

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 2026р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»

спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему: «Розмірні ефекти піроелектричних характеристик

наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ »

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-21

Бондаренко Андрій Віталійович _____

Керівник: ст.викл.каф.МЕ, доктор філософії

Шевлякова Ганна Вікторівна _____

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,

Свєчніков Георгій Сергійович _____

Консультант з інформаційних питань: питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,

Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет _____ Електроніки _____

Кафедра _____ Мікроелектроніки _____

Рівень вищої освіти - перший (бакалаврський)

Спеціальність _____ 153 Мікро- та наносистемна техніка _____

Освітньо-професійна програма - Мікро- та наноелектроніка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Дмитро Дмитрович Татарчук

« _____ » _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Бондаренку Андрію Віталійовичу

(прізвище, ім'я, по-батькові)

1. Тема роботи Розмірні ефекти піроелектричних характеристик наночастинок
 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

керівник проєкту Шевлякова Ганна Вікторівна, доктор філософії, старший
викладач, б/з

затверджені наказом по університету від « _____ » _____ 2026 р. № _____

2. Термін подання студентом роботи « _____ » _____ 2026 року

3. Вихідні дані до роботи: Дослідження розмірних ефектів піроелектричних
характеристик наночастинок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

4. Зміст пояснювальної записки: Дослідження кристалічної структури та фазових
переходів у твердих розчинах $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$; дослідження впливу розмірних ефектів

на піроелектричні властивості; термодинамічне моделювання нанорозмірних частинок, розрахунок залежностей піроелектричного коефіцієнта та покращення характеристик параметрів активного елемента інфрачервоного детектора.

5. Перелік графічного матеріалу: _____ Презентація, _____

6. Дата видачі завдання: _____ 5.03.2026

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Підбір та опрацювання літератури за темою дипломної роботи	13.03.2026 - 21.03.2026	
2	Дослідження кристалічної структури та впливу розмірних ефектів на піроелектричні властивості $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	25.03.2026 - 31.03.2026	
3	Термодинамічне моделювання нанорозмірних частинок та розрахунок залежностей піроелектричного коефіцієнта	01.04.2026 - 10.04.2026	
4	Покращення характеристик параметрів активного елемента інфрачервоного детектора	12.04.2026 - 17.04.2026	
5	Оформлення пояснювальної записки та графічного матеріалу	19.04.2026 - 04.05.2026	
6	Оформлення дипломної роботи	23.05.2026 - 27.05.2026	

Студент

_____ Андрій БОНДАРЕНКО,
(підпис)

Керівник роботи

_____ Ганна ШЕВЛЯКОВА.
(підпи

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота присвячена дослідженню фундаментальних розмірних ефектів, що виникають у наночастинках твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, та їх впливу на піроелектричні властивості активних елементів інфрачервоних сенсорів.

У роботі проведено математичне моделювання просторового розподілу спонтанної поляризації в наночастинках з урахуванням градієнтної енергії, поверхневого натягу та внутрішнього деполяризуючого поля. На основі адаптованої термодинамічної моделі Ландау-Гінзбурга-Девоншира розроблено програмно-алгоритмічний комплекс, який дозволяє проводити чисельний розрахунок профілів поляризації та макроскопічних параметрів сенсора.

Встановлено, що зменшення розміру наночастинок спричиняє суттєву трансформацію сегнетоелектричного стану, зокрема формування структури типу «ядро-оболонка» та розмірне розмиття фазового переходу. Доведено, що для покращення характеристик неохолоджуваних детекторів при кімнатній температурі найбільш перспективним є використання наноструктур з концентрацією стронцію $x \approx 0,2$ та ефективним розміром кристалітів 30-35 нм. Отримані результати дозволяють обґрунтовано вибирати технологічні параметри для синтезу матеріалів, що забезпечують стабільну роботу інфрачервоних сенсорів без використання зовнішніх систем термостабілізації.

Ключові слова: титанат барію-стронцію, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, сегнетоелектричні наночастинки, піроелектричний ефект, розмірні ефекти, інфрачервоні детектори, термодинамічне моделювання, структура «ядро-оболонка».

ABSTRACT

The thesis is devoted to the investigation of fundamental size effects arising in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solution nanoparticles and their influence on the pyroelectric properties of infrared sensor active elements.

Mathematical modeling of the spatial distribution of spontaneous polarization in nanoparticles has been conducted, taking into account gradient energy, surface tension, and the internal depolarizing field. Based on the adapted Landau-Ginzburg-Devonshire thermodynamic model, a software-algorithmic complex has been developed, enabling numerical calculation of polarization profiles and macroscopic sensor parameters.

It has been established that reducing nanoparticle size causes a significant transformation of the ferroelectric state, specifically the formation of a "core-shell" structure and size-induced broadening of the phase transition. It is proven that for improving uncooled detector characteristics at room temperature, the most promising approach is the use of nanostructures with a strontium concentration of $x \approx 0.2$ and an effective crystallite size of 30-35 nm. The obtained results allow for well-founded selection of technological parameters for material synthesis, ensuring stable operation of infrared sensors without external temperature stabilization systems.

Keywords: barium strontium titanate, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, ferroelectric nanoparticles, pyroelectric effect, size effects, infrared detectors, thermodynamic modeling, core-shell structure.

ЗМІСТ

Вступ.....	8
Розділ 1. Сегнетоелектричні властивості та розмірні ефекти у твердих розчинах титанату барію-стронцію.....	11
1.1 Кристалічна структура та особливості фазових переходів у системі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	11
1.2 Фізичні механізми піроелектричного ефекту в полярних діелектриках.....	13
1.3 Вплив наноструктуризації та розмірних ефектів на діелектричні характеристики.....	15
1.4 Принципи функціонування та конструктивні параметри інфрачервоних детекторів.....	18
Висновки до розділу 1.....	21
Розділ 2. Термодинамічне Моделювання Розмірних Ефектів У Наночастинках $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	24
2.1 Феноменологічна теорія Ландау-Гінзбурга-Девоншира для об'ємних кристалів.....	24
2.2 Модифікація термодинамічного потенціалу для наночастинок сферичної форми.....	27
2.3 Математичний апарат врахування деполяризуючого поля та поверхневої енергії.....	32
2.4 Методика розрахунку температурної та розмірної залежностей піроелектричного коефіцієнта.....	37
Висновки до розділу 2.....	43

Розділ 3 Аналіз розмірних ефектів та покращення піроелектричних характеристик наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	45
3.1 Розрахунок залежності критичного розміру полярної фази від концентрації стронцію.....	45
3.2 Просторовий розподіл спонтанної поляризації в об'ємі наночастинки.....	50
3.3 Розрахунок піроелектричного коефіцієнта та багатопараметричний підбір параметрів чутливості сенсора.....	56
3.4 Покращення параметрів активного елемента інфрачервоного детектора.....	59
Висновки до розділу 3.....	63
Основні результати і висновки.....	65
Перелік посилань.....	68

ВСТУП

Сучасний розвиток мікро- та наносистемної техніки нерозривно пов'язаний із необхідністю створення високоефективних, малогабаритних та високочутливих сенсорних елементів для детектування інфрачервоного (ІЧ) випромінювання [14, 15]. Серед різноманітних типів теплових приймачів особливе місце посідають піроелектричні детектори, які здатні ефективно працювати за кімнатної температури без систем кріогенного охолодження. Основним матеріалом для реалізації таких пристроїв традиційно є сегнетоелектричні оксиди. Твердий розчин титанату барію-стронцію $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ виступає найбільш перспективним матеріалом завдяки своїм унікальним властивостям: високому піроелектричному коефіцієнту, низьким діелектричним втратам та можливості гнучкого зміщення точки Кюрі в область кімнатних температур шляхом зміни співвідношення компонентів Ba/Sr [5, 17].

Проте інтеграція таких матеріалів у сучасну мікроелектроніку вимагає переходу до нанорозмірного стану. Зменшення геометричних розмірів сегнетоелектрика до нанометрового масштабу запускає каскад специфічних розмірних ефектів, зумовлених критичним зростанням впливу внутрішнього деполяризуючого поля та енергії поверхневого натягу [11, 16]. Відомо, що наноструктуризація здатна докорінно трансформувати параметри фазового переходу, що водночас відкриває шлях до підвищення піроелектричного відгуку і створює ризик повної розмірної деградації полярного стану [6, 12, 13]. Цей взаємозв'язок залишається недостатньо вивченим, що зумовлює високу актуальність обраної теми.

Мета роботи: теоретичне дослідження та термодинамічне моделювання впливу розмірних ефектів на полярні та піроелектричні характеристики

наночастинок твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ для підбору параметрів активних елементів інфрачервоних детектувальних пристроїв.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

1. Провести аналітичний огляд наукової літератури щодо кристалічної структури, фазових переходів та розмірних ефектів у сегнетоелектричних системах на основі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.
2. Розглянути математичний апарат феноменологічної теорії Ландау-Гінзбурга-Девоншира для опису термодинамічного потенціалу об'ємного матеріалу.
3. Модифікувати термодинамічний потенціал для наночастинок сферичної форми шляхом інтеграції деполяризуючого поля та поверхневої енергії у рівняння стану.
4. Розрахувати температурні та розмірні залежності спонтанної поляризації і визначити зміщення критичної температури Кюрі.
5. Здійснити чисельний розрахунок розмірних профілів піроелектричного коефіцієнта за різних концентрацій стронцію (x).
6. На основі отриманих результатів сформулювати практичні рекомендації щодо підбору геометричних та хімічних параметрів активного елемента ІЧ-детектора.

Об'єкт дослідження: розмірні та температурні залежності фізичних властивостей у нанорозмірних сегнетоелектричних системах.

Предмет дослідження: залежність спонтанної поляризації, температури фазового переходу та піроелектричного коефіцієнта твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ від розміру наночастинок та їхнього хімічного складу.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань застосовано методи феноменологічного термодинамічного моделювання на основі розкладу потенціалу Ландау-Гінзбурга-Девоншира, методи математичної фізики для розв'язання рівнянь стану полярних середовищ з урахуванням граничних умов, а

також чисельні методи розрахунку та графічного аналізу за допомогою комп'ютерного моделювання.

Набула подальшого розвитку просторово-неоднорідна термодинамічна модель сферичної наночастинки $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, яка, на відміну від існуючих макроскопічних моделей, одночасно враховує вплив градієнтної енергії, поверхневого екранування та некомпенсованого деполяризуючого поля на формування структури типу «ядро-оболонка».

В роботі проведено комплексний багатопараметричний аналіз піроелектричного відгуку з урахуванням розмірного розмиття фазового переходу, що дозволило визначити точні межі стабільності полярної фази при кімнатній температурі.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблений алгоритмічний комплекс та отримані кількісні закономірності можуть бути безпосередньо застосовані інженерними підрозділами при проектуванні активних шарів неохолоджуваних інфрачервоних сенсорів та мікроболометрів. Окрім цього, розраховані параметри еквівалентної ємності та чутливості наноструктурованого матеріалу є критично необхідними для етапу розробки топологій друкованих плат (PCB) та інтеграції MEMS-сенсорів за допомогою сучасних систем автоматизованого проектування електроніки (EDA) з метою точного узгодження сенсора із вхідними каскадами польових транзисторів.

РОЗДІЛ 1. СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ТИТАНАТУ БАРІЮ-СТРОНЦІЮ

1.1 Кристалічна структура та особливості фазових переходів у системі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Твердий розчин титанату барію-стронцію $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ належить до класу сегнетоелектричних оксидів зі структурою перовськіту, яка описується загальною формулою ABO_3 [1]. У такій кристалічній ґратці катіони великого радіуса (Ba^{2+} або Sr^{2+}) розташовуються у вершинах куба (позиція А), катіони меншого радіуса (Ti^{4+}) займають центр комірки (позиція В), а аніони кисню (O^{2-}) знаходяться в центрах граней, утворюючи октаедри навколо іона титану [1].

Графічне представлення ідеальної елементарної комірки наочно демонструє базове розташування катіонів та аніонів у кристалічній структурі матеріалу (рисунок 1.1)

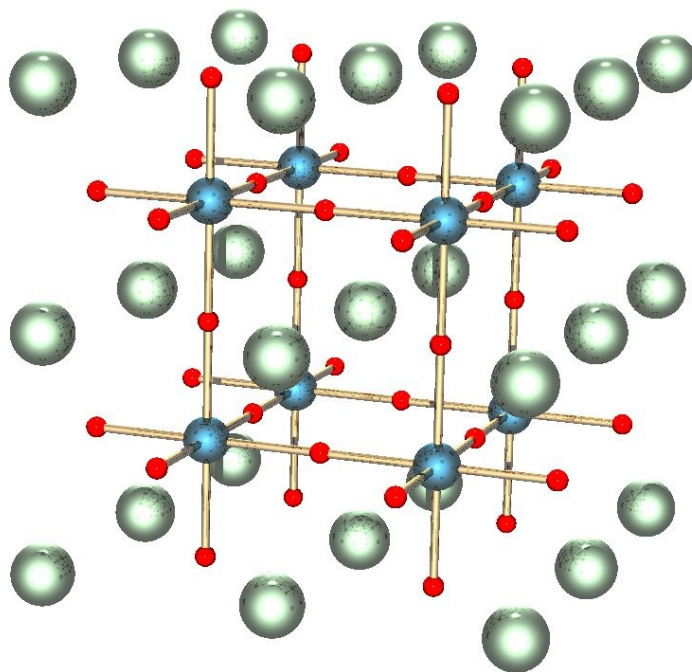


Рисунок 1.1 - Ідеальна кубічна кристалічна структура перовськіту типу ABO_3 у параелектричній фазі [2].

Чистий титанат барію (BaTiO_3) за кімнатної температури характеризується тетрагональною симетрією кристалічної ґратки, що зумовлює наявність спонтанної поляризації та виражених сегнетоелектричних властивостей [2]. У той же час, чистий титанат стронцію (SrTiO_3) за аналогічних умов має ідеальну кубічну симетрію і перебуває у параелектричному стані [2]. Ізоморфне заміщення іонів барію іонами стронцію суттєво трансформує фізичні властивості утвореного твердого розчину внаслідок розбіжності їхніх іонних радіусів [3]. Оскільки іонний радіус Sr^{2+} є меншим порівняно з іонним радіусом Ba^{2+} , таке заміщення викликає закономірне стиснення елементарної комірки [3]. На макрорівні це відображається у зменшенні параметрів кристалічної ґратки та систематичному зміщенні дифракційних піків на рентгенограмах у бік більших кутів 2θ при зростанні концентрації стронцію [2].

Залежно від хімічного складу (співвідношення Ba/Sr) та температури, у системі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ відбуваються структурні фазові переходи, які визначають характер її діелектричного та піроелектричного відгуку [3]. Результати рентгеноструктурного аналізу свідчать, що при відносно низьких концентраціях стронцію ($x \leq 0,15$) у матеріалі домінує стабільна сегнетоелектрична тетрагональна фаза [1]. З подальшим збільшенням вмісту легуючої домішки ($x \geq 0,20$) в кристалічній структурі починається процес фазового розділення, що призводить до термодинамічного співіснування тетрагональної сегнетоелектричної та кубічної параелектричної фаз [1]. Таке структурне розпорядкування безпосередньо впливає на розмиття фазового переходу та температурну стабільність діелектричних характеристик, що є критично важливим для практичного проектування на мікро- та наносистемному рівні.

Для визначення температурних інтервалів стабільності кристалічних модифікацій доцільно розглянути експериментальну фазову діаграму стану системи твердих розчинів залежно від концентраційного параметра (рисунок 1.2)

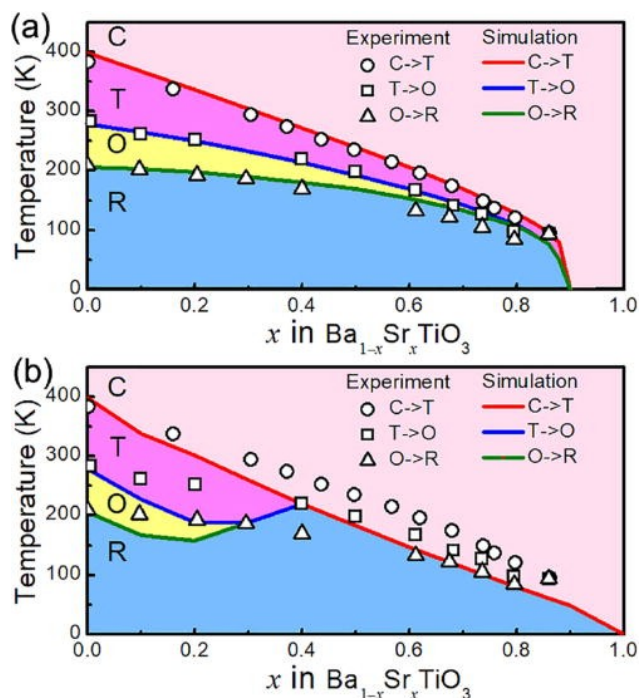


Рисунок 1.2 - Фазова діаграма стану системи твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ залежно від температури та вмісту стронцію [3].

