

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



ФОМІЧОВ ЄВГЕН МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 538.91-405:537.226

**ВПЛИВ ФЛЕКСОЕФЕКТУ ТА ПОВЕРХНЕВОГО ЕКРАНУВАННЯ НА
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРОЇКІВ**

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, с.н.с.
ЄЛІСЄЄВ ЄВГЕН АНАТОЛІЙОВИЧ,
Інститут проблем матеріалознавства імені
І. М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
РЕШЕТНЯК ВІКТОР ЮРІЄВИЧ,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
кафедра теоретичної фізики, завідувач кафедрою;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
АНЧИШКІН ДМИТРО ВЛАДЛЕНОВИЧ,
Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова
НАН України, провідний науковий співробітник.

Захист відбудеться «26» грудня 2018 року о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано



Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01
кандидат технічних наук

Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Фероїки, до яких відносяться феромагнетики, фероелектрики та фероеластики, – це конденсовані речовини, в яких за певних зовнішніх умов (зміні температури, тиску тощо) відбувається спонтанне зниження симетрії, результатом якого є колективний фазовий перехід його елементарної структури у впорядкований стан.

Нанорозмірні фероїки є унікальними модельними об'єктами для фундаментальних досліджень властивостей полярних поверхонь, механізмів екранування спонтанної поляризації вільними носіями та виникнення різних багатодомених станів. Нанофероїки вважаються найбільш цікавими наноматеріалами для фундаментальних досліджень та перспективними для застосувань у сучасних нанотехнологіях.

За своєю природою нанорозмірні фероїки є просторово неоднорідними системами з власними деформаціями, хімічними неоднорідностями та/або градієнтами поляризації та/або намагніченості поблизу поверхонь та на інтерфейсах, навколо точкових і топологічних дефектів типу іонів, вакансій, доменних стінок, пружних двійників.

Флексоелектричний ефект – це лінійний зв'язок між градієнтом деформації та поляризацією (прямий флексоелектр), між градієнтом поляризації та деформацією (зворотній флексоелектр). Флексоелектричний зв'язок є універсальним з точки зору теорії симетрії як існуючий за довільної симетрії, але він особливо помітний у нанорозмірних фероїках. Згідно з експериментами, феноменологічними та мікроскопічними теоріями, флексоелектричний ефект суттєво впливає на широкий спектр електромеханічних, електрохімічних та електрофізичних характеристик нанофероїків та особливості їх фазових діаграм. Також флексоелектричний зв'язок суттєво змінює динаміку локальної електрохімічної поведінки наноматеріалів із пружними дефектами, такими як диполі, центри дилатації тощо, та впливає на структуру фероелектричних та фероеластичних доменів. Виникає флексохімічний зв'язок як спільна дія пружних полів, створених градієнтом пружних дефектів та електричного поля, наведеного пружними полями завдяки флексоелектричному ефекту.

Типовим прикладом нанорозмірних фероїків є фероелектричні тонкі плівки та наночастинки, полярно-активні властивості яких привертають постійну увагу дослідників. Класичні приклади – нетривіальні експериментальні результати, які виявили посилення полярних властивостей циліндричних наночастинок та були пояснені за допомогою теорії розмірних ефектів у нанофероїках [1*] – [3*]. Було встановлено, що розмірні ефекти істотно впливають на температури фазових переходів та фізичні властивості, включаючи появу нових полярних фаз у нанорозмірних фероелектриках [1*] – [7*]. Тому теоретичні й експериментальні дослідження в цій галузі фізики є актуальними.

Феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира в 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 [1*] – [7*]. Зокрема в роботах [1*] – [7*] було показано, що зміни температур переходу, посилення або ослаблення спонтанного полярного та/або магнітного дальнього порядку в однодоменних сферичних, еліпсоїдальних та циліндричних наночастинках розмірів (4 - 100) нм обумовлені різними фізичними механізмами, такими як поверхневий натяг, кореляційний ефект, поле деполяризації, флексоелектричні 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 ґратки фероїка від концентрації дефектів, наприклад, вакансій кисню. Із незалежних експериментів виявлено, що залежність постійної ґратки 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 апіорі 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 та тонких плівках. Дослідження 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 теми дисертації "Вплив флексоелекту та поверхневого екранування на функціональні властивості нанорозмірних фероїків".

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі багатофункціональних оксидних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України в рамках бюджетних тем НАН України: "Моделювання магнітних властивостей, магнітоелектричних взаємодій та аномалій поверхневих станів в наноматеріалах, мультифероїках і графеноподібних матеріалах" (№ 0113U000479, 2013–2018); "Дослідження електропровідності доменних стінок сегнетоелектричних мікро- і нанодоменів: теорія та експеримент – теоретичні розрахунки розмірних ефектів доменних структур"; "Новітні багатофункціональні наноматеріали з гігантським магнітоелектричним відгуком та мультифероїчною фазою при кімнатних температурах на основі твердих розчинів наноструктурованих перовськітів" (№ 0115U001455,

2015–2017); "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); "Флексоэффект 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 полярно-активних тонкошарових мезо- і нанорозмірних структурах" (№ 0115U005301, 2015–2016); "Center for Nanophase Materials Sciences (Grant No. CNMS2016-061, 2016)" та "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 флексоэффекту 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:

1. Чисельно розрахувати фазові діаграми тонких плівок різної товщини (2 - 50) нм і наночастинок фероелектриків різних розмірів (4 - 100) нм та форми (сферична, циліндрична, еліпсоїдальна). Врахувати, що нанофероїки можуть знаходитися в однодоменних та полідоменних станах.

2. Вивести та порівняти аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного-параелектричного переходу від умов неповного екранування спонтанної поляризації та розмірів (товщини плівки, радіуса наночастинок) з аналогічними залежностями, розрахованими методом кінцевих елементів та виміряними експериментально для нанорозмірних фероелектриків.

3. 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 наночастинок 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 диференціальних рівнянь в частинних похідних. Чисельне моделювання еволюції доменної структури та фазових діаграм наночастинок та тонких плівок фероелектриків

проводився на базі теорії ЛГД. Щоб змодельовати реалістичні умови неповного екранування спонтанної поляризації на поверхні, вона вважалася вкритою ультратонким шаром екрануючого заряду з кінцевою 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_3 і наночастинок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, CuInP_2S_6 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для різних температур, товщини плівок і розмірів наночастинок (4 - 100) нм. Встановлено вплив флексохімічного зв'язку та поверхневого екранування на температуру фероелектричного переходу, розподіл спонтанної поляризації та властивості доменної структури тонких плівок і наночастинок 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 епітаксціальних плівках PbTiO_3 на підкладці, яка стискає плівку. Походження цього явища - перехід від смугових доменів до доменів замикаючого типу, що виникає при зменшенні 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 більше, ніж критичний. Запропоновано аналітичний опис морфології доменної структури та фазових діаграм фероелектричних наночастинок. Виведено аналітичні вирази для залежності температур фазових переходів у моно- та полідоменній стани від довжини поверхневого екранування та радіуса наночастинки.

Продемонстровано добре узгодження між аналітичними виразами і аналогічними залежностями, розрахованими методом кінцевих елементів та вимірними 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 фероелектриків за рахунок підбору умов неповного екранування спонтанної поляризації і коефіцієнта флексоелектричного зв'язку, що може бути дуже перспективним для застосувань нанофероелектриків у наноелектроніці. Результати доцільно використати для видачі рекомендацій для вдосконалення існуючих та створення нових нанорозмірних елементів пам'яті на основі фероїків для новітніх нанотехнологій.

