

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерства освіти і науки України

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерства освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Шевлякова Ганна Вікторівна

УДК 681.586, 621.382, 537.226

## ДИСЕРТАЦІЯ

Вплив розмірних ефектів на характеристики фероелектриків в приладах  
мікроелектроніки

153 – Мікро- та наносистемна техніка

Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

---

Науковий керівник Морозовська Ганна Миколаївна, д.ф.-м.н., с.н.с.

Київ - 2021

## АНОТАЦІЯ

Шевлякова Г.В. Вплив розмірних ефектів на характеристики фероелектриків в приладах мікроелектроніки. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка (Автоматизація та приладобудування). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Міністерства освіти і науки України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню впливу розмірних ефектів на діелектричні, піроелектричні та електрокалоричні характеристики сферичних фероелектричних наночастинок в приладах мікро- на наноелектроніки, таких як піроелектричні сенсори та твердотільні охолоджувачі.

Фероелектричні матеріали є незамінними елементами піроелектричних сенсорів та електрокалоричних охолоджувачів, які є актуальним для існуючих та інноваційних рішень у галузі безпеки та енергетики. Однак, усі існуючі фероелектрики вимагають значного вдосконалення своїх робочих характеристик, щоб задовольнити сучасні вимоги до передових багатофункціональних пристроїв. Дослідження нанорозмірних фероелектриків є перспективним з точки зору можливості керування властивостями композиту шляхом підбору розміру наночастинок з метою досягнення максимального електрокалоричного відгуку та піроелектричного перетворення.

Використовуючи теоретичний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира, аналітично розраховано типові залежності параметрів піроелектричного та електрокалоричного перетворення від зовнішнього електричного поля, температури та радіусу для сферичних монодоменних фероелектричних наночастинок типу «ядро-оболонка». Розглянута фізична модель відповідає нанокомпозитам з малою концентрацією фероелектричних наночастинок. В межах аналітичної моделі з'ясовано, як зміна розміру наночастинок впливає на температуру та поведінку параметрів піроелектричного та електрокалоричного перетворення в електричному полі на

прикладі наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , вкритих напівпровідниковою оболонкою та поміщених у діелектричний полімер.

Показано, що змінюючи розмір частинки можна отримати максимуми піроелектричного коефіцієнта і зміни електрокалоричної температури, а також змінювати їхні ширину, величину та знак. Отримані аналітичні вирази дозволяють обрати інтервал розмірів частинок, прикладеної напруги та/або температури, за яких показники піроелектричного і електрокалоричного перетворення та електрокалоричний коефіцієнт будуть оптимальними для застосування. Розглянутий розмірний ефект відкриває можливість керування піроелектричними та електрокалоричними властивостями фероелектричних нанокомпозитів, що може бути важливим для поширення їх застосування у перетворювачах енергії та охолоджувальних системах.

Розглянуто вплив ансамблю невзаємодіючих сферичних однодоменних фероелектричних наночастинок типу «ядро-оболонка» різного розміру, вбудованих в діелектричну матрицю. Функція розподілу за розмірами цих наночастинок вибирається як усічений розподіл Гауса від мінімального до максимального радіуса. Для таких нанокомпозитів обчислено залежності електричної поляризації, зміни електрокалоричної температури та діелектричної проникності від зовнішнього електричного поля, які мають характерну форму петель гістерезису. Також обчислено температурні залежності спонтанної поляризації, електрокалоричної зміни температури, піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів. Проаналізовано залежність перелічених температурних та польових характеристик від параметрів функції розподілу частинок за розміром.

Продемонстровано, що залишкова поляризація, коерцитивне поле, максимуми діелектричної проникності та максимуми і мінімуми зміни електрокалоричної температури найсильніше залежать від найбільш імовірного радіуса та дисперсії, і мають найслабшу залежність від максимального радіуса наночастинок. Показано, що температурні залежності спонтанної поляризації, параметри максимумів піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів за однакової величини

дисперсії сильно залежать від найбільш ймовірного радіусу, а за однакової величини найбільш ймовірного радіусу слабо залежать від дисперсії.

Розраховано та проаналізовано залежності піроелектричних факторів якості від середнього радіуса наночастинок у композиті. Залежності підтверджують наявність фазового переходу, індукованого розміром наночастинок, який характеризується наявністю максимумів поблизу середнього критичного радіуса частинок, значення якого зростає зі збільшенням дисперсії функції розподілу. Отримані результати відкривають нову можливість керування піроелектричними і електрокалоричними параметрами фероелектричних нанокомпозитів через параметри розподілу наночастинок за розмірами, що може бути важливим для застосувань у перетворювачах енергії та мікроохолоджувачах.

Досліджено вплив пружної анізотропії, електрострикції, флексоелектрики та деформації невідповідності на морфологію доменної структури в фероелектричних наночастинках типу «ядро-оболонка» сферичної форми. Проведено моделювання скінченних елементів (МСЕ) для багатовісних фероелектричних ядер наночастинок, покритих пружно-ізотропною м'якою або пружно-анізотропною жорсткою параелектричною оболонкою, з деформаціями невідповідності. Останні індукуються різницею сталих ґратки ядра та оболонки.

У випадку ядра, покритого м'якою оболонкою, результати МСЕ показують, що при кімнатній температурі єдиний поляризаційний вихор з дипольним ядром може бути стабільним, якщо електрострикційний зв'язок є відносно слабким. Зі збільшенням анізотропного електрострикційного зв'язку вихор зникає, натомість виникають складні структури замикаючих доменів, які формуються в екваторіальній площині і перетворюються на витягнутий вихор з центральною  $180^\circ$  доменною стінкою біля полюсів ядра. Ця складна морфологія доменів розвивається в ядрі завдяки анізотропній електрострикції, а флексоелектричний зв'язок призводить до додаткової кривизни та скручування ізоповерхонь поляризації.

На відміну від цього, проведений МСЕ для ядра, покритої твердою оболонкою, показує, що при кімнатній температурі анізотропні пружні властивості оболонки можуть стабілізувати вихрові структури з трьома областями замикаючих доменів, які



поступово “перетинаються” в екваторіальній площині ядра і перетворюються у  $120^\circ$  домени поблизу полюсів ядра. Флексоелектричний зв’язок призводить до помітного скручування доменних стінок замикаючих доменів. Деформація невідповідності компенсує викривлення стінок замикаючих доменів у ядрі, обмеженому пружно-анізотропною твердою оболонкою. Наш аналіз конфігурації поляризації виявив різні типи топологічних дефектів, а саме точки Блоха та лінії Ізінга, що утворюються у фероелектричному ядрі, покритому м’якою або жорсткою оболонкою.

Також нами вивчено вплив радіуса ядра на температурну поведінку морфології доменної структури, значення поляризації та температуру фазового переходу, отримано наближені аналітичні вирази для аналізу впливу пружних властивостей оболонки, і деформації невідповідності на фазові діаграми. Фазова діаграма ядра, вкритого пружно-ізотропною м’якою оболонкою, показує відносно невелике, але помітне підвищення температури фазового переходу параелектрик-фероелектрик, викликане флексоелектричним зв’язком, тоді як фазова діаграма для ядра, покритого пружно-анізотропною жорсткою оболонкою виявляє відносно сильний вплив деформації невідповідності. Ефект флексоелектричного зв’язку незначний для жорстких оболонок.

Аналітичні результати, отримані в результаті цього дослідження, можуть бути використані для оптимізації розмірів фероелектричних наночастинок типу «ядро-оболонка» для сучасних застосувань у наноелектроніці та наноохолоджувачах. Зокрема, отримані аналітичні результати дозволяють підбирати оптимальні параметри для досягнення високих негативних значень електрокалоричної зміни температури ансамблю не взаємодіючих наночастинок ядро-оболонка, що важливо для перетворювачів енергії та систем охолодження. Фероелектричні наночастинки ядро-оболонка, поляризація яких розташована у вихороподібній структурі з різними типами точок Блоха та / або дипольярних ядер, є перспективними кандидатами для нанорозмірних польових транзисторів та логічних блоків.

**Ключові слова:** електрокалоричні охолоджувачі, піроелектричні сенсори, фероелектричні наночастинки, електрокалоричні та піроелектричні властивості, розмірний ефект, перетворення енергії, фазовий перехід, показник якості.

## ABSTRACT

*Hanna Shevliakova* The influence of size effects on the properties of ferroelectrics in microelectronic devices. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a PhD Degree in Specialty 153 – Micro- and Nanosystem Technology. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the establishment of the influence of size effects on the dielectric, pyroelectric and electrocaloric properties of spherical ferroelectric nanoparticles in micro- and nanoelectronics devices, such as pyroelectric sensors and solid-state coolers.

Ferroelectric materials are essential elements of pyroelectric sensors and electrocaloric coolers, which are relevant for existing and innovative solutions in the field of safety and energy. However, all existing ferroelectrics require significant improvements in their performance to meet modern requirements for advanced multifunction devices. The study of nanosized ferroelectrics is promising in terms of the ability to control the properties of the composite by selecting the size of nanoparticles in order to achieve maximum electrocaloric response and pyroelectric transformation

Using the Landau-Ginzburg-Devonshire theory in the effective medium approximation, typical dependences of pyroelectric and electrocaloric transformation parameters on the external electric field, temperature and radius of spherical monodomain ferroelectric nanoparticles of the core-shell type are calculated analytically. The considered physical model corresponds to the nanocomposites with low concentration of ferroelectric nanoparticles. Within the analytical model, it was found out how the change in nanoparticle size affects the temperature and behavior of the parameters of pyroelectric and electrocaloric conversion in an electric field on the example of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles coated with a semiconductor shell and placed in a dielectric polymer.

It is shown that by changing the particle size it is possible to obtain the maxima of the pyroelectric coefficient and changes in the electrocaloric temperature, as well as to change their width, magnitude and sign. The obtained analytical expressions allow to choose the

range of particle sizes, applied voltage and / or temperature at which the parameters of pyroelectric and electrocaloric conversion and electrocaloric coefficient will be optimal for application. The revealed size effect opens the possibility of controlling the pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanocomposites, which can be important for their advanced applications in energy converters and cooling systems.

The influence of an ensemble of non-interacting spherical single-domain ferroelectric nanoparticles of the "core-shell" type of different sizes, embedded into the dielectric matrix, is considered. The size distribution function of these nanoparticles is chosen in the form of Gaussian distribution truncated from the minimum to the maximum radius. For such nanocomposites, the dependences of electric polarization, changes in electrocaloric temperature, and dielectric permittivity on the external electric field, which have the characteristic shape of hysteresis loops, are calculated. Temperature dependences of the spontaneous polarization, electrocaloric temperature change, pyroelectric and electrocaloric coefficients are also calculated. The dependence of the temperature and field characteristics on the parameters of the particle size distribution function is analyzed.

It is shown that the residual polarization, coercive field, dielectric permittivity maxima, and maxima and minima of electrocaloric temperature change depend the most strongly on the most probable radius and dispersion, and have the weakest dependence on the maximal nanoparticle radius. It is shown that the temperature dependences of spontaneous polarization, parameters of pyroelectric and electrocaloric coefficients maxima and electrocaloric temperature change depend strongly on the most probable radius at the same value of dispersion, and weakly depend on the dispersion at the same value of the most probable radius.

The dependences of pyroelectric quality factors on the average radius of nanoparticles in the composite are calculated and analyzed. The dependences confirm the presence of a size-induced phase transition in nanoparticles, which is characterized by the presence of maxima near the average critical particle radius, which value increases with increasing the dispersion of the distribution function. The obtained results open a new possibility of controlling pyroelectric and electrocaloric parameters of ferroelectric nanocomposites

through nanoparticle size distribution parameters, which can be important for applications in energy converters and microcoolers.

The influence of elastic anisotropy, electrostriction, flexoelectricity and mismatch strain on the morphology of the domain structure in spherical ferroelectric nanoparticles of the "core-shell" type has been studied. Finite element modeling (FEM) has been performed for multiaxial ferroelectric nuclei of nanoparticles coated with an elastically-isotropic soft or elastically-anisotropic rigid paraelectric shell with mismatch strains. The latter are induced by the difference between the constant lattices of the core and the shell.

In the case of a softshell coating the core, the FEM results performed at room temperature show that a single polarization vortex with a dipolar nucleus can be stable if the electrostrictive coupling is relatively weak. As the anisotropic electrostriction coupling increases, the vortex disappears, but complex structures of closure domains appear, which are formed in the equatorial plane and turn into an elongated vortex with a central  $180^\circ$  domain wall near the poles of the core. This complex morphology of domains develops in the core due to anisotropic electrostriction, and the flexoelectric coupling leads to additional curvature and torsion of the polarization isosurfaces.

In contrast, the FEM for a rigid-shell coating the core shows that at room temperature the anisotropic elastic properties of the shell can stabilize vortex structures with three regions of the closure domains, which gradually "intersect" in the equatorial plane of the core and transform into poles of the core. Flexoelectric coupling causes a noticeable twisting of the domain walls of the closure domains. The mismatch strain compensates the curvature of the walls of the closure domains in the core covered by an elastically-anisotropic rigid shell. Our analysis of the polarization configuration revealed different types of topological defects, namely Bloch points and Ising lines, formed in a ferroelectric core covered with a soft or rigid shell.

We also studied the influence of the radius of the nucleus on the temperature behavior of the morphology of the domain structure, the polarization value and the phase transition temperature, and obtained approximate analytical expressions for analyzing the influence of elastic properties of the shell and mismatch strain on the phase diagrams. The phase diagram of a core coated with an elastically-isotropic soft shell shows a relatively small but

noticeable increase in the temperature of the paraelectric-ferroelectric phase transition caused by flexoelectric coupling, while the phase diagram for a core covered with an elastically-anisotropic rigid shell shows a relatively small changes in the transition temperature. The influence of the flexoelectric effect is negligible for rigid shells.

The analytical results obtained in this study can be used to optimize the size of ferroelectric nanoparticles of the "core-shell" type for modern applications in nanoelectronics and nanocoolers. In particular, the obtained analytical results allow to select the optimal parameters to achieve high negative values of electrocaloric temperature change of the ensemble of non-interacting core-shell nanoparticles, which is important for energy converters and cooling systems. Ferroelectric core-shell nanoparticles, the polarization of which is located in a vortex-like structure with different types of Bloch points and / or dipolar nuclei, are promising candidates for nanosized field-effect transistors and logic blocks.

**Key words:** electrocaloric coolers, pyroelectric sensors, ferroelectric nanoparticles, electrocaloric and pyroelectric properties, size effect, energy conversion, phase transition, figure of merit.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk, H. V. Shevliakova, G. S. Svechnikov, M. V. Silibin, A. V. Sysa, A. Yaremkevich, N. V. Morozovsky, V. V. Shvartsman, ‘Analytical description of the size effect on pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanoparticles’, *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 10, p. 104414, 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.104414.

[2] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, ‘The influence of the distribution function of ferroelectric

nanoparticles sizes on their electrocaloric and pyroelectric properties’, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, pp. 1–1, 2020, doi: 10.1109/TUFFC.2020.3004740.

[3] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, R. Hertel, H. V. Shevliakova, Ye. M. Fomichov, V. Yu. Reshetnyak, D. R. Evans, “Flexo-Elastic Control Factors of Domain Morphology in Core-Shell Ferroelectric Nanoparticles: Soft and Rigid Shells,” *Acta Mater.*, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.116889.

[4] Г. В. Шевлякова, Г. С. Свечніков, М. В. Морозовський, і Г. М. Морозовська, ‘Фероелектричні наночастинки в нанокомпозиті. Вплив розподілу за розмірами на температурні залежності піроелектричного і електрокалоричного перетворення’, *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, т. 25, № 3, С. 27–35, 2020, doi: 10.20535/2523-4455.mea.209142.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] Шевлякова Г. В., Свечніков Г. С., Морозовська Г.М. ‘Вплив пасивного шару на розподіл електричного поля в сегнетоелектричних тонких плівках’, *XI Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених «Електроніка-2019»*, Київ, 23-24 квітня 2019.

[2] N. V. Morozovsky, H. V. Shevliakova, and G. S. Svechnikov, ‘Size Effect in Multilayer Pyroactive Structures’, in *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, 16-18 April 2019, pp. 173–176, doi: 10.1109/ELNANO.2019.8783802.

[3] A. D. Yaremkevich, H. V. Shevliakova, O. M. Fesenko, N. V. Morozovsky, and A. N. Morozovska, ‘Size effect on pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanoparticles’, in *7th International Conference ‘Nanotechnologies and Nanomaterials’ NANO-2019*, Lviv, 27-30 August 2019, p. 697.

[4] N. V. Morozovsky, H. V. Shevliakova, A. D. Yaremkevich, G. S. Svechnikov, M. V. Silibin, V. V. Shvartsman, and A. N. Morozovska, ‘Ferroelectric Nanocomposites: Influence of Nanoparticle Sizes on Pyroelectric and Electrocaloric Conversion Parameters’, in *VIII International seminar ‘Properties of ferroelectric and superionic systems’*, Uzhhorod, 29-30 October 2019, pp. 65–68.

[5] H. V. Shevliakova, ‘Ferroelectric nanocomposites: influence of nanoparticle sizes distribution on *pyroelectric* and electrocaloric conversion parameters’, in *X Young Scientists Conference ‘Problems of Theoretical Physics’*, Kyiv, 23-24 December 2019, pp. 22–22.