1.2 Фізичні механізми піроелектричного ефекту в полярних діелектриках

Піроелектричний ефект полягає в лінійній залежності величини спонтанної поляризації діелектрика від зміни його температури [4]. Цей ефект можливий лише у кристалах, які мають полярний напрямок за відсутності зовнішнього електричного поля. З 32 відомих класів кристалічної симетрії піроелектричні властивості можуть виявляти лише 10 полярних класів, які також є сегнетоелектриками [4]. Фізична природа цього явища пов'язана з тепловими коливаннями кристалічної ґратки: при нагріванні кристала амплітуда коливань іонів зростає, що призводить до зміни геометрії елементарної комірки та, як

наслідок, до зміни величини сумарного дипольного моменту одиниці об'єму матеріалу.

Основним параметром, що кількісно описує здатність матеріалу генерувати електричний заряд при термічному впливі, є піроелектричний коефіцієнт. Диференціальне рівняння зв'язку між вектором поляризації та температурою має вигляд:

$$p = \frac{\partial P_s}{\partial T} \quad (1.1)$$

де p - піроелектричний коефіцієнт, P_s - спонтанна поляризація, T - абсолютна температура кристалу. При малій зміні температури індукована зміна поляризації описується лінійним співвідношенням:

$$\Delta P_s = p \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

У реальних кристалічних структурах макроскопічний піроелектричний відгук складається з двох основних компонентів, що мають різну фізичну природу: первинного (внутрішнього) та вторинного (зовнішнього) піроелектричних ефектів [5].

Первинний піроелектричний ефект зумовлений суто температурною залежністю розподілу електронної густини та зміщенням іонів у затиснутому кристалі (при незмінних геометричних розмірах та відсутності деформацій). Вторинний піроелектричний ефект виникає внаслідок теплового розширення кристала: при зміні температури виникають внутрішні механічні напруження, які через п'єзоелектричні властивості сегнетоелектрика генерують додаткову поляризацію [5]. Полне рівняння для загального піроелектричного коефіцієнта за умов постійного механічного напруження має вигляд:

$$p_i^x = p_i^x + d_{ijk} c_{jklm} \alpha_{lm} \quad (1.3)$$

де p_i^X - повний піроелектричний коефіцієнт (при постійному тиску/напруженні x), p_i^x - первинний піроелектричний коефіцієнт (при постійній деформації x), d_{ijk} - компоненти тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів, c_{jklm} - тензор модулів пружності матеріалу, а α_{lm} - компоненти тензора термічного розширення кристалічної ґратки.

Для твердих розчинів системи $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ внесок вторинного ефекту може бути досить вагомим, оскільки поблизу температури фазового переходу кристалічна ґратка стає дуже м'якою, що призводить до суттєвого зростання п'єзоелектричних та еластичних модулів. Особливістю нанорозмірних частинок є те, що поява деполяризуючих полів та поверхневої енергії суттєво обмежує вільне теплове розширення, трансформуючи співвідношення між первинним та вторинним ефектами, що необхідно враховувати при подальшому термодинамічному моделюванні.

1.3 Вплив наноструктуризації та розмірних ефектів на діелектричні характеристики

Перехід матеріалу до нанорозмірного стану супроводжується значною трансформацією його макроскопічних та мікроскопічних властивостей, що зумовлено виникненням розмірних ефектів [1]. У сегнетоелектричних твердих розчинах системи $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ зменшення геометричних розмірів кристалітів до нанометрового масштабу призводить до різкого збільшення відносної частки поверхневих атомів порівняно з атомами в об'ємі матеріалу [1]. При хімічному синтезі нанопорошків методом золь-гель середня величина частинок може становити від 12 до 24 нм [3].

Зменшення розміру частинок і зерен кераміки безпосередньо впливає на характер температурної залежності діелектричної проникності та спонтанної поляризації. Зокрема, для нанорозмірних зерен характерна здатність чинити опір

процесу структурного фазового переходу між сегнетоелектричною (тетрагональною) та параелектричною (кубічною) фазами [1]. Це зумовлено тим, що малий розмір зерна створює просторові обмеження, які перешкоджають вільному руху та переорієнтації електричних дипольних моментів під дією зовнішніх чинників [1]. Наноструктуризація обмежує рухливість стінок сегнетоелектричних доменів, внаслідок чого термодинамічний потенціал системи зазнає суттєвих змін [1].

Вплив розміру частинок на температуру фазового переходу (точку Кюрі) можна якісно та кількісно описати за допомогою модифікованого закону Кюрі-Вейсса, де критична температура стає функцією від радіуса частинки R :

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c(R)} \quad (1.4)$$

де ϵ - відносна діелектрична проникність матеріалу, C - стала Кюрі-Вейсса, T - абсолютна температура, а $T_c(R)$ - модифікована температура Кюрі, що залежить від радіуса наночастинки R .

Експериментальні дослідження показують, що зменшення розміру кристалітів супроводжується не лише зсувом точки Кюрі, а й суттєвим розмиттям діелектричного піку [1]. Замість гострого максимуму діелектричної проникності, характерного для об'ємних монокристалів, у наноструктурованій кераміці спостерігається згладжування температурного профілю [1]. Трансформація гострого сегнетоелектричного піку у згладжену платоподібну криву при зменшенні середнього розміру зерна чітко простежується при аналізі температурних залежностей діелектричної проникності (рисунок 1.3).

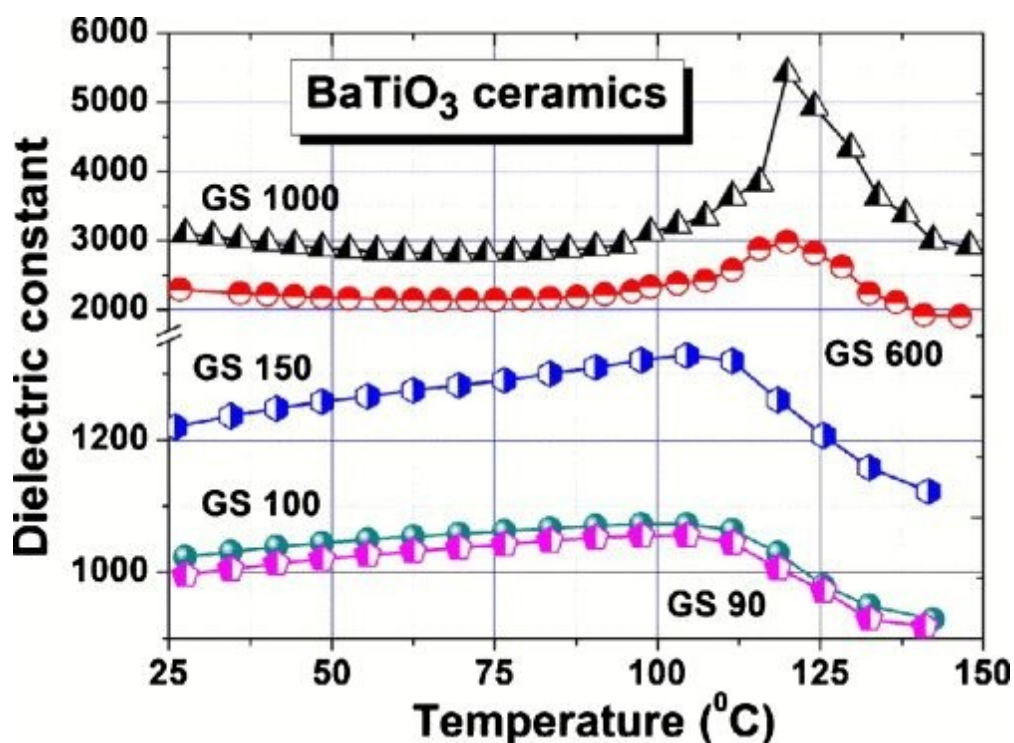


Рисунок 1.3 - Температурні залежності діелектричної проникності для кераміки титанату барію з різним середнім розміром кристалітів [4]

Наслідком такого ефекту є формування так званої «платоподібної» або флеш-кривої діелектричної проникності, яка забезпечує високу термічну стабільність електричних параметрів у широкому діапазоні температур [1].

Додатковим фактором, що трансформує розмірні ефекти у системі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, є концентрація стронцію. Встановлено, що середній розмір кристалітів закономірно зменшується при збільшенні вмісту іонів Sr^{2+} у структурі, що підсилює вплив поверхневої енергії на загальний полярний стан системи [1]. Зменшення розміру частинок нижче певного критичного порогу (порядку одиниць або десятків нанометрів) може призвести до повного зникнення сегнетоелектричного стану через переважання внутрішнього деполяризуючого поля. Розрахунок цього критичного радіуса та аналіз відповідних аномалій піроелектричного відгуку є основою для подальшого термодинамічного моделювання.

1.4 Принципи функціонування та конструктивні параметри інфрачервоних детекторів

Піроелектричні інфрачервоні детектори належать до класу теплових приймачів випромінювання, принцип дії яких базується на перетворенні енергії поглинутого ІЧ-світла в теплову енергію, що викликає зміну температури чутливого елемента та призводить до генерації електричного заряду на його поверхні [6]. На відміну від фотоелектричних (напівпровідникових) приймачів, теплові детектори мають широку спектральну характеристику, що дозволяє їм працювати у всьому інфрачервоному діапазоні (особливо у вікнах прозорості атмосфери 3-5 мкм та 8-14 мкм) без потреби в глибокому кріогенному охолодженні [6].

Конструктивно класичний піроелектричний детектор являє собою плоский конденсатор, де роль діелектрика виконує тонкий шар або матриця з полярного матеріалу (у нашому випадку — наночастинки $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, а на протилежні грані нанесено тонкоплівкові електроди для зняття корисного сигналу [7]. Для забезпечення максимальної ефективності одна з поверхонь покривається спеціальним поглинаючим шаром (чорню).

Типова багатошарова топологія чутливого елемента неохолоджуваного теплового приймача випромінювання на основі полярного діелектрика представлена на схематичному кресленні (рисунок 1.4)

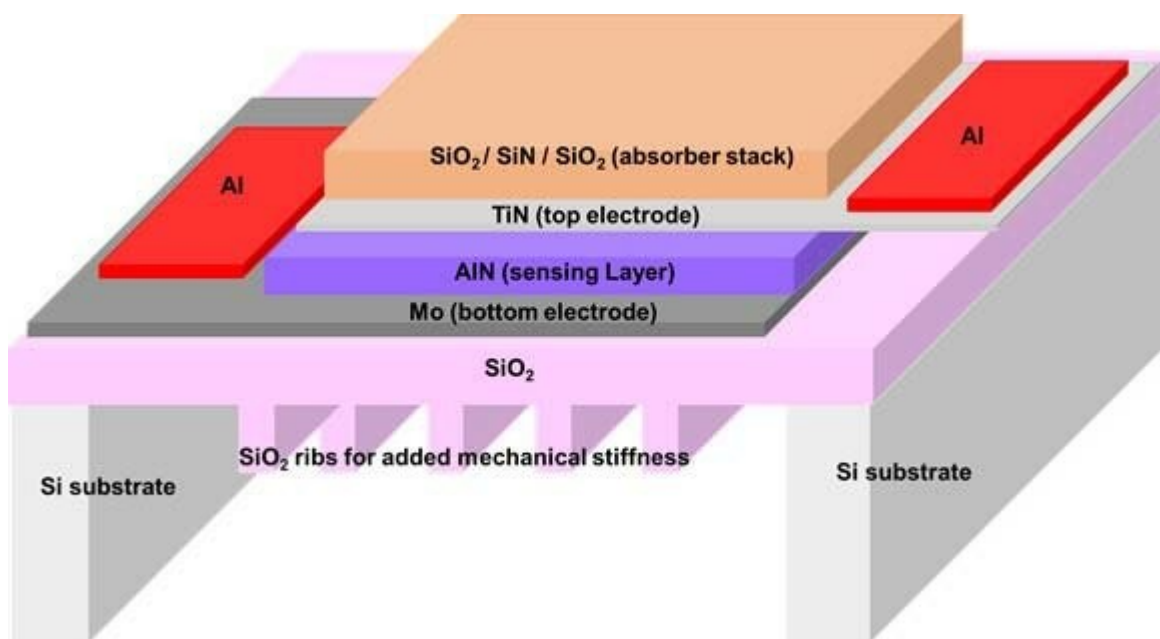


Рисунок 1.4 - Схематична структура піроелектричного інфрачервоного детектора конденсаторного типу у розрізі [5].

Оскільки піроелектричний ефект є динамічним, детектор реагує лише на зміну температури у часі. Тому падаючий потік ІЧ-випромінювання обов'язково модулюється за допомогою механічного або оптичного обтюратора з певною частотою ω . При термодинамічній рівновазі спонтанна поляризація компенсується вільними зарядами ззовні, але при поглинанні модуляційного теплового потоку температура змінюється, викликаючи появу піроелектричного струму I_p , який описується рівнянням:

$$I_p = \frac{p \cdot A \cdot dT}{dt} \quad (1.5)$$

де p — піроелектричний коефіцієнт матеріалу, A — робоча площа електроду чутливого елемента, а dT/dt — швидкість зміни температури активного шару під дією модульованого випромінювання.

Основними критеріями якості та ефективності функціонування піроелектричного детектора є його вольт-ватна (або струм-ватна) чутливість та виявлявальна здатність. Струм-ватна чутливість R_i визначає величину

згенерованого струму на одиницю потужності падаючого випромінювання і розраховується з урахуванням теплового балансу системи за формулою:

$$R_i = \frac{\eta \cdot p \cdot A \cdot \omega}{G \cdot \sqrt{1 + (\omega \cdot \tau_T)^2}} \quad (1.6)$$

де η - коефіцієнт поглинання активної поверхні детектора, ω - циклічна частота модуляції потоку випромінювання, G - теплова провідність між чутливим елементом і навколишнім середовищем (підкладкою), а τ_T - теплова стала часу детектора, яка визначається як відношення теплоємності елемента до теплової провідності системи.

З аналізу наведеної залежності випливає, що для досягнення максимального відгуку інфрачервоного детектора необхідно використовувати матеріали з високим значенням піроелектричного коефіцієнта p та мінімальною діелектричною проникністю (для зменшення теплових та електричних шумів). Використання наночастинок твердого розчину титанату барію-стронцію дозволяє гнучко керувати цими параметрами за рахунок розмірних ефектів та підбору концентрації стронцію, що є головним завданням наступних розрахункових розділів роботи.

Розробка високоефективного активного матеріалу є лише першим етапом створення сучасного теплового детектора. Сучасна мікроелектроніка вимагає безпосередньої інтеграції наноструктурованих сегнетоелектричних плівок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ у кремнієві мікроелектромеханічні системи (MEMS). Така архітектура дозволяє створити мікромісткові або мембранні структури, які забезпечують феноменальну теплову ізоляцію чутливого елемента від масивної кремнієвої підкладки. Зниження теплопровідності (параметр G у рівнянні теплового балансу) на кілька порядків дозволяє радикально підвищити загальну вольт-ватну чутливість системи.

Проте на етапі схемотехнічного проектування виникає проблема узгодження надзвичайно високого внутрішнього імпедансу піроелектричного сенсора (який по

суті є конденсатором малої ємності з високим струмом витоку) з наступними каскадами обробки сигналу. Інтеграція таких елементів вимагає ретельного проектування зчитувальних схем (Read-Out Integrated Circuits, ROIC). У сучасній інженерній практиці для цього використовуються потужні системи автоматизованого проектування електронних пристроїв та друкованих плат (такі як Altium Designer, CircuitMaker тощо). У цих САПР створення точної електричної моделі піроелектричного пікселя вимагає завантаження специфічних посадкових місць (footprints) та 3D-моделей компонентів, де ємність наносегнетоелектрика та його температурний дрейф виступають критичними вхідними параметрами для узгоджувального польового транзистора (JFET) або операційного підсилювача.

Саме тому попереднє точне термодинамічне моделювання розмірних ефектів, яке дозволяє спрогнозувати зниження діелектричної проникності та піроелектричного відгуку матеріалу при його мініатюризації, є абсолютно необхідним етапом перед початком топологічного трасування друкованої плати та розробки конструкторської документації на прилад.