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, June 12-16, 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 7 статей (3 статті у Physical Review B, 1 стаття у Journal of Applied Physics, 1 стаття у European Physical Journal B, 1 стаття у Acta Materialia і 1 авторський огляд у Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics).

Особистий внесок здобувача. Основні результати, що виносяться на захист, отримані Є.М. Фомічовим самостійно. У статтях [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. Єлісеєвим, та/або д.ф.-м.н. А.М. Морозовською, їм належить постановка задач, вибір методів їх розв'язку, аналітичні розрахунки, аналіз результатів та висновки. Закордонні співавтори (Y.A. 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. Свечніков) 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 та іншими, 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 розділі 2 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 розділі 3 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 із зазначеним вище особистим внеском Є.М. Фомічов брав активну участь у написанні відповідних оригінальних текстів статей [1 – 7].

Структура та обсяг дисертації. 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета та ставляться 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. У кінці розділу стисло розглянуті класичні та новітні застосування фероїків і мультифероїків. Виклад матеріалу розділу 1 ґрунтується на статті [1].

У **другому розділі** проаналізовані результати теоретичних досліджень впливу флексоелектричного ефекту і механічних напружень Вегарда (тобто флексохімічного зв'язку) на фазові діаграми, полярні властивості і морфологію доменної структури тонких фероелектричних плівок за умов неповного екранування розподілу їх спонтанної поляризації. Виклад матеріалу розділу 2 ґрунтується на статтях [1 – 3].

Для того, щоб встановити вплив флексоелектрохімічного зв'язку на полярні властивості та фазові переходи в тонких фероелектричних плівках з поверхневим шаром незаряджених пружних точкових дефектів (вакансій або іонів), вважалось, що більшість дефектів розташовані у тонкому верхньому шарі товщиною h_0 , за межою якої їх концентрація експоненціально зменшується вглиб плівки (рис. 1, б). Вільна поверхня плівки вкрита екрануючим зарядом з ефективною густиною

$$\sigma_s[\varphi] \approx -\varepsilon_0 \frac{\varphi}{\lambda}, \quad (1a)$$

де φ – різниця потенціалів, ε_0 – універсальна діелектрична стала, λ – ефективна довжина екранування. У випадку, коли екрануючі заряди можуть бути локалізовані на поверхневих станах, викликаних сильним вигином зон через поля деполізації, відповідні значення λ можуть бути набагато меншими ($\leq 0,1$ нм) ніж постійна решітки фероелектрика ($\sim 0,5$ нм).

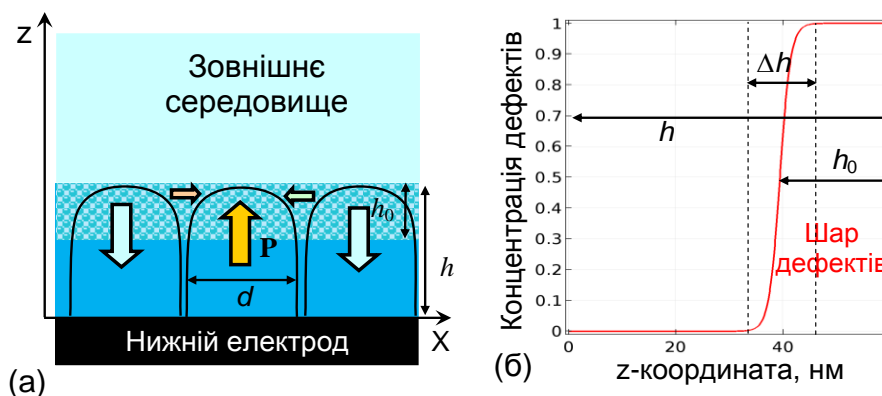


Рисунок 1 – Схема плівки товщиною h з поверхневим шаром з товщиною h_0 , де дефекти накопичуються (а); розподіл концентрації дефектів у плівці (б).

Розклад об'ємної (G_V) та поверхневої (G_S) частини вільної енергії Гіббса фероелектричної плівки за ступенями вектора поляризації P_i , компонент тензора напружень σ_{ij} , енергії електричного поля поза плівкою (G_{ext}) має вигляд:

$$G = G_V + G_S + G_{ext}, \quad (16)$$

$$G_V = \int_{V_{FE}} d^3 r \left(\begin{aligned} & \frac{a_{ik}}{2} P_i P_k + \frac{a_{ijkl}}{4} P_i P_j P_k P_l + \frac{a_{ijklmn}}{6} P_i P_j P_k P_l P_m P_n + \frac{g_{ijkl}}{2} \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) - P_i E_i \\ & - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_b}{2} E_i E_i - \frac{s_{ijkl}}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} - Q_{ijkl} \sigma_{ij} P_k P_l - F_{ijkl} \left(\sigma_{ij} \frac{\partial P_l}{\partial x_k} - P_l \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_k} \right) - W_{ij} \sigma_{ij} \delta N \end{aligned} \right), \quad (1B)$$

$$G_S = \int_S d^2 r \left(\frac{a_{ij}^S}{2} P_i P_j + \frac{\varphi \sigma_S[\varphi]}{2} \right), \quad G_{ext} = - \int_{\vec{r} \in V_{FE}} d^3 r \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_e}{2} E_i E_i. \quad (1G)$$

Тензор a_{ij} позитивний для лінійних діелектриків і явно (переважно лінійно) залежить від температури T для фероелектриків і параелектриків. У багатьох випадках використовується лінійна ізотропна апроксимація $a_{ij} = \alpha_T (T - T_c) \delta_{ij}$, де δ_{ij} є дельта-символом Кронекера, T абсолютна температура, T_c температура Кюрі. Усі інші тензори у вільній енергії (1) вважаються незалежними від температури. Тензор a_{ijklmn} повинен бути позитивно визначений для термодинамічної стійкості функціоналу. Тензор g_{ijkl} визначає величину градієнтної енергії і також вважається позитивно визначеним. ε_b – відносна фонова діелектрична проникність. Коефіцієнти Q_{ijkl} є компонентами тензора електрострикції, s_{ijkl} є компонентами тензора пружної податливості, F_{ijkl} – тензор флексоелектричного ефекту. W_{ij} – тензор пружного диполя (або деформації Вегарда), який вважається діагональним, тобто $W_{ij} = W \delta_{ij}$. Абсолютне значення коефіцієнта Вегарда W для перовськітних сполук може бути оцінене як $|W| \propto 10 \text{ \AA}^3$. Величина $\delta N = N(\vec{r}) - N_e$ – це різниця між концентрацією дефектів $N(r)$ у точці r і їх рівноважною концентрацією N_e . У поверхневій енергії G_S фігурує тензор a_{ij}^S , який в ізотропному наближенні дорівнює $a_{ij}^S = \alpha_S \delta_{ij}$, а константа α_S пов'язана з екстраполяційною довжиною Λ як $\Lambda = g_{11} / \alpha_S$.