[6] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, ‘Ferroelectric nanocomposites: Influence of nanoparticle size distribution on electrocaloric conversion parameters’, in *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, 22-25 April 2020, pp. 105–108, doi: 10.1109/ELNANO50318.2020.9108206.

[7] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, ‘Electrocaloric and Pyroelectric properties of ferroelectric nanoparticles with size *distributed* according to the Truncated normal distribution’, in *8th International Conference ‘Nanotechnologies and Nanomaterials’ NANO-2020*, Lviv 26-29 August 2020, p. 223.

[8] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, R. Hertel, and D. R. Evans, “Influence of Mismatch Strain on Electrocaloric Properties of Core-Shell Ferroelectric Nanoparticles,” in XI Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics,” Kyiv, 27 October 2020, pp. 20–22.

Які додатково відображають наукові результати дисертації

[1] Г. В. Шевлякова, Г. М. Морозовська і Г. С. Свєчніков, ‘Вплив пасивного шару на розподіл електричного поля в сегнетоелектричних тонких плівках’, Електронна та Акустична Інженерія, т. 2, № 1, С. 6–10, 2019, doi: [10.20535/2617-0965.2019.2.1.162158](https://doi.org/10.20535/2617-0965.2019.2.1.162158).

[2] Morozovska, A. N., Eliseev, E. A., Shevliakova, H. V., Ya. Yu. Lopatina, G. I. Dovbeshko, M. D. Glinchuk, Y. Kim, and S. V. Kalinin, Correlation between corrugation-induced flexoelectric polarization and conductivity of low-dimensional transition metal dichalcogenides. *Physical Review Applied*, vol. 15, no. 4, p. 044051, 2021, doi: 10.1103/PhysRevApplied.15.044051.

## ЗМІСТ

Стор.

Перелік скорочень та умовних позначень .....	15
Вступ .....	16
Розділ 1. Базові поняття дисертаційного дослідження.....	24
1.1 Основні поняття .....	24
1.2 Титанат барію .....	26
1.3 Методи отримання наночастинок типу ядро-оболонка .....	28
1.4 Методи вимірювання фероелектриків .....	29
1.4.1 Вимірювання піроелектричного ефекту .....	29
1.4.2 Вимірювання електрокалоричного ефекту.....	31
1.4.3 Дослідження композитів .....	32
Висновки до розділу 1 .....	33
Розділ 2. Аналітичний опис впливу розмірів фероелектричних наночастинок на їх піроелектричні та електрокалоричні властивості .....	34
2.1 Постановка задачі.....	36
2.2 Наближений аналітичний розв'язок.....	44
2.3 Вплив розмірів на піроелектричні і електрокалоричні властивості .....	47
2.4 Розмірний ефект піроелектричного та електрокалоричного перетворень енергії .....	60
2.4.1 Розмірний ефект піроелектричних показників якості.....	60
2.4.2 Розмірний ефект гістерезису електрокалоричного коефіцієнта .....	65



	13
2.5 Аналіз отриманих результатів .....	67
Висновки до розділу 2 .....	70
Розділ 3. Вплив функції розподілу розмірів фероелектричних наночастинок на їх електрокалоричні та піроелектричні властивості .....	71
3.1 Постановка задачі.....	72
3.2 Аналіз польових залежностей основних параметрів.....	77
3.3 Характерні особливості ЕК та ПЕ гістерезисів.....	82
3.4 Показники якості.....	84
3.5 Температурні залежності.....	86
Висновки до розділу 3 .....	90
Розділ 4. Флексопружні фактори контролю морфології доменів в фероелектричних наночастинок типу ядро-оболонка: м'які та тверді оболонки .....	92
4.1 Постановка проблеми, методи та параметри .....	94
4.2 Фероелектричне ядро, вкрите м'якою регульованою оболонкою .....	98
4.3 Фероелектричне ядро, вкрите твердою оболонкою .....	104
4.4 Фазові діаграми та їх обговорення .....	109
4.5 Морфологія точок Блоха .....	117
Висновки до розділу 4 .....	120
Розділ 5. Застосування теоретичних результатів для покращення характеристик електрокалоричного охолоджувача.....	121
Висновки до розділу 5 .....	125
Основні наукові та практичні результати і висновки.....	127
Список літературних джерел .....	131
ДОДАТКИ.....	154

ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертацій .....	154
ДОДАТОК Б. Параметри ядра $\text{BaTiO}_3$ покритого оболонкою $\text{SrTiO}_3$ .....	158
ДОДАТОК В. Порівняння з експериментом .....	160

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Підхід ЛГД – підхід Ландау-Гінзбург-Девоншира

МСЕ – моделювання скінченних елементів

ФЕ – фероелектричний

ПЕ – піроелектричний

ЕК – електрокалоричний

ПаЕ – параелектричний

НЧ – наночастинка

ФП – фазовий перехід

FoM – показники якості (Figure of Merit)

## ВСТУП

**Актуальність.** Фероелектричні матеріали є незамінними елементами піроелектричних сенсорів та електрокалоричних охолоджувачів, які є актуальним для існуючих та інноваційних рішень у галузі безпеки та енергетики. Однак, усі існуючі фероелектрики вимагають значного вдосконалення своїх робочих характеристик, щоб задовольнити сучасні вимоги до передових багатофункціональних пристроїв. Зокрема, сучасними вимогами до піроелектричних та електрокалоричних приладів для інноваційних енергетичних рішень із багатофункціональним застосуванням є: (а) дуже швидка реакція на зміну теплового або мікрохвильового випромінювання; (б) робота в широкому діапазоні температур; (в) висока чутливість та можливість реєструвати зміни інфрачервоного випромінювання від віддалених об'єктів, які швидко рухаються; (г) велика площа надчутливого елемента для технологій збирання енергії та швидкого охолодження; (е) низька товщина гібридних чутливих елементів для підвищення чутливості пристрою. Отже, розробка нових надчутливих фероелектричних матеріалів із значно покращеними піроелектричними та електрокалоричними властивостями є актуальною проблемою, вирішення якої призведе до вдосконалених та поширення сфери застосування багатофункціональних надшвидких твердотільних піроелектричних датчиків та електрокалоричних охолоджувачів для вирішення сучасних задач в галузі пожежної безпеки та надійності обладнання, керування тепловідведенням, тощо.

Нанорозмірні фероелектрики – унікальні модельні об'єкти для фундаментальних та прикладних досліджень властивостей полярних поверхонь, різних механізмів екранування спонтанної поляризації вільними носіями, виникнення багатодомених станів, діелектричних, піроелектричних (ПЕ) та електрокалоричних (ЕК) властивостей. Дослідження фероелектричних нанокompatитів є перспективним з точки зору можливості керування властивостями композиту шляхом підбору розміру наночастинок з метою досягнення максимального ЕК відгуку та ПЕ перетворення за інших рівних умов, в порівнянні з об'ємними матеріалами. Хоча в тонких плівках теж

присутній розмірний ефект, в них майже неможливо досягти монодоменого стану, що на відміну від монодоменності наночастинок, призводить до істотного зменшення їх ЕК відгуку та ПЕ перетворення. В багатьох випадках виготовлення наночастинок та нанокомпозитів на їх основі є більш дешевим та «технологічним» у порівнянні з виготовленням тонкоплівкових структур необхідної високої якості.

Розмірні ефекти у фероелектричних наночастинках можуть відкрити широкі можливості контролю їх полярно-активних, діелектричних піроелектричних та електрокалоричних властивостей, які привертають постійну увагу дослідників, тому теоретичні, експериментальні та практичні дослідження в цій галузі фізики є **актуальними**.

Феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) у поєднанні з електростатичними рівняннями дозволяє встановити фізичне походження аномалій полярно-активних, діелектричних, піроелектричних та електрокалоричних властивостей, та зміни фазових діаграм, які з'являються при зменшенні розмірів та/або зміни форми фероелектричних частинок. З багатьох міркувань сферична форма наночастинок є однією з оптимальних як з технологічної, так і з функціональної точки зору.

Лише декілька теоретичних досліджень на базі ЛГД присвячені розмірним ефектам піроелектричних та електрокалоричних властивостей сферичних фероелектричних наночастинок, та враховують можливий розподіл їх розмірів у композиті, доменну структуру та неповне екранування спонтанної поляризації поверхнею наночастинок. Проте аналітичний опис розмірних ефектів піроелектричних та електрокалоричних властивостей сферичних фероелектричних наночастинок, до публікації результатів цієї роботи, був **відсутній**. Практичний та технічний аспекти даної задачі не були розроблені. **Відсутня** оптимізація піроелектричних та електрокалоричних властивостей сферичних фероелектричних наночастинок, зокрема і через відсутність аналітичної теорії. Оптимізація цих властивостей є необхідною для розробки прототипів новітніх приладів мікро- та наноелектроніки, зокрема надчутливих та швидких піроелектричних сенсорів та твердотільних нано-охолоджувачів.

Відсутність аналітичного опису розмірних ефектів піроелектричних та електрокалоричних властивостей фероелектричних наночастинок та розробки практичного аспекту цієї задачі визначає **актуальність** та **новизну** теми дисертаційного дослідження "Вплив розмірних ефектів на характеристики фероелектриків в приладах мікроелектроніки".

**Стан розробки даної тематики у вітчизняній та зарубіжній науці.** Фероелектричні матеріали привертають постійну увагу дослідників та інженерів завдяки унікальним полярним властивостям та численним застосуванням [1, 2]. Це пов'язано з наявністю в них піроелектричного та електрокалоричного ефектів, який яскраво проявляється у сильній температурній залежності спонтанної поляризації, особливо в районі фазових переходів [2–6]. Ця властивість є основою для широкого застосування фероелектричних матеріалів для піроелектричних детекторів та перетворювачів енергії та для реалізації їх потенціалу в сучасних електрокалоричних перетворювачах [1–10].

Вищезазначене повною мірою стосується нанорозмірних фероелектриків, особливо фероелектричних наночастинок та нанокомпозитів на їх основі, для яких розроблені ефективні процедури синтезу та методи контролю полярних властивостей. Фероелектричні наночастинки можуть продемонструвати ідеальні можливості контролю полярно-активних властивостей, які привертають постійну увагу дослідників [11–17]. Класичні приклади – нетривіальні експериментальні результати Yadlovker та Berger [18–20], які виявили посилення полярних властивостей циліндричних наночастинок сегнетової солі. Frey та Payne [21], Zhao та ін. [22], Droblich та ін. [23], Erdem та ін. [24], Yu та ін. [25] та Golovina та ін. [26–28] продемонстрували можливості розмірного ефекту для контролю температури фазового переходу та інших особливостей, включаючи появу нових полярних фаз у нанопорошках та нанокераміках  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{S}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  та  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ . Зростаючий інтерес пов'язаний з впливом умов на поверхні та розмірних ефектів у фероелектричних наночастинках  $\text{S}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{BaTiO}_3$  на фоторефрактивні властивості їх суспензії в нематичних рідких кристалах (див [29, 30]).

Niepce [31], Huang та ін. [32, 33], Glinchuk та ін. [34, 35], Ma [36], Khist та ін. [37], Wang та ін. [38], Morozovska та ін. [39–42] та Eliseev та ін. [43–45] теоретично показали, що зміни температур переходу, посилення або ослаблення спонтанного полярного та / або магнітного порядку в однодоменних сферичних, еліпсоїдальних та циліндричних наночастинках (розміром 4 - 100 нм) обумовлені різними фізичними механізмами, такими як поверхневий натяг, кореляційний ефект, поле деполяризації, флексоелектричний ефект, електрострикція, магнітоелектричний зв'язок, магнітострикція.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі мікроелектроніки Національного технічного університету України „Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського“ з урахуванням пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки до 2020 року (Закон України Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки 11 липня 2001 року №2623-III, Редакція від 16.01.2016), згідно переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року (Постанова Кабінету Міністрів України від 23 серпня 2016 року №556), згідно середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності загальнодержавного рівня на 2017-2021 роки та за підтримки міжнародного гранту «European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 778070». УНТЦ — EOARD, 2019 – 2021 рр, проект N P751 - Контроль фероелектрики в нанорозмірних частинках. Партнерський проект з Європейським бюро аерокосмічних досліджень та розробок (European Office of Aerospace Research and Development project 9IOE063)

### **Мета та завдання дослідження.**

**Мета** – встановити вплив розмірних ефектів на діелектричні, піроелектричні та електрокалоричні характеристики сферичних фероелектричних наночастинок в приладах мікро- на наноелектроніки, таких як піроелектричні сенсори та твердотільні охолоджувачі.

Для успішного досягнення мети роботи були розв'язані такі **завдання**:

- 1) Аналітично встановити вплив розміру сферичної фероелектричної

монодоменної наночастинки, вкритої напівпровідниковою оболонкою, на її діелектричні, піроелектричні та електрокалоричні властивості, та фактори якості.

2) Аналітично встановити залежність діелектричних, піроелектричних та електрокалоричних характеристик ансамблю невзаємодіючих фероелектричних наночастинок від їх розподілу за розмірами.

3) Встановити вплив механічних напруг між ядром та оболонкою на полярні властивості наночастинки та їх вплив на діелектричні, піроелектричні та електрокалоричні характеристики.

4) Надати рекомендації, щодо покращення експлуатаційних характеристик приладів мікроелектроніки на основі нанорозмірних фероелектриків.

**Об'єкт дослідження** – прилади мікро- на наноелектроніки, такі як піроелектричні сенсори та твердотільні охолоджувачі.

**Предмет дослідження** – розмірні ефекти діелектричних, піроелектричних та електрокалоричних характеристик фероелектричних наночастинок, як складових частин піроелектричних сенсорів та твердотільних охолоджувачів.

#### **Методи дослідження:**

Використовувалася феноменологічна теорія Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) у поєднанні з електростатикою та теорією пружності. Цей підхід дозволив встановити фізичне походження особливостей полярно-активних, діелектричних, піроелектричних та електрокалоричних властивостей фероелектричних наночастинок, та зміни їх фазових діаграм, які відбуваються при зменшенні розмірів частинок. ЛГД у поєднанні з прямим варіаційним методом застосовувалася для чисельних та аналітичних розрахунків.

Широко використовувалися методи чисельного моделювання, зокрема скінчених елементів. За допомогою аналітичних та чисельних методів були розраховані поляризація, фероелектричний, піроелектричний та діелектричний гістерезис, фактори якості, вплив розмірних ефектів на ці характеристики та фазові діаграми. Також застосовувалися методи оптимізації піроелектричних та електрокалоричних характеристик фероелектричних наночастинок.



## **Наукова та практична новизна отриманих результатів.**

В роботі вперше:

1) Аналітично встановлено вплив розміру фероелектричної наночастинки на температурні та польові залежності піроелектричних та електрокалоричних властивостей сферичних монодоменних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , вкритих напівпровідниковою оболонкою.

2) Розраховано чисельно вплив пружної анізотропії, електрострикції, флексоелектричного зв'язку та деформації невідповідності на морфологію доменної структури в сферичних фероелектричних наночастинках типу ядро-оболонка та розмірні ефекти їх фазових діаграм.

3) Продемонстровано, що розмірний ефект відкриває можливість контролювати піроелектричні та електрокалоричні властивості фероелектричних нанокомпозитів.

4) Встановлено, що для ансамблю невзаємодіючих сферичних однодоменних фероелектричних наночастинок розподілених за розмірами за усіченою нормальною (Гаусівською) функцією, залишкова поляризація, коерцитивне поле, максимуми діелектричної проникності та піроелектричного коефіцієнту, максимуми та мінімуми зміни електрокалоричної температури найбільш сильно залежать від найбільш імовірного радіуса, менше від дисперсії та максимального радіуса наночастинок. Також виявлено, що фазовий перехід, індукований розміром наночастинок, характеризується наявністю максимумів поблизу середнього критичного радіуса частинок, значення якого зростає із збільшенням дисперсії функції розподілу.

5) Продемонстровано, що розмірний ефект відкриває можливість контролювати піроелектричні та електрокалоричні властивості фероелектричних нанокомпозитів, що є важливим для їхнього сучасного застосування в інноваційних перетворювачах енергії, мікро- та наносистемах охолодження.

6) Виявлено, що фероелектричні наночастинки типу ядро-оболонка, з вихороподібною поляризацією, є перспективними кандидатами для нанорозмірних польових транзисторів та логічних блоків.

7) Запропоновано удосконалення електрокалоричного охолоджувального нанокомпозиту, шляхом використання фероелектричних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$

певного розміру, які вкриті спеціальною оболонкою. Використання розмірного ефекту та керування властивостями оболонки у сукупності дозволяє одержати високі значення піроелектричного перетворення чи електрокалоричного охолодження. та відкриває шлях до створення високоефективних фероелектричних наноконкомпозитів.

Пункти 1-3 відносяться до наукової новизни, а пункти 4-7 - до практичної.

**Особистий внесок здобувача.** Разом з науковим керівником було обрано напрямок, об'єкт і предмет дослідження, сформульовані мета і завдання роботи, а також обговорено та інтерпретовано отримані в ході дослідження результати, запропоновано метод оптимізації охолоджувального приладу на основі фероелектричного наноконкомпозиту.