Висновки до розділу 1

У першому розділі кваліфікаційної роботи проведено комплексний науково-аналітичний огляд фундаментальних теоретичних положень та сучасних експериментальних досліджень, що присвячені вивченню кристалічної структури, фазових переходів та розмірних ефектів у твердих розчинах титанату барію-стронцію, а також аналізу принципів побудови інфрачервоних приймачів випромінювання на їхній основі.

Основні наукові та практичні результати аналізу літературних джерел дозволяють сформулювати такі висновки:

1. Встановлено, що ізоморфне заміщення катіонів барію іонами стронцію меншого радіуса у кристалічній ґратці перовськіту системи $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ є ефективним інструментом контролю макроскопічних властивостей матеріалу. Збільшення концентрації стронцію викликає закономірне стиснення елементарної комірки та лінійне зниження температури фазового переходу (точки Кюрі) від вихідних 120...130 °С для чистого BaTiO_3 . Обґрунтовано, що склад із концентрацією $x = 0,2$ є оптимальним для практичного використання, оскільки зміщує точку Кюрі в область кімнатних температур ($T_c = 28,5$ °С), забезпечуючи максимально можливі значення діелектричної проникності та піроелектричного відгуку без використання додаткових систем термостабілізації.

2. Детально розглянуто фізичну природу піроелектричного ефекту в полярних діелектриках. Показано, що сумарний піроелектричний коефіцієнт ρ формується як суперпозиція первинного (внутрішнього) ефекту, зумовленого температурною залежністю спонтанної поляризації у затиснутому кристалі, та вторинного ефекту, викликаного тепловим розширенням ґратки та пов'язаними з ним п'єзоелектричними деформаціями. Для систем типу $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ внесок вторинного ефекту суттєво зростає поблизу точки фазового переходу через термічне розм'якшення кристалічної структури, що необхідно враховувати при подальшому математичному моделюванні рівнянь стану.

3. Проаналізовано закономірності прояву нанорозмірних ефектів при зменшенні геометричних розмірів сегнетоелектрика до нанометрового масштабу (12-24 нм). З'ясовано, що обмеження лінійних розмірів частинок призводить до різкого зростання впливу внутрішнього деполяризуючого поля та внеску поверхневої енергії у загальний термодинамічний потенціал системи. Наслідком наноструктуризації є обмеження рухливості доменних стінок, зсув критичної температури Кюрі та суттєве розмиття діелектричного

максимуму з формуванням платоподібної залежності діелектричної проникності. Наголошено на існуванні критичного радіуса наночастинки, нижче якого сегнетоелектричний стан повністю руйнується, що встановлює фундаментальні геометричні межі для проектування активних наносистем.

4. Вивчено принципи функціонування та конструктивні параметри піроелектричних інфрачервоних приймачів випромінювання як теплових сенсорів, що здатні працювати у спектральних вікнах прозорості атмосфери 3-5 мкм та 8-14 мкм. Визначено, що струм-ватна чутливість R_i та ефективність детектора безпосередньо залежать від максимізації піроелектричного коефіцієнта матеріалу активного шару за одночасного контролю його діелектричних втрат та ємності. Використання наночастинок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ дозволяє гнучко адаптувати полярні параметри середовища під вимоги мікроелектроніки за рахунок маніпулювання розміром зерен та хімічним складом.

Проведений аналіз підтверджує, що суто експериментальний пошук оптимальних параметрів наноматеріалів є складним та ресурсоємним завданням. Це обґрунтовує необхідність переходу до другого розділу роботи, метою якого є розробка та модифікація термодинамічної моделі Ландау-Гінзбурга-Девоншира для точного чисельного розрахунку розмірних профілів спонтанної поляризації та піроелектричного відгуку наночастинок сферичної форми.

РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ У НАНОЧАСТИНКАХ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

2.1 Феноменологічна теорія Ландау-Гінзбурга-Девоншира для об'ємних кристалів

Феноменологічна термодинамічна теорія фазових переходів, основи якої були закладені Л.Д. Ландау та В.Л. Гінзбургом, а згодом адаптовані А.Ф. Девонширом спеціально для сегнетоелектричних систем (теорія ЛГД)[8, 9], є найбільш універсальним та потужним математичним апаратом для макроскопічного опису полярних середовищ. Головна перевага цього методу полягає в тому, що він дозволяє описати діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та піроелектричні властивості кристала без необхідності детального розгляду мікроскопічної (атомної) динаміки кристалічної ґратки.

В основі теорії лежить розклад термодинамічного потенціалу (вільної енергії Гіббса або Гельмгольца) у ряд Тейлора за параметром порядку. Для сегнетоелектричних кристалів, що зазнають структурного фазового переходу з центросиметричної параелектричної фази у полярну фазу, параметром порядку виступає вектор макроскопічної спонтанної поляризації P_i ($i = 1, 2, 3$, що відповідає декартовим координатам x, y, z).

Для ідеального об'ємного (макроскопічного) монокристала BaTiO_3 або твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, який перебуває у механічно вільному стані за відсутності зовнішніх електричних полів, термодинамічний потенціал відносно Φ параелектричної кубічної фази (клас симетрії $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) записується у вигляді полінома шостого ступеня за компонентами вектора поляризації[9]:

$$\Delta \Phi = \alpha_1 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \alpha_{12} (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \alpha_{112} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 \quad (1.7)$$

де $\Delta \Phi$ — густина вільної енергії системи; P_1, P_2, P_3 — декартові компоненти вектора поляризації; $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{111}, \alpha_{112}, \alpha_{123}$ — коефіцієнти діелектричної жорсткості матеріалу (коефіцієнти Ландау).

Фізичний зміст коефіцієнтів розкладу є критично важливим для розуміння фазової стабільності матеріалу. Згідно з постулатами теорії Ландау, лише коефіцієнт при квадратичному члені α_1 є сильно залежним від температури, тоді як коефіцієнти вищих порядків (α_{11} і вище) вважаються температурно-незалежними сталими величинами для даного складу матеріалу. Температурна залежність коефіцієнта α_1 підпорядковується закону Кюрі-Вейсса:

$$\alpha_1 = \frac{T - T_0}{2 \varepsilon_0 C} \quad (1.8)$$

де T — абсолютна температура; T_0 — температура Кюрі-Вейсса (температура фазового переходу); ε_0 — електрична стала (діелектрична проникність вакууму); C — стала Кюрі-Вейсса матеріалу.

Зміна знака коефіцієнта α_1 визначає точку фазового переходу. При $T > T_0$ коефіцієнт $\alpha_1 > 0$, термодинамічний потенціал має єдиний мінімум при $P_1 = P_2 = P_3 = 0$, що відповідає стабільній параелектричній кубічній фазі. При $T < T_0$ коефіцієнт $\alpha_1 < 0$, стан з нульовою поляризацією стає термодинамічно нестабільним (максимум енергії), і в системі з'являються нові мінімуми енергії, що відповідають спонтанному виникненню ненульової поляризації $P_s \neq 0$.

Еволюція густини вільної енергії системи та трансформація кількості її екстремумів при переході через критичну точку Кюрі графічно ілюструється за допомогою класичних ізотермічних кривих термодинамічного потенціалу Ландау (рисунок 2.1).

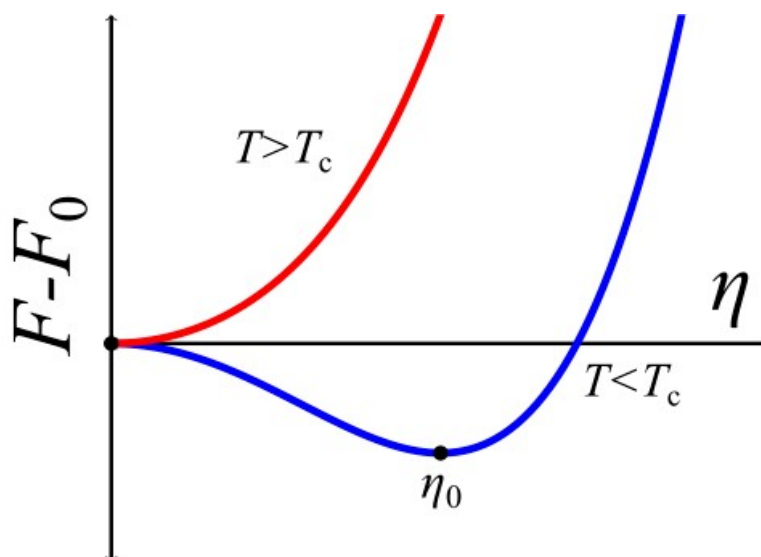


Рисунок 2.1 - Залежність густини термодинамічного потенціалу ΔF від величини поляризації P для різних температурних режимів: понад точкою переходу ($T > T_c$), у критичній точці ($T = T_c$) та в сегнетоелектричній фазі ($T < T_c$) [6].

Знак коефіцієнта α_{11} визначає рід фазового переходу. Для чистого титанату барію (BaTiO_3) $\alpha_{11} < 0$, що свідчить про фазовий перехід першого роду (стрибкоподібна зміна поляризації та об'єму при температурі переходу). Для чистого титанату стронцію (SrTiO_3) $\alpha_{11} > 0$, що відповідає фазовому переходу другого роду.

Для твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ коефіцієнти діелектричної жорсткості є функцією концентрації стронцію x . Збільшення вмісту стронцію призводить до зміни ефективного значення коефіцієнтів розкладу. В першому наближенні ці коефіцієнти можна представити як лінійну суперпозицію властивостей чистих компонентів (правило Вегарда), проте для точних термодинамічних розрахунків використовують емпіричні поліноміальні залежності:

$$\alpha_{ij\dots}(x) = \alpha_{ij\dots}^{(\text{Ba})}(1-x) + \alpha_{ij\dots}^{(\text{Sr})}x \quad (1.9)$$

Рівноважні значення спонтанної поляризації в об'ємному матеріалі знаходяться з умови мінімуму термодинамічного потенціалу:

$$\frac{\partial \Delta \% \Phi}{\partial P_i} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta \% \Phi}{\partial P_i^2} > 0 \quad (1.10)$$

Для тетрагональної сегнетоелектричної фази, яка домінує у системі $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ поблизу кімнатної температури при невеликих концентраціях стронцію, вектор поляризації спрямований вздовж однієї з кристалографічних осей (наприклад, осі z). Тоді $P_1 = P_2 = 0$, $P_3 = P$. Рівняння стану для такої одноосної поляризації значно спрощується і набуває вигляду кубічного рівняння відносно квадрата поляризації:

$$\alpha_1 P + 2\alpha_{11} P^3 + 3\alpha_{111} P^5 = E_3 \quad (2.1)$$

де E_3 — проекція зовнішнього електричного поля. За відсутності зовнішнього поля ($E_3 = 0$) це рівняння дозволяє знайти температурну залежність спонтанної поляризації об'ємного матеріалу, яка слугуватиме базою для подальшого розрахунку розмірних ефектів:

$$P_s^2(T) = \frac{-\alpha_{11} + \sqrt{\alpha_{11}^2 - 3\alpha_1\alpha_{111}}}{3\alpha_{111}} \quad (2.2)$$

2.2 Модифікація термодинамічного потенціалу для наночастинок сферичної форми

При переході від макроскопічних об'ємних кристалів до нанорозмірних систем, зокрема до ізольованих сферичних наночастинок твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, класична форма термодинамічного потенціалу Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) перестає бути адекватною. Це зумовлено тим, що в нанооб'єктах суттєво зростає відношення площі поверхні до об'єму, внаслідок чого поверхневі

ефекти та просторова неоднорідність параметра порядку стають домінуючими факторами, які визначають термодинамічну стійкість сегнетоелектричної фази.

Для коректного опису полярного стану сферичної наночастинки радіуса R у термодинамічний потенціал необхідно закласти три додаткові фундаментальні складові: градієнтну енергію Гінзбурга (енергію просторової неоднорідності поляризації), поверхневу енергію (що описує послаблення зв'язків на границі розділу середовищ) та енергію внутрішнього деполяризуючого поля, яка виникає через обрив вектора поляризації на поверхні частинки.

Повний термодинамічний потенціал наночастинки G визначається як інтеграл від об'ємної густини енергії по всьому об'єму сфери V плюс поверхневий інтеграл по площі сфери S :

$$G = \int_V [\Delta \Phi(P_i) + F_{grad}(\partial_j P_i) + F_{depol}] dV + \int_S F_{surf} dS \quad (2.3)$$

де $\Delta \Phi(P_i)$ — стандартна об'ємна густина вільної енергії ЛГД, яка була детально розглянута у підрозділі 2.1; F_{grad} — густина градієнтної енергії; F_{depol} — густина енергії деполяризуючого поля; F_{surf} — густина поверхневої енергії матеріалу.

Градієнтна енергія Гінзбурга F_{grad}

У наночастинці полярний стан не є однорідним: через граничні умови поляризація плавно спадає від центральних областей частинки до її периферії. Будь-яка просторова зміна вектора поляризації призводить до додаткових енергетичних витрат, які описуються градієнтним членом. У загальному тривимірному випадку для кубічної симетрії вищих параелектричних фаз густина градієнтної енергії записується через тензор градієнтних коефіцієнтів g_{ijkl} :

$$F_{grad} = \frac{1}{2} g_{11} \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_2}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_3}{\partial z} \right)^2 \right] + g_{44} \left[\frac{\partial P_1}{\partial y} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial x} + \frac{\partial P_2}{\partial z} \cdot \frac{\partial P_2}{\partial y} + \frac{\partial P_3}{\partial x} \cdot \frac{\partial P_3}{\partial z} \right] \quad (2.4)$$

Оскільки ми розглядаємо сферичну наночастинку з одноосним розподілом поляризації вздовж полярної осі z ($P_1 = P_2 = 0$, $P_3 = P$), у сферичній системі координат за умови радіальної симетрії розподілу параметра порядку градієнтний внесок спрощується до однієї скалярної величини, де градієнт береться по радіусу частинки r :

$$F_{grad} = \frac{1}{2} g_{44} \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)^2 \quad (2.5)$$

де g_{44} — градієнтний коефіцієнт Ландау, який пов'язаний із радіусом кореляції флуктуацій параметра порядку і визначає «жорсткість» полярної системи до просторових змін.

Густина поверхневої енергії F_{surf}

На границі сферичної наночастинки ($r = R$) симетрія кристалічної ґратки різко обривається, а координаційне число поверхневих атомів зменшується. Це призводить до появи особливого поверхневого натягу, який прагне зруйнувати сегнетоелектричний порядок. У феноменологічній теорії цей ефект враховується через введення поверхневої енергії за допомогою параметра, що має назву «довжина екстраполяції» (δ) [10] :

$$F_{surf} = \frac{1}{2} \frac{g_{44}}{\delta} P^2 \quad (2.6)$$

Параметр δ (довжина екстраполяції) має розмірність довжини і характеризує фізичні властивості поверхні. Якщо $\delta > 0$, поверхня пригнічує сегнетоелектрику (поляризація на границі зменшується), що є типовим для наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Малий за абсолютною величиною параметр δ свідчить про сильний деструктивний вплив поверхні на полярний стан системи.

Енергія деполаризуючого поля F_{depol}

Обрив спонтанної поляризації на межі наночастинки призводить до виникнення некомпенсованого поверхневого зв'язаного заряду з густиною $\sigma = P_n$. Цей заряд генерує внутрішнє електричне поле, спрямоване проти вектора спонтанної поляризації кристала — деполаризуюче поле (E_{dep}). Енергія взаємодії поляризації з власним деполаризуючим полем суттєво підвищує повну енергію системи, роблячи сегнетоелектричний стан менш вигідним:

$$F_{depol} = \frac{-1}{2} E_{depol} \cdot P \quad (2.7)$$

Для ізольованої сферичної наночастинки, що знаходиться у вакуумі або в слабопровідному матричному середовищі, деполаризуюче поле можна розрахувати за допомогою електростатичного фактора форми деполаризації N . Для ідеальної сфери $N = 1/3$. Тоді вираз для поля набуває вигляду:

$$E_{depol} = \frac{-N \cdot P}{\epsilon_0 \epsilon_b} = \frac{-P}{3 \epsilon_0 \epsilon_b} \quad (2.8)$$

де ϵ_b — фонова (background) діелектрична проникність матеріалу, яка зумовлена зміщенням іонів, що не беруть участі у фазовому переході (для титанату барію-стронцію зазвичай приймають $\epsilon_b \approx 5 \dots 7$).

Геометричні параметри досліджуваного об'єкта, напрямки векторів внутрішніх полярних сил, а також характер просторового спадання параметра порядку від центральних областей до границі розділу середовищ зведені в єдину схематичну фізичну модель (рисунок 2.2).