Електричне поле виражається через електростатичний потенціал φ як $E_i = -\partial\varphi/\partial x_i$, який визначався самоузгодженим чином з розв'язку рівнянь Лапласа зовні плівки та Пуассона всередині плівки, $\varepsilon_0 \varepsilon_b \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_i} = -\frac{\partial P_j}{\partial x_j}$ з граничними умовами непервності потенціалу на поверхнях плівки $(\varphi^{(e)} - \varphi^{(i)})|_{x_3=0,h} = 0$. Різниця нормальних компонент електричної індукції на

вільній поверхні плівки дорівнює поверхневому заряду, $\left(D_n^{(e)} - D_n^{(i)} + \varepsilon_0 \frac{\Phi}{\lambda} \right) \Big|_{x_3=h} = 0$. Розподіл поляризації був знайдений чисельно з рівнянь Ейлера-Лагранжа,

$$a_{ik} P_k + a_{ijkl} P_j P_k P_l + a_{ijklmn} P_j P_k P_l P_m P_n - g_{ijkl} \frac{\partial^2 P_k}{\partial x_j \partial x_l} - Q_{ijkl} \sigma_{kl} P_j + F_{ijkl} \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial x_j} = E_i, \quad (2)$$

отриманого після варіації вільної енергії (1) щодо поляризації разом з граничними умовами на поверхнях плівки S при $x_3 = 0, h$,

$$\left(g_{kijm} n_k \frac{\partial P_m}{\partial x_j} + a_{ij}^S P_j - F_{jkim} \sigma_{jk} n_m \right) \Big|_{x_3=0,h} = 0, \text{ де } n_j \text{ є компонентами зовнішньої нормалі}$$

до поверхні плівки. Тензор механічних напружень задовольняє рівнянню механічної рівноваги $\partial \sigma_{ij} / \partial x_j = 0$. Пружні деформації u_{ij} визначаються з

$$\text{рівняння } u_{ij} = -\delta G_V / \delta \sigma_{ij} \text{ і дорівнюють } u_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} + Q_{ijkl} P_k P_l + F_{ijkl} \frac{\partial P_l}{\partial x_k} + W_{ij} \delta N.$$

Деформація невідповідності u_m , яка може існувати на межі розділу плівка-підкладка ($x_3 = 0$), приводить до граничних умов для компонент механічного зміщення, U_i , зв'язаних з пружною деформацією як $u_{ij} = (\partial U_i / \partial x_j + \partial U_j / \partial x_i) / 2$, $(U_1 - x_1 u_m) \Big|_{x_3=0} = 0$ та $U_3 \Big|_{x_3=0} = 0$. На бічних поверхнях плівки були накладені періодичні граничні умови.

У підрозділах 2.2 - 2.3 особлива увага приділена розмірним ефектам розподілу поляризації, періоду доменної структури і температурі переходу у неполярну параелектричну фазу у тонких фєроелектричних плівках PbTiO_3 . Зауважимо, що внутрішні точкові дефекти з максимальною концентрацією $\sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$ можуть бути введені за допомогою неоднорідного легування в плівку PbTiO_3 . Домішками є легкі іони, такі як протони, літєві 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 решітки, такі як заміщення Zr на ділянках Ti або заміщення Ca, Cu, Co та Zn в позиціях Pb.

Виявилось, що вплив флексоелектрохімічного зв'язку і довжини поверхневого екранування на температуру фєроелектричного фазового переходу плівки, розподіл спонтанної поляризації і пружних полів, структуру доменної стінки і період доменної структури є значним та нетривіальним. Зокрема, через флексоелектричний ефект не відбувається індукованого розміром переходу до параелектричної фази у плівках PbTiO_3 з 1-відсотковою стискаючою деформацією невідповідності до товщини (1 - 4) нм. Походження цього явища – перебудова доменної структури в плівці, а саме перехід від смугових доменів до замикаючих доменів, що виникають при зменшенні її товщини нижче 4 нм.

Ці твердження ілюструє рис. 2, де наведена залежність температури фероелектричного переходу $T_c(h)$ від товщини плівки h (рис. 2, а) та її оберненого значення $1/h$ (рис. 2, б), розрахована для позитивних, нульових і негативних коефіцієнтів Вегарда W . Залежності $T_c(h)$, розраховані аналітично без флексоелектричного ефекту, показані на рис. 2, а - б пунктирною кривою. При $W > 0$ максимум на залежності з'являється при товщині плівки 25 нм, практично рівній товщині дефектного шару h_0 . Нерівність $T_c(h, W < 0) < T_c(h, W = 0) < T_c(h, W > 0)$ виконується для товщини більше 4 нм. 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. З рис. 2, а - б видно, що критична товщина плівки, нижче якої зникне фероелектрична фаза, відсутня для ненульової константи флексозв'язку, $F \neq 0$, незалежно від W . Причому T_c не зменшується нижче кімнатної температури для плівок з товщиною $h \geq 1$ нм. Цей ефект можна пояснити тільки наявністю відносно сильних стискуючих напруг (-1%) на межі розділу плівка-підкладка, які ефективно підтримують спонтанні дипольні зміщення в надтонких плівках внаслідок електрострикції і флексоелектричного ефекту.

Спонтанна поляризація за кімнатної температури P_s в залежності від товщини плівки показана на рис. 2, в. Оскільки можна вважати, що $P_s(h) \sim \sqrt{T_c(h) - T}$ в рамках теорії ЛГД, значення P_s стає практично незалежним від товщини або навіть трохи збільшується у разі зниження товщини нижче 2 нм для ненульового флексозв'язку. 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, в).

Флексоелектричний зв'язок відповідає за існування фероелектричної фази в плівках тонших, за 6 нм. Різниця між спонтанною поляризацією, розрахованою для ненульового флексозв'язку при позитивних та негативних коефіцієнтах Вегарда, становить приблизно 0,12 Кл/м², що призводить до різниці приблизно 0,24 Кл/м² в зв'язаному заряді, що перемикається. Отже, ми можемо передбачити, що відносно висока поляризація $P \sim (0,5 - 0,6)$ Кл/м², що змінює напрямком, і зв'язаний заряд $\sigma_s \sim (1 - 1,2)$ Кл/м², що перемикається, можуть бути індуковані в ультратонких плівках РТО за рахунок флексохімічного ефекту. Прогнозоване збільшення $\sigma_s \sim (0,2 - 1)$ Кл/м² в ультратонких плівках перовськіту з товщиною менше 5 нм обумовлене флексохімічним ефектом; і це може бути важливим для новітніх застосувань у пристроях пам'яті, бо відкриває шлях до їх подальшої мініатюризації.

Пояснення аномальної зміни вигляду кривої фазового переходу при $h < 4$ нм на рис. 2, а є переходом від с-доменного стану плівки з поляризацією, перпендикулярною до поверхні у товстих плівках, до переважно а-доменного стану з напрямком поляризації в площині зі зменшенням товщини внаслідок флексозв'язку. Це відбувається тому, що стискаюча деформація невідповідності

$u_m < 0$, сприяє утворенню c -доменів, у той час як деформація, що розтягує $u_m > 0$ сприяє формуванню a -доменів. Відповідно, $W > 0$ підтримує стабільність c -доменів, тоді як $W < 0$ підтримує стабільність a -доменів. Тому у разі зменшення товщини плівки менше 4 нм, яка вже має дефекти, що однорідно займають весь її об'єм (оскільки $h_0 = 25$ нм \gg 4 нм), енергетично вигідно збільшити частку a -доменів, а отже температура фероелектричного фазового переходу для цього сценарію вища. Компоненти поляризації змінюють свою поведінку, коли товщина плівки сягає 4 нм і менше. Перпендикулярна компонента, частка якої переважає у більш товстих плівках, поступово зменшується, поступаючи місцем для наростаючої амплітуди поляризації в площині й зростаючої області замикаючих доменів. Плівка з товщиною 3 нм вже виявилася такою, де доля a -доменів перевищує долю c -доменів.