У роботах опублікованих у співавторстві, здобувачем значною мірою [1\*] або повністю [2\*, 4\*] виконано написання коду для розрахунку та чисельні обрахунки; проведено обговорення результатів зі співавторами; виконано тестування коду написаного для моделювання скінченних елементів [3\*]. Дисертанткою особисто написано початкові тексти статей [2\*, 4\*] та відповідні розділи у публікаціях [1\*, 3\*].

\* джерела зі списку публікацій здобувача (Додаток А).

**Апробація результатів дисертації.** Результати отримані в ході роботи над дисертацією були представленні на 8 міжнародних наукових і науково-практичних конференціях і семінарах:

1) 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv 16-18 April 2019;

2) XII Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених "Електроніка - 2019", Київ 23-25 квітня 2019;

3) 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019, Lviv 27-30 August 2019;

4) VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod 29-30 October 2019;

5) X Young Scientists Conference "Problems of Theoretical Physics", Kyiv 23-24 December 2019;

6) 2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv 22-25 April 2020;

7) 8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020, Lviv 26-29 August 2020;

8) XI Young Scientists Conference "Problems of Theoretical Physics", Kyiv 21-23 December, 2020.

**Публікації.** За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 14 наукових праць, з них:

- 1 стаття у фаховому науковому виданні категорії «Б»;
- 3 статті, які входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science Core Collection, зокрема 1 стаття в журналі Q1 (відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports) в галузі Electrical and Electronic Engineering та 2 статті у журналах Q1 за іншими суміжними галузями знань;
- 8 доповідей на міжнародних конференціях та семінарах, з яких 2 входять до наукометричної бази Scopus;
- 2 статті які додатково відображають наукові результати дисертації.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, 5 розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 220 найменувань на 24 сторінках, 3 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 165 сторінок, з яких основний зміст викладений на 130 сторінках, містить 37 рисунків (з яких 9 з описом займають повну площу сторінки), 4 таблиці.

## РОЗДІЛ 1.

### БАЗОВІ ПОНЯТТЯ ДИСЕРТАЦІЙНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 1.1 Основні поняття

Фероелектрик – це матеріал, який характеризується наявністю спонтанної електричної поляризації. Всі фероелектрики є піроелектриками та п'єзоелектриками.

Електрична поляризація – стан діелектрика, якому характерна наявність електричного дипольного моменту майже у будь-якого елементу його об'єму, викликаний зсувом електричних диполів чи зв'язаних зарядів в діелектрику. Вона може виникати спонтанно чи під дією зовнішніх впливів, зокрема електричного поля, деформації, температури.

Піроелектричний (ПЕ) ефект – це збільшення, при охолодженні, та зменшення, при нагріванні, електричного дипольного моменту в об'ємі матеріалу, в наслідок чого утворюється надлишок або нестача заряду на його поверхні (рис. 1.1).

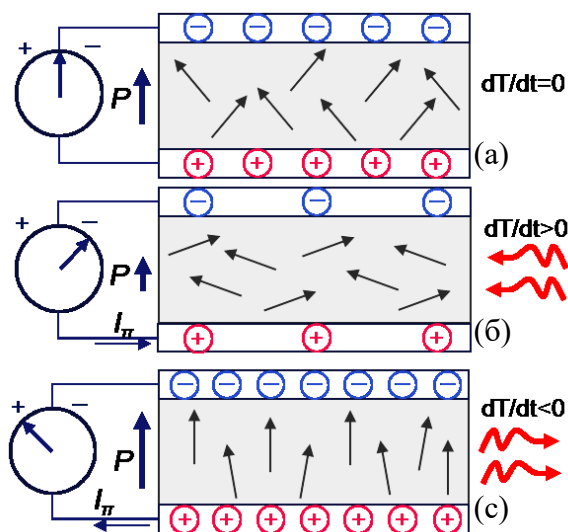


Рисунок 1.1 – Піроелектричне перетворення. (а) Піроелектрик за постійної температури. (б) Піроелектрик при нагріванні. (в) Піроелектрик при охолодженні.

Електрокалоричний (ЕК) ефект – це явище нагрівання або охолодження діелектрика при зміні напруженості зовнішнього електричного поля в адіабатичних

умовах (рис. 1.2). Електричне поле зменшує ентропію, в наслідок чого для збереження рівності  $TdS = 0$  зменшується температура і навпаки (рис. 2.1).

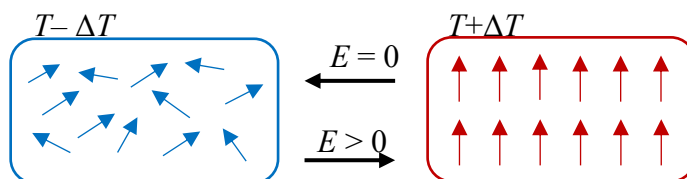


Рисунок 1.2 – Електрокалоричний ефект

П'єзоелектричний ефект – це лінійний зв'язок між електричним та механічним полями. Коли п'єзоелектричний матеріал зазнає зовнішнього механічного напруження, на поверхні утворюється електричний заряд, полярність якого залежить від типу механічного напруження (стиснення або розтягування). Така властивість відома як прямий п'єзоелектричний ефект. Якщо, навпаки, до п'єзоелектричного матеріалу прикладено зовнішнє електричне поле, розміри матеріалу змінюються залежно від напрямку електричного поля (стискається або розтягується). Ця властивість відома як зворотний п'єзоелектричний ефект.

Флексоелектричний зв'язок – це властивість будь-якого діелектричного матеріалу проявляти спонтанну електричну поляризацію, індуковану градієнтом деформації. Флексоелектрика тісно пов'язана з п'єзоелектрикою, але п'єзоелектрика виникає лише у кристалічних речовинах з групою симетрії без центру інверсії та відноситься до поляризації внаслідок рівномірної деформації, флексоелектрика стосується поляризації внаслідок неоднорідної деформації, яка змінюється від точки до точки в матеріалі. Цей неоднорідний вплив порушує центральну симетрію, що означає, що на відміну від п'єзоелектрики, флексоелектричні ефекти можуть виникати в центросиметричних кристалічних структурах.

Електрострикція – це властивість будь-якого діелектричного матеріалу, яка полягає у зміні розмірів діелектриків під дією електричного поля. Електрострикція пропорційна квадрату напруженості електричного поля і не залежить від зміни його напрямку. Фізично електрострикція зумовлена поляризацією речовини в електричному полі. При поляризації на протилежних сторонах зразка або доменів у зразку виникають електричні заряди протилежного знаку, які притягуються між

собою, змушуючи матеріал скорочуватися доти, доки кулонівське притягання не буде врівноважене пружними силами. Відповідно, матеріал розтягається в напрямку, перпендикулярному до поля завдяки коефіцієнту Пуассона.

Наноматеріали — матеріали, створені з використанням наночастинок та/або за допомогою нанотехнологій, що мають певні унікальні властивості, зумовлені присутністю цих частинок у матеріалі. До наноматеріалів відносять об'єкти, один з характерних розмірів яких лежить в інтервалі від 1 до 100 нм.

## 1.2 Титанат барію

Титанат барію ( $\text{BaTiO}_3$ ), синтезований одним з перших, є найбільш вивченим фероелектричним матеріалом, завдяки його відмінним діелектричним, фероелектричним, піроелектричним та п'єзоелектричним властивостям [46, 47]. Це пов'язано з тим, що він має структуру типу перовськіт із загальною стехіометрією  $\text{ABO}_3$ , та в залежності від температури може знаходитись у декількох кристалічних станах [46–49] (рис. 1.3).

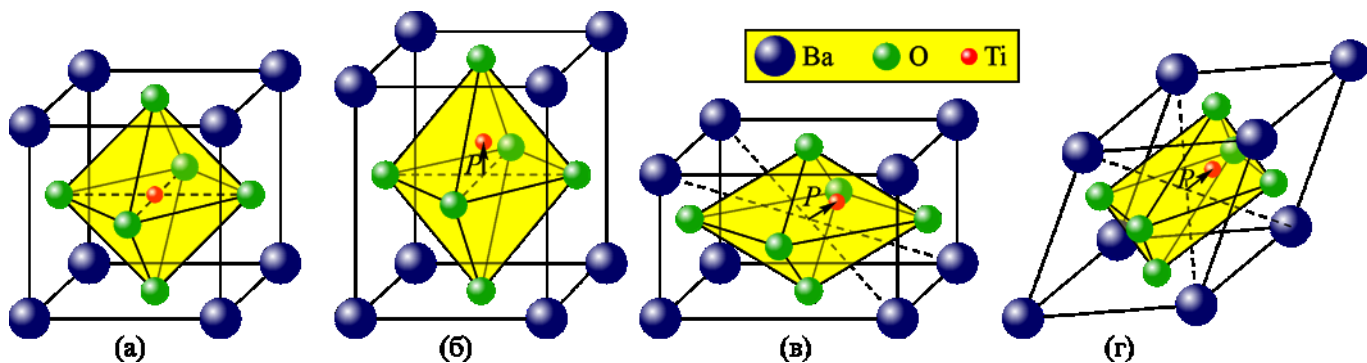


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення перовськітоподібної структури  $\text{BaTiO}_3$  в кубичній (а) та тетрагональній (б) орторомбічній (в) та ромбоїдричній (г) фазах

За температури вищої за температуру Кюрі  $\text{BaTiO}_3$  знаходиться у кубичній фазі (рис. 1.3а), тобто його комірка має кубічну форму (клас симетрії  $m\bar{3}m$ ). Іони барію (Ва), які знаходяться в вузлах куба, разом з іонами оксигену (О), які знаходяться в центрах граней, утворюють щільну структуру у центрі якої знаходиться невеликий іон титану (Ті). Теплова енергія достатньо висока для випадкового руху Ті в міжвузловому просторі комірки. При прикладенні електричного поля іон титану

зміщується, що призводить до поляризації, але від повертається у рівноважний стан, як тільки зовнішній вплив припиняється. Таким чином, немає гістерезису поляризації і характерної для фероелектриків поведінки.

Коли температура нижче за температуру Кюрі, кубічна структура перетворюється у тетрагональну структуру ( $4mm$ ): одна кристалографічна вісь збільшується в довжині (від  $4,010\text{\AA}$  до  $4,022\text{\AA}$ ), а дві інші зменшуються (від  $4,010$  до  $4,004\text{\AA}$ ). Іон титану зсувається в бік одного з іонів кисню вздовж довшої вісі, в наслідок чого з'являється спонтанний дипольний момент (рис. 1.3б). При прикладенні електричного поля з полярністю протилежною до цього дипольного моменту, іон титану займе протилежну відносно центру октаедра позицію, внаслідок цього відбувається зміна знаку поляризації. Описаний механізм пояснює наявність гістерезису поляризації у фероелектричній фазі.

При подальшому зменшенні температури титанат барію залишається в фероелектричній фазі з притаманними для фероелектриків властивостями, але змінюється кристалічна структура. За температури нижчої за  $0^\circ\text{C}$ , тетрагональна структура переходить у орторомбічну ( $mm2$ ) з полярною віссю паралельною до діагоналі грані (рис. 1.3в). Коли температура знижується ще нижче до  $-80\dots-90^\circ\text{C}$ , комірка  $\text{BaTiO}_3$  перетворюється у ромбоєдричну фазу ( $3m$ ) з полярною віссю напрямленою вздовж великої діагоналі ромбоєдра (рис. 1.3г).

Титанат барію має відносно високу спонтанну поляризацію за кімнатної температури та фероелектричний фазовий перехід першого роду, який відбувається за відносно низької температура. Завдяки тому, що  $\text{BaTiO}_3$  та композити на його основі є широко експериментально дослідженим матеріалом, він має добре відомі матеріальні параметри, зокрема параметри розкладання вільної енергії Ландау-Гінзбург-Девоншира (див. табл. 1.1), та механічні параметри (табл. Б.1 в Додатку Б). Саме тому він є хорошим кандидатом для перевірки теоретичних моделей, спрямованих на дослідження полярних властивостей фероелектричних матеріалів та їх розмірних ефектів.

Таблиця 1.1. Параметри ЛГД для об'ємного фероелектрика BaTiO<sub>3</sub>

Позначення та одиниці вимірювання параметра	Значення параметра
$\varepsilon_b$	7
$\alpha_T$ (Кл <sup>-2</sup> ·м·Дж/К)	$6,68 \cdot 10^5$
$T_C$ (К)	381
$\beta$ (Кл <sup>-4</sup> ·м <sup>5</sup> ·Дж)	$\beta_T(T-393) - 8,08 \cdot 10^8$ , $\beta_T = 18,76 \cdot 10^6$
$\gamma$ (Кл <sup>-6</sup> ·м <sup>9</sup> ·Дж)	$\gamma_T(T-393) + 16,56 \cdot 10^9$ , $\gamma_T = -33,12 \cdot 10^7$ *
$g_{11}$ (м <sup>3</sup> /Ф)	$5,1 \cdot 10^{-10}$
$g_{44}$ (м <sup>3</sup> /Ф)	$0,2 \cdot 10^{-10}$

\* Ці параметри дійсні допоки  $\gamma > 0$ , тобто для  $T < 445$  К.

\*\*  $\rho = 6.02 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_p = 4.6 \cdot 10^2$  Дж/(кг · К) за кімнатної температури.

### 1.3 Методи отримання наночастинок типу ядро-оболонка

Існує безліч методів отримання фероелектричних наночастинок. Умовно їх можна поділити на хімічні та механічні [50–53]. До хімічних методів, наприклад, відносяться: твердофазна реакція; золь-гель метод; гідротермальний метод, а до механічних - методи сухого та вологого механічного розмелювання. Не залежно від конкретного типу хімічного метода всі вони засновані на одно або багато-стадійній хімічній реакції внаслідок якої утворюється необхідна речовина, молекули якої об'єднуються у наночастинки (рис. 1.4).

Для стимуляції хімічної реакції застосовуються допоміжні речовини, вплив температури, тиску, ультрафіолетового випромінення, або декількох чинників одночасно. Також для отримання наночастинок використовують поєднання механічних та хімічних методів. Мікронного розміру наночастинки, отримані хімічним методом, перетворюють у наночастинки механічним методом.

Твердотільний синтез є одним із традиційних методів синтезу порошку BaTiO<sub>3</sub> шляхом нагрівання карбонату барію та діоксиду титану до температур до 1100-1200°C. Але в такий спосіб отримуються великі частинки і він має проблеми з відтворюваністю параметрів. Найбільш широко використовуваними методами синтезу наночастинок титанату барію меншого розміру є золь-гель методи [54], гідротермальний синтез [55] та органоцоль метод [51].



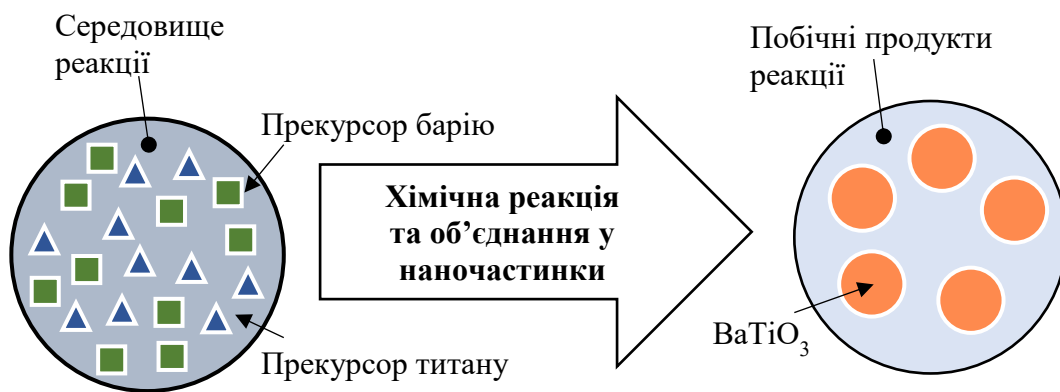


Рисунок 1.4 – Загальний принцип отримання наночастинок титанату барію

Досягти однорідного розподілу фероелектричних наночастинок в полімерній матриці не просто через велику поверхневу енергію наночастинок, яка зазвичай призводить до агрегації та високої щільності дефектів, тому є потреба в модифікації поверхні наночастинок, яка б знизила силу притягання між частинками та попередила агрегацію. Це є однією з головних причин покриття наночастинок оболонкою [52, 53].

Для отримання оболонки на наночастинці можна використовувати методи аналогічні до хімічних методів отримання наночастинок, а саме широко використовуються золь-гель методи [56] та методи гідротермального синтезу [57]. Часто використовують подвійну оболонку, перший шар з яких використовується для стабілізації поверхні наночастинок (моношар), а друга вже виконує певне функціональне призначення.

Нанесення оболонки титанату стронцію на наночастинок титанату барію, можна отримати за допомогою двостадійного гідротермального синтезу [57, 58].  $\text{BaTiO}_3$  і  $\text{SrTiO}_3$ , обидва мають перовськітоподібну структуру та дуже близькі параметри решітки ( $\text{BaTiO}_3$ : 3,994 Å,  $\text{SrTiO}_3$ : 3,905 Å), тому вирощування  $\text{SrTiO}_3$  можливо епітаксialно.