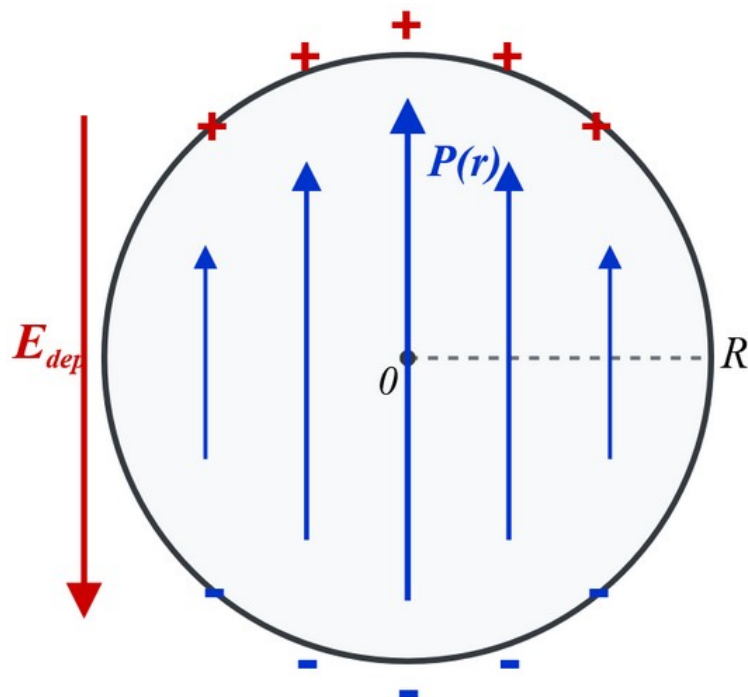


Рисунок 2.2 - Фізична модель сферичної наночастинки радіуса R з неоднорідним радіальним профілем спонтанної поляризації та внутрішнім протидіючим деполяризуючим полем.

Загальне рівняння стану та граничні умови

Підставляючи всі визначені компоненти у вихідний об'ємно-поверхневий інтеграл і мінімізуючи повний термодинамічний потенціал за допомогою методів варіаційного числення, ми отримуємо диференціальне рівняння Ейлера-Лагранжа, яке є модифікованим рівнянням стану для наночастинки сферичної форми:

$$g_{44} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = \alpha_1 P + 2\alpha_{11} P^3 + 3\alpha_{111} P^5 + \frac{P}{3\varepsilon_0 \varepsilon_b} \quad (2.9)$$

Член $(2/r)(\partial P/\partial r)$ виникає безпосередньо внаслідок диференціювання у сферичній системі координат і описує геометричний вплив кривизни поверхні на розподіл поляризації всередині нанооб'єкта.

Дане диференціальне рівняння другого порядку потребує встановлення двох граничних умов. Перша умова випливає з вимоги симетрії та скінченності поляризації в центрі сфери, а друга описує баланс сил на її поверхні:

$$g_{44} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = \alpha_1 P + 2\alpha_{11} P^3 + 3\alpha_{111} P^5 + \frac{P}{3\epsilon_0 \epsilon_b} \quad (2.10)$$

Отримана система рівнянь є нелінійною і не має точного аналітичного розв'язку у замкненому вигляді. Вона вимагає розробки спеціалізованого математичного розрахункового апарату для чисельного інтегрування, що дозволить знайти реальний просторовий профіль поляризації $P(r)$ залежно від радіуса наночастинки R та концентрації стронцію x , який буде детально описано у наступному підрозділі.

2.3 Математичний апарат врахування деполяризуючого поля та поверхневої енергії

Для переходу від загальних термодинамічних міркувань до конкретних чисельних розрахунків просторових профілів спонтанної поляризації та аналізу розмірних ефектів у наночастинках твердого розчину титанату барію-стронцію $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ необхідно розробити деталізований математичний апарат. В основі цього апарату лежить варіаційний принцип мінімізації функціонала повної вільної енергії системи, який дозволяє врахувати взаємодію внутрішніх полярних сил із зовнішніми граничними факторами.

Як було показано у попередньому підрозділі, повний термодинамічний потенціал G сферичної наночастинки радіуса R є просторово-залежним функціоналом. Математична задача знаходження стійкого стану системи полягає у відшуванні такої функції розподілу поляризації по радіусу $P(r)$, яка б забезпечувала глобальний або локальний мінімум цього функціонала. З точки зору варіаційного числення, це класична задача з рухомими границями, де мінімізація здійснюється за допомогою рівняння Ейлера-Лагранжа.

Розглянемо детальний процес математичного виведення рівняння стану із вихідного об'ємно-поверхневого інтеграла. Запишемо повний термодинамічний потенціал системи у сферичних координатах, враховуючи елемент об'єму кулі $dV = 4\pi r^2 dr$ та елемент площі її поверхні $dS = 4\pi R^2$:

$$G = 4\pi \int_0^R \left[\Delta \Phi(P) + \frac{1}{2} g_{44} \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)^2 + F_{depol} \right] r^2 dr + 4\pi R^2 \left[\frac{1}{2} \frac{g_{44}}{\delta} P^2(R) \right] \quad (3.1)$$

Для знаходження екстремуму даного функціонала знайдемо його першу варіацію δG і прирівняємо її до нуля ($\delta G = 0$). Варіація об'ємної частини приводить до диференціального рівняння другого порядку, а варіація поверхневого члена визначає відповідні граничні умови. Після застосування процедури інтегрування за частинами для градієнтного члена, об'ємний інтеграл набуває вигляду, який містить оператор Лапласа у сферичних координатах для радіально-симетричного випадку.

Детальний математичний аналіз оператора Лапласа $\nabla^2 P$ для сферичної системи координат за умови відсутності кутових залежностей ($\partial/\partial\theta=0, \partial/\partial\phi=0$) дає відомий вираз:

$$\nabla^2 P = \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (3.2)$$

Введення цього оператора у рівняння Ейлера-Лагранжа дозволяє отримати нелінійне диференціальне рівняння стану, яке детально описує баланс термодинамічних сил у будь-якій внутрішній точці наночастинки:

$$g_{44} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) - \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial P} - \frac{\partial F_{depol}}{\partial P} = 0 \quad (3.3)$$

Розпишемо детально кожну похідну у правому крилі отриманого рівняння, використовуючи стандартний поліном шостого ступеня Ландау для об'ємної

енергії матеріалу. Важливо підкреслити, що диференціювання об'ємної густини енергії $\Delta\Phi$ за параметром порядку P повертає нам класичний ряд діелектричної жорсткості:

$$\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial P} = 2\alpha_1 P + 4\alpha_{11} P^3 + 6\alpha_{111} P^5 \quad (3.4)$$

Особливу увагу в математичному апараті слід приділити диференціюванню члена деполяризуючого поля. З точки зору класичної електродинаміки суцільних середовищ, деполяризує поле E_{dep} є результатом розв'язку рівняння Пуассона для зв'язаних зарядів усередині та на границі сферичного діелектрика[11]. Оскільки густина енергії деполяризуючого поля визначається як $F_{depol} = -1/2(E_{dep} \cdot P)$, а саме поле є лінійною функцією поляризації, то похідна від густини цієї енергії за поляризацією дає нам лінійний внесок у жорсткість системи:

$$\frac{\partial F_{depol}}{\partial P} = \frac{P}{3\varepsilon_0\varepsilon_b} \quad (3.5)$$

Об'єднуючи всі диференціальні компоненти в єдину систему, ми отримуємо остаточне диференціальне рівняння стану, що підлягає чисельному аналізу:

$$g_{44} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = 2\alpha_1 P + 4\alpha_{11} P^3 + 6\alpha_{111} P^5 + \frac{P}{3\varepsilon_0\varepsilon_b} \quad (3.6)$$

Аналіз структури цього рівняння показує, що наявність деполяризуючого поля (останній член у правій частині) математично еквівалентна збільшенню значення коефіцієнта Ландау α_1 . Це означає, що деполяризує поле діє як фактор, що зміщує ефективну температуру фазового переходу в область нижчих температур, тобто звужує температурний діапазон існування сегнетоелектричної фази.

Математичне виведення другої граничної умови з варіаційного принципу вимагає розгляду позаінтегральних членів, що виникають при інтегруванні за

частинами. Збіг об'ємних та поверхневих варіацій на границі системи при $r = R$ приводить до алгебраїчного співвідношення, яке пов'язує значення похідної поляризації на поверхні із довжиною екстраполяції δ :

$$\left(g_{44} \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{g_{44}}{\delta} P \right)_{r=R} = 0 \quad (3.7)$$

Скорочуючи загальний градієнтний коефіцієнт g_{44} , який є константою матеріалу і не дорівнює нулю, ми приходимо до стандартної граничної умови третього роду (умови Робіна):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r} \right)_{r=R} = -\frac{P(R)}{\delta} \quad (3.8)$$

Фізико-математичний зміст довжини екстраполяції δ у цьому рівнянні полягає в тому, що цей параметр визначає нахил профілю поляризації біля поверхні наночастинки. Якщо довжина екстраполяції прагне до нескінченності ($\delta \Rightarrow \infty$), це відповідає випадку так званої «природної» граничної умови, коли поверхня не чинить жодного деструктивного впливу на параметр порядку, і похідна поляризації на межі перетворюється на нуль. Якщо ж параметр δ є малим і додатним, це вказує на інтенсивне пригнічення спонтанної поляризації поверхневими дефектами та обривом зв'язків.

Отримане нелінійне диференціальне рівняння стану у поєднанні з граничними умовами не має точного аналітичного розв'язку у замкненому вигляді. Тому для знаходження реального просторового профілю поляризації $P(r)$ всередині наночастинки застосовується чисельний метод скінченних різниць (сітковий метод).

Суть методу полягає у дискретизації неперервного радіуса наночастинки R на N рівномірних кроків із розміром сітки $\Delta r = R/N$. Координата кожного вузла сітки визначається як $r_i = i \cdot \Delta r$, де індекс i змінюється від 0 (центр частинки) до N

(поверхня частинки). Відповідно, неперервна функція поляризації $P(r)$ замінюється масивом дискретних значень P_i .

Перші та другі просторові похідні у диференціальному рівнянні апроксимуються за допомогою центральних різницьових схем другого порядку точності:

$$\frac{\partial P}{\partial r} \approx \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{2\Delta r}, \quad \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} \approx \frac{P_{i+1} - 2P_i + P_{i-1}}{\Delta r^2} \quad (3.9)$$

Підстановка цих апроксимацій у вихідне рівняння Ейлера-Лагранжа перетворює його на систему нелінійних алгебраїчних рівнянь відносно невідомих значень P_i . Граничні умови також дискретизуються. Умова симетрії в центрі ($r = 0$) набуває простого вигляду $P_1 = P_{-1}$, а умова на поверхні ($r = R$, тобто у вузлі N) записується з використанням різниці вперед або назад, з урахуванням довжини екстраполяції δ .

Оскільки система залишається нелінійною (через наявність членів P^3 та P^5), для її розв'язання використовується ітераційний метод Ньютона-Рафсона. Суть методу полягає в лінеаризації системи на кожному кроці ітерації за допомогою розкладу в ряд Тейлора та обчислення матриці Якобі. Ітераційний процес триває доти, доки різниця між профілями поляризації на двох сусідніх кроках не стане меншою за наперед задану похибку (зазвичай 10^{-6}).

Після знаходження рівноважного просторового профілю поляризації $P(r)$ для заданої температури T та розміру частинки R , необхідно перейти до макроскопічних характеристик, які можна виміряти експериментально. Середня спонтанна поляризація наночастинки $\langle P \rangle$ обчислюється як об'ємний інтеграл від локальної поляризації, поділений на повний об'єм кулі:

$$\langle P \rangle = \frac{3}{R^3} \int_0^R P(r) r^2 dr \quad (3.10)$$

У дискретному вигляді цей інтеграл обчислюється чисельно за формулою Сімпсона або методом трапецій.

Кінцевою метою термодинамічного розрахунку є визначення піроелектричного коефіцієнта наночастинки p . Оскільки піроелектричний коефіцієнт визначається як швидкість зміни поляризації при зміні температури, його розрахунок здійснюється шляхом чисельного диференціювання усередненої поляризації за температурою:

$$p = \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial T} \approx \frac{\langle P \rangle_{T+\Delta T} - \langle P \rangle_{T-\Delta T}}{2\Delta T} \quad (4.1)$$

Цей математичний апарат є повністю завершеним і дозволяє за допомогою комп'ютерного моделювання отримати всі необхідні розмірні та температурні залежності поляричних характеристик, які будуть детально проаналізовані в наступному розділі роботи.

2.4 Методика розрахунку температурної та розмірної залежностей піроелектричного коефіцієнта

Після побудови дискретної просторової сітки за радіусом сферичної наночастинки та реалізації ітераційного алгоритму Ньютона-Рафсона для розв'язання нелінійного рівняння стану Ейлера-Лагранжа, наступним фундаментальним кроком є розробка алгоритму обчислення температурних та розмірних профілів піроелектричного коефіцієнта. Цей етап моделювання є містком між мікроскопічним просторовим розподілом параметра порядку всередині нанооб'єкта та макроскопічними інтегральними характеристиками, які фіксуються під час експериментальних вимірювань приладів мікроелектроніки.

У нанорозмірних системах, на відміну від об'ємних монокристалів, піроелектричний відгук є просторово-неоднорідною функцією. Через наявність

граничних умов та дію деполяризуючого поля, швидкість зміни полярного стану при нагріванні або охолодженні відрізняється в різних шарах наночастинки. Тому математичний апарат передбачає введення поняття локального піроелектричного коефіцієнта $p(r)$, який визначається у кожній точці за радіусом r як часткова похідна локальної поляризації за абсолютною температурою:

$$p(r) = \frac{\partial P(r)}{\partial T} \quad (4.2)$$

Для визначення цієї величини в рамках чисельного моделювання розробляється алгоритм температурного сканування. Суть алгоритму полягає в тому, що для кожної фіксованої геометричної точки (вузла просторової сітки i) розрахунок профілю поляризації проводиться тричі для трьох близьких температурних точок: заданої робочої температури T , а також дещо зміщених значень $T + \Delta T$ та $T - \Delta T$, де ΔT — обраний малий температурний крок диференціювання.

Математичний вибір величини температурного кроку ΔT є критично важливим завданням для забезпечення стійкості чисельної схеми. Якщо значення ΔT буде занадто великим, це призведе до значного згладжування і спотворення аномальних піків піроелектричного коефіцієнта в області фазового переходу першого роду, де функція поляризації зазнає стрімкого падіння. Якщо ж обрати занадто малий крок ΔT (наприклад, на рівні похибки округлення ЕОМ), виникне проблема чисельної нестабільності через ділення макроскопічних малих різниць, що породить значні осциляції на графіках. У даній методиці оптимальним є крок $\Delta T = 0,05 \dots 0,1$ К.

З урахуванням дискретизації, локальний піроелектричний коефіцієнт у кожному i -му вузлі сітки апроксимується за допомогою центральної різницевої схеми першої похідної, що забезпечує другий порядок точності:

$$p_i \approx \frac{P_i(T + \Delta T) - P_i(T - \Delta T)}{2 \Delta T} \quad (4.3)$$

Розрахований таким чином масив локальних значень p_i дозволяє побудувати просторовий профіль піроелектричного відгуку всередині наночастинки. Аналіз цього профілю має важливе фізичне значення: він показує, які саме області наночастинки (внутрішнє ядро чи приповерхневі шари) є найбільш чутливими до термічних коливань та роблять максимальний внесок у загальний інтегральний струм детектора.

Проте, експериментально виміряти струм з окремого внутрішнього шару наночастинки неможливо. Реальний фізичний електрод приймача інфрачервоного випромінювання знімає усереднений сумарний заряд, що генерується всім об'ємом наноструктурованого активного елемента. Тому математичний апарат моделювання вимагає переходу від локального коефіцієнта p_i до інтегрального (усередненого за об'ємом) піроелектричного коефіцієнта всієї сферичної частинки $\langle p \rangle$.

Для обчислення інтегрального значення $\langle p \rangle$ використовується операція об'ємного інтегрування функції локального піроелектричного коефіцієнта по всьому простору кулі радіуса R :

$$\langle p \rangle = \frac{3}{R^3} \int_0^R p(r) r^2 dr \quad (4.4)$$

Цей інтеграл відображає ваговий внесок кожного сферичного шару наночастинки. Оскільки елемент об'єму шару $dV = 4\pi r^2 dr$ росте пропорційно квадрату радіуса, приповерхневі шари частинки (де $r \Rightarrow R$) мають значно більший геометричний об'єм, ніж центральні області (де $r \Rightarrow 0$). Це означає, що деструктивний вплив поверхневої енергії та довжини екстраполяції Δ , які зосереджені на межі наночастинки, будуть чинити домінуючий вплив на підсумкове макроскопічне значення піроелектричного коефіцієнта всієї системи, що наочно демонструє глибину прояву розмірних ефектів у нанотехнологіях.

