середині смугової області і замикання, значно більша для позитивного коефіцієнта Вегарда  $W = +10 \text{ Å}^3$ , ніж для негативного  $W = -10 \text{ Å}^{3}$ , але всі інші характеристики *a*- і *c*-доменів слабко залежать від значення W (рис. 2.2 (a) та 2 (f), рис. 2.2 (b) та 2 (g)). На рисунках 2.2 (c), 2 (d), 2 (h), 2 (i) показано 25 нм шар пружних дефектів, доменна структура i деформація невідповідності (діагональні компоненти u<sub>xx</sub> та u<sub>zz</sub>) на межі розділу плівка-підкладка. Дефекти визначають структуру і просторовий розподіл тензора пружної деформації в плівці. Основні особливості розподілу компоненти деформації и<sub>хх</sub> обумовлені доменною структурою за допомогою п'єзоелектричних та флексоелектричних ефектів, і тому розподіл  $u_{xx}$  практично не залежить від знаку W (рис. 2.2 (с) та 2 (h)). Основні особливості розподілу компоненти деформації и<sub>zz</sub> обумовлені не тільки доменною структурою, а й градієнтом пружного поля в дефектному шарі. Причому на краю дефектного шару добре видно дифузну горизонтальну межу на рисунках 2.2 (d) та 2 (i). Вертикальна деформація в цьому шарі визначається хімічним тиском дефектів, і таким чином вона змінює знак, коли знак W змінює знак (порівняйте рис. 2.2 (d) та 2 (i)). Розподіл напруження фон Мізеса σ відтворює профіль компонент поляризації поза площиною, а саме, смугову доменну структуру з розширеними доменними стінками поблизу поверхні, значення о, у поверхневому шарі товщиною близько 5 нм сильно залежить від знаку W (рис. 2.2 (е) та 2 (j)). Зазначимо,

що особливості розподілу  $u_{xx}$ ,  $u_{zz}$  та  $\sigma$  біля нижнього електроду не залежать від знаку W, оскільки вони виникають через флексоелектричний зв'язок.

Зауважимо, що значення довжини поверхневого екранування  $\lambda$  сильно впливає на полярні властивості плівки, визначає існування критичної товщини при фіксованій температурі і тип доменної структури при більших товщинах [37]. Крім того, на залежності енергії системи *E* від періоду доменної структури *d* з'являється виражений мінімум певної ширини у разі збільшення  $\lambda$ , який залежить від *W*, температури та товщини плівки (рис. 2.3). Спадаюча залежність *E*(*d*) крутіша, а мінімум набагато глибший для позитивних *W* = +10 Å<sup>3</sup>, ніж для негативних *W* = -10 Å<sup>3</sup> (рис. 2.3 (а) та 3 (b)).

Примітно, що очікуваний закон Кіттеля-Міцуї-Фуруічі (КМF) [92], який зв'язує період *d* смугової доменної структури з нескінченно тонкими стінками та товщину плівки *h*,  $d \sim \sqrt{h}$ , не підтверджується в наших розрахунках, тому що вони враховують скінчену товщину доменної стінки та її розширення поблизу електрично відкритих поверхонь (через градієнт поляризації) і областей замикання (через поворот поляризації) [90]. Крім того, наші результати є  $\lambda$ - та *W*-залежними. Рис. 2.3 (с), показує залежності рівноважного розміру домену *d* від довжини поверхневого екранування  $\lambda$ . Залежність розміру домену *d* від  $\lambda$  підпорядковується аналітичній формулі,  $d = d_0 + \frac{D}{\lambda - \lambda}$ . Рис. 2.3 (d) показує залежність зворотного значення  $1/(d - d_0)$ 

на  $\lambda$ , де критичне значення  $\lambda_{cr}$  трохи відрізняються для  $W = +10 \text{ Å}^3$  та  $W = -10 \text{ Å}^3$ , в той час як параметри  $d_0$  та D залежать від знаку W набагато сильніше (підпис до рис. 2.3).



Рис. 2.2 – Просторовий розподіл компонент поляризації  $P_x$  і  $P_z$  пружної деформації  $u_{xx}$  та  $u_{zz}$ , напруження  $\sigma$  в поперечному перерізі 50 нм плівки РТО розраховані для позитивних (верхній рядок) та негативних (нижній рядок) коефіцієнтів Вегарда  $W = \pm 10$  Å<sup>3</sup>, температури *T*=600 K, довжини поверхневого екранування  $\lambda$ =0,1 нм, глибини дефектного шару  $h_0$ =25 нм,  $\Delta h$ =1 нм, концентрації дефектів  $N_0 = 3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри вказані в табл. 2.2. Рис. з роботи [38].



Рис. 2.3 (а) – Залежність повної енергії плівки РbTiO<sub>3</sub> з товщиною 25 нм від розміру домену *d* розрахована для різних значень довжини поверхневого екранування  $\lambda$  (показана біля кривих), для позитивного W = +10 Å<sup>3</sup> (a) і негативного W = -10 Å<sup>3</sup> (b) коефіцієнтів Вегарда. Залежність рівноважного розміру домену *d* (c) і зворотної величини  $1/(d - d_0)$  (d) від довжини поверхневого екранування  $\lambda$ , розрахована чисельно для W = -10 Å<sup>3</sup> (кола) і W = +10 Å<sup>3</sup> (квадрати). Суцільні криві підігнані за формулою  $d = d_0 + \frac{D}{\lambda - \lambda_{cr}}$ , де  $d_0 = 13,5$  нм, D = 0.03 нм<sup>2</sup>,  $\lambda_{cr} = 0,010$  нм для W = -10 Å<sup>3</sup> та  $d_0 = 10,2$  нм,

D = 0,05 нм<sup>2</sup> і  $\lambda_{cr} = 0,011$  нм для W = +10 Å<sup>3</sup>. Температура T = 600 K та концентрація дефектів  $N_0 = 3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [38].

Мінімуми потенційного рельєфу визначають рівноважну відстань між доменними стінами, а отже, період доменної структури. Зазначимо, що у разі досить великого значення довжини поверхневого екранування (відсутність екранування) рівноважний період d майже не залежить від довжини екранування, в той час як для малих  $\lambda$  (майже ідеальне екранування) рівноважний період швидко зростає, і для довжини екранування, що дорівнює деякому критичному значенню  $\lambda_{cr}$  цей період розбігається, тому що система перетворюється в однодоменний стан (немає рівноважної відстані між доменними стінками для  $\lambda < \lambda_{cr}$ ).

Видно, що при малих значеннях *d*, взаємодія стінка-стінка майже не залежить від екранування (короткодіюча взаємодія через кореляційну енергію), тоді як на великій відстані між стінками електростатична взаємодія домінує.

Межа «ідеального електроду» відповідає  $\lambda = 0$ , в той час як раніше було показано, що існує кінцеве ненульове значення для  $\lambda$  нижче якої полідоменна плівка перетворюється в монодоменний стан (наприклад, посилання [125] для одновісного фероелектрика, коли відсутні замикаючі домени та посилання [37] для багатовісних фероелектриків з замикаючими доменами).

### 2.3.2. Температурна еволюція спонтанної поляризації, доменної структури та пружніх полів

Температурні залежності максимальної спонтанної поляризації *P<sub>s</sub>* в центрі смугових доменів, розрахованих для плівок різної товщини (6 - 50) нм з шаром пружних дефектів (суцільні криві) і без них (пунктирні криві)

показані на рис. 2.4. Зазначимо, що наявність дефектів значно підвищує значення поляризації, що перемикається,  $2P_s$  (пунктирні криві завжди нижчі за суцільні) в плівках РТО з товщиною менше 50 нм, але через наявність смугової доменні структури середня поляризація дорівнює нулю без прикладеного електричного поля. Через дефекти, відповідний заряд перемикання  $\sigma_s = 2P_s$  значно зростає до (40-80) мКл/см<sup>2</sup> в районі температури фазового переходу, що коливається в діапазоні (750 - 950) К залежно від товщини плівки (початок суцільних і пунктирних кривих на рис. 2.4 (а)). При кімнатній температурі збільшення  $\sigma_s$  викликане дефектами, набагато менше (~5 мКл/см<sup>2</sup>).

Більше того, температура виникнення спонтанної поляризації і доменної структури в плівці з дефектами значно вища (на 50 - 70 K), ніж для плівок без них, а сама поляризація дещо більша для тонких плівок товщиною менше 25 нм, для яких дефектний шар займає всю плівку, а ефект Вегарда позитивний (W = +10 Å<sup>3</sup>) (суцільні і пунктирні криві на рис. 2.4 (а)). У разі збільшення товщини плівки до 50 нм (з товщиною дефектного шару 25 нм), температура виникнення спонтанної поляризації стає на 20 K вище, ніж температура фероелектричного фазового переходу плівки товщиною в 50 нм без дефектів (суцільні і пунктирні криві на рис. 2.4 (b)). Примітно, що вигин з'являється на температурній залежності максимальної поляризації при температурі 550 K, що пов'язано з появою замикаючих доменів при більш низьких температурах. Температура виникнення поляризації зменшується при негативному коефіцієнті Вегарда W = -10 Å<sup>3</sup> (цей випадок не показаний на рисунках, оскільки в першу чергу цікавлять умови поліпшення полярних властивостей).



Рис. 2.4 – Температурна залежність максимальної спонтанної поляризації розрахована для різних товщин плівок h = (6, 10, 20) нм (а) та h = (20, 50) нм (b), без дефектів ( $N_0 = 0$ , пунктирні криві) і з концентрацією дефектів  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup> та коефіцієнтом Вегарда W = +10 Å<sup>3</sup> (b), довжина поверхневого екранування  $\lambda = 0,1$  нм. Інші параметри вказані в табл. 2.2. Вигини на кривих для плівки товщиною 50 нм вказують на появу замикаючих доменів (CD) при температурах нижче 550 К. Рис. з роботи [38].

Просторовий розподіл компонент поляризації в площині плівки і перпендикулярно до неї, і відповідні пружні деформації в поперечному перерізі РТО плівки товщиною 60 нм, розраховані для позитивних коефіцієнтів Вегарда W = +10 Å<sup>3</sup>, для високої (850 K) та кімнатної температури (300 K) показані на рис. 2.5. Очевидно, що області замикаючих доменів, так само як і виражена смугаста доменна структура, відсутні при високих температурах поблизу фазового переходу плівки в параелектричну фазу (порівняйте рис. 2.5 (а - d) та 2.5 (е - h)). Навпаки, невеликі домени, які розташовані поблизу поверхні плівки, з'являються при 850 К. Вони поступово «заморожуються» і трансформуються в смугову доменну структуру з замикаючими доменами у разі зниження температури.



Рис. 2.5 – Просторові розподіли компонент поляризації  $P_z$  (a, e) та  $P_x$  (b, f), пружної деформації  $u_{xx}$  (c, g) та  $u_{zz}$  (d, h) в поперечному перерізі РТО-плівки товщиною 60 нм, розрахованої для позитивних коефіцієнтів Вегарда W = +10 Å<sup>3</sup>, за температури T = 850 K (рис. (a - d)) та 300 K (рис. (e - h)). Довжина поверхневого екранування  $\lambda=0,1$  нм і концентрація дефектів  $N_0 = 3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [38].

# 2.3.3. Вплив флексоефекту на просторовий розподіл компонент поляризації, електричних та пружніх полів

Розподіл компонент поляризації в плівці PbTiO<sub>3</sub> з флексохімічним ефектом (b, d) і без нього (a, c) показано на рис. 2.6. Відсутність х-компоненти всередині плівки вказує на те, що домени є витягнутими ділянками від підкладки плівки до її вільної поверхні. Z-компонента поляризації плавно змінює напрямок, начебто «перетворюється» В х-компоненту поблизу поверхні. Розподіл у-компоненти відрізняється від моделі з флексохімічним зв'язком і без нього. Без флексохімічного зв'язку, розподіл z-компоненти поляризації є паралельним вісі z. Однак наявність флексоефекту індукує зміни (зокрема викривлення) доменної стінки, що викликане намаганням системи зменшити свою енергію, шляхом такої зміни доменної структури поблизу нижнього електроду за рахунок флексоелектричного ефекту. Крім того, викривлення доменних стінок створює додаткові механічні та електричні напруги, які, як правило, зменшують енергію системи.

Рис. 2.7 ілюструє розподіл компонент електричного поля при кімнатній температурі у плівці з флексохімічним зв'язком (b, d) і без нього (a, c). Розподіл компонент повторює форму доменів на рис. 2.6. Відсутність полів у середині плівки вказує на те, що система знаходиться в рівновазі і доменні стінки незаряджені (тобто паралельні до напрямку поляризації). Домені стінки незаряджені біля нижнього електроду на рис. 2.7 (a) (тобто без флексохімічного зв'язку), але не на рис. 2.7 (b), який показує, що розподіл електричних полів повторює розподіл z-компоненти поляризації, що вказує на наявність електричних полів, які намагаються вирівняти доменні стінки в системі. Наявність невеликого поля поблизу контакту плівки з нижнім електродом пов'язане з екрануючим зарядом на поверхні матеріалу. Розподіл та величиною

компонент поляризації. Асиметрія z-компоненти пов'язана із процесами компенсації за рахунок екранування для зменшення енергії системи.



Рис. 2.6 – Карти просторового розподілу компонент поляризації  $P_z$  (a, b) та  $P_x$  (c, d) у поперечному перерізі плівки PbTiO<sub>3</sub> при кімнатній температурі для двох випадків, з флексохімічним зв'язком (a, c) і без нього (b, d). Товщина плівок h = 60 нм та  $h_0 = 25$  нм (рис. 2.1 (b)),  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [126].



Рис. 2.7 – Карти просторового розподілу компонент електричного поля  $E_x$  (a, b) та  $E_z$  (c, d) у поперечному перерізі плівки PbTiO<sub>3</sub> при кімнатній температурі у випадках, без флексоефекту (a, c) та з флексоефектом (b, d). Товщина плівок h = 60 нм та  $h_0 = 25$  нм,  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [126].

Розподіл компонент механічного напруження при кімнатній температурі, розрахованого з флексоефектом (b, d) і без нього (a, c) ілюструє рис. 2.8. Розподіл компонент напруги для ділянок на рис. 2.8 (a) та 2.8 (b) майже ідентичні. Наявність негативної ділянки біля поверхні плівки вказує на те, що система намагається зменшити свою енергію через стискуючу напругу. Наявність дефектів індукує зменшення загальної напруги в

поверхневому дефектному шарі. Цей результат пояснюється тим, що кожен дефект створює напругу випадкового напрямку, яка в середньому, компенсує одна одну. Крім того, основний вплив має розмір і форма доменних стінок. Наявність доменних стінок індукує збільшення енергії системи, але при цьому значно зменшує енергію поля деполяризації, а вплив флексоефекту зменшує загальну енергію, обумовлену спотворенням форми домену. Зазначене особливо чітко видно поблизу поверхні та контакту зразка з нижнім електродом, оскільки ці ділянки найбільш легко деформуються.



Рис. 2.8 – Просторовий розподіл компонент пружних напружень  $\sigma_{xx}$  (a, b) та  $\sigma_{zz}$  (c, d) у поперечному перерізі плівки PbTiO<sub>3</sub> при кімнатній

температурі у випадках без флексоефекту (a, c) та з ним (b, d),  $N_0 = 2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ . Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [126].

Рівноважний розподіл компонент пружної деформації при кімнатній температурі, розрахованої з флексоефектом (b, d) і без нього (a, c) ілюструє рис. 2.9, який показує, що компоненти напруги повною мірою повторюють форму доменів, що вказує на спотворення форми зразка у разі наявності доменної структури. Наявність флексохімічного зв'язку змінює доменну структуру, що індукує додаткові деформації. Таким чином, наявність флексохімічних зв'язків викликає появу напруг, які, як правило, зменшують енергію системи, що видно з розподілу компонент електричного поля, пружних деформацій та напружень.



Рис. 2.9 – Просторовий розподіл компонент пружної деформації  $u_{xx}$  (a, b) та  $u_{zz}$  (c, d) у поперечному перерізі плівки РbTiO<sub>3</sub> при кімнатній температурі розраховані без флексоефекту (a, в) та з ним (b, d),  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [126].

## 2.3.4. Вплив флексохімічного ефекту на залежність температури фазового переходу від товщини плівки

Залежність температури фероелектричного переходу  $T_c(h)$  від товщини плівки h (рис. 2.10 (а)) та її оберненого значення 1/h (рис. 2.10 (b)), розраховано для позитивних, нульових і негативних коефіцієнтів Вегарда W. При W > 0 максимум на залежності з'являється при товщині плівки 25 нм, практично рівній товщині дефектного шару  $h_0$  (червона крива на рис. 2.10 (а)). Температура  $T_c(h)$  монотонно зменшується зі зменшенням hпри  $W \le 0$ . Примітно, що нерівність  $T_c(h, W < 0) < T_c(h, W = 0) < T_c(h, W > 0)$  дійсна для товщини більше 4 нм (порівняйте червоні, пурпурні та сині криві на рис. 2.10 (а)). При товщині плівки близько 3,5 нм всі три криві перетинаються, а порядок кривих при W > 0 та W < 0 змінюється з подальшим зменшенням товщини плівки. Максимум на залежності  $T_c(h)$  спостерігаються при  $h = h_0$ , для позитивного і негативного W, відповідно (червоні і сині криві на рис. 2.10 (а)).

Рис. 2.10 (а) ілюструє, що критична товщина плівки, нижче якої зникне фероелектрична фаза, відсутня для всіх W. Це справедливо навіть до товщини 2 нм (тобто близько п'яти сталих гратки), для яких неперервна теорія ЛГД як і раніше може бути застосована, принаймні, якісно. Як можна спостерігати на рис. 2.10 (b)  $T_C$  не зменшується нижче кімнатної температури для плівок з товщиною  $h \ge 1$  нм, або навіть менше, її значення змінюється в межах (350-450) К в залежності від знаку і значення W (червоні, пурпурні та блакитні криві з символами на рис. 2.10). Цей ефект можна пояснити тільки наявністю відносно сильних стискуючих напруг (-1 відсоток) на межі розділу плівка-підкладка, які ефективно підтримують спонтанні дипольні зміщення в надтонких плівках [66, 67, 68] внаслідок електрострикції [71] i флексоелектричного ефекту [90]. Область деполяризації в плівці мінімальна через розвинену доменну структуру (рис. 2.2 та 2.4). Дійсно, електрострикційний зв'язок між поляризацією та пружними напругами

значно змінює температуру переходу в напруженій плівці пропорційно до  $Q_{33ij}\sigma_{ij}/\alpha_T$  (деталі [71]), а флексоелектричний ефект створює вбудоване електричне поле, пропорційне згортці тензорів  $F_{jkim}\sigma_{jk}n_m$  в граничних умовах до рівняння (2.2 б) (деталі [90]). Приблизна частина залежності  $T_C(h)$  розрахована аналітично для малих товщин без флексоелектричного ефекту, а ефект Вегарда показаний пунктирною кривою на рис. 2.10 (b).

Спонтанна поляризація за кімнатної температури  $P_s$  в залежності від товщини плівки показана на рис. 2.10 (с). Оскільки можна вважати, що  $P_s(h) \sim \sqrt{T_c(h) - T}$  в рамках ЛГД-підходу, значення  $P_s$  стає практично не залежним від товщини, або навіть трохи збільшується у разі зниження товщини нижче 2 нм для ненульового флексозв'язку (червоні, пурпурні та сині криві з символами на рис. 2.10 (с)), відповідно, зв'язаний заряд  $\sigma_s$ , що перемикається, рівний  $2P_s$ .

Без флексозв'язку і дефектів спонтанна поляризація різко зникає у разі зменшення товщини, а розмірно-індукований перехід в параелектричну фазу відбувається при h = 3 нм (пунктирна крива на рис. 2.10 (с)). При цьому різниця між поляризацією, що перемикається, розрахованою для ненульового флексозв'язку при позитивних та негативних коефіцієнтах Вегарда, становить приблизно 12 µКл/см<sup>2</sup>, що є еквівалентним, приблизно 24 µКл/см<sup>2</sup> заряду, що перемикається. Отже, можемо передбачити, що відносно висока поляризація порядку (50 - 60) µКл/см<sup>2</sup> і зв'язаний заряд  $\sigma_s$  біля (100 - 120) µКл/см<sup>2</sup> може бути індукований в ультратонких плівках РТО за рахунок флексохімічного ефекту. Прогнозоване збільшення  $\sigma_s \sim (0,2 - 1)$  Кл/м<sup>2</sup> в ультратонких плівках перовськіту з товщиною менше 5 нм обумовлено флексохімічним ефектом; і це може бути важливим для новітніх застосувань у пристроях пам'яті, бо відкриває шлях їх подальшої мініатюризації.



Рис. 2.10 – Температура переходу у фероелектричну фазу в залежності від товщини плівки h (a) та 1/h (b); спонтанна поляризація в залежності від товщини плівки розрахована при T=300 К (с). Довжина поверхневого екранування  $\lambda = 0,1$  нм,  $N_0 = 3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>, коефіцієнт Вегарда  $W = +10 \mathring{A^3}$  $W = -10 A^{3}$ (квадрати), W = 0(діаманти) та (кола) ненульовим 3 флексозв'язком. Пунктирна лінія на графіках відповідає випадку W = F = 0, вертикальні штрихові лінії вказують на товщину, нижче якої застосування неперервної ЛГД-теорії під питанням, і потрібні розрахунки з перших принципів. Інші параметри вказані в табл. 2.2. Рис. з роботи [38].

Розподіл поляризації для 2 нм плівки, розрахований при температурі 300 К, вказує плівку в стані, близькому до фазового переходу; тому її поляризація сильно ослаблена і доменні стінки помітно розмиваються. Крім того, метастабільний полідоменний стан може спостерігатися для плівки при негативному *W*. Це ілюструє чутливість системи до граничних умов на бічних поверхнях плівки і до флексозв'язку, який несе основну відповідальність за формування доменної структури в цьому випадку. Флексоелектричний зв'язок, зокрема, також відповідає за існування фероелектричної фази в плівках тонших 6 нм.

Можливе пояснення аномальної зміни вигляду кривої фазового переходу при h < 4 нм, показаної на рис. 2.10 (а) може бути переходом від с-доменного стану плівки з поляризацією, перпендикулярною до поверхні у товстих плівках, де частина замикаючих доменів відносно невелика через їх локалізацію приблизно на 5 нм нижче поверхні (рис. 2.2, 2.3, 2.5) до а-доменного 3i зменшенням внаслідок переважно стану товщини, флексозв'язку. Дійсно, у разі зменшення товщини а-області, з напрямком поляризації в площині, стають значними (рис. 2.11). Це відбувається тому, стискаюча деформація невідповідності *u<sub>m</sub>*<0 сприяє утворенню ШО *с*-доменів, в той час як деформація, що розтягує  $u_m > 0$  сприяє формуванню *а*-доменів. Відповідно, *W*>0 підтримує стабільність *с*-доменів, тоді як *W*<0 підтримує стабільність а-доменів. Тому у разі зменшення товщини плівки менше ніж 4 нм, яка вже має дефекти, що однорідно займають весь її об'єм (оскільки  $h_0=25$  нм >> 4 нм), енергетично вигідно збільшити частку а-доменів, так що температура фероелектричного фазового переходу для цього сценарію вища. Це можна побачити на рис. 2.10, докладний аналіз відповідної доменної структури і пружніх полів для товщини плівки нижче 5 нм наведено на рис. 2.11.

Компоненти поляризації змінюють свою поведінку, коли товщина плівки сягає 4 нм і менше. Перпендикулярна компонента, доля якої переважає у більш товстих плівках, поступово зменшується, поступаючись місцем для наростаючої амплітуди поляризації в площині і зростаючої області замикаючих доменів. Плівка з товщиною 3 нм вже розглядається як така, де доля *а*-доменів трохи перевищує долю с-доменів. У той час, як знак коефіцієнта ефекту Вегарда має незначний вплив на амплітуду поляризації і форму доменів, він може змінювати механічні деформації і розподіл напруг. Це можна побачити на рис. 2.11, на якому показані пружні поля, зокрема розподіл компонент деформації  $u_{zz}$  та  $u_{xx}$ , які істотно змінюються при

позитивному і негативному W, що можна послідовно відслідковувати для товстих плівок на рис. 2.2, де такі залежності виникають у дефектній частині фероелектричної плівки. Оскільки дефекти квазірівномірно розподілені по глибині тонкої плівки ( $h_0 >> h$ ), напруга Вегарда рівномірно впливає на всю її товщину. Зауважимо, ЩО асиметрія перпендикулярної компоненти поляризації (яка змінюється від -0,45 до 0,6 Кл/м<sup>2</sup>), при товщині плівки наведена вбудованим електричним полем, 2 3 індукованим \_ HM, флексохімічним зв'язком, ця асиметрія відсутня для товстих плівок (порівняйте рис. 2.11 з 2.2 та 2.3).



Рис. 2.11 – Просторовий розподіл компонент поляризації  $P_x$  та  $P_z$ , напруга фон Мізеса  $\sigma$  і пружні деформації  $u_{xx}$  та  $u_{zz}$  у РТО – плівках з товщиною 4, 3,

2 нм, розрахованих для позитивних  $W = +10 \text{ Å}^3$  (а) і негативних  $W = -10 \text{ Å}^3$  (b) коефіцієнтів Вегарда. Температури T = 300 K, довжини поверхневого екранування  $\lambda$ =0,1 нм, дефекти з концентрацією  $N_0 = 3 \times 10^{26} \text{ M}^{-3}$  заповнюють всю плівку. Інші параметри вказані в табл. 2.2. Градієнт кольору позначає шкали для відповідних фізичних параметрів. Компонента поляризації  $P_x$  змінюється від -0,45 до 0,45 Кл/м<sup>2</sup>. Компонента поляризації  $P_z$  змінюється від - 0,45 до 0,6 Кл/м<sup>2</sup>. Напруга фон Мізеса змінюється з 0,5 до 3,5 Гпа. Деформації  $u_{xx}$  змінюються від -0,2% до 3%. Деформації  $u_{zz}$  змінюються від -0,5% до - 1,5%. Рис. з роботи [38].

Графіки на рис. 2.12 - 2.13 побудовані для фіксованої концентрації дефектів. Їх детальний аналіз, проведений для різних концентрацій дефектів в інтервалі температур (600 – 900) К з позитивним коефіцієнтом Вегарда, показує, що на температурній залежності фазового переходу виявляється виражений максимум  $T_c(h)$  при  $h \approx h_0$  із збільшенням концентрації дефектів (рис. 2.12 (а) в напівлогарифмічному масштабі). В максимумі температура фазового переходу для (20 – 30) нм плівки, з шаром дефектів поблизу поверхні, перевищує на 50 К температуру фазового переходу товстої плівки титанату свинцю, що дозволяє значно поліпшити полярні властивості тонких плівок. Температура фазового переходу для (20 – 30) нм плівки без дефектів приблизно на 200 К нижче, ніж в плівці з концентрацією дефектів  $3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup> і коефіцієнту Вегарда  $W = +10 \text{ Å}^3$ . Відзначимо, що ми знехтували релаксацією деформацій невідповідності в плівках з товщиною  $h > h_0$ , і тому прикладена деформація стиснення (–1 відсоткова) індукує перенормування об'ємної температури Кюрі від 752 К до 880 К у плівках з товщиною 100 нм.

Залежність температури фазового переходу від концентрації дефектів  $N_0$  збільшується квазілінійно для W > 0, і її нахил збільшується зі зменшенням товщини плівки (рис. 2.12 (b)). Суцільні криві з порожніми

символами на рис. 2.12 (a) та пунктирні криві на рис. 2.12 (b) розраховані враховуючи флексоелектричний ефект з коефіцієнтами  $F_{ij} > 0$ , наведеними в табл. 2.2, відповідають більш високій  $T_{c}(h)$  ніж криві, обчислені для  $F_{ij} = 0$ . Різниця найбільш значна для найтонших плівок (криві для *h* = 10 нм та 20 нм на рис. 2.12 (b)); вона зменшується зі збільшенням товщини плівки і майже не розглядається для плівок товщиною близько 100 нм і більше (криві для h =80 нм і 170 нм на рис. 2.12 (b)). Це, очевидно, пов'язано з вбудованим електричним полем, індукованим флексоелектричним зв'язком поляризації з неоднорідними пружними напруженнями, яке пропорційне добутку  $F_{jkim}\sigma_{jk}n_m$ (граничні умови (2.2 b)). Зазначимо, що температура фазового переходу суттєво підвищується у разі збільшення концентрації дефектів при позитивному коефіцієнті Вегарда (з флексоекфектом або без нього), але зворотна фероелектрична фаза, експериментально спостерігалася В сферичних наночастинках з радіусом R < 5 нм [56] а потім була теоретично пояснена флексохімічним зв'язком [81], не спостерігалася в тонких плівках. Можливо, це пов'язано з тим, що в плівках немає вигнутої поверхні, яка індукує фероелектричну фазу через конкуренцію між вкладами розмірних ефектів і поверхневим натягом в зсув температури Кюрі, яка має різні ознаки і пропорційна 1/R та  $1/R^2$ , відповідно [81].