## 1.4 Методи вимірювання фероелектриків

### 1.4.1 Вимірювання піроелектричного ефекту

Піроелектричний ефект характеризується ПЕ коефіцієнтом  $\Pi$ , що описує зміну спонтанної поляризації  $P$  за зміни температури  $T$  певного полярного матеріалу:

$P = dP/dT$  [7, 59–63]. Величину  $P$ , як правило, оцінюють з вимірів ПЕ заряду  $Q_p = AP\Delta T$ , де  $A$  – площа електродів зразка (плоского конденсатора),  $\Delta T$  – стрибок температури (статичний метод), або з вимірів ПЕ струму  $I_p = AP(dT/dt)$ , де  $dT/dt$  – швидкість зміни температури (квазістатичний метод).

Детальний опис методів ПЕ вимірювань (статичний, квазістатичний, динамічний) і умов вимірювання (східчаста, неперервна, періодична зміна температури), а також відповідного обладнання, подано у монографіях [60–62, 64].

Для характеристики працездатності ПЕ матеріалу для певних застосувань були введені різні показники якості (Figure of Merit – FoM), що залежать від  $P$ , теплоємності  $C_p$  і діелектричної проникності  $\varepsilon$  [59–61, 63]. Таким чином, визначення температурної залежності поляризації відіграє ключову роль у розробці та вдосконаленні пристроїв на основі ПЕ ефекту.

Реєстрація амплітудно-частотних і фазо-частотних залежностей ПЕ відгуку в режимах ПЕ струму і ПЕ напруги в широкому інтервалі частот модуляції теплового потоку реалізується за допомогою модифікованого фотомодуляційного термохвильового методу [65]. При цьому можливе оцінювання не тільки ПЕ FoM за струмом,  $F_I = P/\rho C_p$ , і FoM за напругою,  $F_V = P/\rho C_p \varepsilon$  ( $\rho$  – густина), але й діелектричної проникності  $\varepsilon = F_I/F_V$  [60, 65].

Подальший розвиток термохвильового методу для плівкових структур з використанням резистивних нагрівачів [7] дозволив досягти надійного вимірювання пірострумів  $\approx 10$  пА і відповідних коливань температури  $\approx 2$  мК для плівок завтовшки 100 нм з тепловою масою  $\sim 10$  нг.

Таким чином, ПЕ вимірювання і відповідні розрахунки є необхідними для визначення характеру температурної зміни спонтанної поляризації та ПЕ коефіцієнту, і є важливими для з'ясування перспективності використання полярно активних матеріалів, в тому числі композитних матеріалів і їх складових, для ПЕ перетворювачів енергії і ПЕ сенсорики.

### 1.4.2 Вимірювання електрокалоричного ефекту

Вимірювання електрокалоричного ефекту може бути проведено прямим і непрямим методами [7, 66]. До непрямих в першу чергу відносять методи засновані на вимірюваннях залежності поляризації  $P(T, E_{ext})$  від зовнішнього електричного поля  $E_{ext}$  за різних температур  $T$  для визначення  $(dP/dT)_E$ , або на розкладанні ентропії  $S$  в степеневий ряд по поляризації, для визначення коефіцієнтів якого необхідно проводити додаткові вимірювання [67]. Знаючи  $(\partial P/\partial T)_E$  та скориставшись відомим співвідношенням Максвела  $(\partial P/\partial T)_E = (\partial S/\partial E)_T$  і термодинамічним зв'язком  $\Delta T = (T/\rho C_p)\Delta S$  зміни температури  $\Delta T$  і ентропії  $\Delta S$ , визначають ізотермічну зміну дипольної ентропії  $\Delta S_T = \int_{E_1}^{E_2} (\partial P/\partial T)_E dE$  і адіабатичну ЕК зміну температури  $\Delta T_{EC}$  за зміни електричного поля від  $E_1$  до  $E_2$  [7, 66]:

$$\Delta T_{EC} = -\frac{1}{\rho C_p} \int_{E_1}^{E_2} T \left( \frac{dP}{dT} \right)_E dE. \quad (1.1)$$

На сьогодні найпоширенішою тепловою технікою, що використовується для дослідження широкого спектру матеріалів, є диференціальна скануюча калориметрія (ДСК, англ. DSC) [64, 66]. ДСК має достатню чутливість до виявлення невеликих змін ентальпії (0,01 Дж/г), дозволяє досліджувати відносно невеликі зразки (від 10 мг) за швидкого процесу роботи з комерційно доступними інструментами та програмним забезпеченням. Труднощі цього методу, головним чином, пов'язані з використанням великих електричних полів (так звана модифікована ДСК, див. [66]). Для більшості приладів мінімальна швидкість сканування складає 0,1 К/хв, тому відносно низькі теплові потоки важко виявити з високою точністю з використанням ДСК [64, 66].

Значно більшої роздільної здатності можна досягти, використовуючи так звані калориметричні методи високої роздільної здатності, такі як динамічна та адіабатична калориметрія, які були розроблені відповідно в 1960-х і 1970-х роках [68, 69]. На відміну від класичних методів вимірювання температури, в вимірюванні ЕК зміни температури є потреба у використанні додаткових елементів: електричних контактів, що доходять до середини зразка, високовольтного програмованого генератора

сигналу, системи запуску вимірювання температури синхронізовану із подачею зовнішнього сигналу [64].

Основною проблемою у вимірюванні ЕК зміни температури в тонких плівках пов'язана у швидкій віддачі тепла до відносно товстої підкладки. Тому було розвинуто два підходи до вирішення цієї проблеми. Перший засновано на вимірюванні температури тонкої плівки з підкладкою за допомогою калориметричного методу високої роздільної здатності. Другий засновано на швидкому вимірюванні температури безпосередньо тонкої плівки, для чого використовуються більш швидкісні сенсори: тонкоплівкові терморезистори і термопари, інфрачервона (ІЧ) фотометрія, скануюча термічна мікроскопія [64, 66].

#### 1.4.3 Дослідження композитів

ПЕ та ЕК властивості нанокompозитів досліджуються дуже активно багатьма науковими групами [10, 70–74], включаючи нашу [59, 75], через їх великі перспективи у порівнянні з плівковими структурами (радіше ніж вже реалізовані переваги) та, тим паче, об'ємними матеріалами. Ці перспективи полягають у можливості керування ЕК відгуком композиту шляхом підбору розміру наночастинок з метою досягнення максимального («гігантського») ЕК відгуку при заданій робочій температурі оточуючого середовища. Хоча зміною товщини плівки теж можна досягти збільшення відгуку завдяки розмірному ефекту, у плівках майже неможливо досягти монодоменого стану [76]. Полідоменність плівок у порівнянні із монодоменими наночастинками призводить до істотного зменшення їх ПЕ та ЕК відгуків. Виготовлення наночастинок та нанокompозитів на їх основі є більш дешевим та «технологічним» у порівнянні з виготовленням тонкоплівкових структур необхідної високої якості.

Ефективні параметри композитних матеріалів також можна визначати розглянутими вище методами.

## Висновки до розділу 1

Титанат барію – достатньо вивчений фероелектричний матеріал, який є перспективним для теоретичних досліджень полярних властивостей та їх розмірних ефектів.

Оскільки властиві фероелектрикам ПЕ і ЕК ефекти є взаємно пов'язаними через ПЕ коефіцієнт (1.1), з'ясування поведінки температурної залежності спонтанної поляризації і її похідних, при зміні параметрів складових полярно-активних композитних матеріалів є першочерговою задачею як експериментальних, так і теоретичних досліджень.

## РОЗДІЛ 2.

### АНАЛІТИЧНИЙ ОПИС ВПЛИВУ РОЗМІРІВ ФЕРОЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ЇХ ПІРОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОКАЛОРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Нанорозмірні фероелектрики привертають постійну увагу дослідників як унікальний модельний об'єкт для фундаментальних досліджень полярних властивостей поверхні, різних механізмів екранування спонтанної поляризації вільними носіями та можливості появи нестационарних багато-доменних станів [12–16, 77]. Це повністю стосується фероелектричних наночастинок, для яких розроблено ефективні процедури синтезу та методи контролю полярних властивостей. Класичним прикладом є експериментальні результати Yadlovker та Berger [18, 19], які виявили посилення фероелектрики у циліндричних наночастинок сегнетової солі. Frey та Payne [21], Zhao та ін. [22] для  $\text{BaTiO}_3$ , Drobnič та ін. [78] для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , Erdem та ін. [24] для  $\text{PbTiO}_3$ , Yu та ін. [25] для  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , і Golovina та ін. [26] для  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  показали можливість керування температурою фазового переходу та іншими властивостями наночастинок за допомогою зміни розміру частинок. Проте, для фероелектричних наночастинок все ще існує чимало технологічних проблем [79] та нерозкритих таємниць з боку теорії [80].

Континуальний феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) в поєднанні з рівняннями електростатики дозволяє встановити фізичне походження аномалій полярних та діелектричних властивостей фероелектричних наночастинок та спрогнозувати зміну їхніх фазових діаграм (залежних від температури, тиску та хімічного складу) в результаті зміни розмірів частинки. Застосовність підходу ЛГД для фероелектричних наночастинок розмірами приблизно (4-8) нм або більше (тобто 10 сталих решітки або більше) підтверджується тим фактом, що критичні розміри появи далекого полярного порядку і властивості, розраховані для тонких плівок або наночастинок за атомістичними [81–84] та феноменологічними [85] теоріями, добре узгоджуються один з одним, а також з експериментальними результатами для

нанорозмірних фероелектриків [86]. Наприклад, використовуючи підхід ЛГД, Perriat та ін. [31], Huang та ін. [33], Glinchuk та ін. [35], Ma [36], Khist та ін. [37], Wang та ін. [87, 88], Eliseev та ін. [43, 89] та Morozovska та ін. [40, 41, 90] показали, що температури переходу і ступінь спонтанного полярного упорядкування у сферичних, еліпсоїдальних та циліндричних фероелектричних наночастинках із розмірами (4 – 100) нм залежать від багатьох фізичних чинників. Це, зокрема, поверхневі напруження, кореляційні ефекти, поле деполяризації, що виникає внаслідок неповного екранування спонтанної поляризації, флексоелектрика, електрострикція та вегардівський хімічний тиск (Vegard pressure).

Взаємно пов'язані піроелектричний (ПЕЕ) та електрокалоричний (ЕКЕ) ефекти, властиві фероелектрикам, є предметом інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень [8, 66, 91]. Піроелектричні (ПЕ) і електрокалоричні (ЕК) властивості фероелектриків на межі фероелектричної та антифероелектричної фаз [92], фероелектричних тонких плівок [7, 93–95], багат шарових [96–98] та інших низько-розмірних матеріалів [99], можуть сильно відрізнятись від ПЕ і ЕК властивостей відповідних монокристалів [100].

Як відомо [61, 101], полярні матеріали в адіабатичних умовах характеризуються ПЕЕ (генерація електричного заряду, і отже електричної напруги, за зміни температури) та зворотнім ЕКЕ (зміна температури внаслідок прикладання або видалення електричної напруги). Яскраво ПЕЕ та ЕКЕ в фероелектриках проявляються за сильної температурної залежності спонтанної поляризації [102–104], особливо в області фазового переходу [105, 106], або поблизу морфотропної фазової межі [107]. Ця властивість є основною для широкого застосування фероелектричних матеріалів для піроелектричних перетворювачів енергії, зокрема, піроелектричних детекторів, а також для реалізації їх потенціалу в сучасних електрокалоричних перетворювачах [2, 4, 108].

В даний час ПЕЕ і ЕКЕ у фероелектричних кристалах, кераміках та полімерах, а також тонких плівках та багат шарових структурах на їх основі, є об'єктами інтенсивних теоретичних, експериментальних та прикладних досліджень. Тим не менш, ПЕЕ і ЕКЕ в фероелектричних наночастинках вивчені порівняно слабо.

Можливою причиною цього є сильний вплив розмірних ефектів через поле деполяризації [40] та поляризаційно-деформаційний зв'язок [41, 87] на розподіл поляризації, температуру фероелектричного переходу і діелектричні, а отже і ПЕ та ЕК властивості. Є лише кілька досліджень, спрямованих на з'ясування особливостей ПЕЕ та ЕКЕ у нанодротах, нанотрубках [10, 72, 109, 110] та сферичних наночастинках [70]. Більш того, аналітичний опис ПЕЕ та ЕКЕ у найбільш «технологічних» сферичних наночастинках та нанокомпозитах, що враховує деполяризацію і неповне екранування, досі відсутній.

В цьому розділі, з використанням теорії ЛГД в наближенні ефективного середовища проаналізовано типові залежності поляризації, діелектричної проникності, ПЕ та ЕК коефіцієнтів від зовнішнього електричного поля, температури та радіусу фероелектричних сферичних наночастинок, що покриті напівпровідниковою оболонкою та розміщені у діелектричному середовищі.

Розглянута фізична модель відповідає нанокомпозитам типу «наночастинки-матриця» з невеликою часткою (меншою за 10 %) фероелектричних наночастинок.

## 2.1 Постановка задачі

Розглянемо сферичну фероелектричну наночастинку з радіусом  $R$ , вкриту напівпровідниковою оболонкою (приповерхневим шаром) товщиною  $\Lambda$  та розміщену у діелектричному середовищі (полімер, газ, рідина, повітря або вакуум) з діелектричною проникністю  $\varepsilon_{eff}$  (рис. 2.1).

Наночастинка у фероелектричній фазі має одно-компонентну спонтанну поляризацію  $P_s(\mathbf{r})$  напрямлену вздовж кристалографічної осі 3. Залежність інших компонент електричної поляризації від внутрішнього електричного поля  $E_i$  лінійна:

$$P_i = \varepsilon_0 (\varepsilon_b - 1) E_i, \quad (2.1)$$

де  $i = 1, 2$ ;

$\varepsilon_b$  – ізотропна фонова відносна діелектрична проникність фероелектрика [111];

$\varepsilon_0$  – універсальна діелектрична стала. Оскільки складова фероелектричної поляризації  $P_s(\mathbf{r})$  містить як фонову складову так і складову м'якої моди, вектор



електричної індукції всередині частинки має вигляд  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_b \mathbf{E} + \mathbf{P}$ . Поза частинкою  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{eff} \mathbf{E}$ .

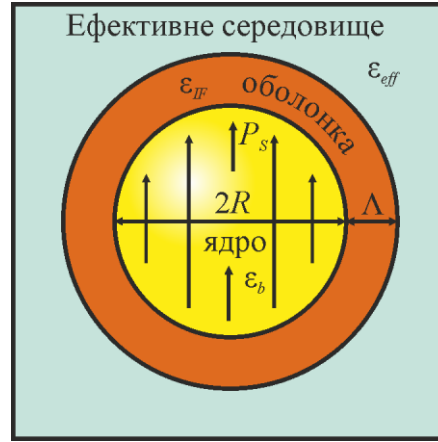


Рисунок 2.1 – Сферична фероелектрична наночастинка (посередині), вкрита напівпровідниковим шаром (оболонкою) та розміщена у параелектричному або діелектричному середовищі. Стрілочками вгору показано напрямок спонтанної поляризації  $P_s$ . Адаптовано з [75].

Складові електричного поля  $E_i$  залежать від електричного потенціалу  $\varphi$  як

$$E_i = -\partial\varphi/\partial x_i. \quad (2.2)$$

Потенціал  $\varphi$  задовольняє рівнянню Пуассона всередині частинки та рівнянню Лапласа поза межами частинки:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_b \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \varphi = \begin{cases} \frac{\partial P_3}{\partial x_3}, & r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (2.3)$$

Рівняння (2.3) доповнюється умовами неперервності потенціалу на поверхні частинки:

$$(\varphi_{ext} - \varphi_{int})|_{r=R} = 0 \quad (2.4)$$

і однорідності електричного поля в нескінченності

$$\varphi_{ext}|_{r \rightarrow \infty} = -x_3 E_{ext}, \quad (2.5)$$

де  $E_{ext}$  – це зовнішнє електричне поле далеко від частинки (якого може й не бути).

Гранична умова для нормальної компоненти електричної індукції:

$$(\mathbf{n}(\mathbf{D}_{ext} - \mathbf{D}_{int}) + \sigma_s)|_{r=R} = 0, \quad (2.6)$$

де  $\sigma_S$  - це густина «ефективного» поверхневого заряду, що введена для моделювання реалістичних умов неповного екранування спонтанної поляризації на поверхні фероелектричних частинок, залежить від навколишнього середовища (діелектрику, інертного або хімічно активного газу, рідини, напівпровідника або недосконалості електродів). Кілька теоретичних досліджень [37, 89, 90] використовують лінійну залежність густини заряду  $\sigma_S$  від надлишку електричного потенціалу на поверхні наночастинки  $\delta\varphi = \varphi_{\text{int}}|_{r=R} - \varphi_{\text{ext}}|_{r \rightarrow \infty}$ :

$$\sigma_S[\varphi] \approx -\varepsilon_0 \varepsilon_{IF} \frac{\delta\varphi}{\Lambda}, \quad (2.7)$$

де введено «ефективну» довжину екранування  $\Lambda$  [90] та міжфазну діелектричну проникність  $\varepsilon_{IF}$ .