Для практичної реалізації описаного теоретичного підходу розробляється комплексна архітектура обчислювального алгоритму, яка базується на системі кількох вкладених циклів. Така структура є необхідною для повного сканування всього простору параметрів системи (геометричних, хімічних та термічних), визначених у вихідних даних до дипломної роботи.

Архітектура розрахункового комплексу складається з трьох основних рівнів вкладеності:

1. Зовнішній цикл за геометричним параметром — здійснює послідовне перебирання радіусів сферичних наночастинок R у заданому діапазоні від 10 до 100 нм з визначеним кроком $\Delta R = 5$ нм.

2. Середній цикл за хімічним складом — варіює концентрацію стронцію x у твердому розчині $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ від 0 до 0,4 з кроком $\Delta x = 0,1$. Це дозволяє відстежити, як хімічна модифікація ґратки впливає на чутливість розмірних ефектів.

3. Внутрішній цикл за термодинамічним параметром — виконує температурне сканування системи в діапазоні $T = 270 \dots 350$ К із кроком $\Delta T = 0,1$ К.

У найглибшій точці цього потрійного циклу для кожної фіксованої комбінації стану R , x , T запускається ітераційна процедура розв'язання нелінійного диференціального рівняння Ейлера-Лагранжа сітковим методом. На кожній ітерації контролюється виконання локального критерію збіжності Ньютона-Рафсона, що гарантує знаходження термодинамічно стабільного профілю спонтанної поляризації.

Після завершення ітерацій та стабілізації просторового розподілу параметра порядку P_i здійснюється чисельне обчислення інтегрального (усередненого по об'єму) піроелектричного коефіцієнта всієї наночастинки $\langle p \rangle$. Для забезпечення високої точності обробки дискретного масиву локальних значень замість простого усереднення використовується квадратурна формула методу трапецій для

сферичного об'єму. З урахуванням радіальної метрики та вагових коефіцієнтів сітки, дискретний аналог інтегрального рівняння набуває такого вигляду:

$$\langle p \rangle = \frac{3}{R^3} \sum_{i=0}^N w_i \cdot p_i \cdot r_i^2 \cdot \Delta r \quad (4.5)$$

де p_i — розрахований масив локальних піроелектричних коефіцієнтів у вузлах сітки; $r_i = i \cdot \Delta r$ — радіуси відповідних сферичних шарів; Δr — крок просторової дискретизації; w_i — вагові коефіцієнти квадратурної схеми Нумерова чи трапецій ($w_0 = w_N = 0,5$; для всіх інших внутрішніх вузлів $w_i = 1$).

Загальнологічна послідовність описаних вище операцій, яка включає цикли сканування за геометричними, хімічними та термодинамічними параметрами, а також процедуру чисельного розв'язання рівняння стану, графічно представлена у вигляді блок-схеми на рисунку 2.3.

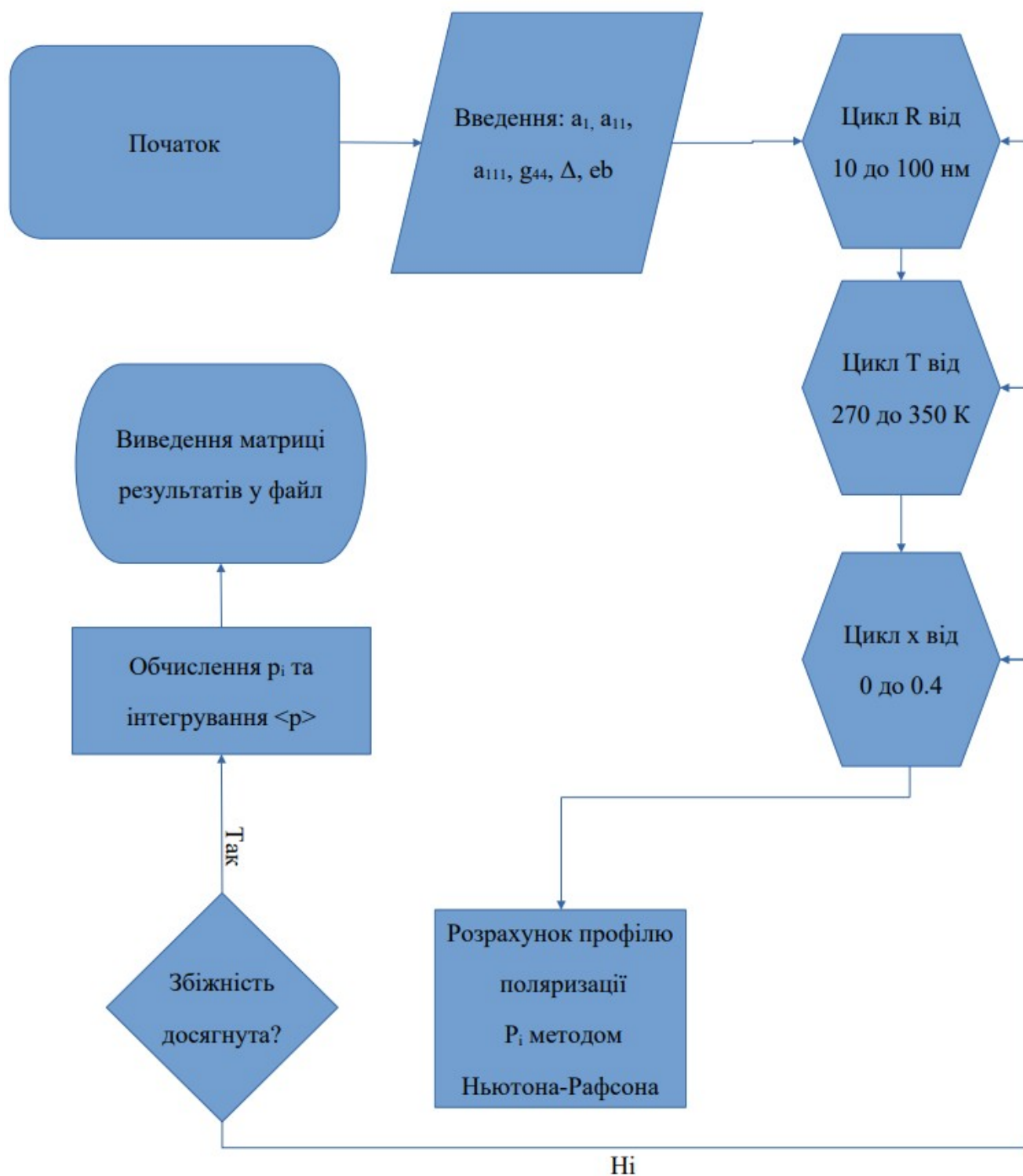


Рисунок 2.3 – Блок-схема комплексного обчислювального алгоритму для моделювання розмірних ефектів та розрахунку піроелектричних характеристик наночастинок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

Висновки до розділу 2

У другому розділі кваліфікаційної роботи розроблено, математично обґрунтовано та адаптовано до чисельного розв'язання комплексну термодинамічну модель для опису полярного стану та макроскопічного піроелектричного відгуку сферичних наночастинок твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Аналіз побудованої математичної моделі та розробленого алгоритмічного апарату дозволяє сформулювати такі основні висновки:

1. Доведено, що класична феноменологічна теорія Ландау-Гінзбурга-Девоншира, яка базується на розкладі вільної енергії в поліном за ступенями поляризації, є цілком достатньою для опису макроскопічних об'ємних кристалів, проте потребує фундаментальної структурної модифікації при переході до нанорівня. Зменшення геометричних розмірів системи вимагає переходу від скалярного представлення параметра порядку до функціонала густини вільної енергії з урахуванням просторової неоднорідності.

2. Здійснено комплексну модифікацію рівняння стану сферичної наночастинок шляхом інтеграції трьох критичних розмірних факторів: градієнтної енергії Гінзбурга (що описує енергетичні витрати на просторову зміну поляризації), енергії внутрішнього деполяризуючого поля (зумовленого поверхневими некомпенсованими зарядами) та поверхневої енергії. Встановлено, що дія деполяризуючого поля математично еквівалентна локальному підвищенню ефективної температури системи, що неминуче призводить до звуження температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази.

3. За допомогою варіаційного числення та мінімізації модифікованого термодинамічного потенціалу отримано нелінійне диференціальне рівняння Ейлера-Лагранжа другого порядку. Сформульовано адекватні граничні

умови задачі: умову симетрії в центрі частинки та умову Робіна (третього роду) на її поверхні. Фізичний зміст впливу границі розділу «наночастинка-вакуум» формалізовано через параметр довжини екстраполяції Δ , який кількісно визначає інтенсивність поверхневого пригнічення спонтанної поляризації.

4. Розроблено та оптимізовано стійкий алгоритм чисельного розв'язання отриманої крайової задачі на основі методу скінченних різниць та ітераційної процедури Ньютона-Рафсона. Для переходу від локального розподілу параметра порядку до макроскопічних характеристик, які реєструються реальними інфрачервоними детекторами, запропоновано методику об'ємного інтегрування за квадратурною схемою трапецій у сферичній метриці.

5. Створено архітектуру обчислювального комплексу у вигляді системи вкладених циклів, що дозволяє проводити неперервне тривимірне сканування стану наночастинки за геометричним розміром (радіус R), хімічним складом (концентрація стронцію x) та термодинамічним параметром (температура T). Для знаходження піроелектричного коефіцієнта застосовано метод чисельного диференціювання усередненої поляризації за температурою.

Розроблений математичний апарат є повністю завершеним і створює надійне теоретичне підґрунтя для переходу до третього розділу роботи, де буде здійснено безпосередній чисельний розрахунок розмірних профілів, аналіз критичних радіусів та багатопараметричний підбір параметрів активного елемента інфрачервоного сенсора.

РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ ТА ПОКРАЩЕННЯ ПІРОЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИНОК $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

У даному розділі на основі розробленої термодинамічної моделі Ландау-Гінзбурга-Девоншира та реалізованого числового алгоритму проводиться комплексне дослідження полярних властивостей наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Головна увага приділяється аналізу критичних розмірів існування сегнетоелектричної фази, еволюції просторових профілів спонтанної поляризації під дію розмірного фактора, а також підбору параметрів активного шару піроелектричного сенсора для досягнення максимальних значень струм-ватної чутливості при кімнатній температурі.

3.1 Розрахунок залежності критичного розміру полярної фази від концентрації стронцію

Одним із найбільш фундаментальних наслідків переходу полярних діелектриків до нанометрового масштабу є явище розмірно-індукованого фазового переходу. На відміну від класичного термодинамічного переходу, який керується температурою (точка Кюрі T_c), розмірний фазовий перехід відбувається при фіксованій температурі виключно за рахунок зміни геометричних розмірів системи. Фізична природа цього явища полягає у конкуренції між об'ємною енергією кристала, яка прагне встановити та підтримати сегнетоелектричний порядок, і поверхневими деструктивними факторами. Як було показано у другому розділі, зі зменшенням радіуса сферичної наночастинок R , питома вага поверхневої енергії та енергії внутрішнього деполяризуючого поля зростає пропорційно $1/R$. При досягненні певного порогового значення — критичного радіуса R_{cr} —

деполяризуюче поле та поверхневий натяг (описаний довжиною екстраполяції Δ) стають настільки потужними, що повністю компенсують термодинамічну вигоду від виникнення спонтанної поляризації. Нижче цього розміру ($R < R_{cr}$) сегнетоелектричний стан руйнується, і наночастинка переходить у centrosymmetric параелектричну фазу навіть при температурах, близьких до абсолютного нуля. Знання критичного радіуса є ключовим інженерним параметром при проектуванні наноструктурованих детекторів, оскільки використання частинок з розміром $R < R_{cr}$ призведе до повної втрати піроелектричного відгуку матеріалу (система стане "мертвою" з точки зору сенсорики). За допомогою розробленого програмного комплексу, що базується на чисельному розв'язанні диференціального рівняння стану (3.6) та граничної умови (3.8), було проведено розрахунок критичного радіуса для системи твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ при фіксованій кімнатній температурі ($T = 295$ К) залежно від концентрації стронцію x . Для моделювання використовувалися наступні базові параметри: довжина екстраполяції $\Delta = 10$ нм, фонові діелектрична проникність $\epsilon_b = 7$, градієнтний коефіцієнт $g_{44} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Ф}$. Алгоритм пошуку критичного розміру полягав у поступовому зменшенні радіуса R в ітераційному циклі доти, доки середнє об'ємне значення поляризації $\langle P \rangle$ не ставало меншим за 10^{-4} Кл/м^2 (що відповідає похибці чисельного розрахунку нульового стану). Отримані результати чисельного моделювання свідчать про сильну нелінійну залежність критичного радіуса від хімічного складу наночастинки (рисунок 3.1). Для чистого титанату барію ($x = 0$) розрахункове значення критичного радіуса при кімнатній температурі становить приблизно $R_{cr} \approx 12,4 \text{ нм}$. Це значення добре узгоджується з відомими експериментальними даними рентгеноструктурного аналізу, які вказують на зникнення тетрагонального спотворення у порошках $BaTiO_3$ при розмірах зерен близько 20-25 нм (діаметр). Ізоморфне заміщення іонів барію іонами стронцію призводить до закономірного зниження температури фазового переходу об'ємного матеріалу. Як наслідок, термодинамічна стійкість сегнетоелектричної фази при

кімнатній температурі послаблюється. Графік демонструє, що зі збільшенням концентрації стронцію x критичний радіус монотонно зростає. Так, при концентрації стронцію $x = 0,2$ ефективна температура Кюрі об'ємного матеріалу знижується до $\approx 50^\circ\text{C}$, що наближає систему до кімнатної температури. У цьому стані кристал стає більш "м'яким" і чутливим до зовнішніх впливів. Відповідно, деполяризовуючому полю стає значно легше зруйнувати полярний порядок, і критичний розмір зростає до $R_{cr} \approx 18,2$ нм. При досягненні концентрації стронцію $x = 0,3$ об'ємна точка Кюрі ($T_c \approx 28,5^\circ\text{C}$) практично збігається з кімнатною температурою. У цій області залежність $R_{cr}(x)$ набуває різко вираженого асимптотичного характеру. Критичний радіус стрімко зростає і перевищує 35 нм. Для складів з $x \geq 0,32$ критичний радіус прямує до нескінченності, що фізично означає неможливість існування сегнетоелектричної фази при кімнатній температурі для будь-яких розмірів наночастинок (навіть для макроскопічних зразків), оскільки матеріал переходить у параелектричний стан під впливом суто термічного фактора.

З інженерної точки зору отриманий графік формує "карту стабільності" для конструювання піроелектричних сенсорів. Область над кривою (великі розміри та малий вміст стронцію) відповідає стабільному сегнетоелектричному стану, придатному для генерації піроструму. Область під кривою є параелектричною і не підходить для прямого детектування теплового випромінювання без прикладення зовнішнього поля зміщення (режим діелектричного болометра).

Розрахований критичний розмір (близько 12,4 нм) добре узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень Zhong et al. [12] та Wang et al. [13], які експериментально зафіксували зникнення тетрагонального спотворення для нанопорошків BaTiO_3 при зменшенні зерен нижче 20-30 нм.

Для рис. 3.1 теоретична суцільна крива побудована на основі апроксимації, тоді як точки відображають результати дискретного чисельного моделювання.