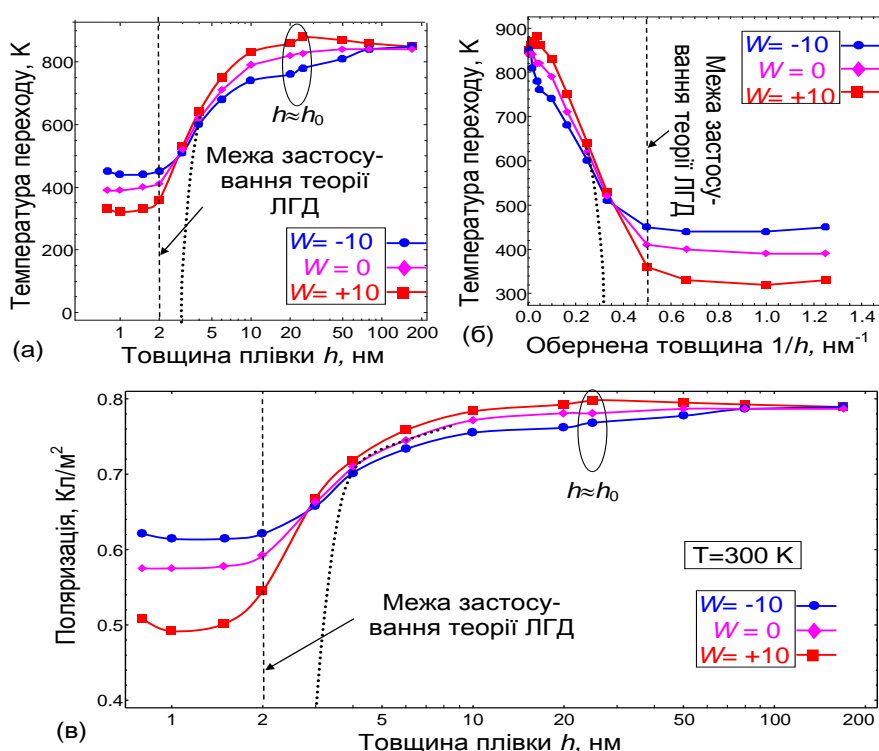


Рисунок 2 – Температура переходу у фероелектричну фазу в залежності від товщини плівки h (а) та $1/h$ (б); залежність спонтанної поляризації від товщини плівки при $T=300$ К (в); довжина поверхневого екранування $\lambda=0,1$ нм, $N_0 = 3 \times 10^{26}$ м⁻³, коефіцієнт Вегарда $W = 10$ Å³ (квадрати), $W=0$ (діаманти) та $W = -10$ Å³ (кола) і ненульовий флексозв'язок $F_{11}=3 \times 10^{-11}$ м³/Кл, $F_{12}=1 \times 10^{-11}$ м³/Кл, $F_{44}=5 \times 10^{-11}$ м³/Кл; пунктирна лінія на графіках (б, в) відповідає випадку $W = F = 0$; вертикальні штрихові лінії вказують на товщину, нижче якої застосування неперервної теорії ЛГД під питанням і потрібні розрахунки з перших принципів.

Зауважимо, що довжина поверхневого екранування сильно впливає на полярні властивості та доменну структуру в плівці. Зокрема виявляється виражений мінімум на залежності питомої енергії системи від розмірів домену зі збільшенням довжини поверхневого екранування, глибина мінімуму

залежить від величини коефіцієнта Вегарда. Електричне поле, індуковане дефектним шаром, має несподівано сильний вплив на полярні та пружні властивості напружених плівок завдяки зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексо-електричного ефекту (дефектнокерований флексохімічний ефект).

Збільшення концентрації дефектів призводить до помітного монотонного зменшення температури фероелектричного фазового переходу плівки PbTiO_3 з негативними коефіцієнтами Вегарда. Навпаки, для позитивних коефіцієнтів Вегарда виражений максимум виявляється в залежності товщини від температури фазового переходу зі збільшенням концентрації дефектів. Ці твердження ілюструє рис. 3, на якому наведена залежність температури фероелектричного фазового переходу та спонтанної поляризації від товщини плівки та концентрації дефектів.

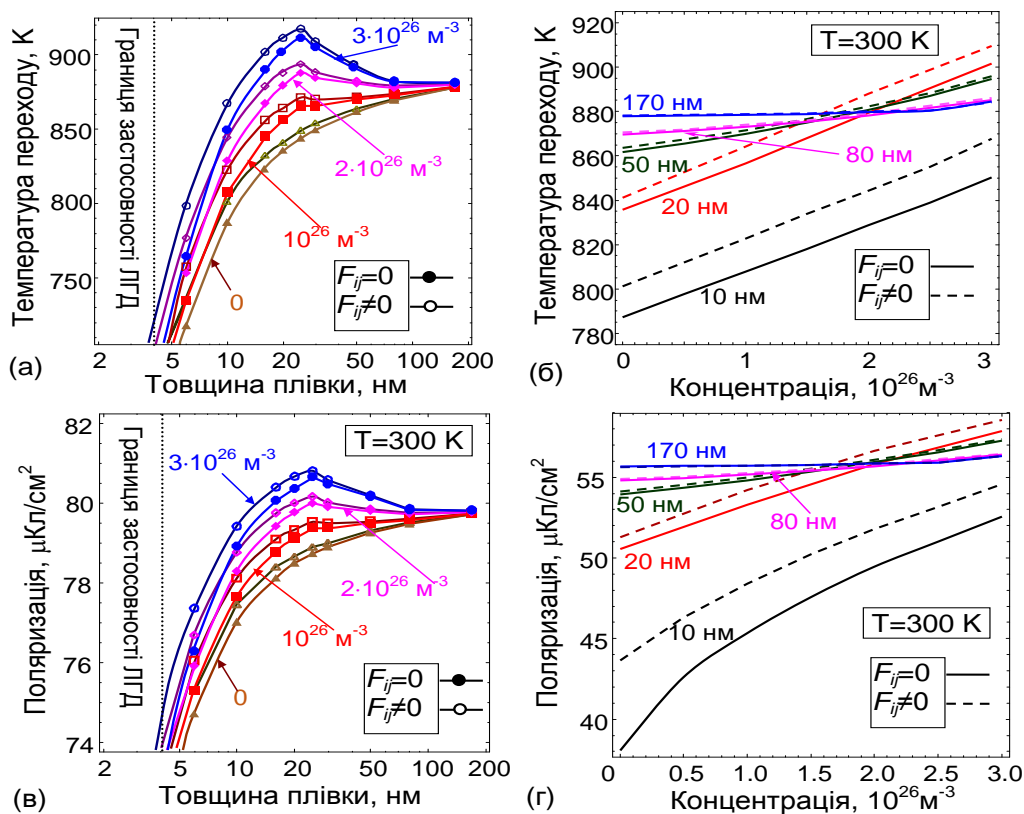


Рисунок 3 – Залежність температури фероелектричного фазового переходу від товщини плівки та концентрації дефектів; (а) – залежність температури фазового переходу від товщини плівки, яка розрахована для різних значень концентрації дефектів N_0 (цифри біля кривих), нульового (порожні символи) або ненульового (заповнені символи) флексоелектричного коефіцієнту; (б) – залежність температури фазового переходу від концентрації дефектів розрахована при 300 К для різних значень товщини плівки (цифри поблизу кривих) та нульових (суцільні криві) або ненульових (штрихові криві) флексоелектричних коефіцієнтів; (в) – залежність спонтанної поляризації від товщини плівки при $T = 300 \text{ К}$, різних концентраціях дефектів N_0 (цифри поблизу кривих), нульових (суцільні криві) або ненульових (штрихові криві) флексоелектричних коефіцієнтах F_{ij} ; (г) – залежність спонтанної поляризації від концентрації дефектів, розрахована при 300 К для різної товщини плівки h (цифри поблизу кривих), нульових (суцільні криві) або ненульових (штрихові криві)

F_{ij} , довжина поверхневого екранування $\lambda=0,1$ нм, $W=10 \text{ \AA}^3$, глибина дефектного шару $h_0=25$ нм, ширина перехідної області $\Delta h=1$ нм.