Слід зазначити, що вираз (2.7) є наближенням, тому що він включає "ефективний" заряд екранування, тоді як реальний просторовий заряд розподіляється у надтонкому шарі поблизу поверхні розділу [112] або, якщо електроди є недосконалими, – з ненульовою довжиною екранування [113]. Stengel та ін. [114, 115] ввели поняття міжшарової ємності  $C_{IF}$  для опису  $\Lambda$ . Власне,  $C_{IF} = \varepsilon_0 \varepsilon_{IF} S / \Lambda$  (у наближенні плоского конденсатора) дозволяє обґрунтувати рівняння (2.7), оскільки добуток  $C_{IF} \varphi|_{r=R}$  – це повне значення міжшарового просторового заряду  $q = \sigma_S S$ , а отже

$$\sigma_S = C_{IF} \varphi|_{r=R} / S \approx -\varepsilon_0 \varepsilon_{IF} \varphi|_{r=R} / \Lambda. \quad (2.8)$$

Для того, щоб виконувалась нерівність  $R \gg \Lambda$  слід використовувати достовірні оцінки величини  $\Lambda$ . У відповідності до Wang та ін. [38] та Tagantsev та ін. [116], ефективна довжина екранування  $\Lambda$  (а точніше  $\Lambda/\varepsilon_{IF}$ ), повинна бути значно меншою, ніж 1 Å (приблизно 0,1 Å) відповідно до сучасних *ab initio* оцінок [116, 117]. Однією з причин того, що «ефективне» значення відношення  $\Lambda/\varepsilon_{IF}$  може бути набагато меншим, ніж типовий параметр решітки перовськіту  $a \sim 0,5$  нм [116], є висока відносна діелектрична проникність  $\varepsilon_{IF}$  у подвійному електричному шарі, що зазвичай перевищує 100.

Інший важливий випадок (що стосується суспензії наночастинок у хімічно активних газах чи рідинах) – іонна адсорбція типу розглянутої у моделі Stephenson-Highland (SH) на поверхні фероелектрика [118, 119]. У моделі SH залежність густини поверхневого заряду  $\sigma_s[\phi]$  від надлишку електричного потенціалу  $\delta\phi$  на вільній поверхні самоузгоджено контролюється концентрацією позитивних та негативних поверхневих зарядів через ізотерми адсорбції Ленгмюра, як показано у роботах [12, 90].

Оскільки ми не хотіли б обмежуватись конкретною моделлю, подальші обчислення проводимо для значень  $\Lambda$  в діапазоні (0,1 – 10) нм та  $\epsilon_{IF} > 100$  для забезпечення ефективного екранування спонтанної поляризації наночастинок.

Функціонал вільної енергії ЛГД адитивно включає розкладання Ландау за 2-ю, 4-ю і 6-ю степенями поляризації,  $G_{Landau}$ , внесок енергії градієнта поляризації,  $G_{grad}$ , електростатичний внесок,  $G_{el}$ , пружний, електрострикційний та флексоелектричний внески,  $G_{es+flexo}$ . У відповідності до [90] вони мають наступний вигляд:

$$G = G_{Landau} + G_{grad} + G_{el} + G_{es+flexo}, \quad (2.9a)$$

$$G_{Landau} = \int_{|\vec{r}| < R} d^3r \left( \frac{\alpha}{2} P_3^2 + \frac{\beta}{4} P_3^4 + \frac{\gamma}{6} P_3^6 \right), \quad (2.9б)$$

$$G_{grad} = \int_{|\vec{r}| < R} d^3r \left( \frac{g_{11}}{2} \left( \frac{\partial P_3}{\partial x_3} \right)^2 + \frac{g_{44}}{2} \left[ \left( \frac{\partial P_3}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial P_3}{\partial x_1} \right)^2 \right] \right), \quad (2.9в)$$

$$G_{el} = - \int_{|\vec{r}| < R} d^3r \left( P_3 E_3 + \frac{\epsilon_0 \epsilon_b}{2} E_i E_i \right) - \int_{|\vec{r}|=R} d^2r \frac{\sigma_s \Phi}{2} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_e}{2} \int_{|\vec{r}| > R} E_i E_i d^3r, \quad (2.9г)$$

$$G_{es+flexo} = \int_{|\vec{r}| < R} d^3r \left( - \frac{s_{ijkl}}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} - Q_{ij3} \sigma_{ij} P_3^2 - F_{ijk3} \left( \sigma_{ij} \frac{\partial P_3}{\partial x_k} - P_3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_k} \right) \right), \quad (2.9д)$$

Коефіцієнт  $\alpha$  лінійно залежить від температури  $T$ ,  $\alpha = \alpha_T(T - T_C)$ , де  $T_C$  – температура Кюрі, а  $\alpha_T$  – обернена стала Кюрі-Вейса. Коефіцієнти  $\beta$  та  $\gamma$  можуть бути температуро-залежними, наприклад для випадку  $\text{BaTiO}_3$ , в наступний спосіб:  $\beta = \beta_T(T - T_\beta)$  та  $\gamma = \gamma_T(T - T_\gamma)$ . У випадку фероелектричного фазового переходу (ФП) 2-го роду коефіцієнт  $\beta$  додатний, а у випадку ФЕ ФП 1-го роду – від’ємний.

Градiєнтні коефіцієнти  $g_{11}$  та  $g_{44}$  є додатними і вважаються незалежними від температури. У виразі (2.9д),  $\sigma_{ij}$  – це тензор напружень.

Для спрощення, опустимо явну форму  $G_{es+flexo}$ , яка детально описана у роботах [120–122]. Оскільки значення компонент електрострикційного та флексоелектричного тензорів  $Q_{ijkl}$  та  $F_{ijkl}$  невідомі для багатьох фероелектриків, чисельні розрахунки проводилися за зміни цих компонент у фізично розумному діапазоні ( $|F_{ijkl}| \leq 10^{11} \text{ м}^3/\text{Кл}$ ,  $|Q_{ijkl}| \leq 0,1 \text{ м}^4/\text{Кл}$ ). Числові результати для однодоменних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  розміром вище критичного довели незначний вплив електрострикційного та флексоелектричного зв'язку на їх полярні властивості, оскільки пружні поля, що з'являються в цьому випадку, є нехтовно малими та зосереджені в безпосередній близькості до поверхні для невеликих екстраполяційних довжин. Однак слід враховувати обидва зв'язки для точного визначення критичного розміру, що відповідає фазовому переходу між полідоменним фероелектричним і параелектричним станом наночастинки або тонкої плівки, оскільки неоднорідне пружне поле, індуковане доменними стінками, може бути значним у цьому випадку (див. напр., посилання [12, 13, 43, 77, 87, 88, 121, 122]).

Слід зазначити, що феноменологічна теорія ЛГД (за її визначенням) використовує об'ємні коефіцієнти для опису, як об'ємних, так і просторово обмежених фероелектричних мікро- та наносистем. Умови фазових переходів, *спричинених розмірним ефектом*, впливають із внеску деформацій і градієнтів поляризації та ефектів деполіаризації/екранування (див., наприклад, Табл. I у [41] та посилання в ній). Кількісна застосовність підходу ЛГД залежить від розмірів системи, кожен з яких повинен бути набагато більшим за параметр решітки, тобто приблизно 0,4 нм для фероелектричних перовськітів (див., наприклад, [12, 90] та посилання у них).

Із врахуванням механізму релаксації поляризації Халатнікова, мінімізація вільної енергії (2.9) відносно поляризації  $P(\mathbf{r}_3)$  веде до залежного від часу рівняння ЛГД [90]:

$$\Gamma \frac{\partial P_3}{\partial t} + \alpha_T (T - T_C^*) P_3 + \beta P_3^3 + \gamma P_3^5 - g_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) P_3 - g_{11} \frac{\partial^2 P_3}{\partial x_3^2} = E_3. \quad (2.10a)$$

Кінетичний коефіцієнт Халатнікова  $\Gamma$  визначає час релаксації поляризації  $\tau_K = \Gamma/|\alpha|$ , що типово змінюється в межах  $(10^{-11} - 10^{-13})$  с далеко від ФЕ ФП.  $T_C^*$  є температура Кюрі, ренормалізована поверхневим напруженням [36, 40]. Гранична умова поляризації на сферичній поверхні  $r = R$  є природною,  $\partial \vec{P}_3 / \partial \mathbf{n}|_{r=R} = 0$ , де  $\mathbf{n}$  – зовнішня нормаль до поверхні. Нижче ми також припускаємо, що зовнішнє поле це  $E_{ext} = E_0 \sin(\omega t)$ .

Динамічна діелектрична сприйнятливість, визначена як  $\chi_{33} = \frac{\partial P_3}{\partial E_3}$ , задовольняє

рівнянню:

$$\Gamma \frac{\partial \chi_{33}}{\partial t} + [\alpha_T (T - T_C^*) + 3\beta P_3^2 + 5\gamma P_3^4] \chi_{33} - g_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \chi_{33} - g_{11} \frac{\partial^2 \chi_{33}}{\partial x_3^2} = 1. \quad (2.10б)$$

Динамічний ПЕ коефіцієнт, визначений як  $\Pi_3 = -\left( \frac{\partial P_3}{\partial T} \right)_E$ , підпорядковується

рівнянню:

$$\Gamma \frac{\partial \Pi_3}{\partial t} + [\alpha_T (T - T_C^*) + 3\beta P_3^2 + 5\gamma P_3^4] \Pi_3 - g_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \Pi_3 - g_{11} \frac{\partial^2 \Pi_3}{\partial x_3^2} = -\alpha_T P_3. \quad (2.10в)$$

Зміна ЕК температури  $\Delta T_{EC}$  може бути обчислена з виразу [7, 96]:

$$\Delta T_{EC} = -T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{\rho C_P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \cong T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{\rho C_P} \Pi_3 dE, \quad (2.11)$$

де  $\rho$  – густина,  $T$  – температура навколишнього середовища, та  $C_P$  – питома теплоємність. Для фероїків питома теплоємність залежить від поляризації (а отже від зовнішнього поля) і може бути модельована наступним чином [123]:

$$C_P = C_P^0 - T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}, \quad (2.12)$$

де  $C_P^0$  – незалежна від поляризації частина питомої теплоємності, а  $g$  – густина вільної енергії ЛГД (2.9). У відповідності до експерименту, питома теплоємність зазвичай має стрибок під час ФЕ ФП 2-го роду та має максимум під час ФЕ ФП 1-го роду,

величина якого становить приблизно  $(10 - 30) \%$  від значення  $C_p$  поблизу  $T_c$  (див., наприклад, [96, 124]). Відповідна зміна ентропії задається виразом

$$\Delta S = - \int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (2.13)$$

З метою пошуку розв'язку системи зв'язаних рівнянь (2.3) – (2.12), було проведено моделювання з використанням метода скінченних елементів (МСЕ). Розв'язок проводився для наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , розміщених у полімерній матриці, оскільки такі нанокомпозити інтенсивно вивчалися для накопичення енергії та застосування ПЕЕ і ЕКЕ [9, 125, 126]. Характерний для нього ФЕ ФП 1-го роду додає додаткових цікавих особливостей ПЕ та ЕК властивостям, що проаналізовані нижче, в порівнянні з ФЕ ФП 2-го роду. Матеріальні параметри  $\text{BaTiO}_3$  були зібрані з [127–130] та посилань в них; вони перелічені в табл. 1.1 та табл. А1 в додатку А з роботи [75].

Макроскопічним феноменологічним підходом в рамках континуального середовища можна користатися допоки розмір наночастинок значно перевищує сталу ґратки [75]. Ця умова виконується для наночастинок титанату барію з розміром не менше 4 нм.

Результати МСЕ-моделювання, де взято до уваги багатовісність  $\text{BaTiO}_3$ , електрострикційний і флексоелектричний зв'язки, та використано *розкладання* вільної енергії з матеріальними параметрами з табл. А1 в додатку А з роботи [75], показані на рис. 2.2. Для розподілу поляризації використовувались два набори початкових умов, а саме: дводоменні та однодоменні структури. Початкова дводоменна структура перетворилась у вихороподібну структуру з поляризацією, що обертається так, щоб через вистроювання паралельно поверхні частинки мінімізувати електричне поле деполяризації. Як результат, останнє не може бути зведене до нуля, але його амплітуда стає значно меншою (порівн. шкалу на рис. 2.2а і рис. 2.2б).

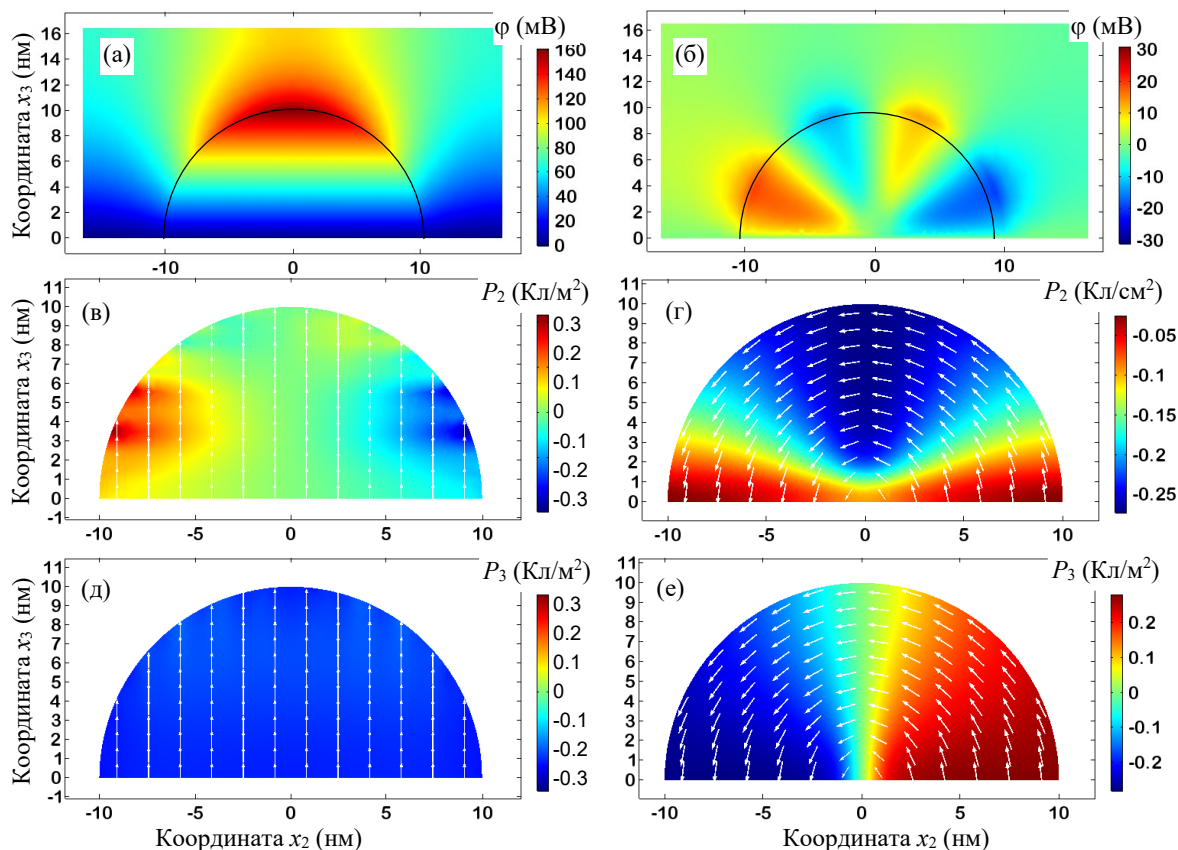


Рисунок 2.2 – Розподіл електростатичного потенціалу (а, б), компонент поляризації  $P_2$  (в, г) та  $P_3$  (д, е) в поперечному перерізі  $x_2 = 0$  наночастинки  $\text{BaTiO}_3$  радіусу 10 нм. Показано два різних стани: однодоменну (а, в, д) і вихороподібну (б, г, е) структури. Білі стрілки показують напрям поляризації. Розрахунки були проведені за наступних умов:  $T = 293$  К,  $\epsilon_{IF} = 300$ ,  $\Lambda = 2$  нм,  $\epsilon_e = 15$ . Параметри  $\text{BaTiO}_3$  вказані в табл. 1.1 для діаграм (а, в, д) ліворуч та в табл. А1 в Додатку А з роботи [75] для діаграм (б, г, е) праворуч [75].

Виходить так, що вихороподібна доменна структура (як електричний тороїдальний мультиполь) є набагато менш чутливою до однорідного зовнішнього електричного поля  $E_{ext}$ , ніж однодоменний стан (електричний диполь), якщо  $E_{ext}$  не є значно більшим за коерцитивне поле  $E_c$  для однодоменного стану. Таким чином, поляризаційний вихор являє менший інтерес для піроелектричних застосувань, оскільки він є електронейтральним в цілому. Для електрокалоричних застосувань, де *полярна* реакція на  $E_{ext}$  повинна бути максимальною, одновихоровий стан [72], на відміну від двовихорового [10], також здається менш *ефективним*, ніж однодоменний стан. Власне, для зміни тороїдального моменту вихрової поляризації є необхідним «завихрене» електричне поле,  $\vec{E}_{cur} = \frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{r}$ , що виникає з квазістатичного магнітного

поля,  $\text{rot } \vec{E}_{cur} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}$  [10, 72]. Відповідна величина вектору *завихреності*  $Q \geq 10^{16} \text{ В/м}^2$  є дуже великою [73].

Однак вихороподібна доменна структура є відносно чутливою до умов екранування фероелектричної поляризації; а саме вона з'являється і стає абсолютно стабільною зі збільшенням  $\Lambda/\varepsilon_{IF}$ . Таким чином, має сенс використовувати досить малі значення  $\Lambda/\varepsilon_{IF}$ , щоб утримати наночастинку в стабільному однодоменому стані. Нижче ми розглянемо  $\Lambda/\varepsilon_{IF} \ll 0,05 \text{ нм}$ , що забезпечує стабільний однодомений стан наночастинки.