Спонтанна поляризація  $P_s$  в залежності від товщини плівки показана на рис. 2.12 (с) для різної концентрації дефектів  $N_0$  в діапазоні  $(0 - 3)10^{26}$  м<sup>-3</sup>, позитивного коефіцієнта Вегарда W = +10 Å і кімнатної температури. Без дефектів  $P_s$  монотонно зростає зі збільшенням товщини плівки. Оскільки  $P_s(h) \sim \sqrt{T_c(h) - T}$  поляризаційні криві мають максимум при  $h \approx h_0$  з підвищенням концентрації дефектів приблизно  $10^{26}$  м<sup>-3</sup> (червоні, пурпурні та сині криві з символами на рис. 2.12 (с)). Однак відповідна різниця  $(0,03 \text{ Кл/м}^2)$  максимального значення 0,81 Кл/м<sup>2</sup> при  $N_0 = 3 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$  у порівнянні з 0,79 Кл/м<sup>2</sup> при  $N_0 = 0$  набагато менша, ніж різниця між відповідними кривими (~0,79 Кл/м<sup>2</sup>) для тонких плівок (порівняйте червоні, пурпурні та сині криві на рис. 2.12 (с) з відповідними на рис. 2.11 (с)).

Залежність спонтанної поляризації від концентрації дефектів  $N_0$  розрахована при 300 К для різних товщин плівок (~10 – 200 nm) показана на рис. 2.12 (d). Поляризація поступово зростає зі збільшенням  $N_0$  при позитивному коефіцієнті Вегарда, при цьому нахил істотно збільшується, коли зменшується товщина плівки (порівняйте чорні, червоні, зелені, пурпурні та сині криві на рис. 2.12 (d)). Також різниця між кривими, розрахованими з флексоелектричним зв'язком і без нього, сильно зростає у разі зменшення товщини плівки (порівняйте суцільні і пунктирні криві на рис. 2.12 (d)).



Рис. 2.12 – Залежність температури фероелектричного фазового переходу від товщини плівки та концентрації дефектів; (а) – залежність температури фазового переходу від товщини плівки, яка розрахована для різних значень концентрації дефектів  $N_0$  (показана біля кривих), нульовими (порожні символи) або ненульовими (заповнені символи) флексоелектричними

коефіцієнтами; (b) – залежність температури фазового переходу від концентрації дефектів, розрахована при Т = 300 К для різних значень товщини плівки (показано поблизу кривих) та нульових (суцільні криві) або (штрихові криві) флексоелектричних коефіцієнтів; ненульових (c) – залежність спонтанної поляризації від товщини плівки при T = 300 К та різних значеннях концентрації дефектів N<sub>0</sub> (показано поблизу кривих) та (суцільні нульових криві) або ненульових (штрихові криві) флексоелектричних коефіцієнтів; (d) – залежність спонтанної поляризації від концентрації дефектів, розрахована при Т = 300 К для різних значень товщини плівки N<sub>0</sub> (показано поблизу кривих) та нульових (суцільні криві) або ненульових (штрихові криві) флексоелектричних коефіцієнтів. Довжина поверхневого екранування  $\lambda = 0,1$  нм,  $W = +10 A^3$ , і глибина дефектного шару  $h_0=25$  нм,  $\Delta h=1$  нм. Інші параметри вказані в табл. 2.2. Рис. з роботи [38].

Зокрема спонтанна поляризація плівки товщиною 10 нм істотно зростає (від 0,35 Кл/м<sup>2</sup> до 0,45 Кл/м<sup>2</sup>) зі збільшенням концентрації дефектів від 0 до  $3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. При цьому крива поляризації, розрахована з урахуванням флексозв'язку в 10 нм плівці, істотно вища (~0,1 Кл/м<sup>2</sup>), ніж розрахована без нього (порівняйте: суцільні і пунктирні чорні криві на рис. 2.12 (d)). Відповідний перемикаємий зв'язаний заряд  $\sigma_s$  приблизно дорівнює 0,7 Кл/м<sup>2</sup> при  $N_0 = 0$  та  $F_{ij} = 0$ , і може досягати значення 0,98 Кл/м<sup>2</sup> при  $F_{ij} > 0$  та  $N_0 = 3 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Прогнозоване збільшення перемикаємого зв'язаного заряду ~0,28 Кл/м<sup>2</sup> через флексохімічний ефект може бути важливим для застосування тонких плівок у пристроях пам'яті.

Виражений максимум температури фазового переходу на контурних картах в змінних «товщина плівки - концентрація дефектів» існує у разі наявності флексоелектричного зв'язку (рис. 2.13 (а)) і без нього (рис. 2.13 (b)), проте, флексоелектричний ефект істотно змінює температуру фазового переходу (до 30 К для тонких плівок PbTiO<sub>3</sub>).



Рис. 2.13 – Контурні карти в координатах «товщина плівки - концентрація дефектів» для двох випадків: нульових (а) та ненульових (b) флексоелектричних коефіцієнтів. Контурні карти побудовані для кімнатної температури, довжини поверхневого екранування  $\lambda=0,1$  нм, W=+10 Å<sup>3</sup>, глибина дефектного шару  $h_0=25$  нм, товщина перехідної області  $\Delta h=1$  нм. Інші параметри вказані в табл. 2.2. Рис. з роботи [38].

Таким  $T_{c}(h)$ чином, положення i висота максимуму може контролюватися концентрацією дефектів в шарі та довжиною поверхневого екранування, що може бути корисним для новітніх застосувань. Отже, можливо зробити висновок, що незаряджені пружні дефекти виявляють, несподівано, сильний вплив на полярні i пружні властивості фероелектричних плівок через напруги Вегарда в дефектному шарі плівки і флексоелектричний ефект.

Підкреслимо, що полідоменні стани використовуються в декількох класичних і сучасних застосуваннях фероелектричних плівок. Існує багато застосувань періодично поляризованих фероелектричних шарів різних складів, наприклад LiNbO<sub>3</sub> [127], LiTaO<sub>3</sub> [128] та KTiOPO<sub>4</sub> [129], для фазового узгодження генерацій другої та вищої гармонік у нелінійних оптичних пристроях. 2D-напівпровідники (наприклад графен), розміщені на фероелектричних підкладках з доменною структурою, є перспективними

кандидатами в сучасних комірках пам'яті, де кожна доменна стінка ініціює провідність каналу, який є двовимірним напівпровідником (наприклад, експериментальні роботи [130, 131, 132] і нещодавні теорії [133, 134]). Отже, виявлений полідоменний стан в ультратонких фероелектричних плівках, індукованих флексохімічним зв'язком, може мати особливе значення для застосувань у сучасних нанотехнологіях.

## 2.3.5. Вплив концентрації дефектів і довжини поверхневого екранування на доменну структуру

Відсутність рівноважної доменної структури при досить малих  $\lambda$  пояснюється поведінкою поверхневого потенціалу зі зменшенням  $\lambda$  (рис. 2.14), а саме потенціал спадає до нуля незалежно від ширини домену з прямуванням  $\lambda$  до нуля. Тому рушійні сили для формування доменів зникають при  $\lambda$ =0.



Рис. 2.14 – Залежність поверхневого потенціалу (максимальне значення) від ширини домену для різних значень довжини поверхневого екранування  $\lambda$  (вказані біля кривих). Параметри: товщина плівки при кімнатній температурі становить 25 нм для фероелектрика PbTiO<sub>3</sub>,  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [126].
Рис. 2.15 ілюструє, що для малих значень довжини поверхневого екранування період доменної структури не є важливим параметром. Це можна пояснити тим, що для малих довжин поверхневого екранування, заряд локалізований поблизу поверхні z = 0, і не відбувається його перерозподіл, який спостерігається при розподілі поверхневого потенціалу і складових поля. Проте, зі збільшенням довжини поверхневого екранування, розподіл поверхневого потенціалу і складових поля поверхневого потенціалу повільно виходить до насичення зі збільшенням періоду доменної структури. Цей ефект вказує на те, що у разі збільшення розмірів домену поверхневі заряди, як правило, зменшують енергію електричного поля.

Мінімізація вільної енергії системи відносно ширини домену дозволяє визначити енергію рівноважного стану як функцію товщини плівки, температури тощо. Рис. 2.15 ілюструє залежність енергії елементарної комірки від температури. Виявляється, що при малих температурах і ненульовій концентрації дефектів, енергія трохи менша, ніж для нульової концентрації дефектів, що вказує на можливість створення більш стабільних включення дефектів. Проте, за рахунок 3 підвищенням структур, температури, криві монотонно зростають і починаючи з 480 К, дефекти збільшують енергію комірки порівняно з бездефектною структурою. Крім того, на малюнку видно, що дефекти індукують зміщення температури фазового переходу до більш високих значень.



Рис. 2.15 – Температурна залежність загальної енергії системи для різних значень концентрації дефектів. Розглянуто два випадки, без флексоефекту (пунктирні криві) і з ним (суцільні криві). Параметри: товщина плівки при кімнатній температурі становить 25 нм для фероелектрика PbTiO<sub>3</sub>,  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup>. Інші параметри перераховані в табл. 2.2. Рис. з роботи [126].

Залежність значення поляризації від температури, розрахованої для різної товщини плівки показує Рис. 2.16. Видно, що температура фазового переходу зменшується зі зменшенням товщини плівки. Проте наявність дефектів зміщує температуру Кюрі до більш високих температур, що дозволяє контролювати температуру фазового переходу. Крім того, у разі подальшого збільшення товщини плівки температура фазового переходу не змінюється, а криві мають однакову поведінку.



Рис. 2.16 – Температурна залежність максимальної спонтанної поляризації розрахована для різних товщин плівок h = (6, 10, 20, 50, 80, 170) нм (значення біля кривих) без дефектів  $N_0 = 0$ , (а) та  $N_0 = 2 \times 10^{26}$  м<sup>-3</sup> (b), довжина поверхневого екранування  $\lambda=0,1$  нм і глибина дефектного шару  $h_0 = 25$  нм. Рис. з роботи [126].

2.4. Вплив поверхневого екранування на утворення нанодоменів на неполярних зрізах фероелектриків

2.4.1. Постановка задачі

Майже всі експериментальні та теоретичні роботи присвячені дослідженню кінетиці нанодоменів на полярних фероелектричних поверхнях; в той же час латеральне зростання залишається одним з найбільш невивчених етапів, через відсутність експериментальних методів, що, в основному, дозволяють проводити дослідження. Нещодавно Алікін та ін [135] експериментально продемонстрували, що викликаний голкою розворот поляризації на неполярних X- і Y-зрізах в монокристалі конгруентного LiNbO<sub>3</sub> може дати уявлення про пряме зростання у наномасштабі. Вони

повідомили про значне відхилення форми домену від півеліпсоїда, а також відмінності форми і розмірів доменів для X- і Y-розрізів (рис. 2.17 (b)), що суперечить нещодавнім теоретичними розрахунками Перцева та ін. [136] з використанням термодинамічної теорії Ландауера-Молоцького підходу. Алікін і ін. прийшли до висновку, що їх результати можна пояснити тільки в термінах кінетичного підходу, для якого самоузгоджене формулювання відсутнє на сьогодні.



Рис. 2.17 – (а) Ескіз форми домену в площині XZ (Y = 0), індукований зондом атомно-силового мікроскопу (ACM), на конгруентному LiNbO<sub>3</sub> (CLN) неполярному зрізі; (b - c) Експериментально спостережувана форма домену Алікіним та ін. [135] Y- (b) та X-зрізах (c) на 20  $\mu$ м товщині CLN. Рис. з роботи [137].

Схема формування нанодоменів, індукованих голкою, на неполярному Y-зрізі одновісного фероелектрика, показана на рис. 2.18 є ідентичною до експерименту. Радіальна складова аксіально-симетричного індукованого голкою електричного поля дозволяє отримати нуклеацію і зростання домену. Оскільки радіальна компонента  $E_z$  є антисиметричною, її максимум знаходиться на деякій відстані від осі голки, що веде до зсуву нанодомену, як це схематично показано на малюнку.



Рис. 2.18 – Схема формування нанодомену, індукованого голкою АСМ, на неполярному Y-зрізі одновісного фероелектрика. З роботи [137].

Електричний потенціал  $\varphi$  задовольняє електростатичному рівнянню всередині шаруватої системи. Електричний потенціал задовольняє рівнянню Лапласа в повітрі/вакуумі навколишнього простору  $-\infty < y < 0$ . Потенціал дорівнює напрузі перемикання *dc* на поверхні голки. Всередині фероелектрика 0 < y < L потенціал задовольняє анізотропному рівнянню Пуассона:

$$\varepsilon_{33}^{b} \frac{\partial^{2} \varphi_{f}}{\partial z^{2}} + \varepsilon_{11} \left( \frac{\partial^{2} \varphi_{f}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} \varphi_{f}}{\partial y^{2}} \right) = \frac{1}{\varepsilon_{0}} \left( \frac{\partial P_{z}}{\partial z} - \rho \right), \qquad (2.7)$$

де  $\varepsilon_{33}^{b}$  фонова діелектрична проникність фероелектрика [138],  $\varepsilon_{11}$  поперечна діелектричної проникності, відносної універсальна компонента ε. діелектрична стала. Градієнт поляризації  $\partial P_z / \partial z$  у правій стороні рівняння (2.7) відображає існування зв'язаних зарядів, що виникають з неоднорідного розподілу поляризації. Щільність вільного заряду, відповідальна за зв'язаний екранування ρ. Нижче розглянемо власний широкозонний заряд фероелектричний напівпровідник, такий як LiNbO<sub>3</sub> без домішок, для якого щільність заряду  $\rho(\phi) = e(p(\phi) - n(\phi))$ , де рівноважна концентрація вільних дірок і електронів має звичайну форму ([139] та Додаток А в [140]).

Рівняння (2.7) слід доповнити граничними умовами нульового потенціалу на нижньому планарному електроді, неперервністю потенціалу і нормального зміщення на кордоні розділу між повітрям і фероелектриком.

Динаміка фероелектричної поляризації відповідає диференціальному рівнянню релаксаційного типу з кубічною нелінійністю:

$$\tau_0 \frac{\partial \widetilde{P}_z}{\partial t} - \widetilde{P}_z + \widetilde{P}_z^3 - R_c^2 \left( \frac{\partial^2 \widetilde{P}_z}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \widetilde{P}_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \widetilde{P}_z}{\partial x^2} \right) = \widetilde{E}_z$$
(2.8)

Безрозмірна поляризація  $\tilde{P}_z = P_z/P_s$  є нормованою на спонтанну поляризацію  $P_s = \sqrt{-\alpha/\beta}$ . Характеристичний час  $\tau_0 = -\Gamma/\alpha$  визначається співвідношенням кінетичного коефіцієнту Халатникова (Г) і узагальненою діелектричною жорсткістю  $\alpha = \alpha_T (T - T_C)$ , де T – температура у Кельвінах та  $T_C$  – температура Кюрі. Довжина кореляції  $R_c = \sqrt{-g/\alpha}$  біля 1 нм в далі від  $T_C$ ; g – позитивний градієнтний коефіцієнт. Електричне поле  $E_z = -\partial \phi/\partial z$ нормоване на «порогове» поле  $E_{th}$ ,  $\tilde{E}_z = E_z/E_{th}$ .

Незважаючи на ту саму математичну форму, в фізичному сенсі рівняння (2.8) принципово відрізняється від класичного рівняння ЛГД, використаного раніше (див. наприклад [206]), тому що порогове поле  $E_{th}$  не є ізотропним і рівним термодинамічному коерцитивному полю  $E_c = 2\sqrt{-\alpha^3/27\beta}$ . Воно, коерцитивне поле, визначається анізотропією піннінгу гратки, що залежить від типу доменної стінки та орієнтації по відношенню до кристалографічних осей. Отже  $E_{th}$  може бути анізотропним і набагато меншим, ніж термодинамічне коерцитивне поле.

Граничні умови до рівняння (2.8) відповідають рівномірній поляризації далеко від поля дії голки,  $\tilde{P}_{z}(r \to \infty) = +1$ , і природним граничним умовам на фероелектричних поверхнях,  $\partial \tilde{P}_{z} / \partial y \Big|_{y=0} = 0$  та  $\partial \tilde{P}_{z} / \partial y \Big|_{y=L} = 0$ .

### 2.4.2. Моделювання та інтерполяція динаміки поляризації

Рівняння ЛГД (2.8) для поляризації вирішено разом з електростатичним рівнянням (2.7) для різних значень концентрації вільних носіїв р.

Концентрація р моделювалася ВРN наближенням  $\rho = n_0 \sinh(e\varphi/k_BT)$ , для різних значень рівноважної концентрації  $n_0 = 0,10^{14} \text{ см}^{-3}, 10^{16} \text{ см}^{-3}, 10^{18} \text{ см}^{-3}, 10^{19} \text{ см}^{-3}, та <math>10^{20} \text{ см}^{-3}$ . З'ясовано, що обчислені розподіли поляризації та електричного поля були майже однаковими для  $n_0 \le 10^{19} \text{ сm}^{-3}$ , оскільки довжина екранування була набагато більшою за ефективний розмір зонда (~ 10 нм) і ширину незарядженої доменної стінки (~ 1 нм). Таким чином, отримано висновок, що числові результати практично нечутливі до концентрації носіїв  $\rho < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Симуляції показали, що концентрація дефектів  $n_0$  більша ніж  $10^{20}$  сm<sup>-3</sup> можуть індукувати помітне зменшення електричного поля зонду, що супроводжується скринінгом заряджених доменних стінок вільними носіями. Ці два фактори індукують суттєве зменшення глибини домену через скринінг, а також до сильного збільшення напруги активації, необхідної для нуклеації домену (до порядку величини). Необхідно зазначити, що вільні носії в основному впливають на розміри доменів і провідність доменної стінки в легованих фероелектричних напівпровідниках, таких як LiNbO<sub>3</sub>:Mg, де концентрація вільних носіїв стає більшою за  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [141].

I навпаки, еволюція форми і розмірів нанодоменів відносно слабко залежить від об'ємного екранування для концентрації носіїв менше, ніж  $10^{-19} \,\mathrm{cm}^{-3}$ , яка вже, здається, надто висока для широкозонних фероелектричних напівпровідників без домішок. Таким чином, для вивченого конгруентного LiNbO<sub>3</sub> без домішок, можна нехтувати впливом вільних носіїв при моделюванні реалістичних експериментів. З іншого боку, порогове поле  $E_{th}$ , необхідне для руху доменної стінки вздовж різних кристалографічних напрямків, незалежне від наявності вільних носіїв, оскільки воно відстані з мінімальної між рівноважними визначається атомними положеннями доменної стінки.

Для опису конгруентних LiNbO<sub>3</sub> фероелектричних та діелектричних властивостей при кімнатній температурі використовували наступні

параметри матеріалу  $\varepsilon_{33}^{\ b} = 5$ ,  $\varepsilon_{11} = 84$ ,  $\varepsilon_{33} = 30$ ,  $\alpha = -1.95 \times 10^9 \text{ м/Ф}$ ,  $g \sim 10^{-10} \text{ B} \cdot \text{м}^3/\text{Кл}$  та  $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Спонтанна поляризація  $P_s = 0.75 \text{ Кл/м}^2$  та кореляційний радіус  $R_c = \sqrt{-g/\alpha} \approx (0.4 - 1)$  нм. Порогове поле лежить в діапазоні  $E_{th} = (21 - 550) \text{ кB/мм}$ . Еволюція форми домену та відповідне поле деполяризації були розраховані в COMSOL Multiphysics computational package.

Типові результати моделювання показані на рис. 2.19. Кольорові перерізи областей з суцільними границями обчислюються самоузгодженим чином для різних порогових полів,  $E_{th} = 50$  кВ/мм для Y-зрізу та  $E_{th} = 550$  кВ/мм для X-зрізу відповідно. Пунктирні еліпсоподібні криві, накладені на кольорові області, представляють собою перерізи доменів, обчислені в припущеннях, що поле деполяризації таке ж, як і півеліпсоїд з нескінченно тонкою доменною стінкою і порогове поле однакове для X- та Y-зрізів. Отже, малюнок ілюструє значні розбіжності між поперечними областями, розрахованими в межах несамоузгоджених (пунктирні криві) та самоузгоджених підходів (суцільні криві).



Рис. 2.19 – Форма домену (вид зверху) розрахована для Y-розрізу (а) та X-зрізу (b). Кольорові перерізи областей з суцільними границями

обчислюються самоузгодженим чином для різних порогових полів  $E_{th} = 50 \text{ кB/мм}$  для Y-зрізу та  $E_{th} = 550 \text{ кB/мм}$  для X-зрізу. Поперечні перерізи доменів, показані пунктирними еліпсоподібними кривими, обчислені в припущеннях, де порогове поле однакове для X- і Y-зрізів, поле деполяризації таке ж, як і півеліпсоїдальні домени, доменні стінки нескінченно тонкі. Рис. з роботи [137].

Для проведення порівняльного аналізу еволюції домену, виділено часові залежності розмірів від імітованих профілів домену. Використовуючи позначення з рис. 2.17 (а) вираховано часову еволюцію довжини домену l(t) (Рис. 2.20 (а)), ширини r(t) (Рис. 2.20 (b)) і кут при вершині  $\theta(t)$  (Рис. 2.21 (а)).

Рис. 2.20 (а) та 2.20 (b) ілюструють залежності довжини домену та максимальної ширини на фероелектричній поверхні від тривалості імпульсу. Точки відповідають чисельним результатам, що моделювалися в COMSOL. Розрахунки залежать від різних значень порогового поля  $E_{th}$ . Розміри доменів монотонно зменшуються зі збільшенням  $E_{th}$ . Під час стадії активації, що відповідає часу від 0 до 0,5  $t/\tau_0$  довжина домену збільшується сублінійно. Починаючи з часу  $t > 0,5 \tau_0$  всі розміри асимптотично підпорядковуються логарифмічному закону  $l(t) \sim \log(t/t_c)$ .

Відповідаючи наявним експериментам [142, 143] та теорії швидкості нуклеації [144, 142] розмір доменів s(t) підпорядковується логарифмічному закону з часом запису, наприклад,  $s(t) \sim \log(t/t_c)$ . Беручи до уваги наявність напруги активації відповідно до моделі В-С, розміри доменів повинні швидко змінюватися при малих періодах часу запису, оскільки швидкість доменної стінки експоненціально залежить від електричного поля [143, 145]. Ці факти спонукають нас до інтерполяції числових даних функцією  $s(t) \sim C^s f(t/t_0)\log(t/t_c-1) + B^s$  з підгоночними параметрами  $C^s$ ,  $t_0$ ,  $t_c$  та  $B^s$ . Отже, щоб встановити аналітичну залежність розмірів домену від часу запису, виконано підгонку змодельованих результатів за допомогою наступних функцій інтерполяції:

$$l(t) = \frac{C_k^l (t/t_{0k})^{3/2}}{(t/t_{0k})^{3/2} + 1} \log((t/t_{ck}) - 1) + B_k^l, \qquad (2.9)$$

$$r(t) = C_k^r \log((t/t_{ck}) - 1) + B_k^r.$$
(2.10)

Підстрочний індекс k = 1 - 5 відповідає значенню порогового поля  $E_{th} = (21, 50, 100, 200, 550)$  кВ/мм. Функції інтерполяції для розмірів домену мають сенс для часу запису  $t > t_{ck}$ , що вказує на неможливість записати стабільний домен коротшим імпульсом при  $f(t >> t_c) \rightarrow 1$ .

Рис. 2.20 (с) та 2.20 (d) ілюструють залежності констант  $B_k$ ,  $C_k$ ,  $t_{ck}$  від порогового поля  $E_{th}$ . Значення  $B_k^{l,r}$  монотонно зменшується, при цьому  $t_{ck}$  монотонно збільшується зі збільшенням  $E_{th}$ . Як і передбачалося, критичні часи  $t_{c1} = 0,065$ ,  $t_{c2} = 0,06$ ,  $t_{c3} = 0,05$ ,  $t_{c4} = 0,03$  та  $t_{c5} = 0,02$  однакові для довжини і ширини домену. Значення  $C_k^l$  монотонно зменшується, в той час як  $C_k^r$  незначно зростає зі збільшенням  $E_{th}$ .



Рис. 2.20 – Часові залежності довжини домену (а) та ширини (b) на фероелектричній поверхні, розраховані для різних порогових полів  $E_{th} = (21, 50, 100, 200, 550)$  кВ/мм. Точки відповідають чисельним результатам, змодельованим в COMSOL. Суцільні криві 1 - 5 відповідають інтерполяційним функціям: (а) – криві з Рів. (2.9) побудовані для параметрів  $C_k$ ,  $B_k$ ,  $t_{0k}$ ,  $t_{ck}$  залежність, яких показана на графіку (c); (b) – криві з Рів. (2.10) побудовані для параметрів  $C_k$ ,  $B_k$ ,  $t_{ck}$  залежність яких показана на графіку (d); (c, d) – залежність констант теорії  $C_k$ ,  $B_k$  та  $t_{ck}$  від порогового поля шкала для  $t_{ck}$  та  $t_{0k}$ -10<sup>2</sup>. Як передбачалося, критичні часи  $t_{c1}$ =0,065,  $t_{c2}$ =0,06,  $t_{c3}$ =0,05,  $t_{c4}$ =0,03 та  $t_{c5}$ =0,02 однакові для малюнків (a - b). Рис. з роботи [137].

Часова залежність кута  $\theta$  представлена на рис. 2.21 (а). Точки, що відповідають чисельним результатам, моделювалися в COMSOL, сильно відрізняються від асимптотичного виразу  $\theta_f = \arctan \sqrt{\varepsilon_{zz}/\varepsilon_{xx}}$ , отриманого Сидоркіним [146], що дає кут нестабільності на плоскій області, приблизно 19,65 градусів для LiNbO<sub>3</sub>. Необхідно зазначити, що цей вираз не враховує збільшення товщини доменної стінки біля зарядженої верхівки, і таким чином, виявляється суттєво збільшеним, стосовно значень, розрахованих чисельно. Отже, для встановлення аналітичного закону кутової залежності від часу, виконано підгонку змодельованих результатів за допомогою інтерполяційної функції:

$$\theta(t) = C_k^{\theta} + B_k^{\theta} \exp\left(-t/t_{0k}\right). \tag{2.11}$$

Константа  $C_k^{\theta}$  не повинна збігатися зі значенням  $\theta_f$ . Подібно до встановлення ширини та довжини, підстрочний індекс k = 1 - 5 відповідає різним значенням  $E_{th}$ . Як можна бачити з рис. 2.21 (а), кут гострий, одноманітно зменшується і насичується відповідно до Рів. (2.11). Як ілюструє рис. 2.21 (b) константа  $B_k$  монотонно зростає з  $E_{th}$  і насичується для  $E_{th} > 200$  кВ/мм. Константа  $C_k$  монотонно зростає зі збільшенням  $E_{th}$ ; насичення можливе для  $E_{th} > 500$  кВ/мм, що виходить за рамки моделювання.



Рис. 2.21 (а) – Часова залежність кута вершини домена  $\theta$  розрахована для різних порогових полів  $E_{th} = (21, 50, 100, 200, 550)$  кВ/мм. Точки відповідають чисельним результатами, змодельованим в COMSOL. Суцільні

криві 1 - 5 інтерполяційні функції (2.11) побудовані для параметрів C<sub>1</sub>=4; C<sub>2</sub>=6; C<sub>3</sub>=8; C<sub>4</sub>=14; C<sub>5</sub>=19; B<sub>1</sub>=30; B<sub>2</sub>=38; B<sub>3</sub>=40; B<sub>4</sub>=42; B<sub>5</sub>=42;  $t_{01}$ =0,3;  $t_{02}$ =0,33;  $t_{03}$ =0,43;  $t_{04}$ =0,60;  $t_{05}$ =0,8; (b) – залежність констант  $C_k$  та  $B_k$  від порогового поля. Рис. з роботи [137].