У підрозділі 2.4 розглянуті особливості утворення нанодоменів поблизу механічно вільних і електрично відкритих (без електродів) неполярних зрізів фероелектричних шарів LiNbO_3 , до яких за допомогою зонда АСМ прикладалася електрична напруга певної величини. Під голкою зонда АСМ утворювався фероелектричний нанодомен певної форми. Продемонстровано, що розроблена кількісна модель локальної переполяризації на неполярному зрізі адекватно описує функціональні залежності розмірів доменів від часу прикладання напруги та значень порогового поля активації. Проведено співставлення отриманих результатів (зокрема інтерполяційних функцій) з експериментальними залежностями.

Третій розділ дисертації присвячено аналізу результатів теоретичних досліджень впливу температури та довжини поверхневого екранування поляризації на фазові діаграми, полярні та діелектричні властивості фероелектричних наночастинок різної форми, а також на морфологію їх доменної структури за умов неповного екранування спонтанної поляризації. Головна увага приділена розмірним ефектам розподілу поляризації, морфології доменної структури і температурі переходу в неполярну параелектричну фазу в фероелектричних наночастинок в рамках феноменології Ландау-Гінзбурга-Девоншира в поєднанні з рівняннями електростатики. Виклад матеріалу розділу 3 ґрунтується на статтях [4 – 7].

Постановка задачі ідентична до викладеної в підрозділі 2.1, але враховано форму наночастинок (сферична, циліндрична, еліпсоїдальна, зображені на рис. 4, а) у поверхневій енергії та граничних умовах. У підрозділі 3.1 отримано аналітичні результати для залежностей температури фероелектричного фазового переходу, критичного розміру, спонтанної поляризації й термодинамічного коерцитивного поля від форми і розміру наночастинок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. Виявлено виражені залежності цих фізичних властивостей від відношення характерного розміру часток R до довжини поверхневого екранування λ (рис.4, б - г).

Виявилось, що крім області поблизу критичного розміру, де важливу роль відіграє розбиття системи на домени, результати аналітичного розрахунку температури переходу і спонтанної поляризації мало чим відрізняються від чисельних. Аналітичні розрахунки показали, що додатковий зсув температури Кюрі ΔT_c у наночастиці в порівнянні з об'ємним значенням T_c^b відбувається через вплив неповного екранування поляризації, поверхневого натягу, флексоелектричних деформацій і хімічного тиску.

Для сферичної наночастинок

$$\Delta T_c(R) = -\frac{1}{\alpha_T \varepsilon_0 (\varepsilon_b + 2\varepsilon_e(R/\lambda))} - \frac{1}{\alpha_T} \left((4Q_{12} + 2Q_{11}) \frac{\mu}{R} - \left(F_{sph}^2 + \frac{(4Q_{12} + 2Q_{11})\eta}{(s_{11} + 2s_{12})} \right) \frac{R_0^2}{R^2} \right) \quad (3a)$$

Для витягнутого еліпсоїда з поляризацією перпендикулярно осі

$$\Delta T_c(R, L) = -\frac{1}{\alpha_T \varepsilon_0 (\varepsilon_b + \varepsilon_e + (R/\lambda))} - \frac{1}{\alpha_T} \left(4Q_{12} \mu \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{L} \right) - \left(F_{cyl}^2 + \frac{4Q_{12} \eta}{(s_{11} + s_{12})} \right) \frac{R_0^2}{R^2} \right) \quad (36)$$

Перший член, який обернено пропорційний до (R/λ) , завжди зменшує температуру переходу. Величина $\mu \sim (1 - 5) \text{ Н/м}$ – коефіцієнт поверхневого натягу, 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 в полярному напрямі, вона створюється хімічним тиском і може мати довільний знак (стиснення або розтягнення) в залежності від природи нестехіометрії (типу домішкових іонів або вакансій).

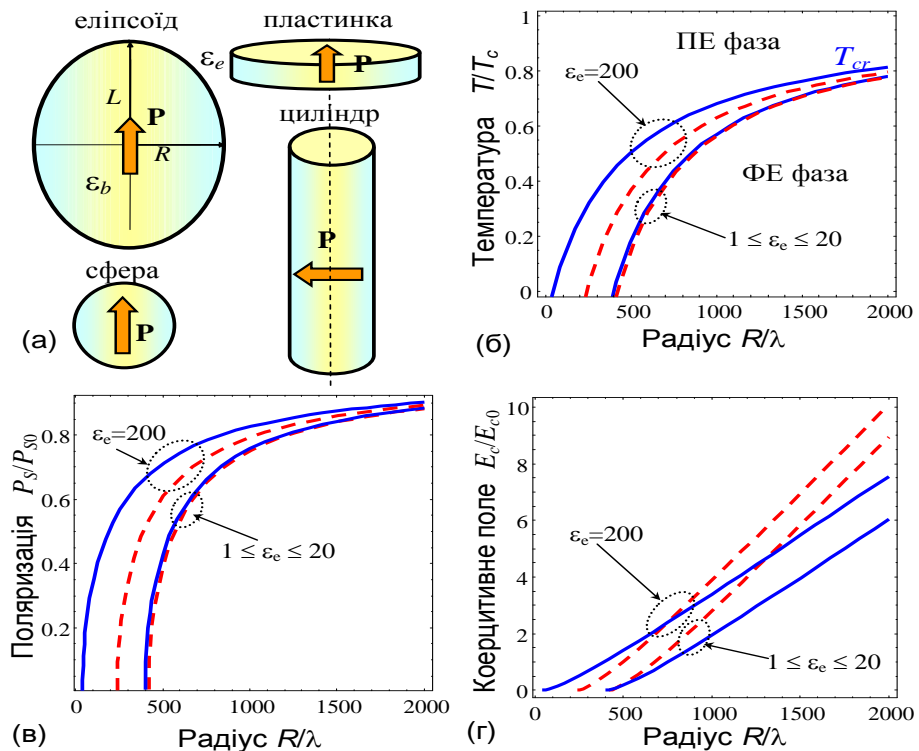


Рисунок 4 – Схеми еліпсоїдальної частинки з розмірами R і L , сфери, циліндра і тонкої таблетки (а); фазова діаграма в координатах температура T і радіус R , для сферичної (суцільні криві) і циліндричної (пунктирні криві) частинок при різних значеннях проникності зовнішнього середовища $\varepsilon_e=20$ та $\varepsilon_e=200$ як позначено еліпсами біля кривих (б); 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 $T=300 \text{ К}$ та $W = 10 \text{ \AA}^3$; величини нормовані на температуру Кюрі T_C , спонтанну поляризацію P_{S0} і коерцитивне поле E_{c0} об'ємного матеріалу.