Зауважимо, що Chen і Fang [70] розглядали ЕКЕ у наночастинках  $\text{BaTiO}_3$  в рамках моделі ядро-оболонка. Нажаль, в цій роботі було знехтувано ефектами деполяризації, які існують у випадку нульової поляризації на поверхні частинок, розглядуваних в [70], і цей факт не дозволяє застосувати отримані результати до реальних систем.

## 2.2 Наближений аналітичний розв'язок

Фазові діаграми сферичних фероелектричних наночастинок, покритих шаром заряду екранування, мають декілька фаз, а саме параелектричну фазу, однодоменну фероелектричну фазу та багатодоменну фероелектричну фазу з різними доменними морфологіями [90]. Вільна енергія з нормованими коефіцієнтами має вигляд (див. Додаток А в роботі [75]):

$$g_R = \alpha_T [T - T_{cr}(R, \Lambda)] \frac{P^2}{2} + \beta(T) \frac{P^4}{4} + \gamma(T) \frac{P^6}{6} - \eta P E_{ext}, \quad (2.14a)$$

де  $E_{ext}$  – зовнішнє електричне поле і  $\bar{P}_3 \equiv P$ . Наближений вираз для температури переходу наночастинок  $T_{cr}$  з однодоменної фероелектричної до параелектричної фази становить

$$T_{cr}(R, \Lambda) = T_C^* - \frac{1}{\alpha_T \varepsilon_0 [\varepsilon_b + 2\varepsilon_e + \varepsilon_{IF}(R/\Lambda)]}. \quad (2.14b)$$



Тут перший член  $T_C^*$  – температура Кюрі, перенормована на поверхневі напруження [131]. Другий член походить від поля деполяризації [90].

У виразі (2.14а) введено фактор екранування зовнішнього електричного поля:

$$\eta(R, \Lambda) = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_e + \varepsilon_{IF}(R/\Lambda)}. \quad (2.14в)$$

Виведення виразів (2.14) наведено у Додатку А в роботі [75]. Зауважимо, що вираз (2.14) є точними для «природних» граничних умов для поляризації на поверхні частинок, тобто коли нормальна складова градієнта поляризації відсутня на поверхні. Фактор  $\eta(R, \Lambda)$ , в певному сенсі, визначає особливості розмірних ефектів у сферичних наночастинках, оскільки його вигляд є результатом сукупного впливу геометрії (форми), навколишнього середовища (залежності діелектричних сталей) та поля деполяризації, визначеного конкретними умовами екранування, що дають внесок до ефективної довжини екранування  $\varepsilon_{IF}/\Lambda$ . Вигляд і величини фактора деполяризації можуть бути дуже різними для тонких плівок та наночастинок різної форми. Знання  $\eta$  необхідне для кількісного розуміння фізичної картини, тоді як якісно (але далеко не завжди) має місце пропорційність  $\eta \sim 1/L$ , де  $L$  – характеристичний розмір наносистеми.

Мінімізація вільної енергії (2.14а) призводить до рівняння для поляризації

$$\alpha_T (T - T_{cr}) P + \beta P^3 + \gamma P^5 = \eta E_{ext}. \quad (2.15)$$

В результаті диференціювання цього рівняння по зовнішньому полю та температурі отримаємо відповідно рівняння:

$$(\alpha_T (T - T_{cr}) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4) \left( \frac{dP}{dE_{ext}} \right)_T = \eta, \quad (2.16)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E [\alpha_T (T - T_{cr}) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4] = -\alpha_T P - \beta_T P^3 - \gamma_T P^5. \quad (2.17)$$

За допомогою цих рівнянь отримано аналітичні вирази для ПЕ коефіцієнта та зміни ЕК температури (2.11):

$$\Pi(R, \Lambda) = \frac{\alpha_T P + \beta_T P^3 + \gamma_T P^5}{\alpha_T [T - T_{cr}(R, \Lambda)] + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4}, \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned}
\Delta T_{EC} &= \frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{\Pi(R, \Lambda, P(E))}{C_P} dE = \frac{T}{\eta \rho} \int_{P_1}^{P_2} \frac{\alpha_T P + \beta_T P^3 + \gamma_T P^5}{C_P} dP \approx \\
&\approx \frac{T}{\eta \rho C_P} \left( \frac{\alpha_T}{2} [P^2(E_2) - P^2(E_1)] + \frac{\beta_T}{4} [P^4(E_2) - P^4(E_1)] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\gamma_T}{6} [P^6(E_2) - P^6(E_1)] \right)
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Приблизна рівність у виразі (2.19) справедлива для випадку фероелектрика з лінійно залежними від температури коефіцієнтами розкладання ЛГД (наприклад, для  $\text{BaTiO}_3$ ) та для нехтовно слабкої залежності теплоємності від поля, що може бути приблизним наближенням для переважної більшості фероелектричних перовскітів. Більш точно,

$$C_P \approx \begin{cases} C_P^0 + \frac{T(\alpha_T P + \beta_T P^3 + \gamma_T P^5)^2}{\alpha_T(T - T_{cr}) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4}, & T < T_\theta, \\ C_P^0, & T > T_\theta, \end{cases} \tag{2.20}$$

де  $T_\theta = T_{cr} + \frac{\beta^2}{4\gamma\alpha_T}$  – максимальна температура метастабільності фероелектричної фази. Вираз (2.20) отриманий з виразу (2.12) та з огляду на той факт, що похідні вільної енергії  $g_R$  (2.14а) спрощені з врахуванням рівняння

$\alpha_T(T - T_{cr})P + \beta P^3 + \gamma P^5 = \eta E_{ext}$  (див. Додаток В з роботи [75]). У відповідності до

теорії Ландау, діелектрична сприйнятливість  $\chi_E = \frac{1}{\alpha_T(T - T_{cr}) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4}$

розходиться за  $T = T_\theta$  та  $E_{ext} = 0$ , тоді як поляризація є скінченною (не нульовою) при

фазовому переході 1-го роду, що призводить до розбіжності різниці  $\delta C_P = C_P - C_P^0$ .

Насправді як зовнішнє електричне поле, так і критичні флуктуації перетворюють розбіжність у максимум, що зазвичай становить  $\approx 10 - 30\%$  величини  $C_P$  (проте можуть бути винятки). Зазвичай форма цього максимуму не може бути описана точним аналітичним виразом, але напівемпірично це можна записати як

$\chi_E = \frac{1}{\sqrt{(\alpha_T(T - T_{cr}) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)^2 + \delta^2}}$ , де емпіричний параметр  $\delta$  є досить малим.

Оскільки залежний від поляризації член  $\frac{T(\alpha_T P + \beta_T P^3 + \gamma_T P^5)^2}{\alpha_T(T - T_{cr}) + 3\beta_T P^2 + 5\gamma_T P^4}$  є додатнім, він завжди збільшує  $C_p$  і отже зменшує підінтегральний вираз у (2.19). Як результат, спрощений вираз (2.19) завищує ЕКЕ.

Якщо безрозмірний параметр  $\mu = \frac{T\alpha_T^3}{C_p^0\beta_T}\chi_E$  є малим, наближення першого порядку до рівняння (2.19) має вигляд:

$$\Delta T_{EC} \approx \frac{T}{\eta\rho C_p^0} \left( \frac{\alpha_T}{2} [P^2(E_2) - P^2(E_1)] + \frac{\beta_T(1-\mu)}{4} [P^4(E_2) - P^4(E_1)] + \frac{\gamma_T - 3\mu\alpha_T^{-1}\beta_T^2}{6} [P^6(E_2) - P^6(E_1)] + \dots \right). \quad (2.21)$$

В лінійному наближенні, справедливому для достатньо слабких зовнішніх полів (тобто для  $E_{ext} \ll E_c$ ),  $P(E_{ext}) \approx P(0) - \frac{\eta E_{ext}}{2\alpha_T(T - T_{cr})}$ , і отже,

$$P^2(E_{ext}) - P^2(0) \approx -\frac{\eta E_{ext} P_S}{\alpha_T(T - T_{cr})}, \text{ де } P(0) \equiv \pm P_S - \text{спонтанна поляризація наночастинки.}$$

В межах цього наближення

$$\Delta T_{EC}(E_{ext}) \approx -\frac{T}{\rho C_p^0} (\alpha_T P_S + \beta_T P_S^3 + \gamma_T P_S^5) \frac{E_{ext}}{2\alpha_T(T - T_{cr})}, \quad (2.22)$$

і спонтанна поляризація наночастинки дорівнює:

$$P_S(R, \Lambda, T) = \sqrt{\frac{1}{2\gamma} (\sqrt{\beta^2 + 4\gamma\alpha_T(T_{cr}(R, \Lambda) - T)} - \beta)}. \quad (2.23)$$

### 2.3 Вплив розмірів на піроелектричні і електрокалоричні властивості

Нижче проаналізовано кореляції між поляризацією наночастинки  $P$ , відносною діелектричною проникністю  $\varepsilon_{NP}$ , ПЕ коефіцієнтом  $\Pi$  і зміною ЕК температури  $\Delta T_{EC}(E)$ , обчисленими для періодичного зовнішнього електричного поля  $E_{ext} = E_0 \sin(\omega t)$ , за різних температур  $T$  і радіусу наночастинок  $R$ . Статичні залежності були обчислені за відсутності похідної по часу в рівняннях типу ЛГД (2.10) та задаючи  $\omega = 0$  у виразі для зовнішнього поля  $E_{ext} = E_0 \sin(\omega t)$ . Діючи таким чином,

можна отримати не тільки стабільні, але й метастабільні та нестабільні розв'язки. Наприклад, числовий розв'язок "динамічного" рівняння для спрощеної моделі  $\Gamma \frac{\partial P_3}{\partial t} + \alpha P_3 + \beta P_3^3 + \gamma P_3^5 = E_0$  тільки наближається до стабільного розв'язку за умови  $\Gamma > 0$ . Його статичний аналог  $\alpha P_3 + \beta P_3^3 + \gamma P_3^5 = E_0$ , як поліноміальне рівняння п'ятого порядку, може мати п'ять різних коренів, серед яких завжди є стабільний розв'язок, до якого збігається динамічний чисельний алгоритм.

Усталені експериментальні методики дослідження ПЕЕ [1, 61, 132, 133] використовують теплове збудження ПЕ-матеріалу за відсутності зовнішнього електричного поля. Зміна температури може відбуватись в статичному (схидино-подібно), квазістатичному (неперервно з відомою швидкістю) і динамічному (періодичне або імпульсне нагрівання - охолодження) режимі. Коли предметом досліджень є петлі гістерезису ПЕ-відгук – напруга, виміри відбуваються за наявності постійної або змінної електричної напруги (див., наприклад, [134, 135]).

Під час ПЕ перетворення теплової енергії в електричну використовується комбінація D-E-циклів і циклів нагрівання-охолодження [1, 133], а також пряме перетворення зміни температури в ПЕ відгук [133, 136]. При цьому визначну роль грають ПЕ коефіцієнт, діелектрична проникність і теплоємність, комбінаціями яких є показники якості піроелектричних матеріалів для перетворення енергії [136].

Щодо електрокалоричних вимірювань і перетворень [7, 8, 98, 136, 66, 91–97], то при цьому застосовуються як постійні, так і змінні електричні поля, що дозволяє отримати цінну інформацію про ЕК реакцію, особливо, про її гістерезис, що потребує зміни величини і напрямку електричного поля.

Саме тому нижче отримано в аналітичному вигляді, побудовано та проаналізовано, коли це було можливо, як динамічні, так і статичні залежності параметрів, що визначають величини ПЕ відгуку та ЕК реакції.

На рис. 2.3-2.6 показано типові залежності  $P$ ,  $\epsilon_{NP}$ ,  $\Pi$  та  $\Delta T_{EC}$  від  $E_{ext}$ ,  $T$  та  $R$  для наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з параметрами наведеними у табл. 1.1. Усі залежності розраховані для відносно високої міжшарової діелектричної проникності  $\epsilon_{IF} = 300$  (що реально для параелектричних оболонок), досить великої ефективної довжини

екранування  $\Lambda = 2$  нм та діелектричної проникності навколишнього середовища  $\epsilon_e = 15$ , характерної для діелектричної high-k матриці (наприклад, широко використовується PVDF). Ми порівняли «статичні» залежності (пунктирні криві), що включають нестабільні та метастабільні області, з термодинамічно стійкими «динамічними» залежностями (суцільні криві), обчисленими для частоти зовнішнього поля  $\omega = 2 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>. Зауважимо, що температурні та розмірні залежності  $P$ ,  $\epsilon_{NP}$ ,  $\Pi$  та  $\Delta T_{EC}$ , показані на рис. 2.4-2.6 відповідають "позитивним" гілкам їх гістерезису на рис. 2.3а.

Залежності  $P$ ,  $\epsilon_{NP}$ ,  $\Pi$  та  $\Delta T_{EC}$  від  $E_{ext}$  наведені на рис. 2.3а-d відповідно. Залежності обчислено для кількох радіусів наночастинок  $R$  (криві 1 - 4) за кімнатної температури ( $T = 293$  К). Петля фероелектричного гістерезису  $P(E_{ext})$  вузька для найменшої частинки ( $R = 4$  нм), потім вона розширюється та стає значно ширшою (тобто коерцитивне поле  $E_C$  зростає) зі збільшенням радіусу частинок (порівняйте суцільні криві 1 - 4 на рис. 2.3а). Зауважимо, що поява дуже вузької петлі гістерезису для  $R = 4$  нм є суто динамічним ефектом, що спостерігається на ненульовій частоті  $\omega$ . Власне, статична пунктирна чорна крива, обчислена для  $R = 4$  нм, не містить нестабільної S-подібної області. Інші статичні криві, обчислені для  $R > 5$  нм, містять нестабільну S-подібну область, що відповідає бістабільним станам фероелектричної поляризації. Всі криві та петлі на рис. 2.3а показують поведінку, типову для фероелектричних наночастинок, що зазнають ФЕ ФП 1-го роду до параелектричної фази зі зменшенням  $R$  (тобто фазового переходу, спричиненого розмірами). З рівняння (2.14б) критичний радіус  $R_{cr}$  індукованого розміром переходу задається виразом

$$R_{cr}(T, \Lambda) = \Lambda \left( \frac{1}{\alpha_T \epsilon_0 \epsilon_{IF} (T_C^* - T)} - \frac{\epsilon_b + 2\epsilon_e}{\epsilon_{IF}} \right). \quad (2.24)$$

Обчислений з виразу (2.24) критичний розмір становить приблизно  $R_{cr} = 8$  нм за 293 К і  $E_0 = 0$ , і тому частинка з  $R = 4$  нм є параелектричною, а інші, з  $R = (10 - 20)$  нм, – фероелектричними за 293 К.

Залежності на рис. 2.3b-с, що корелюють із наведеними на рис. 2.3а, ілюструють характерні ознаки (максимум, різкий подвійний максимум або

розбіжність)  $\epsilon_{NP}$  та  $\Pi$ , що виникають поблизу коерцитивного поля, значення якого збільшується зі збільшенням  $R$ . Максимуми відповідають ненульовій частоті  $\omega > 0$ , а розбіжності є за  $\omega = 0$ . "Нефізичні" значення від'ємної діелектричної проникності, що відповідають нестабільним S-подібним областям на рис. 2.3a (пунктирні криві), не показані на рис. 2.3b.

Залежності  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$ , обчислені за  $\omega \neq 0$  (суцільні криві на рис. 2.3d), корелюють із залежностями  $\epsilon_{NP}(E_{ext})$  (суцільні криві на рис. 2.3b), але мають декілька відмітних ознак. Для найменших "параелектричних" частинок ( $R \leq 4$  нм) статичні залежності  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  (пунктирні криві) та дуже вузькі динамічні петлі (суцільні криві) мають форму вази (без максимумів). Значення  $\Delta T_{EC}$  монотонно збільшується, а потім насичується зі збільшенням  $E_{ext}$  (суцільна крива 1 на рис. 2.3d). У «параелектричній» фазі ЕКЕ є додатнім (ефект «нагрівання»). Слід зазначити, що така поведінка корелює із квадратичною польовою залежністю електрокалоричного ефекту в об'ємному параелектрику [136].

Зміна ЕК температури наночастинок показана на рис. 2.3d. ЕК температура є позитивною для найменшої частинки, але може змінювати знак зі збільшенням розміру частинок. Це має місце тому, що найменша частинка ( $R = 4$  нм) є параелектричною, і її поляризація індукується лише зовнішнім полем. Фактично зміна ЕК температури для параелектричної частинки завжди позитивна, оскільки

$$\Delta T_{EC}(E_{ext}) \approx \frac{T}{\eta \rho C_p} \frac{\alpha_T}{2} [P^2(E_{ext}) - P^2(0)] > 0, \quad (2.25)$$

якщо  $|P(E_{ext})| > |P(0)|$  за  $|E_{ext}| > 0$  [див. рівняння (2.19)]. Коли частинка стає фероелектричною зі збільшенням  $R$  вище критичного розміру (наприклад, для  $R \geq 10$  нм), існує фероелектричний гістерезис поляризації (див. Рис. 2.3a).