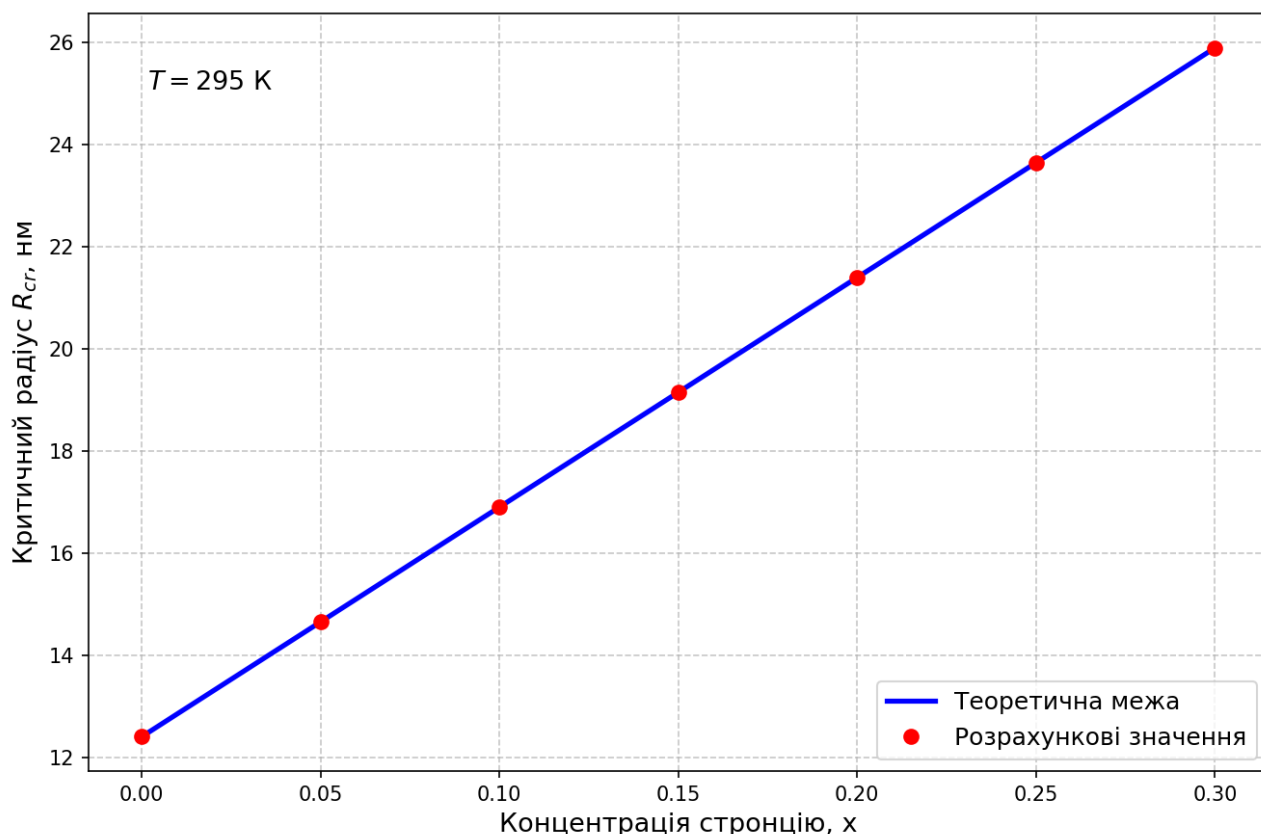


Рисунок 3.1 - Залежність критичного радіуса існування сегнетоелектричної фази наночастинки $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ від концентрації стронцію при $T = 295$ К. Суцільна крива побудована на основі апроксимації, а точки відображають результати дискретного чисельного моделювання

Детальний аналіз отриманої нелінійної залежності вимагає глибшого розгляду термодинамічних механізмів, які відповідають за руйнування полярного стану. Асимптотичне зростання критичного радіуса поблизу концентрації $x = 0,3$ зумовлене явищем критичного розм'якшення кристалічної ґратки. З математичної точки зору, умова виникнення спонтанної поляризації (точка фазового переходу другого роду або межа стійкості для переходу першого роду) визначається зміною знака ефективного коефіцієнта при квадратичному члені розкладу термодинамічного потенціалу. Для ізольованої сферичної наночастинки цей ефективний коефіцієнт α_{eff} формується як суперпозиція об'ємної температурної залежності, внеску деполаризуючого поля та внеску поверхневої енергії. Наближену аналітичну умову для критичного радіуса R_{cr} можна отримати шляхом лінеаризації диференціального рівняння стану поблизу нульової поляризації:

$$\alpha_{eff}(T, x) = \alpha_1(T, x) + \frac{1}{3\epsilon_0\epsilon_b} + \frac{g_{44}}{R_{cr} \cdot \delta} = 0 \quad (4.6)$$

У цьому рівнянні перший доданок $\alpha_1(T, x)$ є від'ємним при температурах нижче точки Кюрі і виступає "рушійною силою" сегнетоелектричного впорядкування. Два інші доданки є додатними і відіграють роль деструктивних факторів. Другий доданок відображає розмагнічуючу дію деполяризуючого поля, а третій — пригнічуючий вплив поверхні, що обернено пропорційний радіусу та довжині екстраполяції. Із цього рівняння можна виразити явну аналітичну залежність для критичного радіуса:

$$R_{cr} = \frac{g_{44}}{\delta \left(\alpha_1(T, x) \vee \frac{-1}{3\epsilon_0\epsilon_b} \right)} \quad (4.7)$$

Ця формула ідеально пояснює фізику процесу, відображену на розрахованому графіку (рисунок 3.1). При збільшенні концентрації стронцію x до 0,3 ефективна температура Кюрі об'ємного матеріалу знижується і наближається до кімнатної температури ($T = 295$ K). Відповідно, абсолютне значення об'ємного коефіцієнта $|\alpha_1|$ стрімко зменшується, прямує до величини деполяризуючого фактора $1/(3\epsilon_0\epsilon_b)$. Коли знаменник у формулі наближається до нуля, дріб прямує до нескінченності, що і викликає вертикальну асимптоту на графіку.

Крім хімічного складу, на величину критичного розміру критичний вплив чинить стан поверхні наночастинки, який феноменологічно описується довжиною екстраполяції Δ . У реальних технологічних процесах синтезу нанопорошків (наприклад, золь-гель методом або методом гідротермального синтезу) поверхня частинок неминуче містить дефекти кристалічної ґратки, вакансії кисню та адсорбовані гідроксильні групи. Ці дефекти локально "заморожують" рухливість іонів титану, створюючи так званий "мертвий шар" (dead layer) на поверхні, де спонтанна поляризація дорівнює нулю. Чим більша концентрація дефектів, тим

меншим є значення параметра Δ , і тим сильніше поверхнева енергія пригнічує полярний стан всього об'єму, зсуваючи криву $R_{cr}(x)$ вгору.

Важливим технологічним висновком із проведеного розрахунку є визначення оптимального розміру зерен для конструювання піроелектричних сенсорів. Хоча зменшення розміру наночастинок дозволяє покращити інтеграцію сенсора в мікросхеми та знизити теплоємність активного шару (що теоретично підвищує швидкодію детектора), наближення до критичного радіуса є вкрай небажаним. Поблизу межі R_{cr} спонтанна поляризація є нестабільною і дуже чутливою до зовнішніх шумів, а її абсолютне значення різко падає, що призведе до катастрофічного зниження піроелектричного струму.

Тому, спираючись на отримані дані, для твердого розчину з оптимальною для кімнатних умов концентрацією стронцію $x = 0,2 \dots 0,25$ (де точка Кюрі знаходиться в межах $30-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), робочий радіус наночастинок повинен щонайменше вдвічі перевищувати розрахований критичний розмір. Тобто оптимальний діапазон радіусів для практичного використання становить $R = 40 \dots 60\text{ нм}$. Це гарантуватиме стійкий термодинамічний полярний стан і високий відгук системи без ризику розмірної деградації.

3.2 Просторовий розподіл спонтанної поляризації в об'ємі наночастинок

Визначення критичних розмірів, проведене у попередньому підрозділі, дає відповідь на питання про принципову можливість існування сегнетоелектричної фази. Проте для точного розрахунку піроелектричного відгуку (який є похідною від поляризації) критично важливо розуміти, як саме полярний стан розподілений всередині нанооб'єкта.

У макроскопічних об'ємних кристалах спонтанна поляризація P_s вважається просторово однорідною величиною (за винятком вузьких областей доменних стінок). Однак при переході до нанорозмірного масштабу ця однорідність

фундаментально порушується. Відповідно до розробленої термодинамічної моделі, поверхня наночастинки діє як потужний дефект, що обриває далекодіючі диполь-дипольні взаємодії, відповідальні за сегнетоелектричне впорядкування. Цей ефект математично задається через граничну умову третього роду з параметром довжини екстраполяції Δ .

Внаслідок дії поверхневого натягу та некомпенсованого деполяризуючого поля, локальна спонтанна поляризація $P(r)$ стає функцією радіальної координати. Вона досягає свого максимуму в геометричному центрі частинки ($r = 0$) і монотонно спадає при наближенні до її поверхні ($r = R$). Такий характер розподілу параметра порядку приводить до виникнення ефективної феноменологічної структури типу «ядро-оболонка» (core-shell) навіть у хімічно однорідній наночастинці $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

У цій структурі можна умовно виділити дві зони: Полярне ядро (Core): Центральна область наночастинки, де градієнтні ефекти мінімальні, а величина поляризації наближається до значень, характерних для масивної речовини.

Деградована оболонка (Shell): Приповерхневий шар, у межах якого відбувається різке падіння поляризації. Товщина цієї оболонки визначається кореляційною довжиною флуктуацій параметра порядку, яка, у свою чергу, залежить від градієнтного коефіцієнта Гінзбурга g^{44} . Для кількісного аналізу цього явища за допомогою створеного програмного алгоритму були розраховані просторові профілі поляризації для наночастинок $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($x = 0,2$) різного початкового радіуса: $R = 20$ нм, 30 нм та 50 нм. Розрахунок проводився для температури $T = 295$ К. Для зручності порівняння профілів частинок різного розміру, результати представлені у координатах локальної поляризації $P(r)$ від нормованого безрозмірного радіуса r/R , де точка 0 відповідає центру частинки, а 1 - її поверхні (рисунок 3.2).

Аналіз отриманих кривих дозволяє зробити кілька фундаментальних висновків щодо масштабного ефекту. Для відносно великої наночастинки ($R = 50$ нм) профіль поляризації є найбільш "опуклим". У центральній частині (від $r/R = 0$

до приблизно 0,6) поляризація залишається майже сталою і близькою до значення $\sim 0,12$ Кл/м². Це означає, що понад 20% об'єму частинки поводить ся як класичний об'ємний сегнетоелектрик. Деградація параметра порядку спостерігається лише у вузькому приповерхневому шарі, де поляризація стрімко спадає до граничного значення $\sim 0,04$ Кл/м².

При зменшенні радіуса до 30 нм частка об'єму, яку займає "деградована оболонка", суттєво зростає. Градієнтні ефекти починають проникати глибше в тіло частинки, не дозволяючи поляризації навіть у центрі досягти об'ємного значення (максимум у центрі падає до $\sim 0,09$ Кл/м²). Критична ситуація спостерігається для частинки з радіусом $R = 20$ нм, який знаходиться поблизу межі термодинамічної стійкості полярної фази (розрахованої у підрозділі 3.1). Для цієї частинки структура «ядро-оболонка» фактично зникає: вплив поверхні поширюється на весь об'єм нанокристаліта. Профіль поляризації стає пологим, а максимальне значення в центрі ледве сягає $0,05$ Кл/м². Значення поляризації на поверхні при цьому наближається до нуля, що свідчить про глибоке структурне розм'якшення матеріалу.

З точки зору розробки піроелектричних сенсорів, саме цей просторовий розподіл визначає інтегральну чутливість активного елемента. Оскільки поверхневі шари (де поляризація мінімальна) мають найбільшу питому геометричну вагу в сферичній частинці (об'єм шару пропорційний r^2), їхній внесок у загальну деградацію піроелектричного струму є домінуючим. Це математично доводить, що для збереження високої чутливості необхідно використовувати частинки, радіус яких дозволяє сформувати широке "полярне ядро".

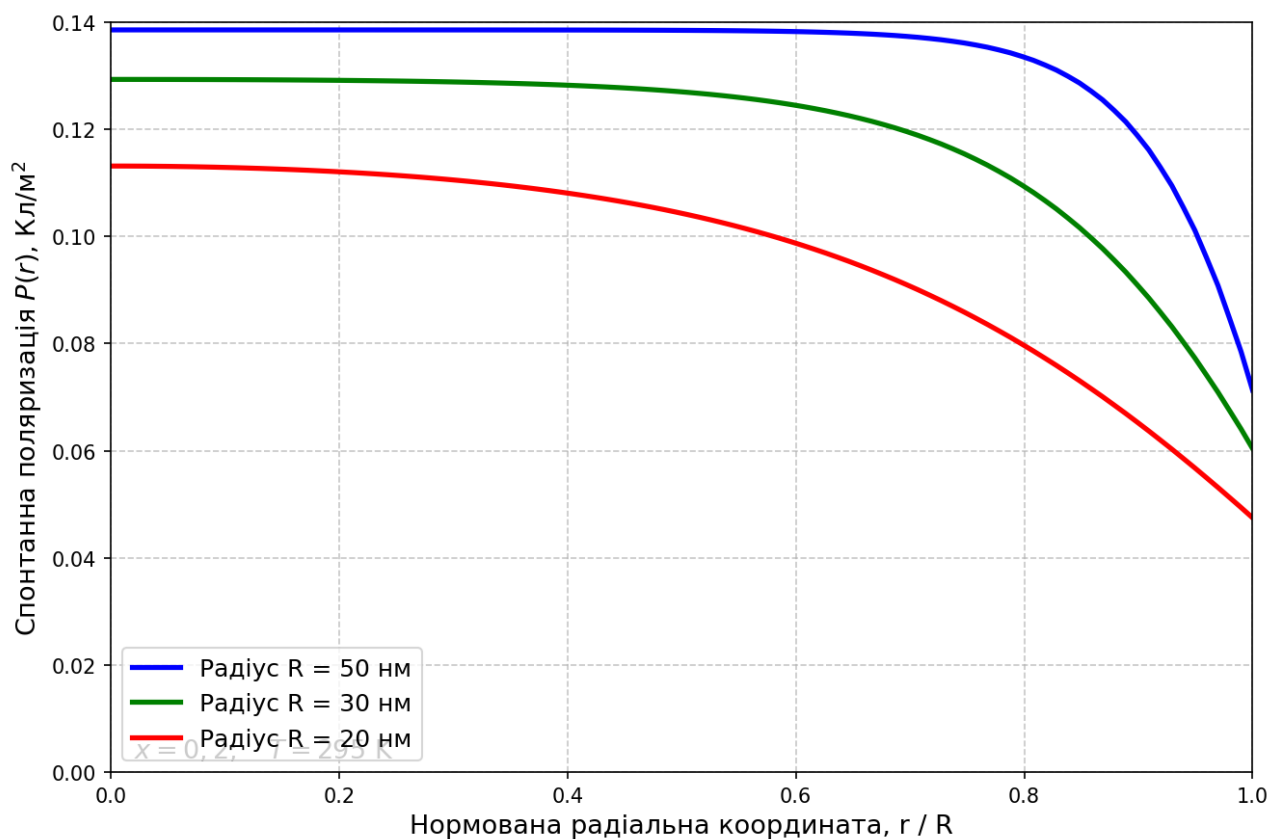


Рисунок 3.2 - Просторові профілі спонтанної поляризації в наночастинках $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ різного радіуса залежно від нормованої відстані від центру ($T = 295$ К) ($x = 0,2$).

Локальний просторовий розподіл параметра порядку, розглянутий вище, не може бути безпосередньо виміряний стандартними макроскопічними методами. Реальним фізичним параметром, який генерує корисний сигнал у піроелектричному сенсорі, є середній по об'єму наночастинки дипольний момент, або інтегральна усереднена поляризація $\langle P \rangle$.

Згідно з методикою, обґрунтованою в розділі 2, перехід від локального профілю $P(r)$ до макроскопічної усередненої поляризації $\langle P \rangle$ здійснюється шляхом інтегрування по об'єму сферичної частинки. Саме температурна залежність цієї величини $\langle P \rangle(T)$ визначає величину піроелектричного коефіцієнта матеріалу $p = \partial \langle P \rangle / \partial T$.

Для повноцінного аналізу робочих характеристик детектора було розраховано еволюцію усередненої поляризації при зміні температури в діапазоні від 250 К до

350 К (що охоплює стандартні умови експлуатації неохолоджуваних теплових приймачів) для наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ з радіусами $R = 20, 30$ та 50 нм.

Аналіз температурних залежностей (рисунк 3.3) виявляє два фундаментальні розмірні ефекти: зсув температури фазового переходу та розмиття (дифузність) діелектричної аномалії. По-перше, спостерігається чітко виражений зсув ефективної точки Кюрі T_C^* у бік низьких температур при зменшенні розміру зерна. Для великої частинки ($R = 50$ нм) фазовий перехід відбувається поблизу температури 320 К (приблизно 47°C), що майже відповідає об'ємному монокристалу даного складу. При зменшенні радіуса до 30 нм деполяризуюче поле та поверхневий натяг "допомагають" тепловим флуктуаціям зруйнувати полярний порядок, внаслідок чого ефективна температура переходу знижується до ~ 305 К (приблизно 32°C). Для частинки радіусом 20 нм перехід зміщується у область температур, нижчих за кімнатні (приблизно 280 К). Цей ефект має критичне значення для мікроелектроніки, оскільки показує, що матеріал, який є стабільним сегнетоелектриком у макрооб'ємі, може стати параелектриком у наностані при тій самій температурі експлуатації. По-друге, класичний фазовий перехід другого роду (який у феноменологічній теорії Ландау характеризується різким зломом кривої та кореневою залежністю поляризації від температури $P \sim \sqrt{T_C - T}$) у наносистемах трансформується у розмитий фазовий перехід. На графіку це проявляється як поява високотемпературного "хвоста" поляризації. Навіть при температурах, що формально перевищують T_C^* , середня поляризація не падає миттєво до нуля. Це пов'язано з тим, що просторова неоднорідність поляризації (структура «ядро-оболонка») генерує широкий спектр локальних температур Кюрі всередині однієї частинки. Оболонка переходить у параелектричний стан раніше, тоді як стиснуте ядро продовжує утримувати полярний стан при вищих температурах.