Таким чином, запропонована модель передбачає значний вплив флексоелектричного ефекту, неповного екранування і хімічного тиску на

температуру фазового переходу, полярні та діелектричні властивості частинок $(\text{Sr,Bi})\text{Ta}_2\text{O}_9$. З аналізу експериментально отриманих даних для розмірних ефектів наночастинок $(\text{Sr,Bi})\text{Ta}_2\text{O}_9$ зі співвідношенням Sr/Bi від 0,35 до 0,65 було отримано параметри для теорії ЛГД (коефіцієнти розкладання функціоналу ЛГД, внесок флексохімічного ефекту і довжину поверхневого екранування) [4].

Використовуючи комбінацію феноменології ЛГД, класичної електростатики і теорії пружності у підрозділі 3.2 проаналізовано вплив розмірних ефектів на фазові діаграми і фероелектричну поляризацію півеліпсоїдальних наночастинок BiFeO_3 з трьома різними піввісями і фіксованим об'ємом. Проаналізовані аналітичні вирази для залежності температури фероелектричного переходу, середньої поляризації і парамагнітоелектричного коефіцієнта від розміру частинок за умови фіксованого об'єму, що відповідає технологічним умовам виготовлення наночастинок. Аналіз отриманих результатів призводить до висновку, що розмірні ефекти фазових діаграм і поляризації нетривіально залежать від об'єму частинок V і співвідношення сторін та відкривають шлях для управління властивостями і фазовими діаграмами фероелектричних півеліпсоїдальних наночастинок.

У підрозділі 3.3 вивчені розмірні ефекти фазових діаграм і доменної структури в сферичних фероелектричних наночастинках CuInP_2S_6 , вкритих шаром екрануючого заряду з кінцевою довжиною поверхневого екранування λ (рис. 5).

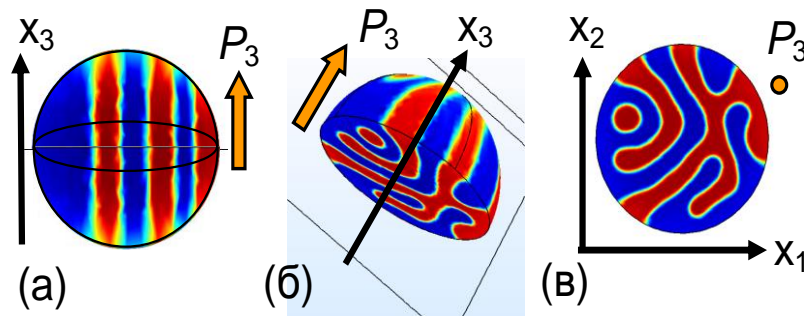


Рисунок 5 – Лабіринтні домени в сферичній наночастиці CuInP_2S_6 з радіусом $R=10$ нм, довжиною поверхневого екранування $\lambda=0,03$ нм за кімнатної температури. Показаний полярний зріз (а), півсферичний (б) та екваторіальний поперечний (в) перерізи.

Фазова діаграма, розрахована в координатах "радіус частинки R " і "довжина поверхневого екранування λ ", має широку область різноманітних полідоменних станів, які розділяють однодоменні фероелектричні та неполярні параелектричні фази (рис. 6). Виявилось, що смугасті домени перетворюються на лабіринт, коли величина градієнтного коефіцієнта стає нижчою критичного значення (рис. 7), і класифікується це явище як градієнтнокерований морфологічний фазовий перехід, причому число розгалужень доменних стінок може бути асоційовано з певним топологічним параметром порядку.

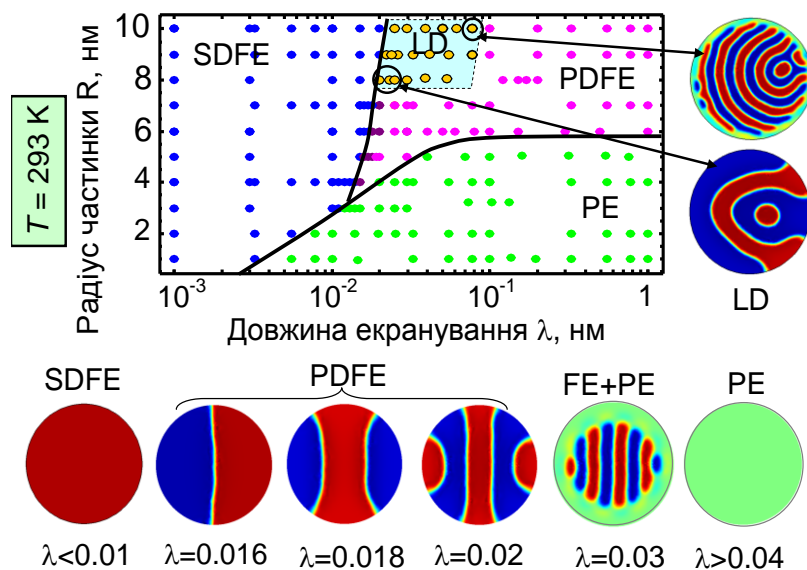


Рисунок 6 – Фазова діаграма наночастинок CuInP_2S_6 в координатах радіус R та довжина поверхневого екранування λ розрахована для температури 293 К; фероелектричні однодоменні (SDFE), полідоменні (PDFE) і параелектричні (PE) фази є стабільними; область стабільних лабіринтних доменів (SLD) розташована в межах пунктирного паралелограма; нижні рисунки показують типові розподіли поляризації в екваторіальних перерізах наночастинок з радіусом $R=5$ нм та різним значенням λ , вказаним в нм.

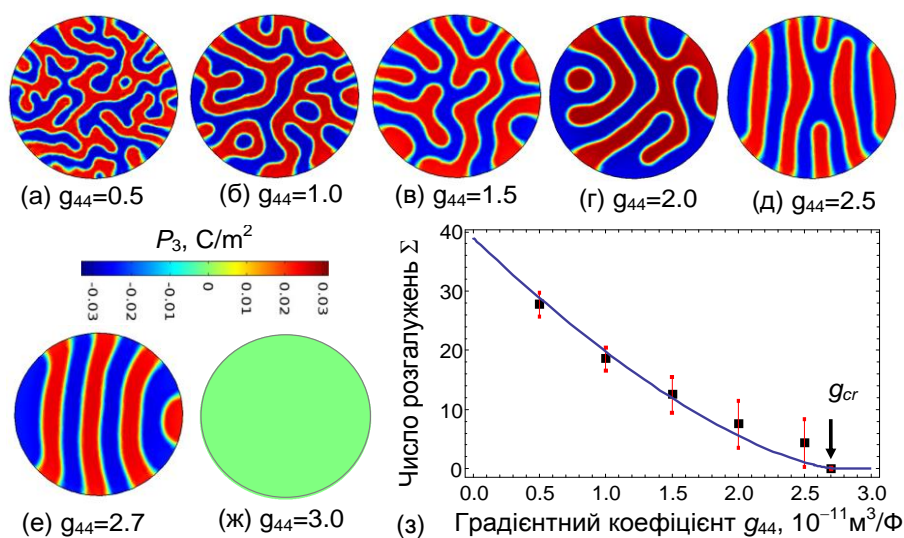


Рисунок 7 – Еволюція лабіринтної доменної структури в наночастиці CIPS із підвищенням градієнтного коефіцієнта g_{44} (у $10^{-11} \text{ м}^3/\Phi$) (а)-(ж) для довжини поверхневого екранування $\lambda=0,03$ нм, радіуса частинки $R=10$ нм; температура – кімнатна; шкала масштабу поляризації в $\text{Кл}/\text{м}^2$; залежність числа розгалужень Σ лабіринтної доменної структури від градієнтного коефіцієнта g_{44} в $10^{-11} \text{ м}^3/\Phi$ (з); символи – це усереднене по реалізаціях значення $\langle \Sigma \rangle$, що апроксимуються функцією $\langle \Sigma \rangle = 39(1 - g_{44}/g_{cr})^{3/2}$ з $g_{cr} = 2.75 \times 10^{-11} \text{ м}^3/\Phi$ (суцільна крива).