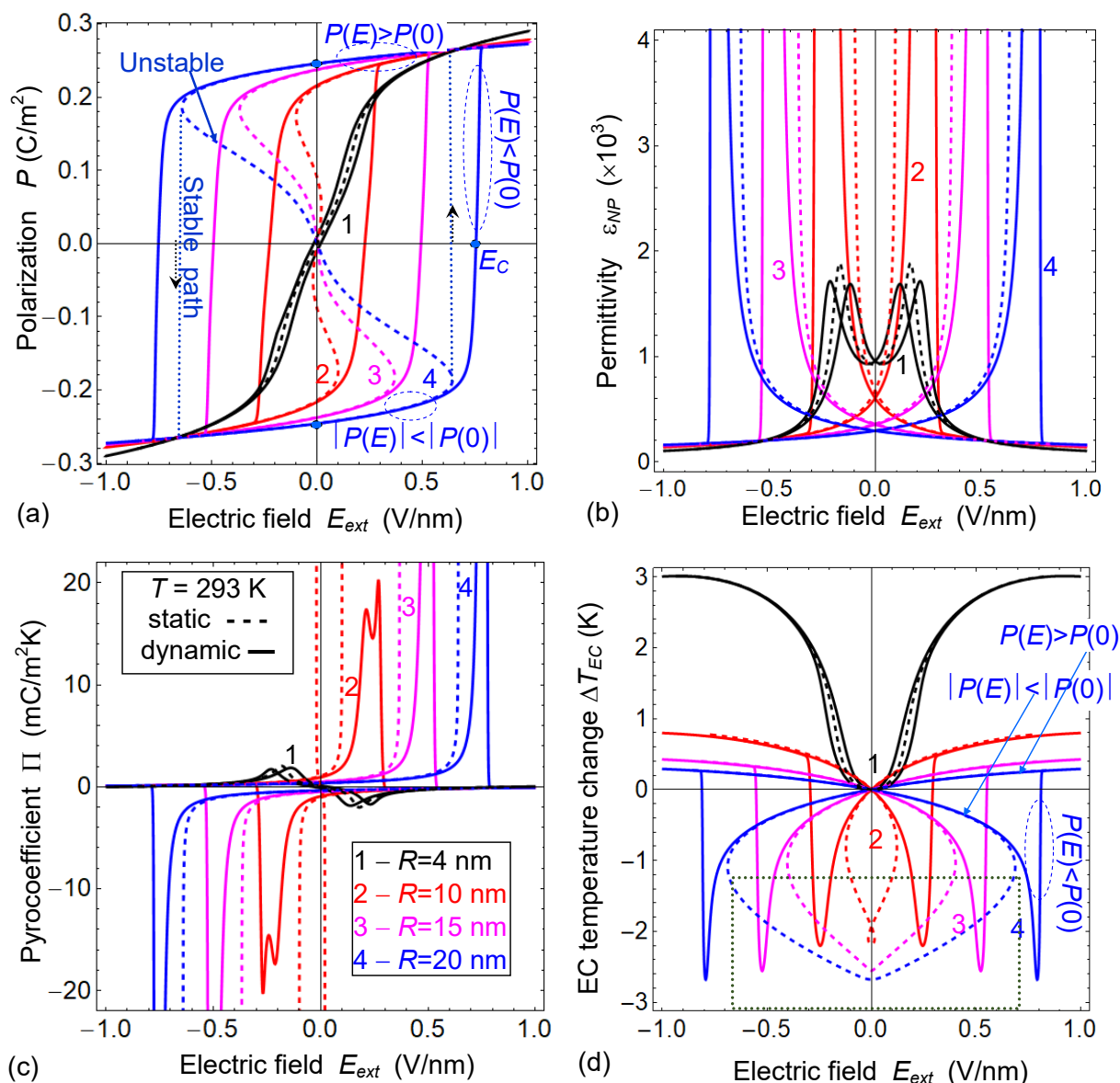


Рисунок 2.3 – Залежності поляризації (а), відносної діелектричної проникності (б), ПЕ коефіцієнту (с) та зміни ЕК температури (д) від зовнішнього електричного поля, обчислені для наночастинок BaTiO<sub>3</sub> кількох радіусів  $R = 4, 10, 15, 20$  нм (криві 1-4), за  $T = 293$  К,  $\epsilon_{IF} = 300$ ,  $\Lambda = 2$  нм,  $\epsilon_e = 15$ ,  $\Gamma = 10^2$  одиниць СІ і  $\omega = 2 \times 10^4$  с<sup>-1</sup> для суцільних ліній. Статичні залежності ( $\omega = 0$ ), а також нестабільні області, показані пунктирними кривими. Точковими вертикальними лініями зі стрілками показано стабільні ділянки. Параметри BaTiO<sub>3</sub> наведені в табл. 1.1, його густина  $\rho = 6.02 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а питома теплоємність  $C_p = 4.6 \times 10^2$  Дж/(кг·К) за 293 К [75].

З петель гістерезису поляризації (рис. 2.3а) видно, що обидві нерівності  $|P(E_{ext})| > |P(0)|$  та  $|P(E_{ext})| < |P(0)|$  виконуються через бістабільність поляризації в інтервалі гістерезису  $0 \leq |E_{ext}| < E_c$  ( $E_c$  – коерцитивне поле). Отже, залежність зміни ЕК температури від електричного поля є стабільною в інтервалі, де існують як додатні,

так і від'ємні «гілки», і вона змінює свій знак на позитивний коли  $|E_{ext}| = E_c$  (див. суцільні червоні, пурпурові та сині криві на рис. 2.3d). ЕКЕ змінює свій знак на від'ємний (ефект «охолодження»), коли електричне поле стає антипаралельним напрямку поляризації. У цьому випадку прикладене електричне поле дестабілізує поляризований стан і, таким чином, збільшує ентропію. Це – «фізичне походження» від'ємного ЕКЕ. Як тільки поляризація переорієнтується в напрямку електричного поля  $|E_{ext}| = E_c$ , ЕКЕ знову змінює свій знак на додатний. У фероелектричній фазі (для  $R \geq 10$  нм) ЕКЕ порівняно невеликий, за винятком ділянки поблизу коерцивного поля, де  $\Delta T_{EC}$  досягає мінус (2 - 3) К. Ці максимуми загострюються і їх величини збільшуються із збільшенням радіусу частинок. Статичні залежності  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  (рис. 2.3d, пунктирні криві 2-4) майже збігаються з динамічними (рис. 2.3d, суцільні криві 2-4), за винятком області нестабільності, позначеної пунктирним прямокутником (див. Рис. 2.3d, низ).

Як видно з рис. 2.3с, d, можна індукувати появу, керувати шириною, величиною та знаком максимумів  $\Pi(E_{ext})$  та  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  шляхом зміни розміру частинок, а також налаштовувати інтервал поля, в межах якого ПЕЕ та ЕКЕ максимальні.

Температурні залежності  $P(T)$ ,  $\varepsilon_{NP}(T)$ ,  $\Pi(T)$  та  $\Delta T_{EC}(T)$ , обчислені для декількох радіусів наночастинок і відносно невеликої амплітуди зовнішнього поля ( $E_0 = 0,01$  В/нм) поблизу області ФЕ ФП, показані на рис. 2.4а-d. Амплітуда  $E_0$  значно нижча за амплітуду коерцитивного поля, що у нашому випадку становить 0,2 – 0,8 В/нм (рис. 2.3а). Температурний «гістерезис», визначено як проміжок між суцільною та пунктирною вертикальною лінією, є найширшим для найменшого  $R$  та звужується зі збільшенням радіусу частинок (порівн. суцільні та пунктирні криві 1-4 на рис. 2.4а). Першопричиною гістерезису є термодинамічна бістабільність, тому вона зникає за більшого  $E_0$  та/або за вищої  $\omega$ .



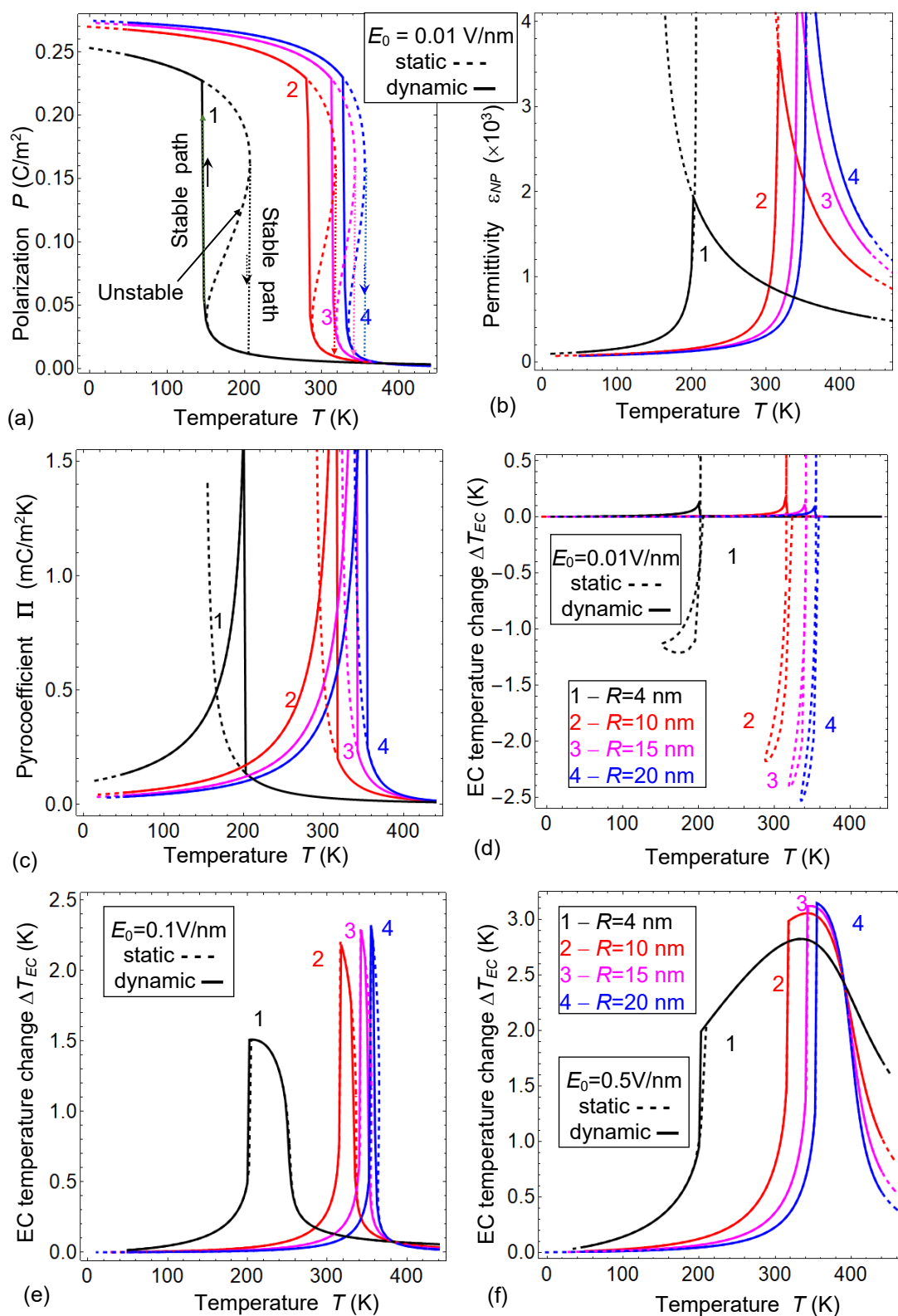


Рисунок 2.4 – Температурні залежності поляризації (а), відносної діелектричної проникності (б), ПЕ коефіцієнту (с) та зміни ЕК температури (d-f) обчислені для наночастинок BaTiO<sub>3</sub> різного радіусу  $R = 4, 10, 15, 20$  нм (криві 1-4) та амплітуди зовнішнього електричного поля  $E_0 = 0.01$  В/нм (a-d), 0.1 В/нм (е) та 0.5 В/нм (f). Частота електричного поля  $\omega = 2 \times 10^4$  с<sup>-1</sup> для суцільних кривих, та  $\omega = 0$  для пунктирних кривих, що мають нестабільні ділянки. Точкові вертикальні лінії зі стрілками показують стабільні ділянки. Інші параметри такі ж, як на рис. 2.3. [75]

Положення гістерезису відповідає близькості температури переходу,  $T_{cr}$ , що залежить від розміру частинок і підвищується зі збільшенням  $R$ , відповідно до рівності (2.146).

Насправді всі статичні залежності на рис. 2.4 (пунктирні криві 1-4) містять нестабільну S-подібну область, ширина якої зменшується зі збільшенням розміру частинок. Залежності  $P(T)$  на рис. 2.4а показують поведінку, типову для фероелектричних наночастинок, що зазнали ФЕ ФП 1-го роду нижче  $T_{cr}$ . Залежності на рис. 2.4b-с, які корелюють із наведеними на рис. 2.4а, показують типові гострі максимуми за умови  $\omega > 0$  на  $\varepsilon_{NP}(T)$  і  $\Pi(T)$  або їх розбіжність за умови  $\omega = 0$ , що виникає коли  $T = T_{cr}(R)$ . "Нефізичні" області негативної проникності, що відповідають нестабільній області і мають вигляд "зворотного S" на пунктирних кривих на рис. 2.4а, не показані на рис. 2.4b.

Температурні залежності зміни ЕК температури,  $\Delta T_{EC}(T)$ , обчислені на частоті  $\omega \neq 0$ ,  $R = (4 - 20)$  нм та  $E_0 = (0,01 - 0,5)$  В/нм, показані суцільними кривими на рис. 2.4d-f. Вони мають кілька відмінних особливостей. Корелюючи з поведінкою  $P(T)$  під час ФЕ ФП (показано на рис. 2.4а), максимум  $\Delta T_{EC}$  розташований біля  $T_{cr}$ . Для  $E_0 = 0,01$  В/нм  $\Delta T_{EC}(T)$  є досить малою і позитивною в області гістерезису  $P(T)$  для всіх  $R$  (див. суцільні криві 1-4 на рис. 2.4d). Максимальне значення  $\Delta T_{EC}$  зростає до  $+(2 - 3)$  К, а ширина максимуму  $\Delta T_{EC}$  значно збільшується (до 50 – 300 К) зі збільшенням величини  $E_0$  для всіх розглянутих  $R$  (див. суцільні криві 1-4 на рис. 2.4e-f). Однак ширина піку  $\Delta T_{EC}$  значно зменшується зі збільшенням  $R$  (див. суцільні криві 1-4 на рис. 2.4e-f).

Зауважимо, що за  $E_0 \ll 0,1$  В/нм статичні залежності містять області негативного ЕКЕ (див. негативні частини пунктирних кривих 1-4 на Рис 2.4d), що відповідають нестабільним S-подібним областям на поляризаційних кривих на рис. 2.4а.

Залежності  $\Delta T_{EC}(T)$ , розраховані для досить високої амплітуди  $E_0 = 0,5$  В/нм, показані на рис. 2.4f, виявляють декілька характерних ознак порівняно з рис. 2.4d-e. По-перше, для всіх розмірів частинок максимум  $\Delta T_{EC}(T)$  лежить значно нижче від піку діелектричної проникності. По-друге, діапазон температур максимального  $\Delta T_{EC}$

звужується і зміщується до більш високих температур, коли радіус частинок збільшується за рахунок загострення ФЕ ФП і зсуву  $T_{cr}$ . Зауважимо, що навіть у сильних полях все ще є можливість керувати температурним інтервалом та шириною максимумів ПЕЕ та ЕКЕ, змінюючи розмір частинок (див. також Додаток С в роботі [75]).

Як можна бачити з рис. 2.4с-f, можна керувати шириною і величиною піків  $\Pi(T)$  і  $\Delta T_{EC}(T)$ , змінюючи розмір частинок і амплітуду  $E_{ext}$ , а також вибираючи інтервал температур, де  $\Pi(T)$  і  $\Delta T_{EC}(T)$  максимальні. Цей висновок справедливий для малої амплітуди  $E_{ext}$ .

Залежності  $P(T)$ ,  $\varepsilon_{NP}(T)$ ,  $\Pi(T)$  і  $\Delta T_{EC}(T)$ , обчислені для декількох радіусів наночастинок за досить великої амплітуди  $E_{ext}$  ( $E_0 = 0,5$  В/нм) і відносно низькій частоті  $\omega = 2 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>, показані на рис. С1а-d у Додатку С з роботи [75]. Температурний гістерезис, що існує для малого  $E_0$ , зникає, і всі залежності значно «розмиваються» зі збільшенням  $E_0$ . В околі температури фазового переходу виникають асиметричні максимуми  $\varepsilon_{NP}(T)$  і  $\Pi(T)$ , але їх температурне положення майже не залежить від радіусу. За великої  $E_0$  залежності  $\Delta T_{EC}(T)$  виявляють декілька характерних ознак (порівняйте рис. С1d з рис. 2.4d). По-перше, для всіх розмірів частинок максимум  $\Delta T_{EC}(T)$  лежить безумовно нижче піку діелектричної проникності. По-друге, діапазон температур максимального  $\Delta T_{EC}$  звужується і зміщується до більш високих температур, коли радіус частинок збільшується за рахунок загострення ФЕ ФП і зсуву  $T_{cr}$ . Таким чином, навіть у сильних полях все ще можна контролювати температурний інтервал та ширину максимумів ПЕЕ та ЕКЕ, змінюючи розмір частинок.