## 2.4.3. Порівняння форми та розмірів домену з експериментом

Алікін та ін. [135] експериментально вимірювали форму та розміри доменів на неполярних X- і Y-розрізах LNO. Відповідна довжина і ширина домену на неполярних поверхнях LNO показана символами з помилками на рисунках 2.22 (а) та 2.22 (b). Суцільні криві – це інтерполяційні функції для розмірів доменів, заданих Рів.(2.9) та (2.10) з найкращими параметрами, зазначеними в захваті. Використовуючи параметри для довжини домену, розраховано співвідношення  $B_{\gamma}/C_{\gamma} = 0,73$  для Y-зрізу та  $B_{\chi}/C_{\chi} = 0,89$  для X-зрізу. Це можна порівняти зі значеннями, отриманими з моделювання в COMSOL, як показано на рис. 2.22 (с - d). Після розміщення точок  $B_{\gamma}/C_{\gamma}$  та  $B_{\chi}/C_{\chi}$  на рис. 2.22 (с - d) спостерігається порогове поле  $E_{ih}$  для X-зрізу біля 420 кВ/мм і біля 250 кВ/мм для Y-зрізу. Зауважимо, що найкращі параметри для ширини домену відповідають тим самим значенням як  $E_{ih}^{\chi}$  та  $E_{ih}^{\gamma}$  для  $C_{\gamma}=23, B_{\gamma}=138, C_{\chi}=15, B_{\chi}=82,5.$ 



Рис. 2.22 – Залежності (а) довжини домену та (b) ширини від тривалості імпульсу перемикання на X- і Y-зрізах в LiNbO<sub>3</sub>. Символи з помилками – це експериментальні дані [135] для X- та Y- зрізів 20-нм-товщини плівки в CLN поміщеній в сухий азот, суцільні криві – результати моделювання за допомогою інтерполяційних функцій (2.9) - (2.10). Функція для довжини домену Рів.(2.9) з параметрами  $C_X$ =90,  $B_X$ =80,  $t_{cX}$ =0,1 мс,  $t_{0X}$ =1 мс для X-зрізу та  $C_Y$ =205,  $B_Y$ =150,  $t_{cY}$ =0,15 мс,  $t_{0Y}$ =1 мс для Y-зрізу. Функція для ширини домену Рів.(2.10) з параметрами  $C_Y$ =23,  $B_Y$ = 138,  $t_{cY}$ =0,15 мс для Y-зрізу,  $C_X$ = 15,  $B_X$ =82,5 та  $t_{cX}$ =0,1 мс для X-зрізу; (c-d) Відношення B/C отримане з чисельного моделювання. Рис. з роботи [137].

Необхідно зазначити, що внаслідок збільшення ширини домену для X- та особливо Y-зрізу експериментальні дані для ширини домену набагато менш надійні, ніж дані для довжини. Так що немає сенсу робити висновок про якість методу підгонки для ширини домену. Однак, було отримано розумне узгодження з експериментом шляхом варіації параметрів підгонки для довжини і ширини домену.

Застосований підхід може пояснити ці факти, оскільки він враховує анізотропію бар'єрів гратки та ефекти деполяризації на стінках заряджених доменів. Зокрема, найдовша голкоподібна форма Z-подібних доменів зумовлена найменшим пороговим полем  $E_{th}(p_Z)$  і розбиттю домену в Z-напрямку має місце. Найменша глибина Y-зрізу домену в X-напрямку походить від нерівності  $E_{th}(p_X) >> E_{th}(p_Y) > E_{th}(p_Z)$ , оскільки чим менше порогове поле, тим більший розмір домену. Ці міркування можуть бути визначені кількісно за допомогою відношення  $E_{th}(p_{[abc]})$  для різних кристалографічних зрізів, представлених на рис. 2.17 (с) і відповідної мінімальної відстані  $p_Z \approx 2,310$  Å,  $p_Y \approx 2,575$  Å,  $p_X \approx 4,469$  Å.

## 2.5. Висновки до підрозділу 2

Використовуючи підхід Ландау-Гінзбург-Девоншира, встановлено ефект флексоелектрохімічного зв'язку на полярні властивості та фазові переходи в тонких фероелектричних плівках з поверхневим шаром незаряджених пружних точкових дефектів (вакансій або іонів). Розглянуто типовий випадок, коли дефекти зосереджені в тонкому шарі нижче верхньої поверхні плівки, створюючи різкий градієнт пружніх полів. Дефектна поверхня плівки не покрита електродом, але має ультратонкий шар поверхневого заряду, який характеризується довжиною поверхневого екранування.

Виявлено вплив флексоелектрохімічного зв'язку і довжини поверхневого екранування на температуру фероелектричного фазового переходу плівки, розподіл спонтанної поляризації і пружніх полів, структуру доменної стінки і період доменної структури є значним та нетривіальним, а саме:

1. Довжина поверхневого екранування сильно впливає на полярні властивості та доменну структуру в плівці. Зокрема, з'являється виражений мінімум на залежності питомої енергії системи від розмірів домену зі збільшенням довжини поверхневого екранування; глибина мінімуму залежить, по суті, від величини коефіцієнта Вегарда.

2. Через флексоелектричний ефект не відбувається індукованого розміром переходу у параелектричну фазу до товщини (2 - 4) нм в плівках PbTiO<sub>3</sub> 1-відсотковою стискаючою деформацією невідповідності. 3 Походження цього явища – перебудова доменної структури в плівці, а саме перехід від смугових доменів до замикаючих доменів, що виникають у разі зменшення її товщини нижче 4 нм. Явище обумовлене флексоелектричним зв'язком і полегшується негативним коефіцієнтом Вегарда. Хоча не спостерігається фазовий перехід і для меншої товщини; результати, отримані в рамках неперервної теорії, можуть бути неточними нижче розміру (2 - 4) нм. Незважаючи на зазначене обмеження, отримані результати вказують на привабливі можливості покращення фероелектричних В перовськітних плівках властивостей ультратонких за допомогою флексоефекту, що може бути дуже перспективним для застосувань у сучасній наноелектроніці.

3. Електричне поле, індуковане дефектним шаром, має несподівано сильний вплив на полярні та пружні властивості напружених плівок завдяки зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексоелектричного ефекту (дефектно керований флексохімічний ефект). Позитивні коефіцієнти Вегарда концентрація пружних дефектів ефективно та висока підтримують температуру фероелектричного фазового переходу вище 350 К в напруженій плівці PbTiO<sub>3</sub> за рахунок флексохімічного ефекту. На відміну від коефіцієнтів чистого флексоелектричного ефекту, значення яких € матеріалу, флексохімічного ефекту константами величина може регулюватися концентрацією дефектів, їхнім типом і розподілом у плівці, що робить розглянуту систему набагато більш придатною для модифікації.

4. Збільшення концентрації дефектів викликає помітне монотонне зменшення температури фероелектричного фазового переходу плівки PbTiO<sub>3</sub> з негативними коефіцієнтами Вегарда. Навпаки, для позитивних коефіцієнтів Вегарда виражений максимум (з висотою до 200 К) з'являється в залежності товщини від температури фазового переходу зі збільшенням концентрації дефектів. Товщина плівки, яка відповідає максимуму, приблизно дорівнює товщині дефектного шару і відносно слабо залежить від довжини поверхневого екранування. Остання властивість може мати важливі наслідки для мініатюризації фероелектричних пристроїв.

5. Виражений максимум на залежності температури фероелектричного фазового переходу від товщини плівки існує навіть без флексоелектричного зв'язку в плівці, однак, зв'язок сильно зміщує температуру переходу (до 30 К для тонких плівок PbTiO<sub>3</sub>). Оскільки максимальне положення та висоту можна регулювати шляхом зміни концентрації дефектів та коефіцієнтом Вегарда, отримані результати є перспективними для передових застосувань в пристроях фероелектричної пам'яті та в наноелектроніці, де можливе введення різних типів і кількості дефектів.

#### РОЗДІЛ З.

## ВПЛИВ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК

3.1 Вплив поверхневих і розмірних ефектів на фазові діаграми, полярні і діелектричні властивості фероелектричних наночастинок (Sr, Bi) Та<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Виклад матеріалу розділу 3 грунтується на статтях [4\* - 7\*], в яких автор дисертаційного дослідження є співавтором.

3.1.1. Вступ

Інтригуючі полярні і діелектричні властивості фероелектричних наночастинок привертають постійну увагу дослідників. Ядлокер і Бергер [7, 8, 9] представили несподівані експериментальні результати, які посилення полярних властивостей циліндричних демонструють наночастинок сегнетової солі. Фрей і Пейн [10], Чжао та ін. [11], Єрдем та ін. можливість керувати температурою [13] показали фероелектричного фазового переходу, величиною і положенням максимуму діелектричної проникності для нанопорошків і нанокерамік ВаТіО<sub>3</sub> та РbTiO<sub>3</sub>. Вивчення нанопорошків наночастинок КТаО<sub>3</sub> [147], КNbO<sub>3</sub> та нанозерен кераміки КТа<sub>1-х</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [15, 16, 17] показало виникнення нових полярних фаз, зміщення температури фазового переходу у порівнянні з об'ємними кристалами. Перелік експериментальних досліджень різних полярних властивостей фероелектричних наночастинок може бути продовжений, тому комплексне теоретичне дослідження фероелектричних наночастинок є важливим.

Зокрема, недостатньо вивчений вплив поверхневих і розмірних ефектів на фазові діаграми, полярні і діелектричні властивості шаруватих фероелектричних наночастинок Sr<sub>y</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Дослідження Sr<sub>y</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> виявляється корисним для фундаментальної науки і сучасних застосувань,

оскільки шаруваті структуровані фероелектрики з вісмутом (так звані фази Аурелія з загальними хімічними формулами Ві<sub>2</sub>А<sub>m-1</sub>B<sub>m</sub>O<sub>3m+3</sub> [148, 149, 150]), такі як танталат Sr<sub>v</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT), ванадат, Sr<sub>v</sub>Bi<sub>2+x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBV) та ніобат Sr<sub>v</sub>Bi<sub>2+x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBN) стронція та висмута, а також їх тверді розчини, привертають постійний науковий інтерес. Ці матеріали, через їх інтригуючи електронні, фероелектричні і електрофізичні властивості були визнані перспективними кандидатами для застосування В енергонезалежних фероелектричних пристроях пам'яті (NvFRAM) [151, 152, 153, 154, 155] через незначні втоми матеріалу, низькі струми витоку, і здатністю підтримувати фероелектричні властивості у тонких плівках [156, 157, 158]. Фазові переходи і розмірні ефекти в наночастинках SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> були досліджені за допомогою Раманівського розсіювання Т. Yu та ін. [14], а також методом термічного аналізу та спектроскопії комбінаційного розсіювання Ке і ін. [159]. Т. Үи та ін. [14] виміряли залежність температури фазового переходу від розміру часток і оцінили методом екстраполяції критичний розмір зникнення фероелектричних властивостей як 2,6 нм. Ке і ін. [159] спостерігали дві аномалії в температурній залежності питомої теплоємності, що вказують на нову фероелектричну проміжну фазу і обчислили, що наночастинки є фероелектриками аж до розміру 4,2 нм.

Багато властивостей фероелектричних наночастинок (зокрема температура фазового переходу і процес реверсування поляризації [160]) контролюються градієнтами концентрації дефектів, умовами екранування поляризації і поверхневими напруженнями, хімічними напруженнями Вегарда [109], флексоелектричними і електрострикційними механізмами [32]. Накопичення дефектів під вигнутою поверхнею створює ефективний тиск на частинки, через розширення або стиснення гратки. Характерна товщина шару, збагаченого дефектами, визначається довжиною екранування, а їх максимальна концентрація обмежена стеричним ефектом [161, 80].

Оскільки сильні градієнти пружних деформацій можуть виникати у середині частинки через вплив поверхневих напружень (поверхневого

натягу) [20, 28, 29], стиснення зав'язків [21, 22] і напружень Вегарда [30], вони можуть істотно впливати на розподіл фероелектричної поляризації, температуру фазового переходу, полярні і діелектричні властивості через електрострикційні і флексоелектричні механізми. Деформація і напруження Вегарда виникають з локальних спотворень гратки, викликаних дрейфом і дифузією точкових дефектів або невеликих кластерів, таких як рухомі легкі іони та вакансії тощо [162]. Напруга Вегарда пропорційна зміні концентрації дефектів (тобто градієнту), а коефіцієнти пропорційності є компонентами тензора Вегарда [163] (інша назва - пружний диполь).

Флексоелектричний ефект, тобто електрична поляризація, що генерується в твердих тілах градієнтом деформації і навпаки, градієнт поляризації індукує деформацію [164, 165, 166], може істотно впливати на полярні властивості наносистем. Наведена поляризація лінійно пропорційна градієнту деформації, а коефіцієнти пропорційності f, є компонентами тензора флексозв'язку і в основному досить малі,  $f \sim e/a$ , де e та a – відповідно електричний заряд і постійна гратки [72]. Флексохімічний ефект являє собою спільну дію флексоелектричного ефекту і хімічного тиску Вегарда [53].

Теорія розмірних ефектів в наночастинках дозволяє встановити фізичне походження аномалій полярних та діелектричних властивостей, зміни температури фазового переходу і фазових діаграм, що виникають у разі зменшення розмірів наночастинок. Зокрема, використовуючи неперервний феноменологічний підхід Ніепсе [20], Хуан та ін. [21, 22], Ма [25], Єлісєєв та ін. [32], Морозовська та ін. [28, 29, 30] показали, що зміна температури фазового переходу, посилення або послаблення полярних властивостей в сферичних і циліндричних наночастинках, обумовлена різними фізичними кореляційний ефект, механізмами, такими ЯК поле деполяризації, флексоелектричний та електрострикційний ефекти, поверхневий натяг і хімічний тиск Вегарда.

Короткий аналітичний огляд впливу цих механізмів на наночастинки наведено в Табл. І в роботі [30]. Зокрема, поле деполяризації завжди зменшує фероелектричну поляризацію і температуру фазового переходу. У більшості випадків, напруженість поля деполяризації визначається поверхневим екрануванням поляризації, однак є лише кілька моделей, що описують цей ефект в наночастинках [167]. Відсутність комплексних експериментальнотеоретичних досліджень впливу екранування поля на розмірні ефекти, фазові полярні та діелектричні властивості фероелектричних діаграми, різної форми, спонукало наночастинок виконати дане теоретичне дослідження і порівняти результати з експериментальними даними для наночастинок.

#### 3.1.2. Постановка задачі

Термодинамічне рівняння ЛГД для поляризації в одновісній фероелектричній наночастинці має вигляд:

$$\alpha(T)P + \beta P^{3} - g\left(\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}}\right)P = E, \qquad (3.1)$$

Де коефіцієнт а лінійно залежить від температури *T*,  $\alpha = \alpha_T (T - T_c)$ , нелінійний коефіцієнт β і градієнтний коефіцієнт g, вважаються позитивними і не залежними від температури. Тут  $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$  електричне поле (сума зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$  та поля деполяризації  $\mathbf{E}_d$ ) яке визначається самоузгоджено з електростатичної задачі для електричного потенціалу  $\varphi$ ,  $\varepsilon_0 \varepsilon_b \Delta \varphi = -\partial P / \partial z$  доповнене умовою неперервності потенціалу на поверхні частинки S,  $(\varphi_e - \varphi_i)|_s = 0$ ; індекс «*i*» означає фізичну величину всередині частинки, «*e*» – зовні частинки. Граничні умови для поляризації P є природними. Екранування поверхні відбувається завдяки оточуючим вільним зарядам на поверхні частинок S:

$$\frac{\partial P}{\partial \mathbf{n}}\Big|_{s} = 0, \quad \left(D_{in} - D_{en} + \varepsilon_{0} \frac{\Phi}{\lambda}\right)\Big|_{s} = 0.$$
(3.2)

Де п зовнішня нормаль до поверхні частинки, електричне зміщення  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_b \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ,  $\varepsilon_0$  є універсальною діелектричної сталою,  $\varepsilon_b$  є відносною фоновою діелектричною проникністю [95],  $\lambda$  – це довжина поверхневого екранування яка може бути набагато меншою, ніж постійна гратки [95].

## 3.1.3 Аналітичний розв'язок для однодоменного випадку

Поверхневе екранування суттєво впливає на амплітуду поля деполяризації (пропорційного z-компоненті фероелектричної поляризації) і викликає екранування зовнішнього поля Е0 всередині частинки. Аналітичні вирази для електричного поля були отримані для частинки, або в параелектричній, або монодоменній фероелектричній фазі для декількох форм частинок. Для сфери радіуса R поле –  $E^{sphere} = \frac{3\varepsilon_e E_0 - P/\varepsilon_0}{(\varepsilon_h + 2\varepsilon_e + R/\lambda)}$ , для нескінченного циліндра радіуса *R* з фероелектричною поляризацією, перпендикулярною до бічної поверхні циліндра,  $E^{cyl} = \frac{2\varepsilon_e E_0 - P/\varepsilon_0}{(\varepsilon_b + \varepsilon_e + R/\lambda)}$ , та для ультратонкої таблетки товщини  $h - E^{pill} = \frac{\varepsilon_e E_0 - P/\varepsilon_0}{(\varepsilon_b + \varepsilon_c + h/\lambda)}$ . Ці три вирази можна отримати з інтерполяції виразу для поля деполяризації фероелектричного еліпсоїда:

$$E^{ellipsoid} = \frac{\varepsilon_e E_0 - n_d P/\varepsilon_0}{\left(\varepsilon_b n_d + \varepsilon_e (1 - n_d) + n_d (a/\lambda)\right)}.$$
(3.3)

Де  $\varepsilon_b$  і  $\varepsilon_e$  є фоновою діелектричною проникністю фероелектрика [95] і зовнішнього середовища відповідно,  $n_d$  фактор деполяризації, що залежить тільки від геометрії частинок, a – піввісь (R, L або h) еліпсоїда в напрямку спонтанної поляризації (рис. 3.1 (а)). Насправді, рівняння (3.3) відтворює точні вирази для сфери, циліндра або тонкої таблетки при  $n_d = 1/3$ , 1/2 або 1, приймаючи a = R або a = h відповідно.

Застосування рівнянь (3.1) - (3.3) дозволяє одержати аналітичні вирази для критичного розміру  $a_{cr}$  і величину температури фазового переходу  $T_{cr}$  з фероелектричної у параелектричну фазу :

$$a_{cr} = \lambda \left( \frac{1}{\alpha_T (T_c - T) \varepsilon_0} - \varepsilon_b - \varepsilon_e \left( \frac{1 - n_d}{n_d} \right) \right), \tag{3.4}$$

$$T_{cr}(a) = T_c - \frac{n_d}{\alpha_T \varepsilon_0 (\varepsilon_b n_d + \varepsilon_e (1 - n_d) + n_d (a/\lambda))}.$$
(3.5)

Величина  $n_d = \frac{1-\xi^2}{\xi^3} \left( \log \sqrt{\frac{1+\xi}{1-\xi}} - \xi \right)$  — фактор деполяризації, відношення ексцентриситету  $\xi = \sqrt{1-(R/L)^2}$  [168]. Лінійна діелектрична сприйнятливість, середня спонтанна поляризація і термодинамічне коерцитивне поле дорівнюють  $\chi = 1/(\alpha + 3\beta P_s^2)\varepsilon_0$ ,  $P_s = \sqrt{-\alpha/\beta}$  та  $E_c = 2\sqrt{-\alpha^3/27\beta}$  відповідно. Оскільки цей тип ЛГД-формалізму описує фероелектричні властивості лише однодоменних частинок, не слід прагнути кількісно описати коерцитивне поле при наявності реверсування поляризації, яке може відбуватися шляхом багатьох процесів, зокрема внаслідок руху доменної стінки. Проте, величини спонтанної поляризації і діелектричної сприйнятливості можуть бути описані досить добре.

Зауважимо, що додатковий зсув температури Кюрі  $\Delta T_c$  у порівнянні з об'ємним значенням  $T_c^b$  можливий через вплив поверхневого натягу, флексоелектричних деформацій і хімічного тиску. А саме,  $T_c(R) = T_c^b + \Delta T_c(R)$ , де поверхневий натяг і флексохімічні вклади в сферичній фероелектричній частинці з m3m симетрією дорівнюють [53]:

$$\Delta T_{c}(R) = -\frac{1}{\alpha_{T}} \left( \left( 4Q_{12} + 2Q_{11} \right) \frac{\mu}{R} - \left( F_{sph}^{2} + \frac{\left( 4Q_{12} + 2Q_{11} \right) \eta}{\left( s_{11} + 2s_{12} \right)} \right) \frac{R_{0}^{2}}{R^{2}} \right)$$
(3.6 a)

Для витягнутого еліпсоїда

$$\Delta T_{c}(R,L) = -\frac{1}{\alpha_{T}} \left( 4Q_{12}\mu \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{L}\right) - \left(F_{cyl}^{2} + \frac{4Q_{12}\eta}{(s_{11} + s_{12})}\right) \frac{R_{0}^{2}}{R^{2}} \right)$$
(3.6 б)

Де  $T_c^b$  об'ємна температура Кюрі,  $\mu \sim (1 - 5)$ Н/м – коефіцієнт поверхневого натягу [25, 169],  $Q_{ij}$  є компонентами тензора електрострикції,  $s_{ij}$  є компонентами тензора пружних піддатливостей матеріалу, типовий розмір  $R_0$  – це товщина шару, де градієнт накопичених дефектів створює зміни елементарного об'єму.  $F_{sph}$  та  $F_{cyl}$  ефективні флексоелектричні коефіцієнти деформації, залежні від форми наночастинки. Безрозмірна деформація  $\eta \equiv W\delta N$  є «композиційною» деформацією Вегарда, вона створюється хімічним тиском і може мати довільний знак (стиснення або розтягнення) в залежності від природи нестехіометрії (типу домішкових іонів або вакансій). Абсолютне значення коефіцієнта Вегарда W для перовськітних сполук може бути оцінене як  $|W| \propto 10$  Å<sup>3</sup> [55]. Тому можливі для застосування обидва знаки  $\Delta T_c$ .

Залежність безрозмірної температури фазового переходу  $T_{cr}/T_{C}$ , спонтанної поляризації і термодинамічного коерцитивного поля від відношення радіусу частинки до довжини екранування  $\lambda$  для фероелектричних частинок різної форми (сфер і циліндрів) при різних значеннях діелектричної проникності зовнішнього середовища  $\varepsilon_e$  показана на рис. 3.1.

Слід зазначити, що криві відрізняються одна від одної тільки для  $20 < \varepsilon_e < 200$ ; а криві побудовані для  $1 \le \varepsilon_e < 20$  майже збігаються. Вибір високої діелектричної постійної  $\varepsilon_e \ge 100$  відповідає кільком модельним ситуаціям, коли частинки, або не взаємодіють між собою у параелектричній матриці (наприклад у SrTiO<sub>3</sub>), або наближенню ефективного середовища, коли одна частинка щільно оточена подібними частинками (наприклад, нанокераміка). Вибір помірних і малих зовнішніх діелектричних постійних  $1 \le \varepsilon_e < 100$  відповідає або порошку з наночастинок у рідкому кристалі, повітрі, вакуумі ( $\varepsilon_e = 1$ ), рутилі або органічній матриці. Оскільки збільшення  $\varepsilon_e$  веде до зменшення коефіцієнта деполяризації (Рів. (3.3)), критичний

розмір частинки також зменшується, тоді як  $T_{cr}$  зростає. Таким чином, змінюючи  $\varepsilon_e$  можна істотно впливати на фізичні властивості наночастинок.

Температура переходу для циліндрів менша ніж для сфер, оскільки коефіцієнт деполяризації в останньому випадку (1/3) менший, ніж в першому випадку (1/2). Температура фазового переходу і спонтанна поляризація, як правило, збільшується з розміром, оскільки вплив поля деполяризації зменшується із збільшенням розміру системи в напрямку спонтанної поляризації. Коерцитивне поле не насичується зі збільшенням розміру, оскільки зовнішнє поле частково екранується зарядами поверхневого шару, а «діюче» електричне поле всередині частинок зменшується зі збільшенням їх розміру (при постійному зовнішньому полі далеко від частинки).



Рис. 3.1 (а) – Схематичне зображення наночастинок, а саме еліпсоїдальної частинки з розмірами R і L, сфери, циліндра і тонкої таблетки; (б) – Фазова діаграма в координатах температура T - радіус R, для сферичної (суцільні криві) і циліндричної (пунктирні криві) частинок при різних значеннях проникності зовнішнього середовища  $\varepsilon_e$ =20 та  $\varepsilon_e$ =200 як позначено еліпсами біля кривих. Спонтанна поляризація монодоменної частки (в) і відповідне термодинамічне коерцитивне поле (г) в залежності від радіуса для сферичної (суцільні криві) і циліндричної (штрихові криві) частинок при T=300 К. Величини нормовані на температуру Кюрі  $T_C$ , спонтанну поляризацію  $P_{s0}$  і коерцитивне поле  $E_{c0}$  об'ємного матеріалу. Рис. з роботи [33].

3.1.4. Розмірні ефекти фазових діаграм і полярних властивостей наночастинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Для структури шаруватого фероелектрика SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> властива сильна анізотропія фізичних властивостей через її особливості, оскільки ця сполука складається з чергування груп  $\{Bi_2O_2\}^{2-}$ і квазіблоків перовськіта  $\{SrTa_2O_7\}^{2+}$ [170]. Тому можливість застосування теорії ЛГД вимагає додаткових підстав. ЛГД підходу до Можливість застосування шаруватих перовськитів SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [171] та Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub> [172] була продемонстрована раніше, з конкретним зауваженням, що звичайне рівняння ЛГД (3.1) можна поляризації В використовувати динаміки полярному для напрямі. перпендикулярному слоям, тоді як ці матеріали майже параелектричні в площині шарів. Зокрема, самоузгоджений мікроскопічний розгляд [173] показав наявність двох дуже різних вкладів в фероелектрику для монокристалічного SrBi2Ta2O9, а саме, безпосередній внесок через О-Ta-O зв'язок в перовськітних блоках  $\{SrTa_2O_7\}^{2+}$  та непрямого внеску від зсуву слабо зв'язаного Ві в {Ві<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> шарах. Ці факти дозволяють розглядати SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, як дуже «жорсткий» одновісний фероелектрик і використовувати аналітичні результати попереднього параграфу для опису його полярних властивостей.

Вплив відхилення форми частинки від сферичної на фероелектричні властивості частинок показано на рис. 3.2, де температура переходу і спонтанна поляризація еліпсоїдальної частинки SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> з різними значеннями відношення розмірів еліпсоїду *R/L* наведена в залежності від довжини піввісі *R* (в напрямку, перпендикулярному спонтанній поляризації). Розглядаємо  $\Delta T_c(R,L)=0$  для того, щоб проілюструвати ефект екранування в чистому вигляді. Виявляється, що розширення/стиснення частинок, індукує відповідне збільшення/зменшення температури фазового переходу і спонтанної поляризації у порівнянні з властивостями сферичних частинок (рис. 3.2 (а - с)). Ця тенденція пов'язана зі зміною внутрішнього поля

деполяризації, яке зменшується з видовженням частинок вздовж полярної oci.

Різниця між аналітичними і чисельними розрахунками залежності температури фазового переходу від радіусу відсутня (рис. 3.2 (а)), як і має бути для монодоменної частинки. Зауважимо, що поведінка кривих, показаних на рис. 3.2 (а), якісно узгоджується із залежністю, отриманою експериментально Yu та ін. [14] (рис. 4 з роботи [14]). Кількісне порівняння між теорією і експериментом представлено на рис. 3.3.

Слід зазначити, що поле деполяризації може бути значно знижено у разі зменшення розміру частинок за рахунок розбиття фероелектричних частинок на домени (області з протилежними напрямками поляризації) яке проявляється у вигляді різкого стрибку на залежності поляризації від радіуса частинки, розрахованого чисельного методом скінченних елементів (рис. 3.2 (с)). За винятком області поблизу критичної точки (де розмір досягає критичного значення), де з'являється спонтанна поляризація, і де розбиття на домени грає важливу роль (зона в центрі кола на рис. 3.2 (с)) результати аналітичного розрахунку спонтанної поляризації близькі до чисельних (порівняйте рис. 3.2 (b) та 3.2 (c)). Це відбувається тому, що зі збільшенням розміру частинок, вона знову стає монодоменною, оскільки екранування поверхні відіграє важливу роль для великих частинок. Цей результат здається дивним і протилежним до фактів, які експериментально спостерігаються для доменної структури в наночастинках, на перший погляд. Однак, з'ясовується, що великі частинки є монодоменними тільки для дуже малих λ, і за відсутністю будь-яких внутрішніх дефектів (зародків) в нашій моделі. Остання умова ідеалізована і майже ніколи не досягається в реальному фізичному експерименті.



Рис. 3.2 – Температура фазового переходу (а) і спонтанна поляризація (b, c) наночастинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в залежності від їх радіуса; аналітичний розрахунок для монодоменної частинки (b); чисельне моделювання частинок з можливими доменними структурами (c), поперечний переріз яких показано на графіку (d); витягнута еліпсоїдальна форма (суцільна крива), сферична форма (точкова крива) і тонка таблетка (штрихована крива). Параметри матеріалу SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, використані в розрахунках, наведено в Таблиці 3.1. Рис. з роботи [33].