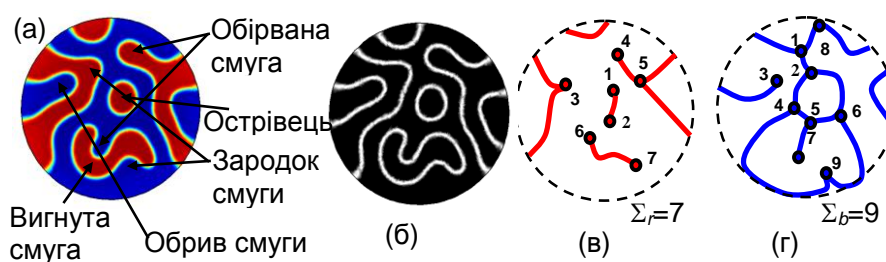


Рисунок 8 – Приклади розрахунку Σ , використовуючи графічний метод; (а) кольоровий образ складної лабіринтної структури з «вільною» гілкою, відгалуженнями, відокремленим острівцем і відокремленою вигнутою смугою; (б) чорні домени з білими стінами відповідають структурі (а); рисунки (в, г) з пронумерованими рисами, що дозволяють встановити зв'язок між різними областями та поверхнею частинок на рисунку б.

Стабільні лабіринтні домени існують при кімнатній температурі у (8 - 10) нм наночастинках CuInP_2S_6 , але ефект геометричної катастрофи пригнічує лабіринтні області в менших частинках. Походження лабіринтних доменів не пов'язане з електрострикційним або флексоелектричним зв'язком, воно впливає із 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.

У підрозділі 3.4 наведено порівняння теорії з експериментом для сферичних наночастинок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ і моделюванням методом Монте-Карло для сферичних наночастинок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Як можна бачити з рис. 9, аналітичний вираз для залежності температури переходу від радіуса частинки $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ в полідоменному стані (суцільна крива) відмінно відтворює емпіричне рівняння Ішикави (пунктирна крива) для всіх температур. Якщо ж температура фазового переходу розраховується в припущенні, що частинки є монодоменом (пунктирна крива), то вона є значно нижчою, ніж найкраща підгонка, і тому однодоменне наближення не описує експериментальних результатів.

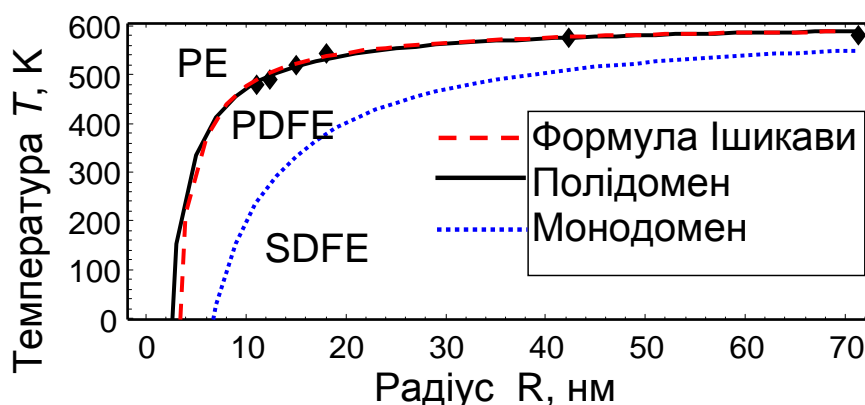


Рисунок 9 – Залежність температури PE-FE фазового переходу від радіусу $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ частинок; символи є експериментальними даними; точкова крива – підгонка для

монодоменної частинки, а суцільна крива – підгонка для полідоменної частинки для параметрів $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$: $T_c = 608$ К, $\alpha_T = 4,06 \times 10^5 \text{C}^{-2} \cdot \text{мДж/К}$, $g_{44} = 2,5 \times 10^{-12} \text{ м}^3/\Phi$, $\epsilon_b = 10$, та $\lambda = 0,15 \text{ \AA}$; штрихова крива – це емпіричне рівняння Ішикави $T_c = 605(1 - 1,90/(R - 1,05))$ з радіусом R у нанометрах.

Температурна залежність спонтанної поляризації, розрахована в роботі [8] методом Монте Карло в наночастинках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з різними радіусами R , показана символами на рис. 10. Суцільні криві – це теоретичний розрахунок з роботи [7].

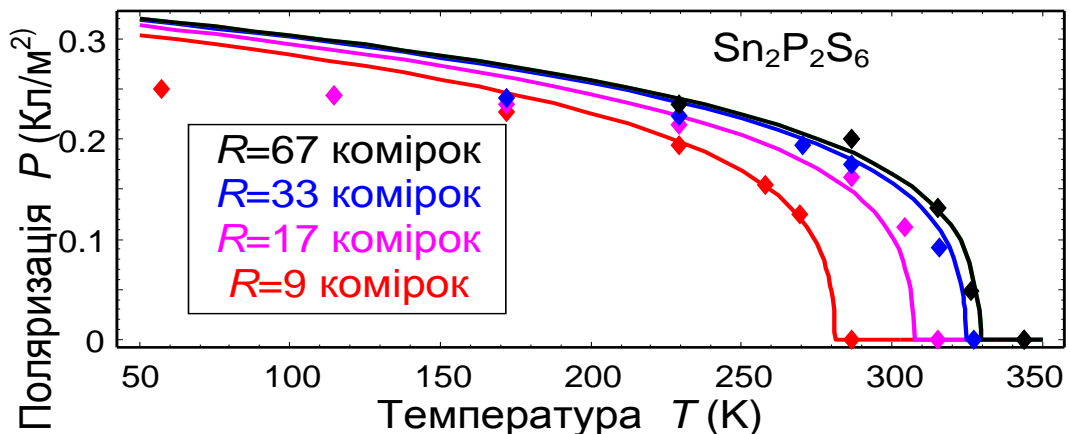


Рисунок 10 – Температурна залежність спонтанної фероелектричної поляризації в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ частинках з різними радіусами R (в елементарних комірках, с.у.) ; символи – це результати моделювання методом Монте-Карло [8*]; суцільні криві – це теоретичний розрахунок з роботи [7]; параметр елементарної комірки приблизно дорівнює 0,7323 нм.

З рис. 10 видно, що запропонований теоретичний підхід може описати напівкількісну поведінку спонтанної поляризації від температури поблизу FE-PE фазового переходу, але не характер насичення спонтанної поляризації далеко від точки фазового переходу. Розбіжність пов'язана з основними відмінностями між неперервним розкладанням вільної енергії Ландау по ступенях поляризації до шостого ступеня включно, що застосовується до фероелектричних фазових переходів типу зміщення та моделі [8*], яка описує фазові переходи типу порядок – безлад.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1*. Morozovska, A.N. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // Phys.Rev. B. – 2006. – Vol.73. – P. 214106 –1-13.