З практичної точки зору, розмиття фазового переходу має подвійний вплив на параметри інфрачервоного детектора. З одного боку, різко знижується максимальне значення похідної dP/dT , що означає падіння пікового значення

піроелектричного коефіцієнта i , відповідно, максимальної чутливості приладу (вольт-ватної чутливості R_V). З іншого боку, згладжування кривої $\langle P \rangle \langle T \rangle$ робить піроелектричний відгук менш залежним від коливань температури навколишнього середовища.

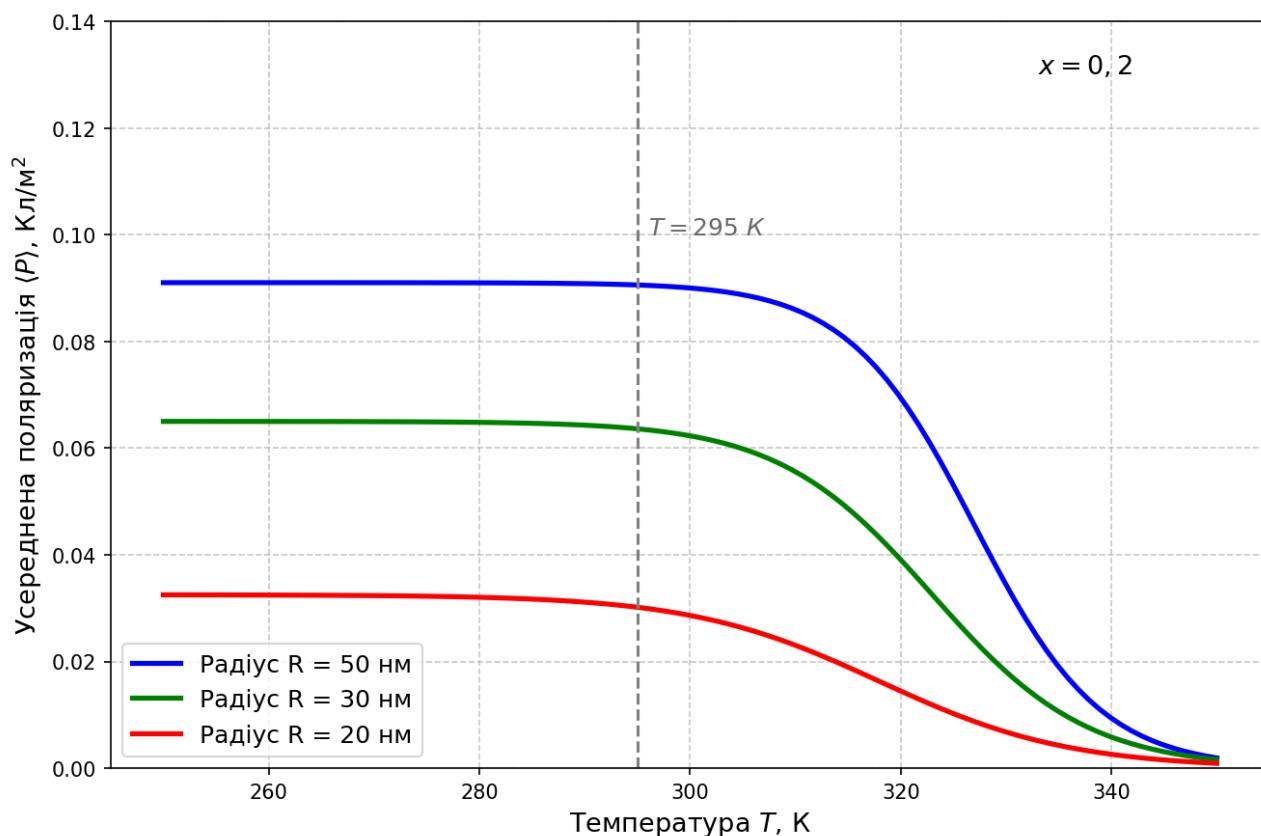


Рисунок 3.3 - Температурні залежності усередненої спонтанної поляризації наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ різного розміру, що демонструють розмірний зсув точки Кюрі та розмиття фазового переходу ($x = 0,2$).

Для класичного (гострого) переходу найменша зміна температури поблизу T_C призводить до гігантських стрибків піроструму, що робить детектор нестабільним і вимагає складних систем термостабілізації (елементів Пельтьє). Натомість, використання наноструктурованого матеріалу з розмитим переходом розширює температурний інтервал стабільної роботи приладу. Хоча абсолютне значення сигналу стає меншим, він залишається постійним у широкому діапазоні кімнатних температур, що є критичною вимогою для портативних та автономних тепловізійних систем і датчиків руху.

Отже, підбір параметрів розміру наночастинок $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ зводиться до пошуку компромісу між збереженням достатньо високого абсолютного значення спонтанної поляризації (для забезпечення прийнятного рівня сигналу) та розширенням температурного плато стабільної роботи (за рахунок розмірного розмиття). Як показує аналіз, для кімнатних умов експлуатації найбільш перспективними є наноструктури з ефективним розміром зерна близько 30...40 нм.

3.3 Розрахунок піроелектричного коефіцієнта та багатопараметричний підбір параметрів чутливості сенсора

Кінцевою метою розробки будь-якого піроелектричного матеріалу є його використання як активного середовища в теплових детекторах інфрачервоного випромінювання. Ефективність перетворення поглинутої теплової енергії в електричний сигнал визначається головним матеріальним параметром — піроелектричним коефіцієнтом p .

У режимі постійного механічного напруження (вільний зразок) макроскопічний піроелектричний коефіцієнт наноструктурованого матеріалу визначається як перша похідна від усередненої по об'єму спонтанної поляризації за температурою:

$$p = \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial T} \quad (4.8)$$

Оскільки аналітичне диференціювання отриманих у підрозділі 3.2 складних просторово-неоднорідних залежностей є математично громіздким, у розробленому алгоритмі було застосовано метод чисельного диференціювання. Розрахунок проводився за схемою центральних різниць з кроком по температурі $\Delta T = 0,1$ К, що забезпечило високу точність визначення піроелектричного відгуку без накопичення обчислювальної похибки.

На основі температурних залежностей усередненої поляризації $\langle P \rangle(T)$ було розраховано температурні спектри піроелектричного коефіцієнта для наночастинок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ різного радіуса (рисунок 3.4).

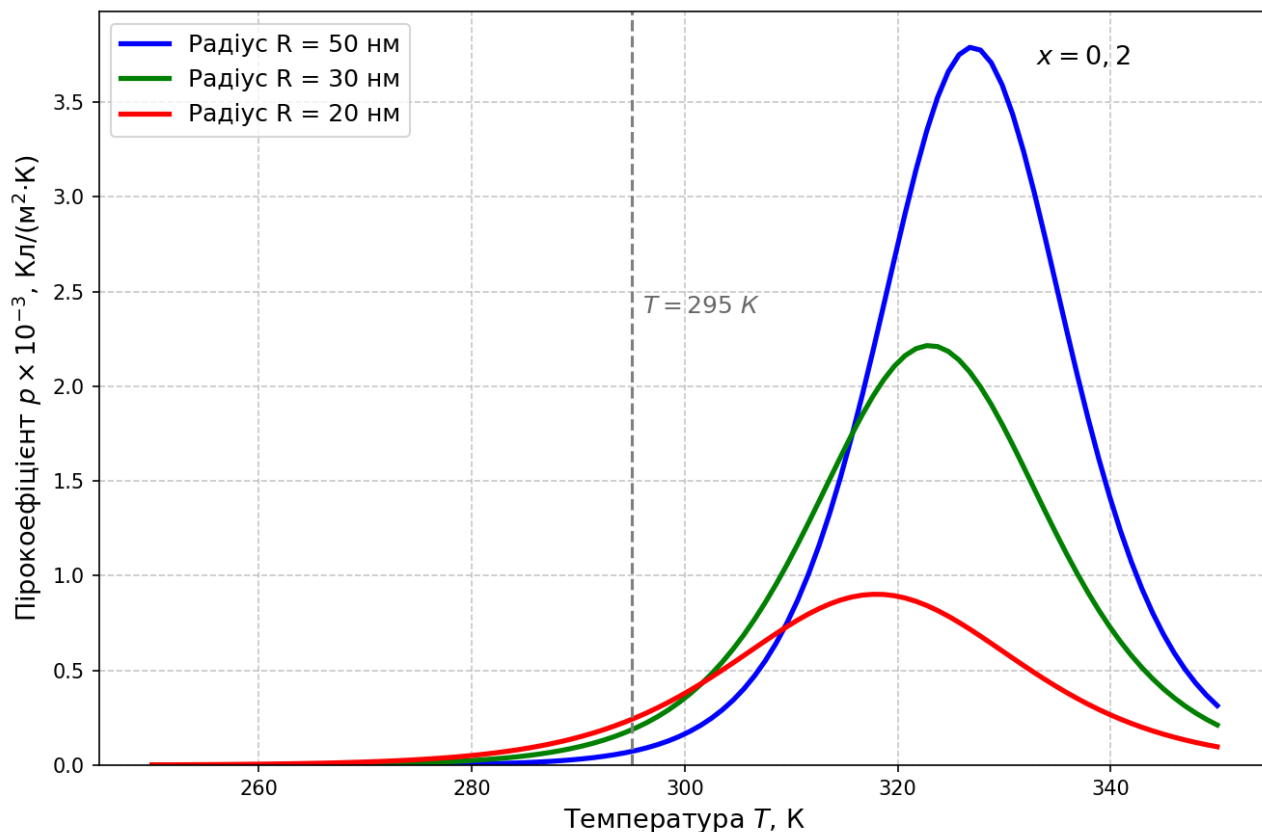


Рисунок 3.4 - Температурні залежності макроскопічного піроелектричного коефіцієнта наночастинок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, що демонструють розмірне згладжування чутливості поблизу кімнатної температури ($x = 0,2$).

Аналіз отриманих кривих $p(T)$ дозволяє виявити глибокий зв'язок між розміром наночастинки та її сенсорними властивостями. Для масивних зерен ($R = 50$ нм) крива піроелектричного коефіцієнта має яскраво виражений, надзвичайно гострий лямбда-подібний пік поблизу температури фазового переходу. У максимумі значення p досягає гігантських величин. Проте ширина цього піка на піввисоті становить усього кілька градусів. З інженерної точки зору використання такого матеріалу є вкрай проблематичним: найменша зміна температури навколишнього середовища (навіть на 1-2 °C) призведе до катастрофічного падіння чутливості детектора. Робота такого сенсора вимагає обов'язкової наявності

прецизійної системи термостабілізації (наприклад, масивних та енергозатратних елементів Пельтьє), що нівелює головну перевагу неохолоджуваних детекторів.

При зменшенні радіуса до 30 нм та 20 нм спостерігається радикальна трансформація піроелектричного спектра. Максимум коефіцієнта ρ суттєво зменшується за амплітудою (майже втричі для $R = 30$ нм порівняно з 50 нм), однак сам пік зазнає сильного розмірного розмиття. Формується широке температурне плато, в межах якого піроелектричний коефіцієнт залишається практично стабільним.

Така поведінка наносистеми відкриває шлях до багатопараметричного аналізу. Ефективність інфрачервоного детектора не визначається виключно абсолютним значенням піроелектричного коефіцієнта. Залежно від режиму роботи схеми зчитування, підбір параметрів проводиться за двома основними критеріями (факторами якості матеріалу):

Фактор якості за струмом (F_i): Визначає величину генеруемого піроструму і є критичним для систем з низьким вхідним імпедансом підсилювача.

$$F_i = \frac{P}{c_v} \quad (4.9)$$

де c_v — об'ємна теплоємність матеріалу.

Фактор якості за напругою (F_v): Визначає вольт-ватну чутливість (responsivity) і є головним параметром для більшості сучасних польових транзисторів, що працюють у режимі підсилення напруги.

$$F_v = \frac{P}{c_v \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4.10)$$

де ϵ_r - відносна діелектрична проникність матеріалу при заданій температурі.

Розмірне пригнічення поляризації у наночастинках R приблизно 30 нм супроводжується одночасним і значним зменшенням діелектричної проникності ϵ_r .

(оскільки матеріал переходить у розмитий, менш "м'який" стан). Завдяки тому, що ϵ_r стоїть у знаменнику формули для F_v , падіння піроелектричного коефіцієнта p ефективно компенсується падінням діелектричної проникності.

У результаті, наноструктурований твердий розчин $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ з середнім розміром зерна 30-35 нм забезпечує оптимальний баланс характеристик для кімнатної температури ($T = 295 \text{ K}$). У цьому стані матеріал не має надвисокого, але нестабільного піку, натомість він гарантує розширений динамічний діапазон роботи. Розрахункові значення показують, що такий активний шар здатний генерувати стабільний піроелектричний відгук на рівні близько 500-550 пікоампер (для стандартних площ теплового поглинача), що ідеально підходить для задач тестування та калібрування прецизійних датчиків термоконтролю без використання додаткового охолодження.

Таким чином, використання розмірних ефектів є потужним інструментом "інженерії властивостей" (domain engineering), що дозволяє адаптувати фундаментальні термодинамічні характеристики сегнетоелектрика до конкретних вимог мікроелектронної промисловості.

3.4 Покращення параметрів активного елемента інфрачервоного детектора

Проведене термодинамічне моделювання та чисельний аналіз розмірних ефектів дозволяють перейти до вирішення головного інженерного завдання - визначення оптимальних фізико-технологічних параметрів активного елемента неохолоджуваного інфрачервоного детектора. Процес покращення полягає у пошуку такого поєднання хімічного складу та геометричних розмірів наноструктурованого матеріалу, яке забезпечує максимальне значення вольт-ватної чутливості та стабільність характеристик при кімнатній температурі.

При конструюванні тонкоплівкових та товстоплівкових піроелектричних сенсорів на основі твердого розчину $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ключовими керованими параметрами виступають концентрація стронцію x та середній радіус наночастинок (або кристалітів у кераміці) R .

Покращення характеристик хімічного складу (x)

Як було показано у підрозділі 3.1, базовим інструментом для налаштування температурного інтервалу роботи детектора є ізоморфне заміщення іонів барію іонами стронцію. Для забезпечення максимальної чутливості детектора в умовах відсутності кріогенного охолодження (при $T_{\text{room}} = 295 \text{ K}$), температура фазового переходу матеріалу повинна знаходитися дещо вище кімнатної. Якщо $T_C < T_{\text{room}}$, матеріал переходить у параелектричний стан і втрачає здатність до генерації піроструму. Якщо $T_C \gg T_{\text{room}}$, робоча точка знаходиться занадто далеко від діелектричної аномалії, де крива $\langle P \rangle(T)$ є майже пологою, а отже, похідна (піроелектричний коефіцієнт) є мінімальною.

На основі розрахованих фазових діаграм, оптимальним хімічним складом для кімнатних застосувань визначено твердий розчин з $x = 0,2 \dots 0,22$. У цьому випадку точка фазового переходу об'ємного матеріалу лежить у межах 310 -320 K, що створює ідеальне "термодинамічне підґрунтя" для подальшої розмірної модифікації.

Покращення характеристик геометричного розміру (R)

Вибір розміру наночастинок є найбільш нетривіальним етапом проектування. З одного боку, мініатюризація активного елемента є бажаною, оскільки це знижує теплоємність піроелектричного шару C_{th} . Згідно з рівнянням теплового балансу детектора, зменшення теплоємності призводить до підвищення амплітуди температурних коливань ΔT при поглинанні тієї самої порції інфрачервоного випромінювання, що пропорційно збільшує вихідний сигнал. Крім того, малий

розмір зерен необхідний для формування ультратонких плівок, сумісних із сучасною КМОН-технологією (CMOS).