Явне розширення доменних стінок поблизу поверхні наночастинок, чисельно розраховане і показане на рис. 3.2 (d), пов'язане з далекосяжною дією електричного поля деполяризації, що виникає через розрив подвійного електричного шару (що складається з шарів зв'язаних і екрануючих зарядів) на границі доменних між стінок з поверхнею. Це теоретичне передбачення може бути перевірено п'єзоелектричною силовою мікроскопією (ПСМ), що є інструментом вибору для тривимірної візуалізації доменної структури з нанорозмірною роздільною здатністю (наприклад [174, 175, 176, 177] та посилання на них).

Коефіцієнт	Значення		
Симетрія при кімнатній температурі Т	тетрагональна		
Фонова діелектрична проникність є <sub>b</sub>	10		
α (Кл <sup>-2</sup> ·мДж)	4,06( <i>T</i> -630)×10 <sup>5</sup> (температура в Кельвінах)		
β (Кл <sup>-4</sup> ·м <sup>5</sup> Дж)	$1,5 \times 10^{10}$		
$g (M^3/\Phi)$	1×10 <sup>-9</sup>		
$\lambda (\times 10^{-10} \mathrm{M})$	1		

Табл. 3.1 – Параметри матеріалу SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> які використані при моделюванні

Для оцінки впливу поверхневого екранування і флексохімічного ефекту була встановлена залежність експериментально виміряної температури фероелектричного переходу [14] від середнього радіуса частинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> за такою процедурою. Користуючись тим, що наближена рівність  $\varepsilon_b n_d + \varepsilon_e (1 - n_d) + n_d (a/\lambda) \approx n_d (a/\lambda)$  виконується з високою точністю при  $a/\lambda >> 1$ , перепишемо Рів. (3.5) - (3.6) наступним чином:

$$T_{cr}(R) \approx T_c^b \left( 1 - \frac{R_s}{R} - \frac{S_{FC}}{R^2} \right)$$
(3.6 (B))

Рівняння (3.6 (в)) містить тільки два підгоночних параметра,  $R_s$  та  $S_{FC}$ , у яких знаки можуть бути довільними, а їх розмірності є нм та нм<sup>2</sup> відповідно. Параметр  $R_s$  для сфери  $R_s = \frac{1}{\alpha_T T_c^b} \left( (4Q_{12} + 2Q_{11})\mu + \frac{\lambda}{\varepsilon_0} \right)$ , для циліндру

 $R_{s} = \frac{1}{\alpha_{T}T_{c}^{b}} \left( 4Q_{12}\mu + \frac{\lambda}{\varepsilon_{0}} \right).$  Таким чином  $R_{s}$  пропорційна сумі коефіцієнтів

поверхневого натягу µ і довжині поверхневого екранування  $\lambda$ , і тому він може розглядатися як ефективний поверхневий радіус екранування. Параметр  $S_{FC} = \frac{-1}{\alpha_T T_c^b} \left( F_{sph}^2 + \frac{(4Q_{12} + 2Q_{11})\eta}{(s_{11} + 2s_{12})} \right) R_0^2$  для сфери та

$$S_{FC} = \frac{-1}{\alpha_T T_c^b} \left( F_{cyl}^2 + \frac{4Q_{12}\eta}{(s_{11} + s_{12})} \right) R_0^2$$
 для циліндру. Параметр  $S_{FC}$  пропорційний

флексоелектричному коефіцієнту *F* і хімічній деформації Вегарда  $\eta$ , і тому його можна інтерпретувати як квадрат ефективного флексохімічного радіуса. Застосовуючи метод «підгонки» (експериментальні точки [14] (показані суцільними кривими на рис. 3.3) з Рів.(3.6 (в)) отримано параметри для  $T_c^b$ =588,9 K,  $R_S \approx 0.315$  нм та  $S_{FC} \approx 4.13$  нм<sup>2</sup>.

Як виявляеться з рис. (3.3), підгонка експериментальних даних з Рів. (3.6 (в)) є адекватною, та має високу точність, як і емпіричне рівняння  $T_{cr}(R) = T_c^b \left( 1 - \frac{R_0}{R - R_c} \right)$ , запропоноване Ішикавою і ін. [178] для оцінки залежності температури фазового переходу від розміру частинки. Показово, що Рів. (3.6 (в)), яке використано в цій роботі, і Рів. (27 (а)) з роботи [29], мають однакові залежності від R,  $T_{cr}(R) \approx T_c^b \left(1 - \frac{A}{R} - \frac{B}{R^2}\right)$ , і моделюють достатньо добре отримані експериментальні дані, також як і формула Ішикави з тією ж кількістю (два) параметрів. Цей факт можна пояснити математично після розкладання дробу  $\frac{R_0}{R-R_1}$  у ряд, що дає  $\frac{R_0}{R-R_1} \approx \frac{R_0}{R} + \frac{R_0R_1}{R^2}$ . Так апроксимована шо формула Ішикави може бути виразом  $T_{cr}(R) \approx T_c^b \left( 1 - \frac{R_0}{R} - \frac{R_0 R_1}{R^2} \right)$ , де її *R*- залежність формально збігається 3 Рів. (3.6 (в)). Перевагою ЛГД-підходу є те, що він дає конкретний фізичний зміст параметрів теорії.



Рис. 3.3 – Температура фероелектричного фазового переходу від середнього радіусу частинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Ромби – експериментальні дані [14]. Суцільна крива є підгонкою з Рівн. (3.7) для параметрів, наведених в тексті, в той час як пунктирна крива – емпіричне рівняння Ішикави  $T_c = 601(1-0,6/(R-2,1))$  (3 радіусом R в нанометрах). Рис. з роботи [33].

## 3.1.5 Вплив нестехіометрії на полярні властивості наночастинок Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Досліджувані частинки і дрібнозерниста кераміка нестехіометричного шаруватого стронцій-вісмут-танталату  $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$  з різними молярними співвідношеннями Sr:Bi:Ta, були отримані в роботі [4\*] золь-гель методом з використанням пентахлориду танталу, TaCl<sub>5</sub>, в якості одного з вихідного продукту, разом з нітратами стронцію і вісмуту, розчиненими в толуолі. Зразки наноструктур Sr:Bi:Ta з молярними відношеннями 1,4:2,2:2,0; 1,2:2,2:2,0; 1:2,4:2,0; 1,2:2,3:2,0; 0,8:2,2:2,0 відпалювали при 750°С протягом 2 годин в атмосфері кисню.

Фероелектричні петлі гистерезису частинок Sr<sub>y</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> були отримані з використанням модифікованого точного аналізатора параметрів напівпровідників HP4156V, зонд станція Micromanipulator-7000 і управляли комп'ютером з програмою «EasyEXPERT» [4\*]. Виміри проводилися в нормальних умовах навколишнього середовища і кімнатній температурі. Залишкова поляризація і коерцитивні значення були визначені з петель. Температури фазового переходу визначалися за максимумами температурних залежностей діелектричної проникності, виміряними за допомогою цифрової схеми вимірювання ємності [4\*].



Рис. 3.4 – Температурна залежність діелектричної проникності (а) і петель гистерезису Р-Е виміряних при кімнатній температурі (RT) (b), при частоті 1 кГц в SBT нанозернистій плівці з молярним співвідношенням Sr:Bi:Ta: 1,4:2,2:2,0 (зразок 1); 1,2:2,2:2,0 (зразок 2); 1:2,4:2,0 (зразок 3); 1,2:2,3:2,0 (зразок 4); 0,8:2,2:2,0 (зразок 5). З роботи [33].

Температурна залежність діелектричної проникності і петель гістерезису Р-Е наведені на рис. (3.4). Діелектрична проникність має виражений максимум при температурі фазового переходу, а його положення зміщується в бік низьких температур від зразка 1 до зразка 5 (рис. 3.4 (а)). Петлі гістерезису мають типову фероелектричну форму. Залишкова поляризація є найвищою для зразка 1, трохи менша і майже та ж сама для зразків 2 - 4, а найменша для зразка 5 (рис. 3.4 (b)). Значення температури фазового переходу, діелектрична проникність при кімнатній температурі, залишкова поляризація і коерцитивне поле наведені в Табл. 3.2.

Виявляється з Табл. 3.2 форма частинок залежить від молярного співвідношення Sr:Bi:Ta (хімічного складу), в той час як середній розмір частинок Sr<sub>v</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> слабко залежить від співвідношення. Зміни форми частинок  $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$ , а також зміни коефіцієнтів ЛГД потенціалу  $\alpha_T$  та  $\beta$ при варіюванні співвідношення Sr:Bi:Ta може бути пояснено змінами параметрів гратки, силової матриці, жорсткості гратки і поверхневої енергії матеріалу, які виникають при зміні хімічного складу х-у. Наприклад, Ідемото і ін. [170] виконали відповідні розрахунки для шаруватої системи SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-</sub>  $_xNb_x)_2O_9$  і показали, що легування Nb або Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> індукує зміни кута нахилу октаедра  $TaO_6$  до осі *c*, розмір октаедрів зменшується вздовж *a* та *b* осей, і до їх збільшення вздовж z осі, тобто відбувається анізотропна зміна параметрів зв'язку. При змінитися ковалентного цьому неминуче повинно співвідношення між компонентами тензора Вегарда W<sub>ii</sub>, анізотропією об'ємної і поверхневої вільної енергії коефіцієнтів α, та β.

# Табл. 3.2 – Параметри шарів стронцій вісмут танталату з різним молярним співвідношенням Sr:Bi:Ta

	SBT зразки з різним молярним співвідношенням Sr:Bi:Ta					
Параметри	Sr/Bi=0,64; 0,545; 0,42; 0,52; 0,36 )					
	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5	
	1,4:2,2:2,0	1,2:2,2:2,0	1:2,4:2,0	1,2:2,3:2,0	0,8:2,2:2,0	
	Sr/Bi=0,64	Sr/Bi=0,545	Sr/Bi=0,42	Sr/Bi=0,52	Sr/Bi=0,36	
Форма частинок	циліндрична	сферична	сферична	сферична	змішана (сфер.+цил. +агрегати)	
Температура фазового переходу, <i>T<sub>cr</sub></i> , ⁰С виміряна при 1 кГц	380	340	355	350	295	
Діелектрична постійна є при RT, 1 кГц	277	416	369	453	587	
Залишкова поляризація <i>P<sub>s</sub></i> (µКл/см <sup>2</sup> ) при RT, 1 кГц	3	2.3	2.5	2.3	1.5	
Коерцитивне поле <i>E<sub>c</sub></i> , kV/cm, в RT, 1 кГц	2,6	3,5	4,7	3,2	2,3	
Середній розмір частинок 2 <i>R</i> , нм	105	85	109	103	116	
Шероховатість, нм	5	12	5	11	13	
β (×10 <sup>11</sup> Кл <sup>-4</sup> ·м <sup>5</sup> Дж)	2,3	2,6	2,5	2,4	4,35	
α <sub>т</sub> (×10 <sup>5</sup> Кл <sup>-2</sup> ·мДж)	5,88	4,35	4,70	3,86	3,56	
$\Delta T^*_{\ C}, ^{\circ}\mathrm{C}$	33	-7	8	3	-52	
Фактор <i>n</i> <sub>d</sub>	1/2 та 0	1/3	1/3	1/3	от 0 до 1/2	
Параметр <i>R<sub>S</sub></i> (нм)	1	2	2	2	Не визначений	
Параметр $S_{FC}$ (нм <sup>2</sup> )	64	156	156	156	Не визначений	

Анізотропія вільної поверхневої енергії визначає рівноважну форму частинок, зокрема габітус об'ємних кристалів [179]. Щось подібне має відбуватися y випадку частинок  $Sr_{v}Bi_{2+x}Ta_{2}O_{9}$ . 3 одного боку, самоузгоджений розгляд [173] показав, що фероелектрика у SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> виникає принаймні з квазіперовськітних груп {SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>}<sup>2+</sup> і слабко обмеженого Ві в  ${Bi_2O_2}^{2-}$  шарах. З іншого боку було показано [156] що формування «пласких» Sr-O дефектів в місцях розриву Ві-О шарів притаманне SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. При цьому відстань між сусідніми перовськітними Sr-Ta-O блоками в дефектних ділянках менша, ніж в бездефектних на 1,2 Å. Це вимагає наявності квазіперовськітних блокових спотворень на межі між дефектними і бездефектними зонами безпосередньо біля дефектів [156]. Тому, ймовірно, що через сильний надлишок або дефіцит іонів Sr для зразків 1 і 5 з відношенням Sr/Bi = 0,64 і 0,36 відповідно, спостерігається відносне послаблення зв'язків у площині шарів  $\{Bi_2O_2\}^{2-}$  і їх посилання у перпендикулярному напрямку, що містить полярні групи {SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>}<sup>2+</sup>. Ця анізотропія (додаткова до природної [180, 181]) веде до зростання кількості, в основному, подовжених квазіціліндричних частинок у зразку 1 і до суміші квазісферичних, циліндричних і агрегованих частинок в зразку 5. Невелике ізотропне послаблення або зміцнення зв'язку через взаємозв'язок Bi-Sr відбувається, мабуть, в зразках 2-4 з відношенням Sr/Bi, близьким до стехіометричного співвідношення 0,5 (табл. 3.2). Частинки в цих зразках повинні бути, переважно, квазісферичної форми з природними гранями (рис. 3.3 (a)). Гіпотеза про вплив концентрації дефектів на форму частинок підтверджується тим, що для зразків 1 і 5, що містять подовжені частинки, ефективний флексохімічний параметр S<sub>FC</sub>, який пропорційний деформації Вегарда η, в 2,4 рази більший, ніж в зразках 2 - 4, що містять квазісферичні частинки (останній рядок в табл. 3.2). Крім того ефективний параметр R<sub>s</sub>, величина якого визначається коефіцієнтом поверхневого натягу µ, в 2,6 рази більший для зразка 1, що містить циліндричні частинки (передостанній рядок табл. 3.2).
Залежності температури фазового переходу, діелектричної проникності, залишкової поляризації, коерцитивного поля і середній розмір частинки/зерна для співвідношення Sr/Ві наведені на рисунках 3.5 (b - e). Символи – експериментальні дані для 5 різних зразків, полярні і діелектричні властивості яких перераховані в табл. 3.2. Суцільні криві проведені за допомогою підгонки.

З табл. 3.2 та рис. 3.5 видно, що температура фазового переходу, діелектрична проникність і залишкова поляризація залежать від співвідношення Sr/Bi, досить нетривіально і немонотонно. При цьому менші значення  $\varepsilon$  і більші значення  $P_s$  відповідають високим значенням  $T_{cr}$ , які притаманні фероелектричному стану.

Зміна коерцитивного поля може бути пов'язана з явищем піннінгу, зв'язаного з різним станом дефектів при різних співвідношеннях Sr/Bi. Середній розмір наночастинок має мінімум при х  $\approx 0.55$ , що вказує на кореляції між розміром i електрохімічним впливом. Насправді, нестехіометрія, що з'явилася з відхиленням співвідношення Sr/Bi x від стехіометричного значення 0,5, може привести до додаткової залежності температури фазового переходу від співвідношення х за допомогою, наприклад, надлишку поверхневої напруги і хімічного тиску. Така можливість міститься в Рів. (3.6), де коефіцієнт нелінійності в може бути залежним від хімічного складу х.

Аналіз експериментальних результатів за допомогою аналітичних виразів (3.4) - (3.6) дозволяє отримати феноменологічні параметри моделі. Зокрема, з рівнянь  $\chi(x) + \varepsilon_b = \varepsilon_{exp}(x)$ ,  $T_{cr} = T_{cr}^{exp}(x)$  та  $P_s = P_r^{exp}(x)$  при кімнатній температурі ми отримали значення  $\lambda$ ,  $n_d$ ,  $\beta$ ,  $\alpha_T$  та  $\Delta T_C$ , які наведені в останніх рядках табл. 3.2 для різних х-відношень Sr/Bi. При цьому температура фазового переходу для стехіометричного складу SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> -  $T_c^b = 347^{\circ}$ C. Максимальне позитивне відхилення від значення  $T_c^b$ , рівне  $\Delta T_c = (380 - 347)^{\circ}C = +33^{\circ}C$  спостерігається для циліндричних частинок (зразок 1). Позитивне відхилення може відбуватися тільки за умов позитивного флексохімічного внеску  $\left(F_{sph}^2 + \frac{(4Q_{12} + 2Q_{11})\eta}{(s_{11} + 2s_{12})}\right) > 0$ , тому що позитивний внесок від поверхневого натягу може тільки зменшити температуру переходу, оскільки  $(4Q_{12} + 2Q_{11})\mu > 0$  для частинок SBT сферичної форми.

Для зразка 5 не вдалося підібрати параметри, бо насправді це суміш квазісферичних, подовжених квазіциліндричних і переважно агрегованих частинок.



Рис. 3.5 (a) – STEM зображення досліджуваних частинок витягнутої та неправильної форми (вгорі, зліва), квазісферичної форми (вгорі, праворуч) і їх конгломератів (знизу, праворуч); залежності температури фазового 110

переходу (b), діелектричної проникності (c), залишкової поляризації (d), коерцитивного поля (e) і середнього розміру частинок/зерен (f) від хімічного складу Sr/Bi. Символи – експериментальні дані для 5 різних зразків, характеристики яких перераховані в табл. 3.2. Суцільні криві побудовані лише для ілюстрації. З роботи [33].

Для того шоб оцінити вплив поверхневого екранування i флексохімічного ефекту, побудована залежність експериментально вимірюваної температури фазового переходу у Sr<sub>v</sub>Bi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> від середнього радіуса частинок (показані символами на рис. 3.6). Аналітичні залежності, одержані в Рів. 3.6 (в) показані суцільними кривими на рис. 3.6. Отже, отримані параметри  $R_S \approx 1$  нм та  $S_{FC} \approx 64$  нм<sup>2</sup> для сферичних,  $R_S \approx 2$  нм та  $S_{FC} \approx 156 \text{ нм}^2$  і циліндричних частинок відповідно. Оскільки довжина екранування λ як правило, дуже мала (<0,1 нм), різниця в поверхневому екрануванні і флексохімічному радіусі для сферичних і циліндричних частинок виникає через різницю в напруженні Вегарда η і коефіцієнтів поверхневого натягу и для різних відношень Sr/Bi. Цей результат обґрунтовує гіпотезу про вплив нестехіометрії Sr/Bi на форму частинок і поверхневий натяг.



Рис. 3.6 – Залежність температури фазового переходу від середнього радіуса частинки; символи – це експериментальні дані для 5 різних зразків, характеристики яких наведені в табл. 3.2; суцільні криві – теоретичний

фітинг, використовуючи формулу 3.6 (в) з параметрами, перерахованими в останніх рядках табл. 3.2; параметри для зразка 5 відсутні, бо він є сумішем квазісферичних, подовжених квазіциліндричних і переважно агрегованих частинок. З роботи [33].

3.1.6. Висновки до підрозділу 3.1

В рамках термодинамічного підходу Ландау-Гінзбург-Девоншира у поєднанні з рівняннями електростатики ми дослідили вплив поверхневого екранування поляризації на розмірні ефекти фазових діаграм, полярні і діелектричні властивості фероелектричних наночастинок різної форми. Отримано і проаналізовано аналітичні результати для залежностей температури фероелектричного фазового переходу, критичного розміру, спонтанної поляризації і термодинамічного коерцитивного поля від форми і розміру наночастинок. Продемонстровані сильні залежності фізичних властивостей від відношення характерного розміру частинок до довжини поверхневого екранування.

Показано на прикладі стехіометричних наночастинок SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, що крім області поблизу критичного розміру, де важливу роль відіграє розбиття системи на домени, результати аналітичного розрахунку спонтанної поляризації мало чим відрізняються від чисельних. Запропонована модель передбачає значний вплив флексоелектричного ефекту і хімічного тиску на температуру фазового переходу, полярні і діелектричні властивості частинок (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, коли відношення Sr/Bi відхиляється від стехіометричного значення 0,5. З аналізу експериментально отриманих даних для розмірних ефектів (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> тонких наночастинок з співвідношенням Sr/Bi від 0,35 до 0,65 отримано параметри для ЛГД теорії (коефіцієнти розкладання функціоналу ЛГД, внесок флексохімічного ефекту і довжину поверхневого екранування).

3.2. Полярні властивості та фазові діаграми фероелектричних півеліпсоїдальних наночастинок BiFeO<sub>3</sub>

3.2.1. Вступ

Мініатюризація приладів на основі багатофункціональних фероелектричних матеріалів дуже приваблива для сучасної нанотехнології, однак оцінка фізичних властивостей на наномасштабному рівні – складна Зміна фізичних властивостей, яка відбувається наукова задача. 3i зменшенням розміру зразка до нанорозмірного діапазону, є областю інтенсивного вивчення [64, 65, 92, 44]. Сучасні технології виготовлення мікроактюаторів, НВЧ-фазообертачів, інфрачервоних датчиків, застосування транзисторів, пристроїв для збору енергії вимагають всебічного розуміння зв'язку розмірів мультифероїка і його геометрії з полярним і магнітним далекосяжним порядком, розміром доменів, товщиною і структурою доменних стінок і інших параметрів [64, 65, 92, 44].

Зменшення розмірів фероїків до нанорозмірного рівня індукує різкі зміни (включаючи помітне посилення або пригнічення) його полярних, магнітних і магнітоелектричних властивостей. Кілька прикладів були експериментально відкриті i пояснені теоретично, наприклад В фероелектричних наночастицах сегнетової солі [7, 8, 9, 182, 29], BaTiO<sub>3</sub> [10, 11, 53, 24, 20, 25], Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> [13, 21, 22], KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [147, 15, 16, 30], SrTiO<sub>3</sub> [183], та SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [14, 159, 33], чистих [184, 23, 26, 185, 186] і легованих рідкоземельними елементами [187, 188, 189, 190, 191, 192] наночастинок BiFeO<sub>3</sub>, нанозерен, наноостровків [193] і їх масивів [194, 195, 196].

Матеріали, які базуються на BiFeO<sub>3</sub>, привертають значний науковий інтерес через кількість фазових переходів і пов'язаних з ними змін у властивостях мультифероїків [197, 198, 199, 51, 200, 201, 202, 76], що відбуваються під різними зовнішніми впливами, такими як хімічне легування, тиск, температура і випромінювання. Однак більшість досліджень

властивостей пов'язаних з розміром нанорозмірного фероелектричного антиферомагнетика BiFeO<sub>3</sub> [26, 184 - 196] недвозначно показують зменшення полярних і антиферомагнітних температур фазового переходу зі зменшенням розміру зерен; наприклад температура переходу Нееля становить близько 550 К для (10 - 5) нм зерен BiFeO<sub>3</sub> [184] у порівнянні з 650 К для об'ємного Виражені ефекти для залишкової поляризації, зразка. діелектричної проникності, коерцитивного поля і температури фероелектричного фазового переходу також спостерігалися для наночастинок BiFeO<sub>3</sub> з ефективними розмірами зерен менше 50 нм [186, 203, 204]. Всі ці результати показують, що фізичне розуміння нанорозмірних властивостей BiFeO<sub>3</sub> є винятково складним. Незважаючи на ряд досліджень, присвячених розмірним ефектам фізичних властивостей матеріалів заснованих на BiFeO<sub>3</sub> [26, 184 - 196] немає самоузгодженої моделі, яка описує еволюцію поляризації в залежності від об'єму зерна в нанорозмірному діапазоні для різної геометрії зерен.

Нещодавно вивчався [26] вплив розмірних ефектів на фазові діаграми, властивості фероелектричні i магнітоелектричні півеліпсоідальних наночастинок BiFeO<sub>3</sub>, затиснутих на жорсткій провідній підкладці, з використанням феноменології ЛГД [28,205]. Наночастинки півеліпсоїдальної форми розглядаються як модельні об'єкти для вивчення впливу розмірних ефектів на фізичні властивості острівців. Наноострівці BiFeO<sub>3</sub> і їх самовпорядковані масиви можуть бути сформовані на анізотропних підкладках за допомогою різних методів виготовлення [194, 195, 196].

Вищезазначені результати, спонукали провести теоретичне дослідження розмірних ефектів на фероелектричні властивості півеліпсоідальних наночастинок BiFeO<sub>3</sub> при фіксованому об'ємі (Рис. 3.7) що відповідають реальним експериментам [194, 195, 196]. Використано феноменологію ЛГД у поєднанні з класичною електростатикою і теорією пружності.



Рис. 3.7 (а) Однорідно поляризовані півеліпсоїдальні фероелектричні наночастинки жорстко закріплені на провідній підкладці; однокомпонентна фероелектрична поляризація  $P(\mathbf{r})$  направлена вздовж осі X; висота півеліпсоїда позначається через *c*, а бічні піввісі *a* та *b* відповідно; рис. (b) - (e) показують розподіл електричного потенціалу всередині частинок, які мають різні пропорції a/b=0,1, 1, 3, 10 і однаковий об'єм; кольорова шкала в вольтах. Рис. з роботи [34].

### 3.2.2.1 Постановка задачі та основні рівняння

Розглянемо фероелектричні наночастинки у вигляді напівеліптичних острівців, осаджених на провідну підкладку. Еліпсоїд має різні значення довжин піввісей *a*, *b* та *c* вздовж осей X, Y, Z, відповідно (рис. 3.7 (а)). Розміри можуть змінюватись, а об'єм частинок  $V = (2/3)\pi abc$  фіксують, щоб задовольнити технологічним умовам приготування наночастинок, наприклад, під час лазерної абляції. Позначимо ізотропну «фонову» [95] діелектричну проникність фероелектрика і зовнішнього середовища як  $\varepsilon_b$  та  $\varepsilon_e$ , відповідно.

Залежності *х*- та *у*- компонент електричної поляризації від електричного поля Е можна вважати лінійною,  $P_{y,z} = \varepsilon_0 (\varepsilon_b - 1) E_{y,z}$ , і поляризаційну *х*-компоненту, що містить фероелектричні (пропорційні *P*) та фонові (пропорційні  $E_x$ ) вклади,  $P_x = P + \varepsilon_0 (\varepsilon_b - 1) E_x$ , де  $\varepsilon_0$  – універсальна діелектрична стала. Фероелектрична компонента всередині наночастинки,  $P(\mathbf{r}, E_3)$ , визначається з рівняння ЛГД [26],

$$\alpha_{P}P + \beta_{P}P^{3} + \gamma_{P}P^{5} - g_{33mn}\frac{\partial^{2}P}{\partial x_{m}\partial x_{n}} = E_{x}, \qquad (3.7)$$

де коефіцієнт  $\alpha_P(T) = \alpha_P^{(T)}(T - T_C)$ , *T* є абсолютною температурою і  $T_C$  є температурою Кюрі фероелектричного-параелектричного фазового переходу об'ємного фероелектрика. Параметри  $\beta_P$  та  $\gamma_P$  – коефіцієнти розкладання вільної енергії ЛГД по ступенях поляризації. Граничні умови для компоненти поляризації  $P_3$  на поверхні частинки S вважаються природними,  $(\partial P/\partial \mathbf{n})_s = 0$ .

Електричне визначається електричним потенціалом поле  $E_i$ стандартним чином  $E_i = -\partial \varphi / \partial x_i$ . Для фероелектричної частинки без вільних зарядів, електричний потенціал ф має бути знайдений самоузгодженим чином з рівнянь Лапласа поза наночастинкою ( $\varepsilon_0 \varepsilon_e \Delta \phi = 0$ ) і Пуассона всередині наночастинки ( $\varepsilon_0 \varepsilon_b \Delta \phi = \partial P / \partial x$ ). Відповідними електричними граничними умовами є неперервність потенціалу на поверхні частинки S,  $(\phi_e - \phi_i)_s = 0$  і різниця нормальних компонент електричної індукції, що дорівнює густині поверхні S, екрануючого поверхневого заряду на частинки  $(\mathbf{D}_{e} - \mathbf{D}_{i})\mathbf{n} + \varepsilon_{0} \frac{\phi_{i}}{\lambda} = 0$ , де індукція  $\mathbf{D}_{i} = \varepsilon_{0}\varepsilon_{b}\mathbf{E}_{i} + \mathbf{P}$  всередині частинки і  $\mathbf{D}_e = \varepsilon_0 \varepsilon_e \mathbf{E}_e$  зовні частинки;  $\lambda$  – довжина поверхневого екранування. Нижній індекс «і» відповідає електричному полю та потенціалу всередині частинки, а «е» – поза частинкою. Потенціал постійний на границі розділу частинок з електродом, тобто  $\phi_i|_{z=0} = 0$ .