2*. Morozovska, A.N. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles / A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev // Phys.Rev. B. – 2007. – Vol.76. – P. 014102 –1-13.

3*. Glinchuk, M.D. Giant magnetoelectric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods / M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, R. Blinc // *Phys.Rev. B.* – 2008. – Vol.77. – P. 024106 –1-11.

4*. Glinchuk, M. D. Superparaelectric phase in the ensemble of noninteracting ferroelectric nanoparticles / M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska // *Phys.Rev. B.* – 2008. – Vol.78. – P. 134107 –1-9.

5*. Eliseev, E.A. Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics / E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, R. Blinc // *Phys.Rev. B.* – 2009. – Vol.79. – P. 165433 –1-10.

6*. Morozovska, A.N. Effect of Vegard strains on the extrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, I.S. Golovina, S.V. Lemishko, A.A. Andriiko, S.A. Khainakov, E.A. Eliseev // *Phys.Rev. B.* – 2014. – Vol.90. – P. 214103 –1-10.

7*. Morozovska, A.N. Rotomagnetic coupling in fine-grained multiferroic BiFeO₃: theory and experiment / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, O.M. Fesenko, V.V. Shvartsman, Venkatraman Gopalan, M.V. Silibin, D.V. Karpinsky // *Phys.Rev. B.* – 2018. – Vol.97. – P. 134115 –1-9.

8*. Droblich, A.V. The effect of size factor on the phase transition in Sn₂P₂S₆ crystals: experimental data and simulation in ANNNI model / A.V. Droblich, A.A. Molnar, A.V. Gomonnai, Yu.M. Vysochanskii, I.P.Prits // *Condensed Matter Physics*, – 2003. – Vol.6. – P.205-210.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

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

2. Показано, що внутрішнє електричне поле, яке виникає через неповне поверхнєве екранування спонтанної поляризації, зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексоелектричного ефекту, має сильний вплив на полярні та пружні властивості деформованих плівок та наночастинок.

3. Виявилось, що вплив флексоелектрохімічного зв'язку і довжини поверхневого екранування на температуру фероелектричного фазового переходу плівки, розподіл спонтанної поляризації і пружних полів, структуру доменної стінки і період доменної структури є значним та нетривіальним. Через флексоелектричний ефект не відбувається індукованого розміром переходу до параелектричної фази у тонких плівках PbTiO₃ до товщин (1 - 4) нм. 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.

4. Розраховано методом кінцевих елементів фазові діаграми для сферичних наночастинок одновісних (CuInP₂S₆, Sn₂P₂S₆, SrBi₂Ta₂O₉) фероелектриків у координатах "довжина поверхневого екранування – температура" для різних розмірів наночастинок (4 - 40) нм. Виявлено появу

полідоменної області в трикритичній точці фазової діаграми та її розширення зі збільшенням довжини поверхневого екранування для радіуса частинки більшого, ніж критичний.

5. Запропоновано 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 наночастинок та порівняно з аналогічними залежностями, розрахованими методом кінцевих елементів та вимірними експериментально для різних наночастинок в однодоменних та полідоменних станах.

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

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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)Ta₂O₉ 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.

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

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

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

АНОТАЦІЯ

Фомічов Є.М. Вплив флексо ефекту та поверхневого екранування на функціональні властивості нанорозмірних фероїків. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук 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 флексо ефекту та поверхневого екранування на полярні властивості, доменну структуру та фазові діаграми нанорозмірних фероїків, зокрема фероелектричних наночастинок та тонких плівок. Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше чисельно розраховано та проаналізовано фазові діаграми і доменну структуру фероелектричних наночастинок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, CuInP_2S_6 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і тонких плівок PbTiO_3 для різних температур, товщин плівок і розмірів наночастинок в умовах неповного екранування спонтанної поляризації. 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 пружні властивості деформованих плівок завдяки зв'язку неоднорідних напружень Вегарда та флексоелектричного ефекту. Виявлено появу 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

температури фероелектричного-параелектричного переходу від довжини поверхневого екранування та радіуса наночастинки.

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

АННОТАЦІЯ

Фомичев Е.Н. Влияние флексоэффекта и поверхностного экранирования на функциональные свойства наноразмерных ферроиков. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела - Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Киев, 2018.

Целью исследования является установление влияния флексоэффекта и поверхностного экранирования на полярные свойства, доменную структуру и фазовые диаграммы наноразмерных ферроиков, в частности ферроэлектрических наночастиц и тонких пленок. Научная новизна исследования заключается в том, что впервые численно рассчитаны и проанализированы фазовые диаграммы, доменная структура ферроэлектрических наночастиц $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, CuInP_2S_6 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, тонких пленок PbTiO_3 для различных температур, толщин пленок и размеров наночастиц в условиях неполного экранирования спонтанной поляризации. Установлено влияние флексо-электрохимической связи и поверхностного экранирования на температуру ферроэлектрического перехода, распределение спонтанной поляризации, свойства доменной структуры наночастиц и тонких пленок ферроэлектриков. Показано, что внутреннее электрическое поле имеет сильное влияние на полярные и упругие свойства деформированных пленок благодаря связи неоднородных напряжений Вегарда и флексоэлектрического эффекта. Выявлено появление полидоменной области в трикритичной точке фазовой диаграммы ферроэлектрических наночастиц и ее расширение с увеличением длины поверхностного экранирования для радиуса частицы, превышающего критическое значение. Предложено аналитическое описание морфологии доменной структуры и фазовых диаграмм ферроэлектрических наночастиц. Выведены аналитические выражения для зависимости температуры ферроэлектрического-параэлектрического перехода от длины поверхностного экранирования и радиуса наночастицы.

Ключевые слова: наноразмерные ферроики, размерные эффекты, тонкие пленки, наночастицы, экранирование поляризации, флексоэлектрический эффект, напряжение Вегарда, флексохимический эффект

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 experimentally measured for nanosized ferroelectrics. The influence of flexo-electrochemical coupling and surface screening were studied on phase diagrams, the distribution of spontaneous polarization and the properties of the domain structure of nanoparticles and thin films of ferroelectrics.

Object of study – ferroics, in particular ferroelectric nanoparticles and thin films. Subject of study – phase diagrams, distribution of spontaneous polarization and properties of the domain structure of nanoparticles and thin films of ferroelectrics. 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.

The dissertation consists of introduction, three sections, conclusions and list of sources used. The introduction substantiates the relevance of the topic, general provisions, formulation of goals and objectives for achieving it, describes the used theoretical methods of research and approaches, there is a scientific novelty and practical significance of the results of the conducted researches.

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 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, CuInP_2S_6 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and thin films PbTiO_3 for different temperatures, film thicknesses and sizes of nanoparticles under conditions of incomplete screening of spontaneous polarization. The emergence of a polydomain region in the tri-critical point of a phase diagram of ferroelectric nanoparticles and its extension with increasing of surface screening length for a particle radius that is more than critical. The developed analytical description of the morphology of the domain structure and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles. The analytical expressions for the dependence of the temperature of the ferroelectric-paraelectric transition on surface screening length and the radius of the nanoparticle are derived. 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 nanoparticles and thin films of ferroelectrics. It is shown that the internal electric field has a strong influence on the polar and elastic

properties of deformed films due to the connection of the heterogeneous Vegard stresses and the flexoelectric effect.

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

Keywords: nanosized ferroics, dimensional effects, thin films, nanoparticles, polarization screening, flexoelectric effect, Vegard's stress, flexo-chemical effect.