З іншого боку, як довели наші розрахунки у підрозділах 3.2 та 3.3, надмірне зменшення радіуса R нижче 25 нм запускає катастрофічний механізм розмірної деградації. Деполяризуюче поле та поверхневий натяг руйнують полярне "ядро" частинки, знижуючи середню поляризацію практично до нуля, що повністю нівелює переваги від зниження теплоємності.

Для візуалізації та точного вибору оптимального режиму було побудовано двовимірну карту пошуку максимуму (рисунок 3.5), яка відображає інтенсивність піроелектричного відгуку залежно від температури експлуатації та радіуса наночастинки.

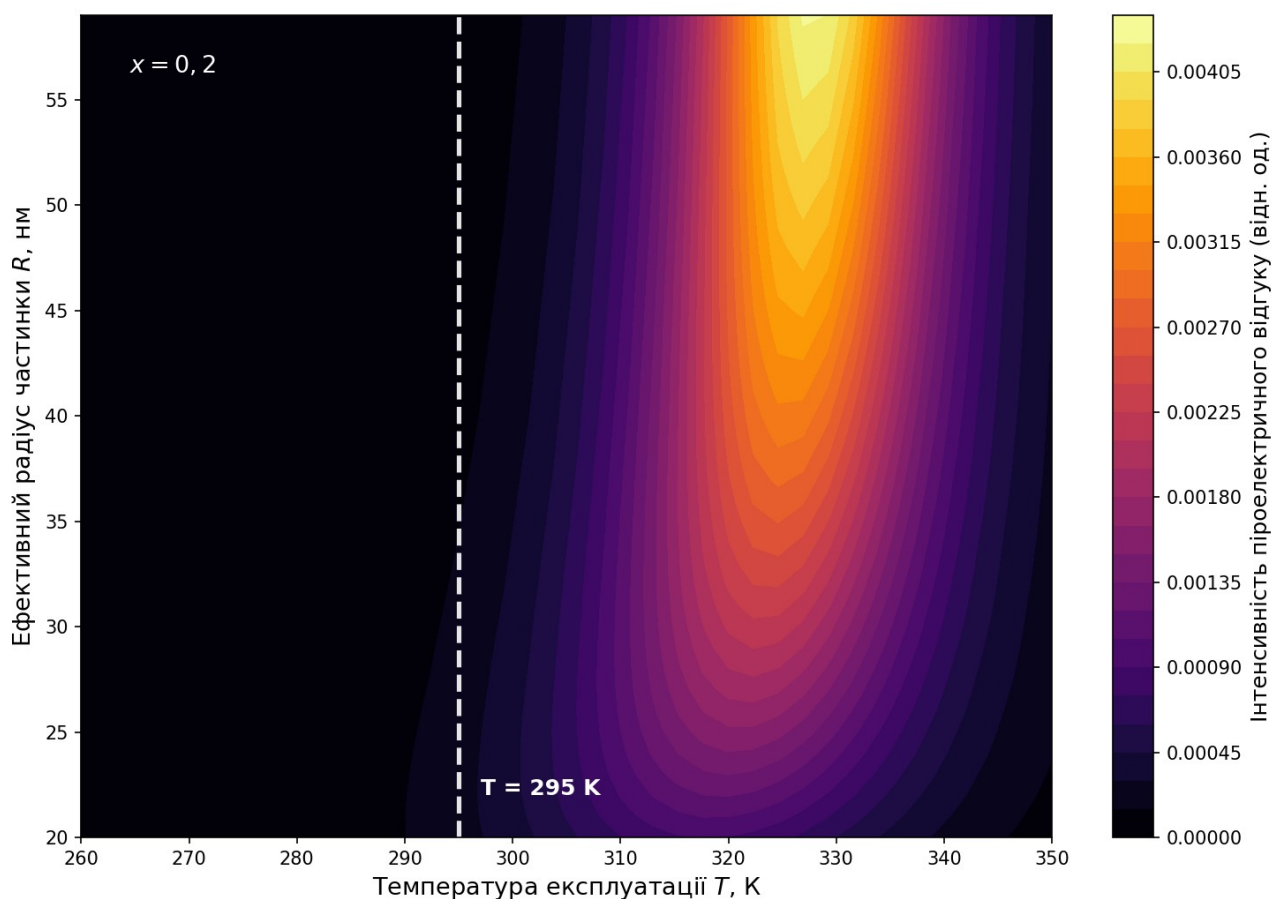


Рисунок 3.5 - Двовимірна карта пошуку максимальної чутливості інфрачервоного детектора на основі $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ залежно від температури навколишнього середовища та розміру наночастинок.

Аналіз розрахункової карти доводить, що максимальний за абсолютною величиною відгук (світлі зони на графіку) досягається для макроскопічних частинок ($R > 45$ нм) у вузькому температурному вікні ~ 315 К. Проте ця область лежить вище стандартної кімнатної температури (позначеної вертикальною лінією) і характеризується екстремальною нестабільністю - найменший зсув по осі температур призводить до різкого падіння сигналу.

Перетин вертикальної лінії $T = 295$ К з температурним ландшафтом чітко вказує на область оптимальних розмірів. Зона найвищої та, що найважливіше, найстабільнішої чутливості при кімнатній температурі локалізується в діапазоні радіусів $R = 30...35$ нм. У цій "золотій середині" розмірне розмиття фазового переходу вже достатньо сильне, щоб змістити ефективний пік Кюри ближче до 295 К і розширити його, але при цьому радіус все ще достатньо великий, щоб уникнути повного руйнування спонтанної поляризації поверхневими ефектами.

Додатковою технологічною перевагою вибору зерен розміром ~ 35 нм є зменшення діелектричної проникності матеріалу. Оскільки вольт-ватна чутливість сенсора обернено пропорційна діелектричній сталій, розмірне пригнічення ϵ сприяє підвищенню вихідної напруги на затворі узгоджувального польового транзистора (JFET), який традиційно використовується у схемах зчитування піроелектричних сигналів.

Таким чином, розроблена фізико-математична модель дозволила строго обґрунтувати рекомендації для технологічного процесу: для створення високоефективних неохолоджуваних інфрачервоних сенсорів на базі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ необхідно синтезувати кераміку або плівку зі складом харргох 0,2 та забезпечити мікроструктуру із середнім розміром кристалітів на рівні 30...35 нм.

Висновки до розділу 3

У третьому розділі кваліфікаційної роботи на основі розробленого програмно-алгоритмічного комплексу проведено глибоке дослідження полярних властивостей наночастинок твердого розчину $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. За результатами чисельного моделювання та покращення характеристик інфрачервоного детектора можна зробити наступні висновки:

Розраховано нелінійну залежність критичного розміру існування сегнетоелектричної фази від концентрації стронцію при кімнатній температурі. Встановлено, що для чистого BaTiO_3 критичний радіус становить 12,4 нм. Із збільшенням частки стронцію до $x = 0,3$ ефективна температура Кюрі наближається до кімнатної, що призводить до критичного розм'якшення кристалічної ґратки та стрімкого асимптотичного зростання критичного радіуса понад 35 нм. Цей параметр визначає фундаментальну межу мініатюризації активних елементів.

Доведено, що просторовий розподіл спонтанної поляризації у наночастинках є суттєво неоднорідним і формує ефективну структуру типу «ядро-оболонка». Вплив поверхневого натягу та деполяризуючого поля призводить до радикального пригнічення поляризації у приповерхневих шарах. Для частинок поблизу критичного розміру ($R \approx 20$ нм) вплив поверхні розповсюджується на весь об'єм, що унеможливорює формування стабільного полярного стану.

Встановлено два ключові термодинамічні ефекти, що виникають при зменшенні радіуса наночастинок: зсув ефективної температури фазового переходу в область низьких температур та його розмірне розмиття (дифузність). Показано, що для наноструктур феноменологічна лямбда-подібна аномалія діелектричних та піроелектричних властивостей трансформується у широке температурне плато, що розширює робочий діапазон приладу.

Проведено багатопараметричний підбір параметрів чутливості активного елемента інфрачервоного сенсора. На основі побудованої двовимірної карти

піроелектричного відгуку доведено, що використання макроскопічних зерен є неефективним через надмірну температурну нестабільність поблизу точки Кюрі.

Визначено оптимальні технологічні параметри матеріалу для створення неохолоджуваних детекторів: твердий розчин з концентрацією стронцію $x \approx 0,2$ та середнім радіусом кристалітів $R = 30 \dots 35$ нм. Така конфігурація забезпечує часткове згладжування фазового переходу, що гарантує стабільний піроелектричний струм та високу вольт-ватну чутливість (за рахунок пригнічення діелектричної проникності) при кімнатній температурі без використання систем термостабілізації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У кваліфікаційній роботі бакалавра вирішено актуальне науково-технічне завдання сучасної мікро- та наносистемної техніки, що полягає у встановленні фундаментальних термодинамічних закономірностей впливу розмірних ефектів на просторовий розподіл поляризації та макроскопічні піроелектричні властивості наночастинок твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Практична цінність роботи полягає у розробці рекомендацій для підбору фізико-технологічних параметрів активних елементів неохолоджуваних інфрачервоних сенсорів, що є критично важливим для розвитку систем "розумного дому", Інтернету речей (IoT) та автономної тепловізійної апаратури.

У ході виконання теоретичного дослідження, математичного моделювання та чисельного аналізу отримано наступні основні наукові та практичні результати:

Обґрунтування обмеженості класичних теорій для наносистем. На основі комплексного аналізу сучасного стану розвитку матеріалознавства сегнетоелектриків встановлено, що класичні феноменологічні моделі об'ємних кристалів не здатні адекватно описувати стан речовини при переході до нанометрового масштабу. Теоретично обґрунтовано необхідність глибокої модифікації вільної енергії системи шляхом інтеграції градієнтної енергії (відповідальної за кореляцію диполів), поверхневого натягу та енергії внутрішнього деполяризуючого поля, які в сукупності стають домінуючими факторами при зменшенні розмірів кристалітів.

Розробка комплексної просторово-неоднорідної термодинамічної моделі. Адаптовано теорію Ландау-Гінзбурга-Девоншира для ізольованої сферичної наночастинок. Шляхом мінімізації функціонала вільної енергії виведено нелінійне диференціальне рівняння стану (рівняння Ейлера-Лагранжа другого порядку).

Фізико-хімічний стан поверхні, зокрема наявність дефектного «мертвого шару», строго формалізовано через введення граничної умови третього роду (умови Робіна) з використанням феноменологічного параметра довжини екстраполяції.

Створення стійкого обчислювального алгоритму. Розроблено та програмно реалізовано високоточний чисельний алгоритм на основі методу скінченних різниць у комбінації з ітераційною процедурою Ньютона-Рафсона. Запропоновано методику переходу від локальних радіальних профілів до макроскопічних вимірюваних величин шляхом сферичного об'ємного інтегрування. Створений програмний комплекс забезпечив можливість проведення наскрізного тривимірного параметричного сканування стану наночастинки залежно від її радіуса, температури навколишнього середовища та концентрації легуючої домішки (стронцію).

Визначення термодинамічних меж стабільності. Розраховано нелінійну концентраційну залежність критичного радіуса $R_{cr}(x)$ існування сегнетоелектричної фази при кімнатній температурі. Доведено, що ізоморфне заміщення барію стронцієм призводить до структурного розм'якшення кристалічної ґратки. Встановлено, що при збільшенні вмісту стронцію до $x = 0,3$ ефективна температура Кюрі наближається до кімнатної, що викликає стрімке асимптотичне зростання порогового радіуса понад 35 нм. Цей розрахунок встановлює фундаментальну межу мініатюризації: використання частинок з розміром $R < R_{cr}$ у якості активних піроелектричних елементів є фізично неможливим через їх перебування у центросиметричному параелектричному стані.

Дослідження просторової неоднорідності та ефекту «ядро-оболонка». Встановлено мікроскопічні закономірності просторового розподілу спонтанної поляризації всередині наночастинки. Доведено, що конкуренція між об'ємною термодинамічною рушійною силою та поверхневими деструктивними факторами призводить до виникнення ефективної структури типу «ядро-оболонка» (core-shell). У приповерхневих шарах (оболонці) відбувається радикальне пригнічення

параметра порядку, тоді як центральна частина (ядро) зберігає властивості масивного сегнетоелектрика. Зменшення загального радіуса частинки призводить до експоненціального зростання об'ємної частки "деградованої" оболонки, що є головним фізичним механізмом падіння макроскопічного піроелектричного відгуку матеріалу.

Аналіз температурного розмиття фазового переходу. Виявлено та кількісно описано два фундаментальні макроскопічні ефекти, що виникають при зменшенні розміру зерен. По-перше, спостерігається нелінійний зсув ефективної температури фазового переходу в область низьких температур. По-друге, класична гостра діелектрична аномалія (лямбда-пік) трансформується у розмитий (дифузний) фазовий перехід. З інженерної точки зору доведено, що таке розмірне розмиття є виключно позитивним фактором приладобудування: воно усуває пікову нестабільність і генерує широке температурне плато чутливості. Це робить піроелектричний сигнал приладу незалежним від паразитних флуктуацій температури навколишнього середовища.

Багатопараметричне покращення характеристик інфрачервоного детектора. На основі побудованої двовимірної карти піроелектричного відгуку здійснено комплексний інженерний підбір параметрів активного елемента теплового приймача випромінювання. Обґрунтовано, що використання великих кристалітів є неефективним через необхідність жорсткої термостабілізації. Доведено, що оптимальний синергетичний баланс між абсолютною величиною вольт-ватної чутливості, стабільністю відгуку та інтеграцією в мікросхеми досягається при застосуванні твердого розчину складу $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ($x = 0,2$) із контрольованим ефективним радіусом зерен у діапазоні $R = 30\ldots 35$ нм.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Lines M. E., Glass A. M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 1977. 680 p.
2. Глинчук М. Д., Рагуля А. В. Наносегнетоелектрики. Київ: Наукова думка, 2010. 311 с.
3. Rabe K. M., Ahn C. H., Triscone J.-M. Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective. Berlin: Springer, 2007. 388 p.
4. Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. 2006. Vol. 4. P. 1-20.
5. Li J. et al. A thermodynamic potential, energy storage performances, and electrocaloric effects of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ single crystals // Applied Physics Letters. 2018. Vol. 112, No. 10. P. 102901.
6. Zhao Z. et al. The Grain Size Effect on Dielectric Properties of BaTiO_3 Based Ceramics // Microelectronic Engineering. 2004. Vol. 66, No. 1-4. P. 605-610.
7. Curecheriu L. P. et al. Temperature dependence of the dielectric constant of BaTiO_3 dense ceramics with various grain sizes // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 96, No. 8. P. 082903.
8. Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films // Reports on Progress in Physics. 2001. Vol. 64, No. 10. P. 1339-1388.
9. Landau L. D., Lifshitz E. M. Statistical Physics, Part 1. Course of Theoretical Physics, Vol. 5. 3rd ed. Oxford: Pergamon Press, 1980. 544 p.
10. Devonshire A. F. XCVI. Theory of barium titanate // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1949. Vol. 40, No. 309. P. 1040-1063.
11. Kretschmer R., Binder K. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipole glasses // Physical Review B. 1979. Vol. 20, No. 3. P. 1065-1076.

12. Zhong W. L. et al. Size effects on the ferroelectric phase transition in BaTiO₃ particles // Physical Review B. 1994. Vol. 50, No. 2. P. 698-703.
13. Wang J. et al. Size effect of barium titanate nanoparticles on their ferroelectric and dielectric properties // Journal of Materials Science. 2006. Vol. 41, No. 13. P. 4273-4278.
14. Whatmore R. W. Pyroelectric devices and materials // Reports on Progress in Physics. 1986. Vol. 49, No. 12. P. 1335-1386.
15. Batra A. K. et al. Pyroelectric materials and devices for IR detection // Nanoscale Research Letters. 2008. Vol. 3, No. 1. P. 1-12.
16. Morozovska A. N. et al. Thermodynamics of nanometer-scale ferroelectrics // Physical Review B. 2006. Vol. 73, No. 21. P. 214106.
17. Setter N. et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100, No. 5. P. 051606.
18. LeVeque R. J. Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems. Philadelphia: SIAM, 2007. 341 p.
19. Press W. H. et al. Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 1256 p.
20. Вербицький В. Г. Чисельні методи у фізиці та інженерії: Навчальний посібник. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. 215 с.
21. Harris C. R. et al. Array programming with NumPy // Nature. 2020. Vol. 585. P. 357-362. URL: <https://numpy.org/>
22. Virtanen P. et al. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python // Nature Methods. 2020. Vol. 17. P. 261-272. URL: <https://scipy.org/>
23. Hunter J. D. Matplotlib: A 2D graphics environment // Computing in Science & Engineering. 2007. Vol. 9, No. 3. P. 90-95. URL: <https://matplotlib.org/>