Просторовий розподіл і середнє електричне поле всередині BiFeO<sub>3</sub> частинок було розраховано методом скінчених скінчених елементів (FEM), параметри матеріалу, використані при розрахунках наведені в табл. 3.3. Параметри BiFeO<sub>3</sub> зібрані з робіт [26, 76, 197 - 202].

Параметр	Одиниця CI	Значення для BiFeO <sub>3</sub>	
Спонтанна поляризація <i>P</i> <sub>S</sub>	Кл/м <sup>2</sup>	1	
Коефіцієнт електрострикції $Q_{12}$	м <sup>4</sup> /Кл <sup>2</sup>	-0,016	
Коефіцієнт електрострикції <i>Q</i> <sub>11</sub>	м <sup>4</sup> /Кл <sup>2</sup>	+0,032	
Фонова діелектрична проникність <sub>Еь</sub>	безрозмірна	10	
Навколишня діелектрична проникність є <sub>е</sub>	безрозмірна	1	
Градієнтний коефіцієнт g <sub>11</sub>	м <sup>3</sup> /Ф	10 <sup>-10</sup>	
Коефіцієнт ЛГД α <sub>s</sub>	${ m M}^2/\Phi$	10 <sup>-4</sup>	
Коефіцієнт ЛГД β	Дж м <sup>5</sup> /КлС <sup>4</sup>	107	
Коефіцієнт ЛГД α	м/Ф	-10 <sup>7</sup> (at 300 K)	
Фероелектрична температура Кюрі $T_c$	K	1100	
Температурний коефіцієнт $\alpha_T$	м/(КФ)	$0,9 \times 10^{6}$	
Антиферомагнітна температура Нееля	К	650	
Довжина поверхневого екранування λ	НМ	$10^{-3}$ to $10^{2}$	
Універсальна діелектрична постійна ε <sub>0</sub>	Ф/м	8,85×10 <sup>-12</sup>	

Табл. 3.3. Параметри об'ємного BiFeO<sub>3</sub> що використовуються в розрахунках

Аналізуючи результати FEM, в роботі [26] отримано досить точний аналітичний вираз для температури переходу від фероелектричної (FE) до параелектрічної (PE) фази  $T_{cr}(a,b,c)$ :

$$T_{cr}(a,b,c) = T_C - \frac{n_d(a,b,c)}{\alpha_T \varepsilon_0}.$$
(3.8)

Ефективний фактор деполяризації  $n_d(a,b,c)$  в рівнянні 3.8 залежить від геометрії півеліпсоїда, як зазначено в [26]. Середня спонтанна поляризація, відмінна від нуля в температурному діапазоні  $T < T_{cr}(a,b,c)$ ,

$$P_{s} = \sqrt{\frac{\alpha_{T}}{\beta} \left( T_{cr}(a,b,c) - T \right)}.$$
(3.9)

В співвідношеннях (3.8) - (3.9) розміри *a*, *b*, *c* пов'язані умовою фіксованого об'єму,  $V = (2/3)\pi abc$ , тобто тільки два будь-які з них можуть варіюватися незалежно. Переписуючи рівняння для  $n_d(a,b,c)$  з [26] об'єм  $V = (2/3)\pi abc$  і співвідношення  $a/b = \gamma$ , отримуємо, що  $c = \frac{3V\gamma}{2\pi a^2}$  а також

$$n_d(a,V,\gamma) = \frac{\lambda n_{\infty}(a,V,\gamma)}{\lambda + R(a,V,\gamma)n_{\infty}(a,V,\gamma)}.$$
(3.10)

$$R \approx a \left( 0.62 + 0.19\gamma + 0.52 \frac{a^3}{V} \frac{1}{\gamma} \right),$$
 (3.11)

$$n_{\infty} \approx \frac{1}{\left(\varepsilon_{b} + \varepsilon_{e}\gamma\right)} \left(1 + 0.4 \frac{a^{3}}{V} \frac{1}{\gamma} + \left(\frac{2\pi a^{3}}{3V}\right)^{2} \frac{1}{\gamma^{3} + 0.075\gamma^{4}}\right)^{-1}.$$
(3.12)

# 3.2.2.2 Умови стабільності однодоменних станів в півеліпсоїдальних наночастинках

Відповідно до числових результатів для тонкої фероелектричної плівки PbTiO<sub>3</sub> [37, 38] та наночастинок CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [35], стійкість однодоменного стану у порівнянні з полідоменним станом і параелектричною фазою залежить від балансу між енергією поля деполяризації (що виникає з неповного екранування спонтанної поляризації поверхневими зарядами з кінцевою довжиною поверхневого екранування  $\lambda$ ) і енергії доменних стінок, пропорційній градієнтному коефіцієнту g<sub>44</sub> і області доменних стінок. Згідно

додатковими чисельними розрахунками та аналітичними оцінками, 3 виконаними у цих роботах, розбиття частинки на домени починається, коли це стає енергетично вигідно. На порозі формування домену енергія монодоменного стану (SD), G<sub>SD</sub>, що включає в себе електростатичну енергію i енергії ЛГД однорідно внески поляризованої наночастинки.  $G_{el} = -\int_{\Omega} d^3 r \frac{P_x E_x}{2} - \int_{\Omega} d^2 r \left(\frac{\varepsilon_0 \varphi^2}{2\lambda}\right) \text{ та } G_{LGD} = \int_{\Omega} d^3 r \left(\frac{\alpha}{2} P_x^2 + \frac{\beta}{4} P_x^4\right), \text{ відповідно, стає рівною}$ енергії частки з доменними стінками,  $G_{PD} = G_{LGD} + G_{el} + G_{g}$ . Введена градієнтна енергія  $G_g = \int_V d^3 r \left( \frac{g_{11}}{2} \left( \frac{\partial P_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{g_{44}}{2} \left| \left( \frac{\partial P_x}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial P_x}{\partial z} \right)^2 \right| \right)$  дає головний внесок до енергії доменних стінок,  $G_s = \psi_s S_{DW}$ , де  $\psi_s$  – це поверхнева енергія доменної стінки і  $S_{DW}$  — це область доменної стінки.  $\psi_s$  пов'язана з коефіцієнтами ЛГД як  $\psi_s = \frac{2\sqrt{-2\alpha^3 g_{44}}}{38}$  [206].

Отже, вирази для надлишку SD енергії  $G_{sD}$  і енергії доменної стінки  $G_s$  дорівнюють:

$$G_{SD} = -\frac{\alpha_R^2}{4\beta} V, \qquad G_S = \frac{2\sqrt{-2\alpha_R^3 g_{44}}}{3\beta} S_{DW}. \qquad (3.13)$$

Де коефіцієнт  $\alpha_R = \alpha_T (T - T_{cr}(a, b, c))$ , температура фазового переходу  $T_{cr}(a, b, c) = T_C - \frac{n_d(a, b, c)}{\alpha_T \varepsilon_0}$ , об'єм півеліпсоїду  $V = \frac{2\pi}{3} abc$ , і площа перерізу доменної стінки  $S_{DW} = \pi ab$  (для b < c) чи  $S_{DW} = \pi ac$  (для b > c). Однодоменний стан та дводоменний стан з доменною стінкою, що розділяють частинку на дві рівні частини, показані на рисунках 3.8 (а) та 3.8 (b), відповідно.



Рис. 3.8 – Розподіл поляризації в поперечному перерізі у-z півеліпсоїдальної наночастинки з висотою a = 10 нм,  $\lambda = 0,1$  нм,  $g_{44} = 10^{-10}$  м<sup>3</sup>/Ф при кімнатній температурі. Поперечний переріз в монодоменному (а) та дводоменному (b) станах. Інші параметри вказані в табл. 3.3. Рис. з роботи [34].

Відповідно до теореми Віріала рівність  $G_D = -2G_s$  дає рівняння  $\sqrt{-\alpha_R} \frac{c}{8} = \sqrt{2g_{44}}$ , що в свою чергу веде до такого виразу для критичного значення градієнтного коефіцієнта при фіксованій температурі *T* і довжині поверхневого екранування  $\lambda$  як:  $g_{44}^{cr} = -\alpha_R \frac{c^2}{128} = -\frac{c^2}{128} \alpha_T (T - T_{cr}(a, b, c))$ , або в явному вигляді:

$$g_{44}^{cr} = \frac{c^2}{128} \alpha_T \left( T_{cr}(a,b,c) - T \right) \equiv \frac{c^2}{128} \alpha_T \left( T_C - \frac{n_d(a,b,c)}{\alpha_T \varepsilon_0} - T \right).$$
(3.14)

Формування домену починається при  $g_{44} < g_{44}^{cr}$ , а однодоменний стан стабільний при  $g_{44} > g_{44}^{cr}$ . Використовуючи числові значення з таблиці 3.3  $c \le 10$  нм,  $\alpha_T = 0.9 \times 10^6$  м/(К·Ф),  $T_C = 1100$  К,  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $a/\lambda \ge 10^3$ ,  $\varepsilon_b = 10$  та апроксимацію для  $n_d \approx \frac{\lambda n_\infty}{\lambda + 0.62an_\infty}$  та  $n_\infty \approx \frac{1}{(\varepsilon_b + \varepsilon_e \gamma)}$  можна оцінити  $g_{44}^{cr} \le \frac{c^2}{128} \alpha_T (T_C - T) \le 7 \times 10^{-10}$  м<sup>3</sup>/Ф при кімнатній температурі. Додаткове чисельне моделювання довело, що однодомений стан в основному стабільний для параметрів, наведених у таблиці 3.3.

# 3.2.3. Розмірні ефекти поляризації і фазових діаграм півеліпсоїдальних наночастинок

Рис. 3.9 типову фазову діаграму півеліпсоїдальних показує наночастинок BiFeO<sub>3</sub> в координатах «температура - об'єм». Вісь У – відносна температура  $T/T_c$  а вісь X – об'єм наночастинок V. Різні криві обчислюються для кількох значень співвідношення сторін *a/b* =0,1, 1, 3, 10. Границя між параелектричною (PE) і фероелектричною (FE) фазами, що визначається критичною температурою фазового переходу, індукованого розміром  $T_{cr}(a,b,c)$ , монотонно збільшується зі збільшенням відношення a/b. Розмірний ефект проявляється у зникненні фероелектрики при критичному об'ємі  $V_{cr}(a,b)$  для якого  $T_{cr} = 0$ , і у разі монотонного збільшення температури переходу зі збільшенням об'єму, з подальшим його насиченням до Т<sub>с</sub> для  $V > 10^8 \text{ HM}^3$ .

Набір кривих на рис. 3.9 показав вплив об'єму частинок V і співвідношення їх сторін a/b (пропорційного розміру *a* в напрямку спонтанної поляризації) на фероелектричний фазовий перехід. Температура переходу монотонно зростає, а критичний об'єм V<sub>cr</sub> зменшується зі збільшенням відношення а/b (послідовність чорних, червоних, синіх і пурпурових кривих). При мінімальному відношенні а/b фазовий перехід відбувається при найбільшому значенні V (чорна крива). Це пов'язано із деполяризації, спрямованого уздовж осі Х, впливом поля яке € максимальним, для найменшого розміру а. Чим більше значення відношення a/b, тим менше поле деполяризації, а отже, тим більша температура переходу та тим менше критичний розмір. Для максимального значення *a/b*, фазовий перехід відбувається при найменшому значенні V (крива пурпурного кольору). Слід також зазначити, що критичний об'єм для цієї кривої менше 1 нм<sup>3</sup>, який лежить за межами застосування неперервної теорії ЛГД для

суцільного середовища (кожен розмір повинен бути як мінімум на порядок більшим, ніж постійна гратки ~ 0,4 нм).



Рис. 3.9 – Фазова діаграма наночастинки BiFeO<sub>3</sub> в координатах «температура *T* - об'єм півеліпсоїдальної частинки *V*» розрахована для фіксованого співвідношення сторін a/c=0,3 і різних пропорцій a/b=0,1, 1, 3, 10 (числа біля кривих); довжина екранування  $\lambda=1$  нм. З роботи [34].

Фазові діаграми півеліпсоїдальних наночастинок BiFeO<sub>3</sub> в координатах: «Відносна температура  $T/T_c$ » і «довжина піввісі частинки *a*», показані на рисунах 3.10 (а) - (с) для фіксованого об'єму  $V = 5 \times 10^3$ ,  $5 \times 10^4$  та  $5 \times 10^6$  нм<sup>3</sup>, відповідно. Різні криві на кожній панелі обчислюються для кількох значень співвідношення сторін a/b = 0, 1, 1, 3, 10.

Виявлено, що межа між РЕ і FE фазами нетривіально залежить від співвідношення сторін a/b. Порівняйте криві на графіках рис. 3.10 (а) - 3.10 (с), розрахованих для фіксованого V, показує, що фазова діаграма є найбільш нетривіальною для  $V=5\times10^3$  нм<sup>3</sup>, де є кілька перетинів кривих, розрахованих для різних співвідношень сторін a/b. Один перетин кривої для a/b=10 (пурпурна крива) та a/b=0,1 (чорна крива) відповідають  $a \approx 5$  нм. Другий перетин кривих, розрахованих для a/b=0,1 (чорна крива) та a/b=3 (синя крива) має місце при  $a \approx 5$  нм. Крива для a/b=1 (червона) перетинає криву

для a/b=3 (голуба) при  $a \approx 10$  нм, и крива для a/b=10 при  $a \approx 13$  нм. Форма кривих для  $V=5\times10^4$  нм<sup>3</sup> якісно така ж, як для  $V=5\times10^3$  нм<sup>3</sup>, але відрізняється кількісно, оскільки найменша довжина піввісі, коли перетин відбувається між лінією переходу для a/b=0,1 (чорна крива) з кривими для іншого співвідношення сторін частинок є  $a \approx 8$  нм.



Рис. 3.10 – Фазові діаграми наночастинок ВіFeO<sub>3</sub> в координатах «температура - довжина еліпсоїдної піввісі *a*» розраховані при фіксованому об'ємі  $V=5\times10^3$  нм<sup>3</sup> (a),  $V=5\times10^4$  нм<sup>3</sup> (b), та  $V=5\times10^6$  нм<sup>3</sup> (c), для різних пропорцій a/b=0,1, 1, 3, 10 (номери поблизу кривих) і довжини поверхневого екранування  $\lambda=1$  нм. З роботи [34].

Криві фазових переходів, які відповідають різним значенням a/b, перетинаються для всіх обраних значень V, але перетини краще розділені при малих об'ємах (порівняйте: рис. 3.10 (a, b, c). Цей результат є нетривіальним і важливим, так як поява таких перетинів може впливати на процедуру оптимізації полярних властивостей наночастинок при фіксованому об'ємі, що корисно для потенційних застосувань BiFeO<sub>3</sub>.

Тому важливо пояснити фізичне походження цих перетинів. На підставі аналітичних виразів (3.8) - (3.12) можна зробити висновок, що

температури переходу можуть бути однаковими для різних розмірів частинок *a*, *b*, *c*, якщо ефективний фактор деполяризації  $n_d(a,b,c)$  введений у Рів. (3.10) є неоднозначною функцією розмірів при фіксованому об'ємі V. Елементарні обчислення показують, що  $n_d(a,V,\gamma)$  у Рів.(3.10) – це неоднозначна функція *a* та  $\gamma$  при фіксованому об'ємі V.

Залежності спонтанної поляризації від довжини піввісі еліпсоїда а, розраховані для фіксованого об'єму частинок  $V = 5 \times 10^3$ ,  $5 \times 10^4$ , та  $5 \times 10^6$  нм<sup>3</sup> при кімнатній температурі показані на рисунках 3.11 (a), (b) та (c), відповідно. Криві на кожному з рисунків обчислюються для кількох значень співвідношення сторін a/b = 0, 1, 1, 3, 10 і фіксованого об'єму частинок V. Спонтанна поляризація з'являється при критичному розмірі  $a_{cr}(a,V)$  і збільшується з розміром а для всіх співвідношень a/b. Критичний розмір відношення *а/b*. Спонтанна поляризація зменшується зі збільшенням насичується до об'ємного значення ~ 1 Кл/м<sup>2</sup> при розмірах a > 50 нм. Зауважимо, що поляризація наночастинок з a/b = 10 насичується повільніше, ніж у частинок з a/b = 0,1. Отже, швидкість насичення збільшується зі зменшенням *a/b*, як виявляється з рисунків 3.11 (a) - (c). Залежності поляризації від розміру *а* мають точки перетину для a/b = 0,1 та a/b = 3 при a=5 нм (Рис. 3.11 (b)); криві для a/b=0,1 та a/b=1 також перетинаються при  $a \approx 8$  нм. Отже, порівняння порядку кривих, показаного на рис. 3.11 дозволяє стверджувати, що залежність поляризації наночастинок від довжини осі а півеліпсоїда для  $V=5\times10^3$  нм<sup>3</sup> має незвичний вигляд через змішаний порядок різних кривих і їх перетинів при малих розмірах, тоді ЯК ДЛЯ  $V=5 \times 10^6$  нм<sup>3</sup> очікується збільшення порядку кривих з a/b, і перетини можуть з'являтися тільки для великих піввісей (порівняйте діаграми на рис. 3.10). Фазовий перехід для максимального співвідношення сторін a/b = 10відбувається при мінімальному значенні а (пурпурова крива). Фазовий

перехід для найменшого відношення a/b = 0,1 (чорна крива) відповідає максимальному значенню a.



Рис. 3.11 – Залежність спонтанної поляризації від довжини піввісі еліпсоїда *а* розрахована при кімнатній температурі (300 K), фіксованому об'ємі  $V=5\times10^3$  нм<sup>3</sup> (а),  $V=5\times10^4$  нм<sup>3</sup> (b) та  $V=5\times10^6$  нм<sup>3</sup> (c) для різних значень відношення a/b=0,1, 1, 3, 10 (числа поблизу кривих). Довжина поверхневого екранування  $\lambda=1$  нм, T=300 K; інші параметри відповідають BiFeO<sub>3</sub>. З роботи [34].

### 3.2.4. Розмірний ефект парамагнітоелектричного коефіцієнту

Нижче розглядається тільки парамагнітоелектричний ефект (ПМЕ), який існує навіть в парамагнітній фазі і нечутливий до змін магнітної симетрії в наночастинках. Як було показано в роботах [207, 208] ПМЕ коефіцієнт η пропорційний коефіцієнту біквадратичного магнітоелектричного зв'язку (МЕ)  $\xi_{MP}$  який зв'язує другі степені поляризації і параметрів магнітного порядку, середню спонтанну поляризацію  $P_s(T)$  представлену Рів.(3.9), лінійні магнітні та діелектричні сприйнятливості  $\chi_M(T)$  та  $\chi_{FE}(T)$  [26]:

$$\eta(T) = -P_{S}(T)\chi_{FE}(T)(\chi_{M}(T))^{2} \xi_{MP} \equiv \begin{cases} \frac{-\xi_{MP}(\chi_{M}(T))^{2}}{2\sqrt{\alpha_{T}\beta(T_{cr}(a,b,c)-T)}}, & T < T_{cr}, \\ 0, & T > T_{cr}. \end{cases}$$
(3.15)

Наближений вираз для магнітної сприйнятливості наведений в роботі [26], має вигляд  $\chi_M(T) = \frac{\mu_0}{\alpha_M^{(T)}(T-\theta) + \xi_{LM}L^2 + \xi_{MP}P_s^2(T)}$ . Рівняння (3.15) справедливо і в фероелектричній-антиферомагнітній (FE-AFM) фазі з ненульовим параметром далекого AFM порядку  $L \neq 0$ , а також в парамагнітнійфероелектричній фазі (FE-PM) без магнітного порядку при *L*=0. Параметри  $\xi_{LP}$  та  $\xi_{MP}$  є біквадратичними ME коефіцієнтами, які зв'язують другі степені поляризації і параметрів магнітного порядку в ME енергії,  $\xi_{LP}L^2P^2$  та  $\xi_{MP}M^2P^2$ 

Залежності ПМЕ коефіцієнта від об'єму півеліпсоїда V, розрахованого при кімнатній температурі (T = 300 K) при різних значеннях піввісей a/b показані на рис. 3.12. Значення іншої піввісі с вибираються з формули  $c = 3V/(4\pi ab)$  (різні криві, розраховані для a/b = 0,1, 2, 3, 10). Коефіцієнт ПМЕ нормується на об'ємне значення. Коефіцієнт ПМЕ дорівнює нулю для розмірів  $a < a_{cr}(b,c)$  через спонтанне зникнення поляризації, він з'являється при  $a > a_{cr}$  і розходиться при критичному значенні  $a = a_{cr}(b,c)$ , потім зменшується зі збільшенням а. Коефіцієнт ПМЕ наближається до об'ємного при  $a = a_{cr}(b,c)$ Розбіжності розмірах *a* >>100 HM. при значення можливість отримання гігантського ПМЕ демонструють ефекту в наночастинках BiFeO<sub>3</sub> поблизу індукованого розміром FE-PE переходу, зокрема, нормований коефіцієнт ПМЕ істотно перевищує 1 для розмірів  $a_{cr}(b,c) \le a < 2a_{cr}(b,c)$ . Зауважимо, що ПМЕ коефіцієнт при V =  $10^2$  нм<sup>3</sup> досягає насичення значно швидше, ніж при V =  $10^6$  нм<sup>3</sup> (порівняйте: криві на рисунках 3.12 (a) - 3.12 (c)). Криві ПМЕ, розраховані для різних V, дуже близькі один до одного при  $V = 10^3 \text{ нм}^3$  і добре відокремлені один від одного при  $V = 10^6$  нм<sup>3</sup>.



Рис. 3.12 – Залежність ПМЕ коефіцієнта від довжини піввісі еліпсоїда *a*, розрахована при кімнатній температурі (300 K), фіксованому об'ємі  $V=5\times10^3$  нм<sup>3</sup> (a),  $V=5\times10^4$  нм<sup>3</sup> (b) та  $V=5\times10^6$  нм<sup>3</sup> (c) для різних пропорцій a/b=0,1, 2, 3, 10 (числа поблизу кривих). Довжина поверхневого екранування  $\lambda=1$  нм, T=300 K; інші параметри відповідають BiFeO<sub>3</sub>. З роботи [34].

Порівняльний аналіз Рис. 3.12 (а) - (с) підтверджує висновок про те, що розмірні ефекти спонтанної поляризації і ПМЕ коефіцієнта чутливі до відношення  $bc/a^2$  в напрямку поляризації і менш чутливі до абсолютних розмірів наночастинок при фіксованому об'ємі.

### 3.2.5. Висновки до підрозділу 3.2

комбінацію феноменології ЛГЛ. Використовуючи класичної електростатики і теорії пружності, досліджено вплив розмірного ефекту на фазові фероелектричну поляризацію півеліпсоїдальних діаграми i наночастинок BiFeO<sub>3</sub> з трьома різними піввісями і фіксованим об'ємом V. Стан фіксованого об'єму відповідає технологічним умовам виготовлення наночастинок [26, 194-196]. Проаналізовані аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного переходу, середньої поляризації і ПМЕ коефіцієнта від розміру частинок за умови фіксованого об'єму. Аналіз

отриманих результатів дозволяє прийти до висновку, що розмірні ефекти фазових діаграм і поляризації нетривіально залежать від об'єму частинок V і співвідношення між розмірами еліпсоїду a/b. Одержані результати відкривають шлях для управління властивостями і фазовими діаграмами фероелектричних наночастинок.

## 3.3. Лабіринтні домени на фазовій діаграмі фероелектричних наночастинок CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>

3.3.1. Вступ

Фероїки, спонтанне порушення симетрії в яких можна описати за допомогою теорії фазових переходів Ландау, становлять інтерес як для фундаментальної науки, так і для різноманітних застосувань. Різні типи топологічного порядку в фероїках (феромагнетиках, фероелектриках, фероеластиках) ще більш численні, ніж різні типи порушення симетрії, а топологічні фазові фероїках однією переходи В € 3 ключових фундаментальних проблем і гарячих тем в науковому співтоваристві. Класичний топологічний фазовий перехід (ТФП), або перехід Березинського-Костерліца-Таулесса (БКТ), є фазовим переходом в двовимірній (2D) моделі Ландау від зв'язаних вихрових-антивихрових пар при низьких температурах до непарних вихорів та антивихорів при деякій критичній температурі [209, 210, 211]. Нещодавно термін ТФП був застосований до інших систем, що мають схожість з первинним вихровим БКТ переходом.

Додатково до топологічних точкових дефектів [212], доменні стінки у фероїках можна розглядати як 2D топологічні дефекти ([1] і посилання в них). Експериментально спостерігаються вихори та вершини, утворені замиканням чотирьох доменних стінок і вони теоретично описані в нанорозмірних фероелектриках [213, 214, 215, 216, 217]. Стабільні індуковані поверхнею лабіринтні доменні структури спостерігалися в пьезо-силовій

мікроскопії (ПCM) фероелектричних i В ергодичних релаксаторах пояснюються наявністю членів вищого порядку та їх градієнтів у розкладанні вільної енергії, що породжує поляризаційні модуляції [218]. Фрактальні доменні структури іноді спостерігаються в тонких плівках мультифероїків [219] і поблизу поверхні релаксаторів, близьких до фероелектричного стану [220], але лабіринтні домени з однією характерною довжиною шкали спостерігалися тільки в ПСМ, і тільки в ергодичних релаксаторах [218]. Ці лабіринтні доменні структури можуть співіснувати 3 класичними фероелектричними доменами, ближче до межі фероелектричного стану [221, 222]. Виникнення лабіринтної доменної структури було теоретично передбачено у тонких плівках невласних фероелектриків [223] і двошарових фероелектричних структурах [224]. Такі структури є подібними до тих, що спостерігаються в ультратонких магнітних плівках [225].

Проте ми не знайшли жодного експериментального спостереження, або передбачення лабіринтних доменів теоретичного V наночастинках впорядкованих фероелектриків, чиї інтригуючі полярні та діелектричні властивості привертають постійну увагу дослідників. Класичні приклади – несподівані експериментальні результати Ядловкера та Бергера [7, 8, 9], що виявили посилення полярних властивостей циліндричних наночастинок сегнетової солі. Фрей і Пейн [10], Чжао та ін. [11], Дробніч та ін. [12], Ердем і ін. [13] та Головіна та ін. [15, 16, 17] продемонстрували можливість контролювати фазові переходи (включаючи нові полярні фази) для BaTiO<sub>3</sub>,  $Sn_2P_2S_6$ , PbTiO<sub>3</sub> i KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> нанопорошків і нанокераміки за допомогою розмірних ефектів.

Теорія розмірних ефектів у наночастинках дозволяє встановити фізичне походження аномалій полярних та діелектричних властивостей, що з'являються у разі зменшення розмірів наночастинок, та розрахувати температури фазового переходу та фазові діаграми в залежності від розміру. Зокрема, використовуючи неперервний феноменологічний підхід Ніпсе [20], Хуанг та співавт. [21, 22], Ма [25], Єлісєєв та співавт. [32] і Морозовська та

співавт. [28, 29, 30] показали, що зміни температури фазового переходу, або ослаблення полярних властивостей посилення В однодоменних сферичних та циліндричних наночастинках, обумовлені різними фізичними кореляційний ефект, механізмами, такими як поле деполяризації, флексоелектрика, електрострикція, поверхневий натяг і хімічний тиск Вегарда.

Зокрема, поле деполяризації завжди зменшує фероелектричну поляризацію і температуру фазового переходу, особливо у разі наявності неповного екранування [27, 33, 26]. Для більшості моделей, частинки вважалися покритими ідеальними електродами, тому їх однодоменний стан вважався стійким. Лише деякі моделі, що описують неповне екранування у наночастинках, були розвинені [27, 33, 26].

Проаналізуємо фазову діаграму та еволюцію доменної структури в сферичних наночастинках одновісного фероелектрика CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (CIPS). Вважатимемо, що поверхня частинки вкрита шаром екрануючого заряду, що характеризується кінцевою довжиною поверхневого екранування. Неповне екранування та розмірні ефекти були проаналізовані за допомогою ЛГД підходу, в поєднанні з електростатичними рівняннями. Несподівано виявилося, що звичайна смугаста доменна структура, лавиноподібно перетворюється в лабіринтну структуру, коли градієнтний член зменшується нижче критичного значення, і цей перехід класифікується як градієнтнокерований ТФП. Число розгалужень доменних стінок може бути пов'язано з «новим» топологічним числом.

#### 3.3.2. Постановка задачі

Далі розглядається наночастинка CIPS з радіусом R з однокомпонентною фероелектричною поляризацією  $P_3(\mathbf{r})$ , направленою вздовж кристалографічної осі  $x_3$  (рис. 3.13 (а)). Частинки вкриті шаром поверхневого екрануючого заряду із густиною заряду  $\sigma$ , що характеризується

ненульовою довжиною поверхневого екранування  $\lambda$ . Специфічна природа поверхневого заряду може бути, наприклад, поверхневими станами типу Бардіна [98], а отже  $\lambda$  може бути зв'язана з довжиною екранування Бардіна. У цьому випадку екрануючі заряди можуть бути локалізовані в приповерхневих станах, викликаних сильним вигином зон через поле деполяризації [99 - 103], при чому  $\lambda$  може бути набагато меншим ( $\leq 0,1$  нм) ніж стала гратки (~0,5 нм) [27]. Конкретний вираз для  $\lambda$  може бути отриманий, наприклад, з лінеаризації моделі іонної адсорбції Стівенсона-Хайленда [226, 66, 227], як  $\sigma \approx -\varepsilon_0 \varphi/\lambda$ , де

 $\lambda^{-1} \approx \sum_{i} \frac{(eZ_i)^2}{4\varepsilon_0 A_i k_B T} \left( 1 - \tanh^2 \left( \frac{\Delta G_i^{00}}{2k_B T} \right) \right), Z_i - це кількість іонізованих поверхневих$  $іонів, <math>1/A_i - це$  густина їх насичення,  $\Delta G_i^{00} -$  вільна енергія утворення іону на поверхні,  $\varepsilon_0$  є універсальною діелектричною постійною. В загальному випадку  $\lambda$  залежить від температури T і природи екрануючих зарядів. Оскільки ми не знаємо температурну залежність  $\lambda$ , всі розрахунки проводилися для  $\lambda$ , що змінюється в інтервалі  $(10^{-3} - 1)$  нм.



Рис. 3.13 – Лабіринтні домени в сферичній наночастинці CIPS; (a) – Полярний переріз, (b) – Квазісферичний вид, (c) – Екваторіальний поперечний переріз; радіус R = 10 нм, довжина поверхневого екранування  $\lambda = 0,03$  нм при кімнатній температурі. Інші параметри вказані в 3.4. 3 роботи [35].

Для шаруватого перовськіта з площиною шарів у напрямку (001) і фероелектричними диполями, спрямованими в перпендикулярному напрямку, можна припустити, що залежність внутрішньо площинних компонент електричної поляризації від внутрішнього електричного поля  $E_i \in$ лінійною  $P_i = \varepsilon_0(\varepsilon_b - 1)E_i$  (i = 1, 2), де ізотропна фонова діелектрична проникність  $\varepsilon_b$  відносно невелика,  $\varepsilon_b \le 10$  [95]. Компонента поляризації  $P_3$  (**r**) складається з фонової і вкладу м'якої моди. Вектори електричного зміщення мають вигляд  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_b \mathbf{E} + \mathbf{P}$  всередині частинки та  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_e \mathbf{E}$  поза нею;  $\varepsilon_e$  – це відносна діелектрична проникність зовнішнього середовища, що близька до одиниці для повітря або вакууму.

Рівняння Ейлера-Лагранжа для фероелектричної поляризації  $P_3(\mathbf{r})$  одержуються з мінімізації функціонала вільної енергії ЛГД,  $G = G_{Landau} + G_{grad} + G_{el}$ , що включає розкладання Ландау,  $G_{Landau}$ , енергетичний внесок градієнта поляризації,  $G_{grad}$ , і електростатичний внесок  $G_{el}$ :

$$G_{Landau} = \int_{|\vec{F}| < R} d^3 r \left( \frac{\alpha}{2} P_3^2 + \frac{\beta}{4} P_3^4 + \frac{\gamma}{6} P_3^6 \right),$$
(3.16a)

$$G_{grad} = \int_{|\vec{F}| < R} d^3 r \left( \frac{g_{11}}{2} \left( \frac{\partial P_3}{\partial x_3} \right)^2 + \frac{g_{44}}{2} \left[ \left( \frac{\partial P_3}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial P_3}{\partial x_1} \right)^2 \right] \right), \tag{3.166}$$

$$G_{el} = -\int_{|\vec{F}| < R} d^3 r \left( P_3 E_3 + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b}{2} E_i E_i \right) - \int_{|\vec{F}| = R} d^2 r \left( \frac{\varepsilon_0 \phi^2}{2\lambda} \right) - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_e}{2} \int_{|\vec{F}| > R} E_i E_i d^3 r .$$
(3.16B)

Де  $E_i$  є компоненти електричного поля, пов'язані з електричним потенціалом  $\varphi$  як  $E_i = -\partial \varphi / \partial x_i$  Коефіцієнт  $\alpha$  лінійно залежить від температури T,  $\alpha = \alpha_T (T - T_C)$ , де  $T_C$  є температурою Кюрі. Коефіцієнт  $\beta$  не залежить від температури та негативний, оскільки в CIPS відбувається фазовий перехід першого роду до параелектричної фази. Коефіцієнт  $\gamma$  і градієнтні коефіцієнти  $g_{11}$  та  $g_{44}$  є позитивними і незалежать від температури. В ізотропному наближенні,  $g_{44} \approx g_{55}$  в площині (001) моноклінної структури CIPS. Зауважимо, що у рівняння (3.16) не включено електростатичні і флексоелектричні вклади, щоб дослідити лише внесок градієнта поляризації і електростатики в топологію доменів і фазові діаграми частинок [224]. Додаткові числові розрахунки з усіма цими ефектами показують, що вони впливають лише кількісно, але не якісно на морфологію виявленої доменної структури. Параметри ЛГД функціоналу для об'ємного фероелектрика CIPS були взяті з роботи [228] та наведені в Таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Параметри ЛГД для об'ємного фероелектрика CuIn $P_2S_6$ 

ε	$\alpha_{\rm T}$	$T_C$	β	γ	<b>g</b> <sub>11</sub>	<b>g</b> <sub>44</sub>
	(КЛ <sup>-2</sup> ·м Дж/К)	(K)	(Кл⁻⁴·м⁵Дж)	(Кл⁻ <sup>6</sup> ·м <sup>9</sup> Дж)	(м <sup>3</sup> /Ф)	(м <sup>3</sup> /Ф)
7	1,569×10 <sup>7</sup>	292	-1,8×10 <sup>12</sup>	$2,2 \times 10^{15}$	1,0×10 <sup>-10</sup>	2×10 <sup>-11</sup>

Відповідне рівняння Ейлера-Лагранжа для  $P(\mathbf{r}_3)$  має вигляд:

$$\alpha(T)P_{3} + \beta P_{3}^{3} + \gamma P_{3}^{5} - g_{44} \left( \frac{\partial^{2}}{\partial x_{1}^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial x_{2}^{2}} \right) P_{3} - g_{11} \frac{\partial^{2} P_{3}}{\partial x_{3}^{2}} = E_{3}.$$
(3.17)

Граничні умови для поляризації *P* на сферичній поверхні S є природними, тобто  $\partial P / \partial \mathbf{n} \Big|_{r=R} = 0$ , n є зовнішньою нормаллю до поверхні частинки.

Потенціал ф задовольняє рівнянню Пуассона всередині частинки,

$$\varepsilon_0 \varepsilon_b \Delta \varphi = -\frac{\partial P}{\partial x_3}, \qquad (3.18a)$$

і рівнянню Лапласа за його межами,

$$\Delta \varphi = 0. \tag{3.186}$$

Тривимірний оператор Лапласа позначається символом  $\Delta$ . Рівняння (3.18) повинні доповнюватися умовами неперервності потенціалу на поверхні частинок,  $(\phi_{ext} - \phi_{int})_{r=R} = 0$ . Граничні умови для нормальних компонент

електричних зміщень мають вигляд  $(\mathbf{n}(\mathbf{D}_{ext} - \mathbf{D}_{int}) + \sigma)|_{r=R} = 0$ , де густина поверхневого заряду  $\sigma = -\varepsilon_0 \, \phi/\lambda$ .

#### 3.3.3. Фазова діаграма наночастинок CIPS з лабіринтними доменами

Фазова діаграма наночастинок CIPS, розрахована в координатах «радіус R – довжина поверхневого екранування λ» показана на рис. 3.14. Фазова діаграма має несподівано широку область стабільних полідоменних станів (PDFE) розділену однодоменними станами (SDFE) і неполярну параелектричну (РЕ) фазу. Нижній рядок малюнків показує типові зміни розподілу поляризації в екваторіальному поперечному перерізі наночастинки з радіусом R=5 нм, що відбувається зі збільшенням  $\lambda$ . Однодоменний стан стабільний для дуже малих  $\lambda < 0.01$  нм, дводоменний стан є стабільним в інтервалі  $0,01 < \lambda < 0,017$  нм, тридоменні стани існують в  $0,017 < \lambda < 0,019$  нм, 2N-багатополярні доменні структури стабільні В 0.02<λ<0.035 HM. Співіснування PDFE та РЕ фаз, коли наночастинка складається 3 поверхневого параелектричного шару та фероелектричних доменних областей в ядрі, з'являється при 0,035< $\lambda$ <0,45 нм, і за ним відбувається фазовий перехід, який індукується зменшенням розміру (розмірний ефект), до стабільної РЕ фази при  $\lambda$ >0,045 нм (порівняйте: рис. 3.14 (g) - (k) для тонких плівок у роботі [37]).



Рис. 3.14 – Фазові діаграми наночастинок СІРЅ в координатах «радіус R довжина поверхневого екранування  $\lambda$ » розраховані для температури 293 K (a) та 200 K (b); фероелектричні однодоменні (SDFE), фероелектричні полідоменні (PDFE) і параелектричні (PE) фази стабільні; область стабільних лабіринтних доменів (SLD) розташована в межах пунктирного паралелограма; нижні малюнки показують типові розподіли поляризації в екваторіальних перерізах наночастинок з радіусом R = 5 нм та різним значенням  $\lambda$  (в нм). Інші параметри вказані в таблиці 3.4. 3 роботи [35].

Неочікувано виявилено область стабільних «лабіринтних» доменів (SLD) неправильної форми (жовті кола), що розташована всередині області регулярних доменних структур з дводоменними (фіолетові кола) або багатдоменними (пурпурні кола) топологіями. Область SLD знаходиться в межах пунктирного паралелограму на рис. 3.14 (а). SLD існують в частинках с радіусом 8 нм і більших наночастинках, оскільки ефект геометричної катастрофи пригнічує лабіринтні домени в менших частинках. Виявилося, що стінки SLD є незарядженими в центральній області частинки, зарядженими і розширеними на її поверхні (рис. 3.13 (а) - (с)), оскільки їх розширення обумовлено зменшенням поля деполяризації [229].

Розподіл поляризації в екваторіальному перерізі наночастинки з радіусом R=10 нм, та довжиною поверхневого екранування  $\lambda=0,03$  нм при кімнатній температурі показано на рис. 3.15. Значення енергії G було обчислене для монодомену (рис. 3.15 (а)), дводоменної (рис. 3.15 (b)), тридоменної (рис. 3.15(с)), восьмидоменної (рис. 3.15 (d)) структури і найбільш стійкої лабіринтної доменної структури (рис. 3.15 (e)).Одержані значення G = -5,98, -6,94, -7,08, -8,55 та – 9,04 (в  $10^{-20}$  Дж) для фіксованого значення  $g_{44}=2\times10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф, відповідно. Таким чином, «лабіринтна» структура має мінімальну енергію, що відповідає оптимальному балансу між градієнтно-кореляційною енергією, яка прагне звести до мінімуму загальну площу доменних стінок (отже, зменшити їх кількість), і електростатичною енергією, яка збільшується зі зменшенням ширини доменної стінки.



Рис. 3.15 – Розподіл поляризації в екваторіальному перерізі наночастинки з радіусом з R=10 нм,  $\lambda=0,03$  нм,  $g_{44}=2\times10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф за кімнатної температури; перерізи (а) - (е) відповідають чотирьом різним стабільним топологіям доменної структури, а саме, монодоменного стану (а), дводоменного (b), полі доменного (c), смуговим доменам (d), і лабіринтним доменам (e). Шкала масштабування для поляризації  $P_3$  в Кл/м<sup>2</sup>. Значення вільної енергії G перераховані в 10<sup>-20</sup> Дж. Інші параметри вказані в таблиці 3.4. З роботи [35].

Розподіли поляризації в екваторіальному перерізі наночастинки з R=10 нм,  $\lambda=0,03$  нм,  $g_{44}=2\times10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф при T= 293 К. Поперечні перерізи (а) - (f) відповідають різним морфологіям доменної структури, а саме однодоменному (a), дводоменному (b), тридоменному (c) станам, аксіальносиметричному домену (d), смугастим доменам (e) та лабіринтним доменам (f). Верхня строка на рис. 3.16 показує початковий розподіл. Шкала масштабування для поляризації  $P_3$  в Кл/м<sup>2</sup>. Значення вільної енергії G вказані нижче  $10^{-20}$  Дж. CIPS параметри перераховані у таблиці 3.4.

Виявилося, що походження лабіринтних доменів не пов'язане з електрострикційним або флексоелектричним зв'язком. Більш того, додаткові чисельні розрахунки з урахуванням цих ефектів приводять до висновку про те, що вони впливають тільки кількісно, але не якісно на виявлену топологію

доменної структури. Походження лабіринтних доменів випливає з спільної лії неповного поверхневого екранування поляризації та градієнтнотопологічного фазового переходу наночастинці керованого В 3 фероелектричним фазовим переходом першого роду. Відповідні зміни морфології лабіринтних доменів з підвищенням градієнтного коефіцієнта g44 показані на рис. 3.16. Стабільні лабіринти існують при g<sub>44</sub> менше, ніж критичне значення  $g_{cr} \approx 2,5 \times 10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф (Рис. 3.16 (a) - (e)), із збільшенням  $g_{44}$ вони перетворюються на квазірегулярні доменні смуги (Рис. 3.16 (f)), які в свою чергу зникають коли  $g_{44}$  збільшується більше до  $2.8 \times 10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф (Рис. 3.16 (g)). З рис. 3.16 (h) можна оцінити число особливостей «розгалужень» Σ (яке визначається, як загальна кількість доменних стінок або гілок, гострих кутів і петель) що різко зменшується зі збільшенням g<sub>44</sub>, а саме  $\Sigma=0$  для  $g_{44}=2,7\times10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф,  $\Sigma=3$  для  $g_{44}=2,5\times10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф,  $\Sigma=5$  для  $g_{44}$ =2,0×10<sup>-11</sup> м<sup>3</sup>/Ф, Σ=13 для  $g_{44}$ =1,5×10<sup>-11</sup> м<sup>3</sup>/Ф, Σ=16 для  $g_{44}$ =1×10<sup>-11</sup> м<sup>3</sup>/Ф та  $\Sigma=31$  для  $g_{44}=0,5\times10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф. Отже, можна асоціювати  $\Sigma$  з «новим» топологічним числом.



Рис. 3.16 (а - g) – Еволюція лабіринтної доменної структури в наночастинці CIPS із підвищенням градієнтного коефіцієнта  $g_{44}$  (у  $10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф), для довжини

поверхневого екранування  $\lambda$ =0,03 нм, радіуса частинки R=10 нм, температура – кімнатна, шкала масштабу поляризації в Кл/м<sup>2</sup>; (h) – Залежність числа особливостей (розгалужень)  $\Sigma$  лабіринтної доменної структури від градієнтного коефіцієнта g<sub>44</sub> (в 10<sup>-11</sup> м<sup>3</sup>/Ф), чорні кола – це усереднене значення  $\langle \Sigma \rangle$ , що апроксимуються функцією  $\langle \Sigma \rangle = 39(1 - g_{44}/g_{cr})^{3/2}$  з  $g_{cr} = 2,75 \times 10^{-11}$  м<sup>3</sup>/Ф (суцільна крива). Інші параметри вказані в таблиці 3.4. Рис. з роботи [35].

Усереднене за вибіркою значення  $\langle \Sigma \rangle$  не є цілим числом для фіксованого g<sub>44</sub>. З рис. 3.16 (h) випливає, що залежність  $\langle \Sigma \rangle$  від градіентного члену g<sub>44</sub> описується функцією  $\langle \Sigma \rangle = 39(1 - g_{44}/g_{cr})^{3/2}$ , тобто ефект розгалужень з'являється при g<sub>44</sub> = g<sub>cr</sub>. Звідси можливо співставити появу  $\langle \Sigma \rangle$  з швидкою зміною зв'язності доменних стінок.

Приклади розрахунку  $\Sigma$  показані на рис. 3.17. Кольорові образи складної лабіринтної структури з різним типом гілок, розгалуженнями, відокремленими острівками і відокремленими вигнутими смугами показані на рис. 3.17 (а). Рис. 3.17 (b) показує чорні домени з білими стінами, що відповідають структурі (а). Рис. (с, d) з пронумерованими особливостями, що дозволяють встановити зв'язок між різними областями та поверхнею частинок на рис. 3.17 (b). Запропонований алгоритм для  $\Sigma$  підраховує всі точки розгалуження, бокові гілки і відокремлені кінці смуг, які не перетинають частинку з однієї поверхні до іншої. Тим часом прямі або злегка вигнуті смуги (навіть дуже малі), які перетинають частинку з однієї поверхні в іншу, не змінюють число  $\Sigma$ . Проте алгоритм не є ідеальним, оскільки критерії, що відрізняють «злегка вигнутий» і «сильно вигнутий» смуги, є суб'єктивними. Насправді, для деяких складних випадків, один з яких показано на рис. 3.17 (а), візуальний повторний розрахунок  $\Sigma$  дає різні значення кількості особливостей, що відповідає «червоним» ( $\Sigma_n=7$ ) та

«синім» ( $\Sigma_b$ =9) доменам (порівняйте: рис. 3.17 (b) та 3.17 (c)). Для того щоб прийти до однозначному консенсусу працюємо із значеннями, середніми для «червоних» та «синіх» доменів, наприклад  $\Sigma$  =8 відповідає рис. 3.17 (a).

Рис. 3.17 (е) не має ніякого відношення до малюнку (а), але він характерний для більш простих доменних моделей, що близькі до переходу у лабіринтну фазу, де точність в розрахунку  $\Sigma$  є найважливішою для встановлення правильного критичного значення  $g_{cr}$  (порівняйте рис. 3.17 (е) та 3.16 (е)). Рис. 3.17 (е) ілюструє, як точки розгалуження (номер 5), «вільні» гілки (цифри 1 і 2), і відокремлені смуги (цифри 3 і 4), які не перетинають частинку з однієї поверхні в іншу, входять в число  $\Sigma$ . Інші чотири злегка вигнуті смужки, чиї обидва кінці на поверхні частинок позначено зірочками «\*», не входять в число  $\Sigma$ .



Рис. 3.17 – Приклади розрахунку  $\Sigma$  з використанням графічного методу: (а) – Кольоровий образ складної лабіринтної структури з «вільною» гілкою, відгалуженнями, відокремленим островом і відокремленою вигнутою смугою; (b) – Чорні домени з білими стінами, які відповідають структурі (а); (c, d) – з пронумерованими особливостями, що дозволяють встановити зв'язок між різними областями та поверхнею частинки на рис. (b); (e) – не має ніякого відношення до рис. (a), але подібний для моделей біля переходу до лабіринтної структури (порівняйте рис. 3.17 (e) з 3.16 (e)). Рис. з роботи [35].

Теоретичне передбачення лабіринтних доменів вимагає експериментальної перевірки за допомогою ПСМ, потужного інструменту тривимірної візуалізації доменної структури нанорозмірного для 3 роздільною здатністю ([218, 230, 175, 176, 177] та посилання в них). Тим часом буде продовжено подальші дослідження, щоб відповісти на питання про те, як можна вивести поріг появи лабіринтних доменів і діапазони їх стійкості на фазовій діаграмі. З чисельних розрахунків, що якісно подібні ТФП може бути реалізовано в інших неповністю екранованих одновісних фероелектричних наночастицах, таких як  $Sn_2P_2(S,Se)_6$  та LiNbO<sub>3</sub>, з розмірами поблизу РЕ-FE фазового переходу першого роду. Зокрема, фазова діаграма на рис. 3.14 (a) різко змінюється для β≥0 що відповідає PE-FE фазовому переходу другого роду, і не бачимо ні співіснування PDFE-PE, ні лабіринтних доменів. Очікується набагато складніша ситуація (відповідного балансу лабіринтних доменів в об'ємі і вихорах на поверхні) в багатовісних фероелектричних наночастицах, таких як BaTiO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, проте така задача для подальших досліджень.

### 3.3.4. Порівняння з експериментом

Отримані аналітичні вирази слід порівнювати з експериментальними результатами для наночастинок одновісних фероелектриків. Веріфікація теорії проводидася на наночастинках SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, для яких залежність температури фероелектричного переходу від середнього радіусу частинок була виміряна в роботі [14] використовуючи XRD і Раманівське розсіювання. Експериментальні данні [14] описується емпіричним рівнянням Ішикави [178],

$$T_{Ish}(R) = T_C \left( 1 - \frac{\Delta R}{R - r_{cr}} \right), \qquad (3.19)$$

з об'ємною температурою Кюрі  $T_c = 605$  К, критичним радіусом  $r_{cr} = 1,05$  нм та  $\Delta R = 1,90$  нм (порівняйте: символи і пунктирну криву на рис. 3.18 (а)). З

рис. 3.18 (а) видно, що аналітичний вираз для залежності температури переходу від радіуса багатодоменної частинки (чорна суцільна крива) добре відтворює емпіричне рівняння Ішикави (пунктирна червона крива) при всіх температурах. Примітно, що значення ефективної довжини поверхневого екранування  $\Lambda$ =0,15Å відповідає найкращій підгонці експериментальних даних [14] і перебуває в досить гарному узгодженні з розрахунками з перших принципів, виконаними Таганцевим та співавторами (Таблицю II [232]). Одночасно, температура фазового переходу, розрахована в припущенні, що частинки є однодоменними (пунктирна синя крива), значно менша, ніж найкраща підгонка, і тому припущення монодоменності не описує адекватно експериментальні результати.

Формально, рівняння для температури фазового переходу (представлені у тексті нижче) дуже сильно відрізняється від рівняння Ішикави (3.19). Проте обидва рівняння можна переписати в аналогічній формі для радіусів частинки, близьких до критичного значення. Власне, Рів.(3.19) може бути представлено в ідентичній формі як  $T_{lsh}(R) = T_C \frac{R - R_{lsh}}{R - r}$ , де  $R_{Ish} = r_{cr} + \Delta R$ . Для радіусів частинок  $R \rightarrow R_{Ish}$  формулу Ішикави можна апроксимувати як  $T_{lsh}(R) \sim T_C \frac{R - R_{lsh}}{R}$ . При  $R > R_{cr}$  рівняння для температури фазового переходу представлено може бути y формі, та

 $R_2 = \frac{\Delta R_1}{2} + \sqrt{\frac{\Delta R_1^2}{4} - \Delta R_1 \Delta R_2}$  є позитивними коренями квадратного рівняння

$$R^{2} - \Delta R_{1}R + \Delta R_{1}\Delta R_{2} = 0 \qquad 3 \qquad \Delta R_{1}(\Lambda) = \frac{g_{44}}{\alpha_{T}T_{C}\xi} \left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{0}(\varepsilon_{b} + 2\varepsilon_{e})g_{44}}} + \frac{1}{\xi R_{cr}}\right) \qquad \text{Ta}$$

 $\Delta R_2 = \frac{1}{\xi} \left( \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 (\varepsilon_b + 2\varepsilon_e)g_{44}}} + \frac{1}{\xi R_{cr}} \right)^{-1}.$  Коли радіус частинки близький до меншого

кореня квадратного рівняння,  $R \rightarrow R_1$ , температура переходу може бути

апроксимована як  $T_{PE-PDFE}(R) \sim T_C \frac{(R-R_1)}{R}$ , і останній вираз схожий на вираз Ішикави,  $T_{lsh}(R) \sim T_C \frac{R-R_{lsh}}{R}$ , при  $R \to R_{lsh}$ . Подібність пояснює близькість суцільних і пунктирних кривих на рис. 3.18 (а), і, що більш важливо, дає теоретичні підстави для обґрунтування емпіричного рівняння Ішикави.

З попереднього розділу аналізу фазових діаграм та доменної структури  $Sn_2P_2S_6$  наночастинок, можна порівняти теоретичні та експериментальні залежності. Наскільки нам відомо, відповідні експерименти ще відсутні, лише МС моделювання в рамках моделі ANNNI було зроблено в роботі [12] для SPS нанокристалів. Нанокристали мають різні розміри від 9 до 67 елементарних комірок і застосовувалися періодичні граничні умови (рис. 6 у [12]). Щоб перерахувати елементарні комірки у фізичний розмір для SPS, ми використовували псевдоорторомбічні настройки [231] з параметрами гратки a = 0,9318 нм, b = 0,7463 нм та c = 0,6518 нм за 358 К. Так як кубічні комірки використовувалися в роботі [12], вважатимемо, що параметр елементарної комірки приблизно дорівнює  $\sqrt[3]{abc} = 0,7323$  нм. Символи на рис. 3.18 (b) є результатами моделювання моделей МС ANNNI з роботи [12]. Штрихова крива являє собою емпіричне рівняння Ішикави  $T_c = 337(1-1,48/(R-0,4))$ . Точкова і суцільні криві на рис. 3.18 (b) – це підгонка з рівняння

$$T_{PE-SDFE}(R,\Lambda) = T_C - \frac{1}{\alpha_T \varepsilon_0 [\varepsilon_b + 2\varepsilon_e + (R/\Lambda)]}$$
(3.20)

(точкова крива) та

$$T_{PE-PDFE}(R,\Lambda) = \begin{cases} T_{C} - \frac{g_{44}}{\alpha_{T}\xi R} \left( \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{0}(\varepsilon_{b} + 2\varepsilon_{e})g_{44}}} + \frac{1}{\xi R_{cr}(\Lambda)} - \frac{1}{\xi R} \right), & R > R_{cr} \\ absent, & R < R_{cr} \end{cases}$$
(3.22)

(суцільна крива) для параметрів матеріалу SPS,  $T_c = 337$  K,  $\alpha_T = 1.6 \times 10^6 \text{C}^{-2} \cdot \text{мДж/K}$ ,  $g_{44} = 2,3 \times 10^{-12}$  м<sup>3</sup>/Ф,  $\varepsilon_b = 7$ , геометричний фактор  $\xi \approx 0,50$  і ефективна довжина екранування  $\Lambda = 0,3$  Å. Значення  $\Lambda$  в гарному узгодженні з розрахунками з перших принципів [232]. Як виявляється з рис. 3.18 (b) аналітичний вираз (3.21) для залежності температури переходу від радіуса частинки в полідоменному стані (чорна суцільна крива) відмінно відтворює емпіричне рівняння Ішикави (пунктирна червона крива) для всіх температур. Одночасно, температура фазового переходу розраховується з  $T_{PE-SDFE}(R,\Lambda) = T_c - \frac{1}{\alpha_T \varepsilon_0 [\varepsilon_b + 2\varepsilon_e + (R/\Lambda)]}$  в припущенні, що частинки є монодоменом (пунктирна синя крива), значно нижче, ніж найкраща підгонка, і тому однодоменне припущення не описує експериментальних результатів.



Рунок 3.18 (а) – Залежність температури РЕ-FE фазового переходу від радіусу SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> частинок. Символи є експериментальними даними з [14]. Точкова синя крива віповідає рів.(3.20), суцільна чорна крива – підгонка рівняння (3.21) для параметрів  $T_c = 608$  K,  $\alpha_T = 4,06 \times 10^5 \text{C}^{-2} \cdot \text{мДж/K}$ ,  $g_{44}=2,5 \times 10^{-12} \text{ м}^3/\Phi$ ,  $\varepsilon_b = 10$ ,  $\xi \approx 0,5$  та  $\Lambda = 0,15$ Å. Штрихова крива – це емпіричне
рівняння Ішикави  $T_c = 605(1-1,90/(R-1,05))$  з радіусом R у нанометрах; (b) – Залежність температури РЕ-FE переходу від радіуса  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  частинок. Символи – моделювання МС ANNNI з роботи [12]. Пунктирна синя крива – підгонка по формулі (3.20) і суцільна чорна крива – підгонка по формулі (3.21) для параметрів  $T_c = 337$  K,  $\alpha_T = 1,6 \times 10^6 \text{C}^{-2} \cdot \text{мДж/K}$ ,  $g_{44} = 2,3 \times 10^{-12} \text{ м}^3/\Phi$ ,  $\varepsilon_b = 7$ ,  $\xi \approx 0,50$  та  $\Lambda = 0,3$  Å. Штрихова крива – це емпіричне рівняння Ішикави  $T_c = 337(1-1,48/(R-0,4))$  з радіусом R у нанометрах. Рис. з роботи [35].

Температурна залежність спонтанної поляризації в наночастинках може бути оцінена з виразу

$$P_{S}(R,\Lambda,T) = \sqrt{\frac{1}{2\gamma} \left(\beta - \sqrt{\beta^{2} + 4\gamma \alpha_{T} \left(T_{cr}(R,\Lambda) - T\right)}\right)} \approx \sqrt{-\frac{\alpha_{T}}{\beta} \left(T_{cr}(R,\Lambda) - T\right)}$$
(3.23)

де  $T_{cr}(R,\Lambda)$  представлено рівнянням (3.20) для однодоменного випадку або оцінюється з рівняння (3.21) для полідоменного випадку у сенсі максимального значення (тому що середня величина дорівнює нулю в полідоменній частинці).

Температурна залежність спонтанної поляризації, розрахована моделюванням MC ANNNI в частинках SPS з різними радіусами R, показана символами на рис. 3.19. Суцільні криві – це підгонка з рівняння (3.23) за такими ж параметрами, як у рис. 3.18 (b). 3 рис. 3.19 робимо висновок, що описати напівкількісну поведінку поляризації від Рів. (3.23)може температури поблизу FE-PE фазового переходу, але не насичення поляризації при температурах набагато менших від температури фазового переходу. Найбільш імовірно, що розбіжність пов'язана з основними відмінностями між неперервним розкладанням вільної енергії Ландау по ступенях поляризації 2-4-6, що застосовується до фероелектричних фазових переходів типу зміщення та моделі ANNNI, яка скоріше описує фазові переходи типу «порядок-безлад».



Рис. 3.19 – Температурна залежність спонтанної фероелектричної поляризації в  $Sn_2P_2S_6$  частинках з різними радіусами R (в елементарних комірках, с.u.). Символи – це результати моделювання МС в рамках ANNNI моделі [12]. Суцільні криві – це підгонка з рівняння (3.23) для тих самих параметрів, що і для рис. 3.18 (b). Параметр елементарної комірки приблизно дорівнює 0,7323 нм. Рис. з роботи [35].

3.3.5 Висновки до підрозділу 3.3

В рамках феноменології ЛГД в поєднанні з рівняннями електростатики, вивчено розмірні ефекти фазових діаграм і доменної структури в сферичних фероелектричних наночастицах CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, покритих шаром екрануючого заряду з кінцевою довжиною поверхневого екранування. Фазова діаграма, розрахована в координатах «радіус частинки – довжина поверхневого екранування» при кімнатній температурі, має широку область різноманітних полідоменних станів, що розділяє однодоменні фероелектричні та неполярні параелектричні фази.

Несподівано виявилося, що смугасті домени раптово перетворюються на лабіринт, коли величина градієнтного коефіцієнту стає нижче критичного значення, і класифікується таке явище, як градієнтно-керований

морфологічний фазовий перехід. Число розгалужень доменних стінок може бути асоційовано з певним топологічним числом.

Стабільні лабіринтні домени існують при кімнатній температурі в (8-10) нм наночастинках  $CuInP_2S_6$ , бо ефект геометричної катастрофи пригнічує лабіринтні області в менших частинках. Походження лабіринтних доменів не пов'язане з електрострикційним або флексоелектричним зв'язком, воно випливає з спільної дії неповного поверхневого екранування «поляризаційного» зв'язаного заряду та градієнта поляризаційної енергії в фероелектрику з переходом першого роду до параелектричної фази. Отримані результати розраховані для  $CuInP_2S_6$  можуть бути легко узагальнені для інших наночастинок одновісних фероелектриків з неповним екрануванням поляризації на поверхні частинки.

#### ВИСНОВКИ

(а) Встановлено вплив флексоелектрохімічного зв'язку та поверхневого екранування на температуру фероелектричного переходу, розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури наночастинок та тонких плівок фероелектриків.

(б) Розраховано методом кінцевих елементів фазові діаграми для сферичних наночастинок одновісних (CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) фероелектриків у координатах «довжина поверхневого екранування - температура» для різних розмірів наночастинок (4 - 40) нм.

(в) Виявлено появу полідоменної області в трикритичній точці фазової діаграми та її розширення з збільшенням довжини поверхневого екранування для радіуса частинки більше, ніж критичний.

(г) Розвинуто аналітичний опис морфології доменної структури та фазових діаграм фероелектричних наночастинок. Виведено аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного-параелектричного переходу від довжини поверхневого екранування та радіуса наночастинки та порівняно з аналогічними залежностями, розрахованими методом кінцевих елементів та виміряними експериментально для різних наночастинок в однодоменних та полідоменних станах.

(д) Показано, що внутрішнє електричне поле має сильний вплив на полярні та пружні властивості деформованих плівок завдяки зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексоелектричного ефекту.

Отримані результати вказують на привабливі можливості керування полярними, діелектричними та електромеханічними властивостями наночастинок та тонких плівок фероелектриків, що є перспективним для застосувань цих наноматеріалів у сучасній наноелектроніці.

1. Topological Structures in Ferroic Materials. Springer Series in Mater. Sci. 228 181-197 (2016). (DOI 10.1007/978-3-319-25301-5\_8);

2. Sergei V. Kalinin, Yunseok Kim, Dillon Fong, and Anna Morozovska, Surfacescreening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures, Reports on Progress in Physics 81, 036502 (2018);

3. Y.L. Tang, Y.L. Zhu, X.L. Ma, A.Y. Borisevich, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, W.Y. Wang, Y.J. Wang, Y.B. Xu, Z.D. Zhang, S.J. Pennycook. Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric PbTiO3 films. Science 348, no. 6234, 547-551 (2015);

4. Sirui Zhang, Xiangwei Guo, Yunlong Tang, Desheng Ma, Yinlian Zhu, Yujia Wang, Shuang Li, Mengjiao Han, Dong Chen, Jinyuan Ma, Bo Wu, and Xiuliang Ma. "Polarization Rotation in Ultrathin Ferroelectrics Tailored by Interfacial Oxygen Octahedral Coupling." ACS Nano, 12 (4), 3681 (2018);

5. Sirui Zhang, Yinlian Zhu, Yunlong Tang, Ying Liu, Shuang Li, Mengjiao Han, Jinyuan Ma, B. Wu, Z. Chen, S. Saremi, and X. Ma, «Giant Polarization Sustainability in Ultrathin Ferroelectric Films Stabilized by Charge Transfer» Advanced Materials 29, no. 46 (2017);

6. Shumin He, Guolei Liu, Yinlian Zhu, Xiuliang Ma, Jirong Sun, Shishou Kang, Shishen Yan, Yanxue Chen, Liangmo Mei, and Jun Jiao. «Impact of interfacial effects on ferroelectric resistance switching of Au/BiFeO 3/Nb: SrTiO 3 (100) Schottky junctions» RSC Advances 7, no. 37, 22715 (2017);

7. D. Yadlovker, S. Berger. Uniform orientation and size of ferroelectric domains.Phys. Rev. B. 71, 184112-1-6 (2005);

8. D. Yadlovker, S. Berger. Reversible electric field induced nonferroelectric to ferroelectric phase transition in single crystal nanorods of potassium nitrate. Appl. Phys. Lett. 91, 173104 (2007);

9. D. Yadlovker, S. Berger. Nucleation and growth of single crystals with uniform crystallographic orientation inside alumina nanopores. J. Appl. Phys. 101, 034304 (2007);

10. M.H. Frey, D.A. Payne. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. Phys. Rev. B 54, 3158- 3168 (1996);

11. Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics. Phys. Rev. B 70, 024107-1-8 (2004);

12. A.V. Drobnich, A.A. Molnar, A.V. Gomonnai, Yu.M. Vysochanskii, I.P. Prits. The effect of size factor on the phase transition in Sn2P2S6 crystals: experimental data and simulation in ANNNI model. Condensed Matter Physics, 6, 205 (2003);

13. E. Erdem, H.-Ch. Semmelhack, R. Bottcher, H. Rumpf, J. Banys, A.Matthes, H.-J. Glasel, D. Hirsch, E. Hartmann. Study of the tetragonal-to-cubic phase transition in PbTiO<sub>3</sub> nanopowders. J.Phys.:Condens. Matter 18, 3861–3874 (2006); 14. T. Yu, Z.X. Shen, W.S. Toh, J.M. Xue, and J. Wang. Size effect on the ferroelectric phase transition in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanoparticles J. Appl. Phys., 94, 618, (2003);

15. I.S. Golovina, V.P. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.N. Geifman, A.A. Andriiko. Size effects in the temperatures of phase transitions in KNbO<sub>3</sub> nanopowder. J. Appl. Phys. 113, 144103 (2013);

16. I.S. Golovina, V.P. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.N. Geifman. Phase transitions in the nanopowders  $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  studied by Raman spectroscopy. Functional Materials. 20, 75-80 (2013);

17. I.S. Golovina, B.D. Shanina, S.P. Kolesnik, I.N. Geifman, A.A. Andriiko.
Magnetic properties of nanocrystalline KNbO<sub>3</sub>. J. Appl. Phys. 114, 174106 (2013);
18. Lena M.Lopatina and Jonathan Selinger. Theory of Ferroelectric Nanoparticles in Nematic Liquid Crystals. Physical Review Letters 102(19), 197802 (2009) doi: 10.1103/PhysRevLett.102.197802;

19. Yuriy Garbovskiy and Anatoliy Glushchenko. Ferroelectric Nanoparticles in Liquid Crystals: Recent Progress and Current Challenges. Review. Nanomaterials, 7, 361; (2017) doi:10.3390/nano7110361;

20. P. Perriat, J.C. Niepce, G. Caboche. Thermodynamic considerations of the grain size dependency of material properties: a new approach to explain the variation of the dielectric permittivity of BaTiO3 with grain size. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 41, 635-649 (1994);

21. H. Huang, C.Q. Sun, P. Hing. Surface bond contraction and its effect on the nanometric sized lead zirconate titanate. J. Phys.: Condens. Matter 12, L127–L132 (2000);

22. H. Huang, C.Q. Sun, Z. Tianshu, P. Hing. Grain-size effect on ferroelectric  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  solid solutions induced by surface bond contraction. Phys. Rev. B 63, 184112 (2001);

23. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, R. Blinc. Giant magnetoelectric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods. Phys. Rev. B 77, 024106 (2008);

24. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. Superparaelectric phase in the ensemble of noninteracting ferroelectric nanoparticles. Phys. Rev. B. 78, 134107 (2008);

25. M. Wenhui. Surface tension and Curie temperature in ferroelectric nanowires and nanodots. Appl. Phys. A 96, 915–920 (2009);

26. Victoria V. Khist, Eugene A. Eliseev, Maya D. Glinchuk, Dmitry V. Karpinsky, Maxim V. Silibin, and Anna N. Morozovska. Size Effects of Ferroelectric and Magnetoelectric Properties of Semi-ellipsoidal Bismuth Ferrite Nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, 714, 15, 303–310 (2017);

27. J. Wang, A.K. Tagantsev, N. Setter. Size effect in ferroelectrics: Competition between geometrical and crystalline symmetries. Phys. Rev. B 83, 014104 (2011);
28. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method. Phys. Rev. B 73, 214106 (2006);

29. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles. Phys. Rev. B 76, 014102 (2007);

30. A.N. Morozovska, I.S. Golovina, S.V. Lemishko, A.A. Andriiko, S.A. Khainakov, E.A. Eliseev. Effect of Vegard strains on the extrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles. Physical Review B 90, 214103 (2014);

31. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, O.M. Fesenko, V.V. Shvartsman, Venkatraman Gopalan, M.V. Silibin, D.V. Karpinsky. Rotomagnetic coupling in fine-grained multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: theory and experiment. Phys.Rev. B 97,134115 (2018);

32. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, R. Blinc. Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics. Phys. Rev. B. 79, 165433-1-10, (2009);

33. E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, **Y.M. Fomichov**, M.D. Glinchuk, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, M.V. Silibin, N.V. Morozovsky, and A.N. Morozovska. «Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar, and dielectric properties of (Sr, Bi) Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric nanoparticles» *Journal of Applied Physics* 119, no. 20: 204104 (2016);

34. Eugene A. Eliseev, Victoria V. Khist, **Yevhen M. Fomicho**v, Maxim V. Silibin, George S. Svechnikov, Andrei L. Kholkin, Dmitry V. Karpinsky, Vladimir V. Shvartsman, and Anna N. Morozovska<sup>-</sup> Fixed Volume Effect on Polar Properties and Phase Diagrams of Ferroelectric Semi-ellipsoidal Nanoparticles. Eur. Phys. J. B 91: 150 (2018);

35. Eugene A. Eliseev, **Yevhen M. Fomichov**, Sergei V. Kalinin, Yulian M. Vysochanskii, Peter Maksymovich and Anna N. Morozovska. Labyrinthine domains on the phase diagram of ferroelectric nanoparticles: a manifestation of gradient-driven topological phase transition. Phys.Rev. B 98, 054101 (2018);

36. Anna N. Morozovska, **Yevhen M. Fomichov**, Petro Maksymovych, Yulian M. Vysochanskii, and Eugene A. Eliseev. "Analytical description of domain

morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles" Acta Materialia, V. 160, N. 2018. P. 109-120. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.051;

37. Ivan S. Vorotiahin, Eugene A. Eliseev, Qian Li, Sergei V. Kalinin, Yuri A. Genenko and Anna N. Morozovska. Tuning the Polar States of Ferroelectric Films via Surface Charges and Flexoelectricity. Acta Materialia 137 (15), 85–92 (2017);

38. Eugene A. Eliseev, Ivan. S. Vorotiahin, **Yevhen M. Fomichov**, Maya D. Glinchuk, Sergei V. Kalinin, Yuri A. Genenko, and Anna N. Morozovska. Defect driven flexo-chemical coupling in thin ferroelectric films. Physical Review B, 97, 024102 (2018);

39. Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices / [editor: R. Waser]. - Berlin: Wiley-VCH, 2005. – 995 p.;

40. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование/ Учебное пособие для Вузов. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2006. – Зс.;
41. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование/ Учебное пособие для Вузов. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2006. – 4с.;
42. https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoscopic\_scale;

43. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. К.: Наукова думка, 2010. — 311 с.;

44. M.D. Glinchuk, A.V. Ragulya, V.A. Stephanovich. Nanoferroics. <u>Springer</u> <u>Series in Materials Science</u>. Dordrecht: Springer (2013), 378 p. (ISBN 978-94-007-5992-3);

45. K. Aizu, Possible species of "ferroelastic" crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals. *Journal of the Physical society of Japan*, 27(2), 387-396. (1969). <u>https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.387;</u>

46. K. Aizu, Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Physical Review B*, 2(3), 754. (1970) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.754 ;

47. https://en.wikipedia.org/wiki/Ferroics;

48. A.N. Morozovska, I.S. Vorotiahin, Ye.M. Fomichov, C.M. Scherbakov. Nanoferroics: State-of-art, gradient-driven couplings and advanced applications (Author's review – invited article). Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, V. 21, N 2. P. 139-151. (2018);

49. Y.-M. Kim, A. Kumar, A. Hatt, A.N. Morozovska, A. Tselev, M.D. Biegalski,
I. Ivanov, E.A. Eliseev, S.J. Pennycook, J.M. Rondinelli, S.V. Kalinin,
A.Y. Borisevich. Interplay of octahedral tilts and polar order in BiFeO3 films. *Adv. Mater.*, 25, 2497–2504 (2013) (10.1002/adma.201204584);

50. A.N. Morozovska, V.V. Khist, M.D. Glinchuk, Venkatraman Gopalan, E. A. Eliseev. Linear antiferrodistortive-antiferromagnetic effect in multiferroics: physical manifestations. Physical Review B 92, 054421 (2015);

51. A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, Magnetoelectric and multiferroic media. <u>Physics–Uspekhi, 2012, 55:6, 557–581</u> (2012);

52. D.V. Karpinsky, E.A. Eliseev, Fei Xue, M.V. Silibin, A. Franz, M.D. Glinchuk, I.O. Troyanchuk, S.A. Gavrilov, Venkatraman Gopalan, Long-Qing Chen, and A. N. Morozovska. «A Comprehensive Thermodynamic Potential and Phase Diagram for Multiferroic Bismuth Ferrite». npj Computational Materials 3:20 (2017); doi:10.1038/s41524-017-0021-3;

53. Anna N. Morozovska and Maya D. Glinchuk. Reentrant phase in nanoferroics induced by the flexoelectric and Vegard effects. *J. Appl. Phys.* 119, 094109 (2016); doi: 10.1063/1.4942859;

54. P. Zubko, G. Catalan, A.K. Tagantsev. Flexoelectric Effect in Solids. *Annual Review of Materials Research* 43: 387-421. (2013);

55. Daniel A. Freedman, D. Roundy, and T. A. Arias, «Elastic effects of vacancies in strontium titanate: Short-and long-range strain fields, elastic dipole tensors, and chemical strain». Phys. Rev. B 80, 064108 (2009);

56. Jinlong Zhu, Wei Han, Hui Zhang, Zhen Yuan, Xiaohui Wang, Longtu Li, and Changqin Jin. Phase coexistence evolution of nano BaTiO<sub>3</sub> as function of particle sizes and temperatures. Journal of Applied Physics 112, 064110 (2012);

57. Eugene A. Eliseev, Anna N. Morozovska, Maya D. Glinchuk, and Sergei V. Kalinin. Missed surface waves in non-piezoelectric solids. Physical Review B 96, No.4, 045411 (2017);

58. Anna N. Morozovska, Yulian M. Vysochanskii, Olexandr V. Varenik, Maxim V. Silibin, Sergei V. Kalinin, and Eugene A. Eliseev. Flexocoupling impact on the generalized susceptibility and soft phonon modes in the ordered phase of ferroics. Physical Review B 92 (9), 094308 (2015);

59. Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Christian M. Scherbakov, and Yulian M. Vysochanskii, The influence of elastic strain gradient on the upper limit of flexocoupling strength, spatially-modulated phases and soft phonon dispersion in ferroics. *Phys. Rev.* B 94, 174112 (2016);

60. Anna N. Morozovska, Maya D. Glinchuk, Eugene A. Eliseev, and Yulian M. Vysochanskii. Flexocoupling-induced soft acoustic mode and the spatially modulated phases in ferroelectrics. Physical Review B, 96, 094111 (2017);

61. Sang Mo Yang, Anna N. Morozovska, Rajeev Kumar, Eugene A. Eliseev, Ye Cao, Lucie Mazet, Nina Balke, Stephen Jesse, Rama Vasudevan, Catherine Dubourdieu, Sergei V. Kalinin. Mixed electrochemical-ferroelectric states in nanoscale ferroelectrics. Nature Physics 13, 812–818 (2017);

62. Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Nicholas V. Morozovsky, and Sergei V. Kalinin<sup>-</sup> Ferroionic states in ferroelectric thin films. Physical Review B 95, 195413 (2017);

63. Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Anatolii I. Kurchak, Nicholas V. Morozovsky, Rama K. Vasudevan, Maksym V. Strikha and Sergei V. Kalinin. Effect of surface ionic screening on polarization reversal scenario in ferroelectric thin films: crossover from ferroionic to antiferroionic states. Physical Review B 96, 245405 (2017);

64. James F. Scott, Ferroelectric Memories, Springer Series in Advanced Microelectronics. Vol. 3 (2000). ISBN: 978-3-540-66387-4;

65. D.R. Tilley. Finite-size effects on phase transitions in ferroelectrics. Ferroelectic Thin Films. ed. C. Paz de Araujo, J.F. Scott and G.W. Teylor. (Amsterdam: Gordon and Breach, 1996);

66. M.J. Highland, T.T. Fister, D.D. Fong, P.H. Fuoss, C. Thompson, J.A. Eastman, S.K. Streiffer, and G.B. Stephenson. Equilibrium Polarization of Ultrathin PbTiO3 with Surface Compensation Controlled by Oxygen Partial Pressure, Phys. Rev. Lett. 107, 187602 (2011);

67. I. Vrejoiu, G. Le Rhun, L. Pintilie, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele. «Intrinsic ferroelectric properties of strained tetragonal PbZr0. 2Ti0. 8O3 obtained on layer–by–layer grown, defect–free single–crystalline films». Adv. mater. 18, 1657 (2006);

68. D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, and C. Thompson, Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films, Science 304, 1650 (2004);

69. A.L. Roytburd, S.P. Alpay, V. Nagarajan, C.S. Ganpule, S. Aggarwal, E.D. Williams, and R. Ramesh. «Measurement of internal stresses via the polarization in epitaxial ferroelectric films». Phys. Rev. Lett. 85, 190, (2000);

70. J.S. Speck, A. Seifert, W. Pompe, and R. Ramesh. «Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. II. Experimental verification and implications». J. Appl. Phys. 76, 477 (1994);

71. N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, and A.K. Tagantsev, Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films, Phys. Rev. Lett. 80, 1988 (1998);

72. S.M. Kogan, Piezoelectric effect during inhomogeneous deformation and acoustic scattering of carriers in crystals, Sov. Phys. Solid State 5, 2069 (1964);

73. N.D. Sharma, C.M. Landis, and P. Sharma. «Piezoelectric thin-film superlattices without using piezoelectric materials». J. Appl. Phys. 108, 024304 (2010);

74. M. Stengel, Flexoelectricity from density-functional perturbation theory. Phys. Rev. B 88, 174106 (2013);

75. A.K. Tagantsev, and P.V. Yudin, eds. Flexoelectricity in Solids: From Theory to Applications. World Scientific, Singapore, 2016;

76. G. Catalan and James F. Scott. «Physics and applications of bismuth ferrite». Adv. Mater. 21, 1–23 (2009).

77. X. Zhang, W. Shyy, and A.M. Sastry, «Numerical simulation of intercalationinduced stress in Li-ion battery electrode particles». J. Electrochem. Soc., 154, A910 (2007);

78. X. Zhang, A.M. Sastry, and W. Shyy, «Intercalation-induced stress and heat generation within single lithium-ion battery cathode particles». J. Electrochem. Soc., 155, A542 (2008);

79. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, A.K. Tagantsev, S.L. Bravina, Long-Qing Chen, and S.V. Kalinin. Thermodynamics of electromechanically coupled mixed ionic-electronic conductors: Deformation potential, Vegard strains, and flexoelectric effect. Phys. Rev. B 83, 195313 (2011);

80. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, P.S. Sankara Rama Krishnan, A. Tselev, E. Strelkov, A. Borisevich, O.V. Varenyk, N.V. Morozovsky, P. Munroe, S.V. Kalinin, and V. Nagarajan, «Defect thermodynamics and kinetics in thin strained ferroelectric films: The interplay of possible mechanisms». Phys. Rev. B 89, 054102 (2014);

81. A.N. Morozovska, and M.D. Glinchuk. «Flexo-chemo effect in nanoferroics as a source of critical size disappearance at size-induced phase transitions». J. Appl. Phys. 119, 094109 (2016);

82. M. Marvan, P. Chvosta, and J. Fousek. «Theory of compositionally graded ferroelectrics and pyroelectricity». Appl. Phys. Lett. 86, 221922 (2005);

83. A.M. Bratkovsky, and A.P. Levanyuk. «Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures». Phys. Rev. Lett, 94, 107601 (2005);

84. Z-G. Ban, S.P. Alpay, and J.V. Mantese. «Fundamentals of graded ferroic materials and devices». Phys. Rev. B 67, 184104 (2003);

85. S. Zhong, Z-G. Ban, S.P. Alpay, and J.V. Mantese. «Large piezoelectric strains from polarization graded ferroelectrics». Appl. Phys. Lett. 89, 142913 (2006);

86. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, G.S. Svechnikov, and S.V. Kalinin. «Mesoscopic mechanism of the domain wall interaction with elastic defects in uniaxial ferroelectrics». J. Appl. Phys. 113, 187203 (2013);

87. I.S. Vorotiahin, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Y.A. Genenko. Flexocoupling impact on the kinetics of polarization reversal. Phys. Rev. B 95, 014104 (2017);

88. G Catalan, L J Sinnamon, J M Gregg. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films. J. Phys.: Condens. Matter 16, 2253 (2004);

89. J. Karthik, R.V.K. Mangalam, J.C. Agar, and L.W. Martin. «Large built-in electric fields due to flexoelectricity in compositionally graded ferroelectric thin films». Phys.Rev. B 87, 024111 (2013).

90. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Y.A. Genenko, I.S. Vorotiahin, M.V. Silibin, Y. Cao, Y. Kim, M.D. Glinchuk, and S.V. Kalinin. «Flexocoupling impact on size effects of piezoresponse and conductance in mixed-type ferroelectric semiconductors under applied pressure». Phys. Rev. B 94, 174101 (2016);

91. A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk. «Formation and rapid evolution of domain structure at phase transitions in slightly inhomogeneous ferroelectrics and ferroelastics». Phys. Rev. B 66, 184109 (2002);

92. A.K. Tagantsev, L.E. Cross, and J. Fousek. Domains in ferroic crystals and thin films. New York: Springer, 2010;

93. A.L. Roytburd, Jun Ouyang, and Andrei Artemev. «Polydomain structures in ferroelectric and ferroelastic epitaxial films». J. Phys.: Condens. Matter 29, 163001 (2017);

94. A.M. Bratkovsky, and A.P. Levanyuk. «Very large dielectric response of thin ferroelectric films with the dead layers». Phys. Rev. B 63, 132103 (2001);

95. A.K. Tagantsev and G. Gerra. «Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films». J. Appl. Phys. 100, 051607 (2006);

96. P.V. Yudin, R. Ahluwalia, A.K. Tagantsev. Upper bounds for flexocoupling coefficients in ferroelectrics, Appl. Phys. Lett. 104 (8), 082913 (2014);

97. R. Kretschmer and K.Binder, Surface effects on phase transition in ferroelectrics and dipolar magnets. Phys. Rev. B. 20, 1065 (1979);

98. J. Bardeen, «Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact». Phys. Rev. 71, 717 (1947);

99. V.M. Fridkin, Ferroelectrics semiconductors, Consultant Bureau, New-York and London (1980). p. 119;

100. M.A. Itskovsky, «Some peculiarities of phase transition in thin layer ferroelectric». Fiz. Tv. Tela 16, 2065 (1974);

101. P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, and M.P.C.M. Krijn. «Ferroelectric Schottky diode». Phys. Rev. Lett. 73, 2107 (1994);

102. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Svechnikov, A.D. Krutov, V.Y. Shur, A.Y. Borisevich, P. Maksymovych, and S.V. Kalinin. «Finite size and intrinsic field effect on the polar-active properties of ferroelectric semiconductor heterostructures». Phys. Rev. B. 81, 205308 (2010);

103. Y.A. Genenko, O. Hirsch, and P. Erhart, «Surface potential at a ferroelectric grain due to asymmetric screening of depolarization fields». J. Appl. Phys. 115, 104102 (2014);

104. R. Maranganti and P. Sharma. A novel atomistic approach to determination of strain-gradient elasticity constants: Tabulation and comparison for various metals, semiconductors, silica, polymers and the (ir) relevance for nanotechnologies, J. Mech. Phys. Solids 55, 1823 (2007);

105. A.S. Yurkov, «Elastic boundary conditions in the presence of the flexoelectric effect». JETP Letters 94 (6), 455 (2011);

106. P.V. Yudin, A.K. Tagantsev, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska and N. Setter. «Bichiral structure of ferroelectric domain walls driven by flexoelectricity». Phys. Rev. B 86, 134102 (2012);

107. E.A. Eliseev, P.V. Yudin, S.V. Kalinin, N. Setter, A.K. Tagantsev and A.N. Morozovska. «Structural phase transitions and electronic phenomena at 180degree domain walls in rhombohedral BaTiO3». Phys. Rev. B 87, 054111 (2013);

108. Exactly these conditions correspond to the minimum of the Gibbs potential, see §10 in L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Theoretical Physics, Electrodynamics of Continuous Media, Vol. VIII, Pergamon, Oxford, 1963;

109. B.W. Sheldon, V.B. Shenoy, Space charge induced surface stresses: implications in ceria and other ionic solids, Phys. Rev. Lett. 106, 216104 (2011);

110. P. Erhart, and K. Albe. «Dopants and dopant–vacancy complexes in tetragonal lead titanate: A systematic first principles study». Comput. Mater. Sci. 103, 224 (2015);

111. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London and New York, 1971;

112. J.K. Juneja, S. Singh, K.K. Raina, C. Prakash. Study on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of Ba doped Lead Zirconate Titanate Ceramics, Physica B: Condensed Matter 431, 109 (2013;

113. D.M. Nguyen, T.Q. Trinh, J.M. Dekkers, E.P. Houwman, H.N. Vu, A.J.H.M. Rijnders, Effect of dopants on ferroelectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films on Si substrates, Ceramics international 40, 1013 (2014);

114. J.-B. Liu, W.-C. Li, Y.-X. Zhang, and Z.-M. Wang. «Preparation and characterization of Li+-modified  $Ca_xPb_{1-x}TiO_3$  film for humidity sensor». Sens. Actuators B: Chem. 75, 11 (2001);

115. Aneta Slodczyk, Marie-Hélène Limage, Philippe Colomban, Oumaya Zaafrani, Frédéric Grasset, Johan Loricourt, and Béatrice Sala. «Substitution and

proton doping effect on SrZrO3 behaviour: high-pressure Raman study». J. Raman Spectrosc. 42, 2089 (2011);

116. K. Wójcik. Electrical properties of PbTiO3 single crystals doped with lanthanum, Ferroelectrics, 99:1, 5 (1989);

117. I. Ueda, and S. Ikegami. «Piezoelectric properties of modified PbTiO3 ceramics». Jpn. J. Appl. Phys. 7, 236 (1968);

118. R. Maranganti and P. Sharma. «Atomistic determination of flexoelectric properties of crystalline dielectrics» Phys. Rev. B 80, 054109 (2009);

119. J.W. Hong and D. Vanderbilt, «First-principles theory and calculation of flexoelectricity», Phys. Rev. B 88, 174107 (2013);

120. M. Stengel, «Unified ab initio formulation of flexoelectricity and straingradient elasticity», Phys. Rev. B 93, 245107 (2016);

121. I. Ponomareva, A.K. Tagantsev, and L. Bellaiche. «Finite-temperature flexoelectricity in ferroelectric thin films from first principles». Phys. Rev B 85, 104101 (2012);

122. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, and J.F. Scott. «Strain-Gradient-Induced Polarization in SrTiO3 Single Crystals». Phys. Rev. Lett. 99, 167601 (2007);

123. W. Ma and L.E. Cross, «Flexoelectric effect in ceramic lead zirconate titanate». Appl. Phys. Lett. 86, 072905 (2005);

124. R.von Mises, Mechanik der festen Körper im plastisch deformablen Zustand. Göttin. Nachr. Math. Phys., 1, pp. 582. (1913), see also https://en.wikipedia.org/wiki/Von\_Mises\_yield\_criterion;

125. A.S. Sidorkin. Domain Structure in Ferroelectrics and Related Materials.Cambridge Int Science Publishing, 2006 - 250 p;

<sup>126</sup> A.N. Morozovska, I.S. Vorotiahin, Ye.M. Fomichov, C.M. Scherbakov. Nanoferroics: State-of-art, gradient-driven couplings and advanced applications (Author's review – invited article). Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, V. 21, N 2. P. 139-151. (2018);

127. R. G., Batchko, M.M. Fejer, R.L. Byer, D. Woll, R. Wallenstein, V.Y. Shur, and L. Erman. «Continuous-wave quasi-phase-matched generation of 60 mW at 465 nm by single-pass frequency doubling of a laser diode in backswitch-poled lithium niobate». Opt. Lett. 24, 1293 (1999);

128. H. Takaaki, K. Nakamura, T. Taniuchi, H. Ito, Y. Furukawa, and K. Kitamura. «Quasi-phase-matched optical parametric oscillation with periodically poled stoichiometric LiTaO<sub>3</sub>». Opt. Lett. 25, 651 (2000);

129. A. Garashi, A. Arie, A. Skliar, and G. Rosenman. «Continuous-wave optical parametric oscillator based on periodically poled KTiOPO 4». Opt. Lett. 23, 1739 (1998);

130. J.H. Hinnefeld, R.-J. Xu, S. Rogers, S. Pandya, M. Shim, L.W. Martin, N. Mason. «Single Gate PN Junctions in Graphene-Ferroelectric Devices». arXiv preprint arXiv:1506.07138 (2015);

131. C. Baeumer, D. Saldana-Greco, J. M. P. Martirez, A.M. Rappe, M. Shim, L.W. Martin. «Ferroelectrically driven spatial carrier density modulation in graphene». Nat. Commun. 6, 6136 (2015);

132. W.Y. Kim, H.-D. Kim, T.-T. Kim, H.-S. Park, K.H. Lee, H.J. Choi, S.H. Lee, J.-H. Son, N.-K. Park, and B.K. Min. «Graphene-ferroelectric metadevices for nonvolatile memory and reconfigurable logic-gate operations». Nat. Commun. **7**, 10429 (2016);

133. Anatolii I. Kurchak, Eugene A. Eliseev, Sergei V. Kalinin, Maksym V. Strikha, and Anna N. Morozovska. P-N junctions dynamics in graphene channel induced by ferroelectric domains motion. Phys. Rev. Applied 8, 024027 (2017);

134. Anna N. Morozovska, Anatolii I. Kurchak, and Maksym V. Strikha. Graphene exfoliation at ferroelectric domain wall induced by piezoeffect: impact on the conduction of graphene channel (accepted to Phys. Rev. Applied )(<u>http://arxiv.org/abs/1706.00486</u>);

<sup>135</sup> D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin, A.I. Lobov, S.V. Kalinin, and V.Ya. Shur. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals. Appl. Phys. Lett. 106, 182902 (2015);

<sup>136</sup> N.A. Pertsev and A.L. Kholkin. «Subsurface nanodomains with in-plane polarization in uniaxial ferroelectrics via scanning force microscopy». Phys. Rev. B 88, 174109 (2013);

<sup>137</sup> Morozovska A.N. Self-consistent theory of nanodomain formation on non-polar surfaces of ferroelectrics / A.N. Morozovska, A. Ievlev, V.V. Obukhovskii, Y.M. Fomichov, O.V. Varenyk, V. Ya. Shur, S. V. Kalinin, and E. A. Eliseev // Phys.Rev. B. – 2016. – Vol.93. – P. 165439 –1-10;

<sup>138</sup> A.K. Tagantsev and G. Gerra. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films. J. Appl. Phys. 100, 051607 (2006);

<sup>139</sup> N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976) - 826 pages;

<sup>140</sup> Supplementary Materials, URL will be provided by Publisher;

<sup>141</sup> E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, G.S. Svechnikov, Venkatraman Gopalan, and V. Ya. Shur. «Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors». Phys. Rev. B 83, 235313 (2011);

<sup>142</sup> P. Paruch, T. Giamarchi, T. Tybell, and J.M. Triscone. «Nanoscale studies of domain wall motion in epitaxial ferroelectric thin films». J. Appl. Phys. 100, 051608 (2006);

<sup>143</sup> M. Molotskii, A. Agronin, P. Urenski, M. Shvebelman, G. Rosenman, Y.
Rosenwaks. "Ferroelectric Domain Breakdown." Phys. Rev. Lett. .90, 107601 (2003).

<sup>144</sup> Jason Chen, Alexei Gruverman, Anna N. Morozovska and Nagarajan Valanoor.
<sup>"</sup>Sub-Critical Field Domain Reversal in Epitaxial Ferroelectric Films." J. Appl.
Phys. 116, 124109 (2014)

145. A. Agronin, M. Molotskii, Y. Rosenwaks, G. Rosenman, B.J. Rodriguez, A.I. Kingon, and A. Gruverman. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope. J. Appl. Phys. 99, 104102 (2006).

<sup>146</sup> A.S. Sidorkin. Domain structure in ferroelectrics and related materials (Cambridge: Cambridge international science publishing 2006);

147. I.S. Golovina, S.P. Kolesnik, V. Bryksa, V.V. Strelchuk, I.B. Yanchuk, I.N. Geifman, S.A. Khainakov, S.V. Svechnikov, A.N. Morozovska. Physica B: Condensed Matter. 407, 614-623 (2012);

148. Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, and H. Asano, F. Izumi. Crystal structures and ferroelectric properties of SrBi2Ta2O9 and Sr0.8Bi2.2Ta2O9. Appl. Phys. Lett. 74, 1904 (1999);

149. G. Senthil Murugan, and K. B. R. Varma. Journal of Electroceramics 8, 37-48 (2002);

150. A. Moure, and L. Pardo. Journal of Electroceramics 15, 243-250 (2005);

151. R.E. Jones Jr, Peter Zurcher, B. Jiang, J.Z. Witowski, Y.T. Lii, P. Chu,

D.J. Taylor, and S.J. Gillespie. Integrated Ferroelectrics 12, 23-31 (1996);

152. J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, Science 246, 1400 (1989);

153. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. Mcmillan, M.C. Scott, J.F. Scott, Nature 374, 627 (1995);

154. Y. Noguchi, A. Kitamura, L.C. Woo, M. Miyayama, K. Oikawa, T. Kamiyama, J. Appl. Phys. 94, 6749 (2003);

155. N.V. Morozovsky, A.V. Semchenko, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, A.S. Turtsevich, E.A. Eliseev, and A.N. Morozovska. Effect of annealing on the charge-voltage characteristics of  $SrBi_2(Ta,Nb)_2O_9$  films. <u>Physica B: Condensed Matter, 464</u>, Pages 1–81 (2015);

156. Y. Yan, M.M. Al-Jassim, Z. Xu, X. Lu, D. Viehland, M. Payne, and S.J. Pennycook. Applied Physics Letters 75, 1961-1963 (1999);

157. V.V. Sidsky, A.V. Semchenko, A.G. Rybakov, V.V. Kolos, A.S. Turtsevich,A.N. Asadchyi, W. Strek. Journal of Rare Earths. 32, 277–281 (2014);

158. Y. Wu, M.J. Forbess, S. Seraji, Steven J. Limmer, T.P. Chou, G. Cao. Materials Science and Engineering, B 86, 70–78 (2001);

159. H. Ke, D.C. Jia, W. Wang, Y. Zhou. Ferroelectric phase transition investigated by thermal analysis and Raman scattering in  $SrBi_2Ta_2O_9$  nanoparticles. Solid State Phenomena Vols. 121-123, pp 843-846(2007);

160. R.V.Wang, D.D. Fong, F. Jiang, M.J. Highland, P.H. Fuoss, Carol Thompson, A.M. Kolpak, J.A. Eastman, S.K. Streiffer, A.M. Rappe, and G.B. Stephenson. Phys. Rev. Lett. 102, 047601 (2009);

161. P.S. Sankara Rama Krishnan, Anna N. Morozovska, Eugene A. Eliseev, Quentin M. Ramasse, Demie Kepaptsoglou, Wen-I Liang, Ying-Hao Chu, Paul Munroe and V. Nagarajan. J. Appl. Phys. 115, 054103 (2014);

162. T. Mirfakhrai, J.D.W. Madden, R.H. Baughman, Materials Today 10, 30 (2007);

163. Y.T. Cheng and M.W. Verbrugge. J. Appl. Phys. 104, 083521 (2008);

164. V.S. Mashkevich and K.B. Tolpygo, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 31, 520 (1957) Sov. Phys. JETP 5, 435 (1957);

165. A.K. Tagantsev, Phase Transit. 35, 119 (1991);

166. P.V. Yudin and A.K. Tagantsev. Fundamentals of flexoelectricity in solids. Nanotechnology, 24, 432001 (2013);

167. M.D. Glinchuk, B.Y. Zaulichnii, V.A. Stephanovich. Influence of semiconducting electrodes on properties of thin ferroelectric films. Physica Status Solidi B 243, 542 (2006);

168. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. Electrodynamics of Continuous Media, (Second Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984);

169. Vitaliy A. Shchukin and Dieter Bimberg. Reviews of Modern Physics, Vol.71, 1125 (1999);

170. Yasushi Idemoto, Ryo Muroi, Naoto Kitamura, and Takanori Itoh, Crystal and Electronic Structure Analyses on Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-Added SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> by Using

Pulsed Neutron and Synchrotron X-Ray Sources, *J. Am. Ceram. Soc.*, <u>95</u> (12), p.3906-p.3911 (2012);

171. M. Tanaka, K. Hironaka, A. Onodera: Thermal behavior of ferroelectric switching properties of SBT thin films, Ferroelectrics 266, 103–110 (2002);

172. A. Imai, X. Cheng, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, S.V. Kalinin, R. Takahashi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, V. Nagarajan. Epitaxial Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pillar-matrix multiferroic nanostructures. ACS Nano. 7 (12), pp 11079–11086 (2013);

173. J. Robertson, C.W. Chen, W.L. Warren, C.D. Gutleben. «Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>», Appl. Phys. Lett. 69 (12), 1704 (1996);

174. Gruverman A, Auciello O, and Tokumoto H. Annu. Rev. Mater. Sci. 28101 (1998);

175. Gruverman A and Kholkin A Rep. Prog. Phys. 69 2443, (2006);

176. Shvartsman V V and Kholkin A L J. Appl. Phys. 101 064108, (2007);

177. S.V. Kalinin, A.N. Morozovska. Long Qing Chen, Brian J. Rodriguez // Local polarization dynamics in ferroelectric materials / Rep. Prog. Phys. 73, 056502-1-67 (2010);

178. K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO<sub>3</sub> ultrafine particles, Phys. Rev. B 37, 5852 (1988);

179. L.D. Landau, and E.M. Lifshitz. Statistical Physics. Course of Theoretical Physics, Volume 5 (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984);

180. H. Amorin, I.K. Bdikin, V.V. Shvartsman, M. E. V. Costa, A.L. Kholkin. «X-Ray Characterization and Domain Structure of High-Quality SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Single-Crystals Grown by Self-Flux Solution Method», Integrated Ferroelectrics, 68 (1), p259-268 (2004);

181. H. Amorín, V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin, M.E.V. Costa. «Ferroelectric and dielectric anisotropy in high-quality SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> single crystals», Appl. Phys. Lett., 85 (23), 5667-9 (2004);

182. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles. Physica B 387, № 1-2, 358–366(2007);

183. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, and R. Blinc. Anion vacancy-driven magnetism in incipient ferroelectric  $SrTiO_3$  and  $KTaO_3$  nanoparticles. J. Appl. Phys. 109, 094105 (2011);

184. S. Goswami, D. Bhattacharya, P. Choudhury. Particle size dependence of magnetization and noncentrosymmetry in nanoscale BiFeO<sub>3</sub>. J. Appl. Phys. 109, 07D737 (2011);

185. S. Layek and H.C. Verma. Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method, Adv. Mat. Lett. 3(6), 533-538 (2012);

186. F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T.-T. Xu, J. He,
C. Yue, J.Zhu. Magnetism of BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. Peculiar with size approaching the period of the spiral spin structure, Sci. Rep. 3, 2907 (2013);

187. M. Hasan, M.A. Basith, M.A. Zubair, M.S.Hossain, R. Mahbub, M.A. Hakim, and M.F. Islam. Saturation magnetization and band gap tuning in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles via co-substitution of Gd and Mn, J. Alloys Compd. 687, 701-706 (2016);

188. T.Wang, T.Xu, S.Gao, and S-H. Song. Effect of Nd and Nb co-doping on the structural, magnetic and optical properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method. Ceram. Int. 43, 4489-4495 (2017);

189. P.P. Khirade, S.D. Birajdar, A. B. Shinde, and K. M. Jadhav. Room temperature ferromagnetism and photoluminescence of multifunctional Fe doped BaZrO<sub>3</sub> nanoceramics. J. Alloys Compd. 691, 287-298 (2017;

190. C. Peng, X. Xu, C. Koenigsmann, A.C. Santulli, S.S. Wong, and J.L. Musfeldt. Size-dependent infrared phonon modes and ferroelectric phase transition in BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. Nano Lett. 10, 4526 (2010);

191. V. Annapu Reddy, N.P. Pathak, and R. Nath. Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic  $BiFeO_3$  nano-particles. J. Alloys Compd. 543, 206 (2012);

192. X. Bai, J. Wei, B. Tian, Y. Liu, T. Reiss, N. Guiblin, P. Gemeiner, B. Dkhil, and I.C. Infante. Size effect on optical and photocatalytic properties in BiFeO3 nanoparticles, J. Phys. Chem. C 120, 3595-3601 (2016);

193. J. Hoon Jeon, H.-Y. Joo, Y.-M. Kim, D. Hyun Lee, J.-S.Kim, Y.S. Kim, T.Choi, and B.H. Park. Selector-free resistive switching memory cell based on  $BiFeO_3$  nano-island showing high resistance ratio and nonlinearity factor, Sci. Rep. 6, 23299 (2016);

194. S. Hong, T. Choi, J.H. Jeon, Y. Kim, H. Lee, H.- Y. Joo, I. Hwang et al., Large Resistive Switching in Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> Nano- Island Based Switchable Diodes. Adv. Mater. 25, 2339-2343 (2013);

195. T. Sakamoto, K. Okada, A.N. Hattori, T. Kanki, A.S. Borowiak, B. Gautier, B. Vilquin, and H. Tanaka. Epitaxial inversion on ferromagnetic (Fe,  $Zn)_3O_4$ /ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> core-shell nanodot arrays using three dimensional nano-seeding assembly. J. Appl. Phys. 113, 104302 (2013);

196. X. Zhang, B. Wang, X. Wang, X. Xiao, Z. Dai, W. Wu, J. Zheng, F. Ren, and C. Jiang. Preparation of M@BiFeO<sub>3</sub> Nanocomposites (M= Ag, Au) Bowl Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. J. Am. Ceram. Soc. 98(7), 2255-2263 (2015);

197. M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R123 (2005);

198. N. A. Spaldin and M. Fiebig. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. Science, 309, 391-392 (2005);

199. J.M. Rondinelli, N.A. Spaldin. Structure and properties of functional oxide thin films: Insights from electronic-structure calculations. Adv. Mater., 23, 3363 (2011);

200. J.F. Scott. Data storage: Multiferroic memories, Nat. Mater. 6, 256-257 (2007);

201. R. Ramesh & Nicola A. Spaldin. Multiferroics: progress and prospects in thin films, Nat. Mater. 6, 21-29 (2007);

202. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub>, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, 1931-1940 (1980);

203. S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, and T. Grande. Size-dependent properties of multiferroic  $BiFeO_3$  nanoparticles. Chem. Mater. 19, 6478-6484 (2007);

204. M.E. Castillo, V.V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende and D.C. Lupascu. Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders. Nanotechnology 24, 355701 (2013);

205. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev. Surface and finite size effect on fluctuations dynamics in nanoparticles with long-range order. J. Appl. Phys. 107, 044101 (2010);

206. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, Yulan Li, S.V. Svechnikov, P. Maksymovych, V.Y. Shur. Venkatraman Gopalan, Long-Qing Chen, and S.V. Kalinin, Thermodynamics of nanodomain formation and breakdown in Scanning Probe Microscopy: Landau-Ginzburg-Devonshire approach, Phys. Rev. B. 80, 214110 (2009);

207. V.V. Laguta, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, E.I. Sitalo, S.A. Prosandeev, and L. Bellaiche. Room-temperature paramagnetoelectric effect in magnetoelectric multiferroics  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  and its solid solution with  $PbTiO_3$ , J. Mater. Sci. 51 (2016) 5330-5342;

208. S. Prosandeev, I.A. Kornev, L. Bellaiche. Magnetoelectricity in BiFeO<sub>3</sub> films: First-principles based computations and phenomenology, Phys. Rev. B 83, 020102 (2011);

209. D.J. Resnick, J.C. Garland, J.T. Boyd, S. Shoemaker, and R.S. Newrock. «Kosterlitz-Thouless Transition in Proximity-Coupled Superconducting Arrays». Phys. Rev. Lett. 47 (21): 1542. (1981) doi:10.1103/physrevlett.47.1542;

210. Zoran Hadzibabic, Peter Krüger, Marc Cheneau, Baptiste Battelier and Jean Dalibard. «Berezinskii–Kosterlitz–Thouless crossover in a trapped atomic gas», Nature 441, 1118 (2006);

211. Mintu Mondal, Sanjeev Kumar, Madhavi Chand, Anand Kamlapure, Garima Saraswat, G. Seibold, L. Benfatto, and Pratap Raychaudhuri. «Role of the vortex-core energy on the Beresinkii-Kosterlitz-Thouless transition in thin films of NbN», Phys. Rev. Lett., 107: 217003, (2011) doi:10.1103/PhysRevLett.107.217003;

212. N.D. Mermin. «The topological theory of defects in ordered media». Reviews of Modern Physics. 51 (3): 591. (1979) doi:10.1103/RevModPhys.51.591;

213. A. Gruverman, D. Wu, H-J Fan, I Vrejoiu, M Alexe, R J Harrison and J F Scott. «Vortex ferroelectric domains» J. Phys.: Condens. Matter 20, 342201, (2008) doi:10.1088/0953-8984/20/34/342201;

214. N. Balke, B. Winchester, Wei Ren, Ying Hao Chu, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M. Huijben, Rama K. Vasudevan, P. Maksymovych, J. Britson, S. Jesse, I. Kornev, Ramamoorthy Ramesh, L. Bellaiche, Long Qing Chen, and S.V. Kalinin. Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in BiFeO<sub>3</sub>. Nature Physics **8**, 81–88 (2012);

215. B. Winchester, N. Balke, X.X. Cheng, A.N. Morozovska, S. Kalinin, and L.Q. Chen. «Electroelastic fields in artificially created vortex cores in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films». Applied Physics Letters, 107, (5), 052903 (2015);

216. Ivan I. Naumov, L. Bellaiche, and Huaxiang Fu. «Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods». Nature 432, no. 7018: 737-740 (2004). doi: 10.1038/nature 03107;

217. A.K.Yadav, C.T. Nelson, S.L. Hsu, Z. Hong, J.D. Clarkson, C.M. Schlepütz, A.R. Damodaran et al. «Observation of polar vortices in oxide superlattices». Nature 530, no. 7589: 198-201 (2016) doi:10.1038/nature 16463;

218. A. Kholkin, A.Morozovska, D. Kiselev, I. Bdikin, B. Rodriguez, Pingping Wu, A. Bokov, Zuo-Guang Ye, Brahim Dkhil, Long-Qing Chen, M. Kosec, Sergei V. Kalinin. Surface Domain Structures and Mesoscopic Phase Transition in Relaxor Ferroelectrics. Advanced Functional Materials 21, No 11, 1977–1987 (2011);

219. G. Catalan, H. Béa, S. Fusil, M. Bibes, Patrycja Paruch, A. Barthélémy, and J.F. Scott. «Fractal dimension and size scaling of domains in thin films of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>» *Physical review letters* 100, no. 2: 027602 (2008);

220. S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, J.D. Budai, S. Jesse, A.N. Morozovska, A.A. Bokov, and Z.G. Ye, «Direct evidence of mesoscopic dynamic heterogeneities at the surfaces of ergodic ferroelectric relaxors». Phys. Rev. B 81, 064107 (2010);

221. V.V. Shvartsman and A.L. Kholkin, «Domain structure of 0.8 Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3- 0.2 PbTiO 3 studied by piezoresponse force microscopy». Physical Review *B* 69, 014102 (2004);

222. K.S. Wong, J.Y. Dai, X.Y. Zhao, and H.S. Luo. «Time-and temperaturedependent domain evolutions in poled (111)-cut (Pb (Mg 1/3 Nb 2/3) O 3) 0.7 (Pb Ti O 3) 0.3 single crystal». Applied physics letters 90, 162907 (2007);

223. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, JianJun Wang, G.S. Svechnikov, Yu.M. Vysochanskii, Venkatraman Gopalan, and Long-Qing Chen. «Phase diagram and domain splitting in thin ferroelectric films with incommensurate phase». Physical Review *B* 81, no. 19: 195437 (2010);

224. A. Artemev, B. Geddes, J. Slutsker, and A. Roytburd. «Thermodynamic analysis and phase field modeling of domain structures in bilayer ferroelectric thin films». Journal of Applied Physics 103, no. 7: 074104 (2008);

225. A. Hubert and R. Schafer. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures, Springer, 1998;

226. G.B. StepIehenson and M.J. Highland. Equilibrium and stability of polarization in ultrathin ferroelectric films with ionic surface compensation. Physical Review B, 84 (6), p.064107 (2011);

227. S. Kalinin, Yunseok Kim, D. Fong, A. Morozovska. Surface Screening Mechanisms in Ferroelectric Thin Films and its Effect on Polarization Dynamics and Domain Structures (Accepted to Rev. Prog. Phys.) http://arxiv.org/abs/1612.08266;

228. A. Belianinov, Q. He, A. Dziaugys, P. Maksymovych, E. Eliseev, A. Borisevich, A. Morozovska, J. Banys, Y. Vysochanskii, and S.V. Kalinin,  $CuInP_2S_6$  Room Temperature Layered Ferroelectric. Nano Lett. 15, 3808 (2015);

229. Eugene A. Eliseev, Anna N. Morozovska, Sergei V. Kalinin, Yulan Li, Jie Shen, Maya D. Glinchuk, Long-Qing Chen, and Venkatraman Gopalan. «Surface effect on domain wall width in ferroelectrics». Journal of Applied Physics 106, no. 8: 084102 (2009);

230. A. Gruverman, O. Auciello, H. Tokumoto. IMAGING AND CONTROL OF DOMAIN STRUCTURES IN FERROELECTRIC THIN FILMS VIA SCANNING FORCE MICROSCOPY. Annu. Rev. Mater. Sci. 28, 101 (1998);

231. S. W. H. Eijt, R. Currat, J.E. Lorenzo, P. Saint-Gregoire, B. Hennion, and Yu.M. Vysochanskii. «Soft modes and phonon interactions in studied by neutron scattering». The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems 5, no. 2: 169-178 (1998);

232. A.K. Tagantsev, G. Gerra, and N. Setter. Short-range and long-range contributions to the size effect in metal-ferroelectric-metal heterostructures. Phys. Rev. B 77, 174111 (2008).

# ДОДАТОК А

# СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

# Статті в міжнародних наукових періодичних виданнях:

1. Morozovska, A.N. Nanoferroics: State-of-art, gradient-driven couplings and advanced applications (Author's review – invited article) / A.N. Morozovska, I.S. Vorotiahin, Ye.M. Fomichov, C.M. Scherbakov // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2018. – Vol.21. N 2. – P. 139-151;

2. Eliseev, E. A. Defect driven flexo-chemical coupling in thin ferroelectric films / E.A. Eliseev, I.S. Vorotiahin, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, S.V. Kalinin, Y.A. Genenko, and A.N. Morozovska // Phys.Rev. B. – 2018. – Vol.97. – P. 024102 –1-10;

3. Morozovska, A.N. Self-consistent theory of nanodomain formation on nonpolar surfaces of ferroelectrics / A.N. Morozovska, A. Ievlev, V.V. Obukhovskii, Y.M. Fomichov, O.V. Varenyk, V.Ya. Shur, S.V. Kalinin, and E.A. Eliseev // Phys.Rev. B. – 2016. – Vol.93. – P. 165439 –1-10;

4. Eliseev, E.A. Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar and dielectric properties of (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric nanoparticles / E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, Yu.M. Pleskachevsky, M.V. Silibin, N.V. Morozovsky, and A.N.Morozovska // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol.119. – P. 204104 –1-11;

5. Eliseev, E.A. Fixed Volume Effect on Polar Properties and Phase Diagrams of Ferroelectric Semi-ellipsoidal Nanoparticles / E.A. Eliseev, V.V. Khist, Ye.M. Fomichov, M.V. Silibin, G.S. Svechnikov, A.L. Kholkin, D.V. Karpinsky, V.V. Shvartsman, and A.N. Morozovska // Eur. Phys. J. B. – 2018. – Vol.91: 150. – P. 214103 –1-15;

6. Eliseev, E.A. Labyrinthine domains on the phase diagram of ferroelectric nanoparticles: Manifestation of gradient-driven topological phase transition / E.A. Eliseev, Y.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Yu.M. Vysochanskii,

P. Maksymovich, and A.N. Morozovska // Phys.Rev. B. – 2018. – Vol.98. – P. 054101 –1-20;

7. Morozovska, A.N. Analytical description of domain morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, Y.M. Fomichov, P. Maksymovych, Yu.M. Vysochanskii, and E.A. Eliseev // Acta Materialia – 2018. – Vol.160. – P. 109-120.

#### Матеріали наукових конференцій:

8. E.A. Eliseev, I.S. Vorotiahin, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, S.V. Kalinin, Y.A. Genenko, A.N. Morozovska. Flexo-chemical coupling in ferroelectric thin films with defect layer // VIII Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics»( Kyiv, Ukraine, December 12-14), O.26, pages 43-44;

9. E.A. Eliseev, Ye.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Yu.M. Vysochanskii, P. Maksymovich and Anna N. Morozovska. Labyrinthine domains on the phase diagram of ferroelectric nanoparticles: a manifestation of gradient-driven topological phase transition // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Conference on Ferroelectric Physics (Uzhgorod, Ukraine, September 18-20), P1-23, pages 62-63;

10. E.A. Eliseev, Ye.M. Fomichov, S.V. Kalinin, Y.M. Vysochanskii, P. Maksymovich, and A.N. Morozovska. Gradient-driven morphological phase transition in ferroelectric nanoparticles // TOPO2018 (Natal, Brazil, June12-16).