Статичні температурні залежності  $P(T)$ ,  $\varepsilon_{NP}(T)$ ,  $\Pi(T)$  та  $\Delta T_{EC}(T)$  обчислені для декількох значень зовнішнього поля  $E_{ext}=E_0$  та  $R = 10$  нм наведені на рис. 2.5а-d. Температурний гістерезис  $P(T)$ , що існує для малих  $E_0$  (показано чорними точковими лініями на рис. 2.5а) зникає, а залежність  $P(T)$  стає значно розмитою зі збільшенням  $E_0$  понад критичне поле  $E_{cr}$ , що становить приблизно 0,1 В/нм для  $R = 10$  нм. (порівн. суцільні криві 1-4 на рис. 2.5а). Рис. 2.5b-с, що корелюють з рис. 2.5а, показують доволі асиметричні максимуми  $\varepsilon_{NP}(T)$  та  $\Pi(T)$  поблизу температури фазового

переходу, величина та різкість яких помітно зменшуються, а розташування зміщується до більш високих температур зі збільшенням  $E_0$ . Така поведінка є характерною для розмиття області ФЕ ФП 1-го роду зовнішнім полем.

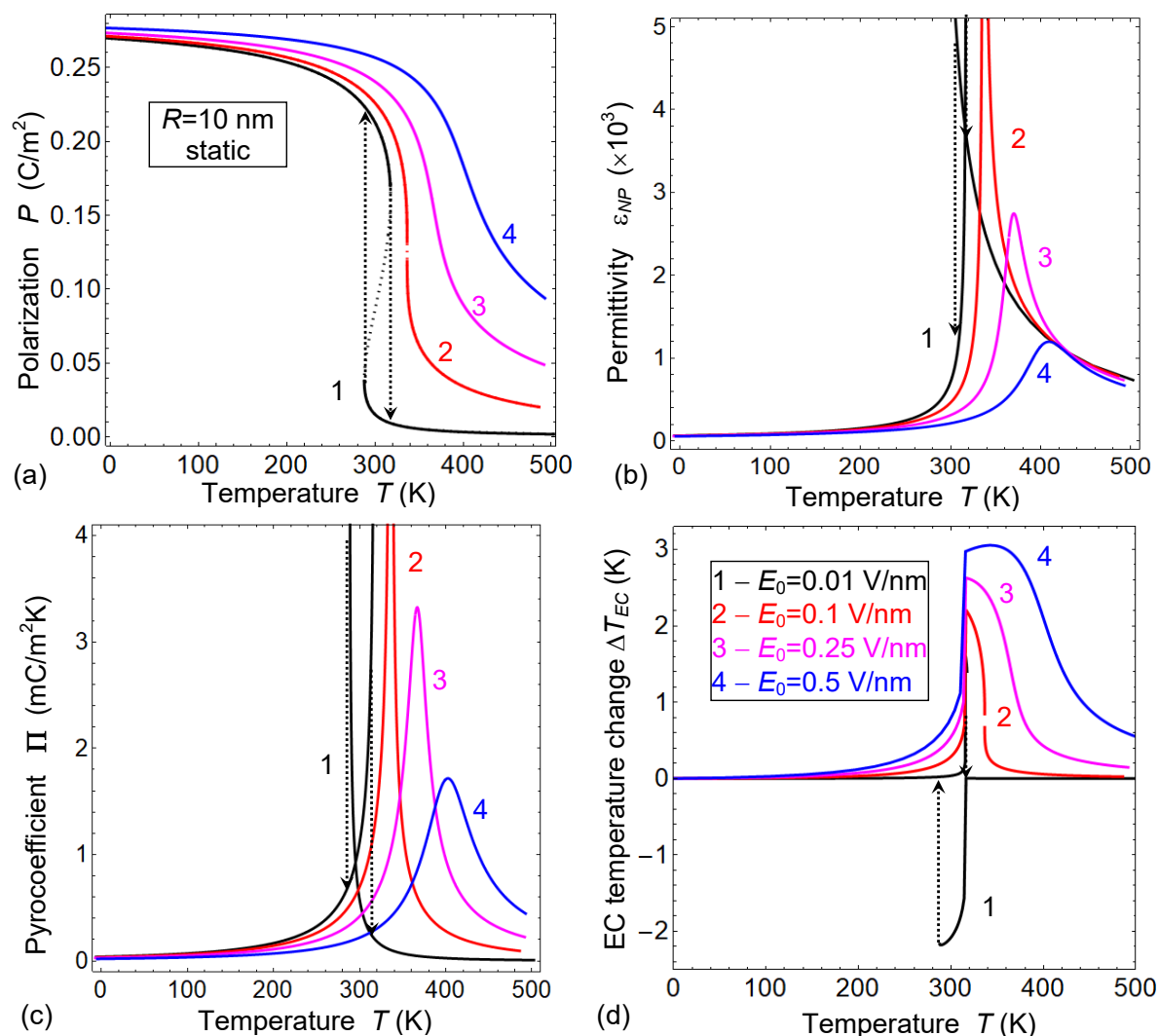


Рисунок 2.5 – Статичні температурні залежності поляризації (а), відносної діелектричної проникності (б), ПЕ коефіцієнту (с) та зміни ЕК температури (д), обчислені для наночастинок BaTiO<sub>3</sub> з радіусом  $R = 10$  нм при декількох амплітудах зовнішнього електричного поля  $E_0 = 0.01, 0.1, 0.25, 0.5$  В/нм (криві 1-4). Інші параметри такі ж, як на рис. 2.3. [75]

Статичні залежності  $\Delta T_{EC}(T)$  показані на рис. 2.5d для різних  $E_0$ . Для всіх  $E_0$   $\Delta T_{EC}$  не є нульовою за  $T < 250$  К, але є досить малою. Для  $E_0 = 0,01$  В/нм всі негативні величини  $\Delta T_{EC}$  поблизу 280 К (нижня частина кривої 1) відповідають нестабільній S-подібній ділянці поляризаційної кривої 1 на рис. 2.5a. Цей нестабільний статичний розв'язок є скоріш артефактом, але може стати спостережуваним в ситуації, коли може спостерігатися нестабільна поляризація (наприклад, у випадку сильного пінінгу

в інтервалі температурного гістерезису). Для  $E_0 \geq 0,1$  В/нм зростання ЕКЕ починається, вище за 200 К і його швидкість збільшується з електричним полем (див. криві 2-4 на рис. 2.5d). За  $T \approx 315$  К  $\Delta T_{EC}$  різко сягає максимуму (2 – 3) К, положення якого злегка зсувається у бік підвищених температур зі збільшенням електричного поля. Потім  $\Delta T_{EC}$  поступово зменшується (див. криві 2-4 на рис. 2.5d). Інтервал температур ненульового додатного  $\Delta T_{EC}$  значно розширюється зі збільшенням  $E_0$  (порівн. форму максимумів для кривих 2-4 на рис. 2.5d). Ця поведінка ЕКЕ корелює з поведінкою  $P(T)$  (криві 2-4 на рис. 2.5a) і відображає розмивання ФЕ ФП за високих електричних полів. Зауважимо, що температурний гістерезис від’ємного  $\Delta T_{EC}(T)$ , що існує для малих  $E_0$ , зникає зі збільшенням  $E_0$  (див. чорні суцільні та точкові криві на рис. 2.5d).

Залежності  $P(R)$ ,  $\varepsilon_{NP}(R)$ ,  $\Pi(R)$ , та  $\Delta T_{EC}(R)$  від радіусу частинок, обчислені для декількох амплітуд зовнішнього електричного поля  $E_0$  за температури  $T = 293$  К показані на рис. 2.6a-d. Ці залежності корелюють із залежностями  $P(T)$ ,  $\varepsilon_{NP}(T)$ ,  $\Pi(T)$  та  $\Delta T_{EC}(T)$ , показаними на рис. 2.4a-d, оскільки  $T_{cr} \sim 1/R$  відповідно до рівнянь (2.19) і (2.21). Цей “розмірний гістерезис”, визначений як відстань (у нм) між суцільною та пунктирною вертикальними лініями, є найширшим для найменшого  $E_0$ . Він звужується та зникає зі зростанням  $E_0$  понад критичне значення  $E_{cr}$ , яке становить 0,1 В/нм за температури 293 К (порівн. суцільну та пунктирну криві 1-4 на рис. 2.6a). Причиною цього ефекту є термодинамічна бістабільність, і тому він зникає зі збільшенням частоти вище критичного значення, що залежить від температури і поля. Область бістабільності відповідає околу температуро-залежного критичного радіусу  $R_{cr}$ , (див. (2.24)). Статичні залежності для малих  $E_0$  містять нестабільні S-подібні області, ширина яких сильно зменшується зі збільшенням  $E_0$  (порівн. суцільні та пунктирні криві 1-2 на рис. 2.6a). Залежності, показані на рис. 2.6a, ілюструють сценарій обумовленого розміром ФЕ ФП 1-го роду. Рис. 2.6b-с, що корелюють з рис. 2.6a, показують різкі максимуми  $\varepsilon_{NP}(R)$  і  $\Pi(R)$ , які виникають, коли радіус досягає критичного значення. Зі збільшенням  $E_0$  ширина піка  $\varepsilon_{NP}(R)$  значно зменшується (криві 1-3 на рис. 2.6b), тоді як ширина піку  $\Pi(R)$  залишається майже незмінною

(криві 1-3 на рис. 2.6с). Ці піки зникають за достатньо сильного поля  $E_0$  (криві 4 на рис. 2.6d,c).

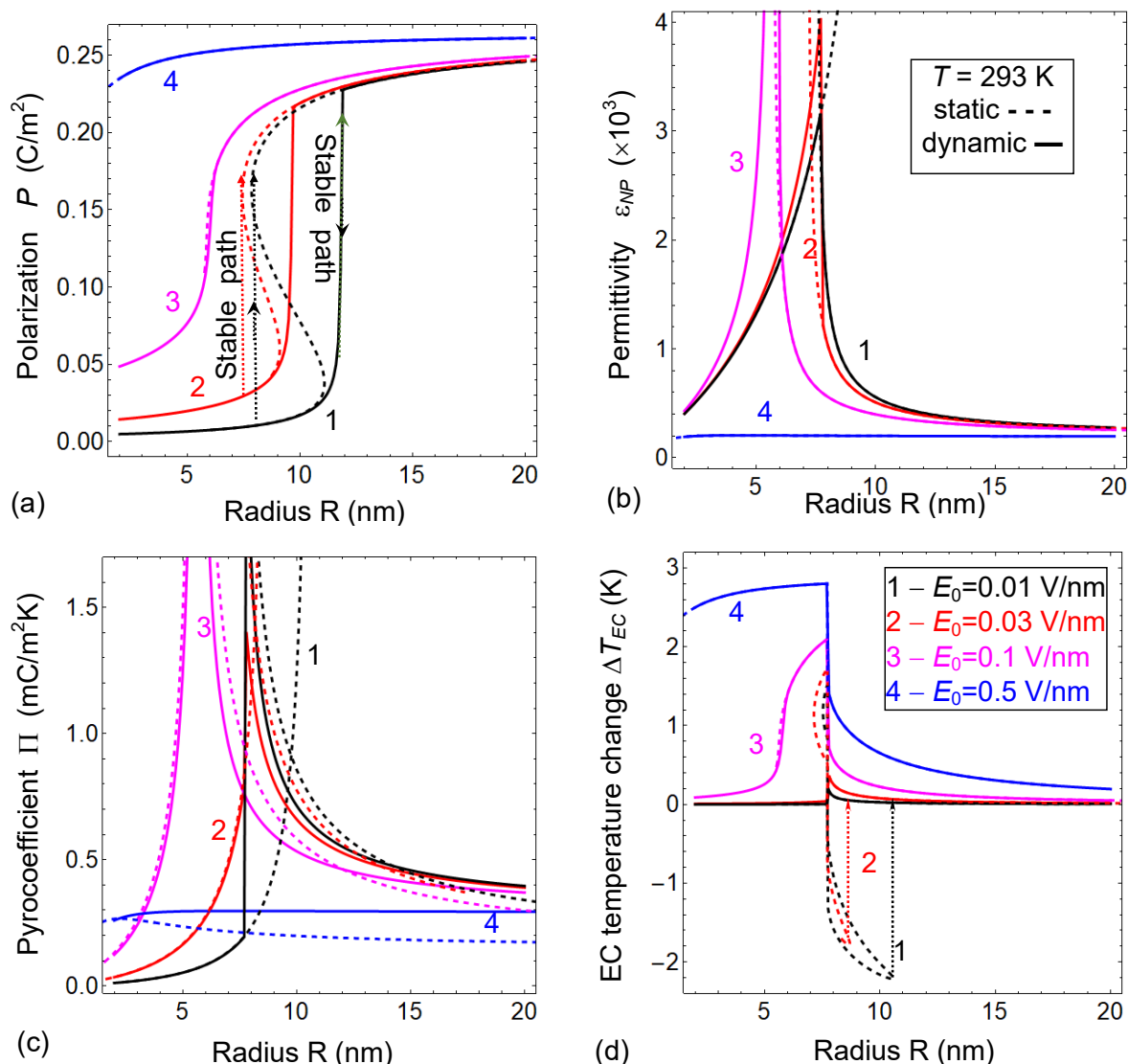


Рисунок 2.6 – Залежності поляризації (а), відносної діелектричної проникності (б), ПЕ коефіцієнту (с) та зміни ЕК температури (d) від радіусу наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , обчислені за температури  $T = 293$  K для декількох амплітуд зовнішнього електричного поля  $E_0 = 0.01, 0.03, 0.1, 0.5$  В/нм (криві 1-4), з частотою  $\omega = 2 \times 10^4$   $\text{s}^{-1}$  (суцільні криві) та  $\omega = 0$  (пунктирні криві). Інші параметри такі ж, як на рис. 2.3. [75]

Залежності  $\Delta T_{EC}(R)$  від радіусу частинки обчислені за температури  $T = 293$  K, низької частоти ( $\omega = 2 \times 10^4$   $\text{s}^{-1}$ ) для декількох амплітуд поля  $E_0$ , показані суцільними лініями на рис. 2.6d. Вони дуже різняться для малих ( $E_0 < 0.1$  В/нм) та великих ( $E_0 \gg 0.1$  В/нм) амплітуд  $E_{ext}$  (порівн. криві 1-2 з кривими 3-4 на рис. 2.6d). Поведінка  $\Delta T_{EC}(R)$  сильно корелює з поведінкою  $P(R)$  показаною на рис. 2.6a. Зокрема,

розмірний гістерезис  $\Delta T_{EC}(R)$  зникає за  $E_0$  більших за критичне значення  $E_{cr} \approx 0,1$  В/нм.

Спочатку проаналізуємо динамічні залежності  $\Delta T_{EC}(R)$  обчислені для  $\omega = 2 \times 10^4$  с<sup>-1</sup>. Для  $E_0 \ll 0,1$  В/нм  $\Delta T_{EC}$  різко збільшується коли  $R \approx R_{cr}$  від нульових значень до досить малих позитивних значень  $\sim +0,2$  К в області гістерезису поляризації, а потім експоненціально зменшується зі збільшенням  $R$  (див. суцільні криві 1-2 на рис. 2.6d). Для  $E_0 \geq 0,5$  В/нм  $\Delta T_{EC}$  поступово досягає  $+(1 - 2)$  К за малих  $R < R_{cr}$ , різко зменшується вище критичного радіуса і прямує до нуля зі збільшенням  $R$  (див. суцільні криві 3-4 на рис. 2.6d). Таким чином, область ненульової  $\Delta T_{EC}(R)$  є найширшою для найменшого  $E_0$  і стає значно вужчою зі збільшенням  $E_0$ . Від'ємний ЕКЕ ( $\sim -2$  К), обчислений для статичного випадку  $\omega = 0$ , відповідає нестабільному розв'язку і зникає за скінченних  $\omega$  (порівн. суцільні “динамічні” та бістабільні пунктирні “статичні” криві 1-2 на рис. 2.6d). Окрім цього, ширина нестабільних від'ємних областей для статичних кривих сильно зменшується зі збільшенням  $E_0$  (порівн. пунктирні лінії 1-2 на рис. 2.6d). Як видно з рис. 2.6d, формою, величиною та шириною піку  $\Delta T_{EC}(R)$  можна керувати, змінюючи амплітуду електричного поля.

Як впливає з рівнянь (2.14б)-(2.14в),  $T_{cr}(R, \Lambda) \rightarrow T_C^*$  і  $\eta(R, \Lambda) \rightarrow 0$  коли  $\varepsilon_{IF}(R/\Lambda) \rightarrow \infty$ , що відповідає об'ємному матеріалу з  $R \rightarrow \infty$ . Зауважимо, що «польовий» член у рівнянні (2.14а) зникає коли  $\eta(R, \Lambda) \rightarrow 0$ , що унеможливило вивчення впливу зовнішнього поля на межі  $R \rightarrow \infty$  (нескінченна сфера не має електродів). Строго кажучи, ця обставина не дозволяє кількісно порівняти величину ЕК реакції частинки та об'ємного зразка, оскільки ЕКЕ існує лише за ненульових значень зовнішнього електричного поля. Однак інші досліджені фізичні величини, такі як залишкова поляризація, лінійна діелектрична проникність та ПЕ коефіцієнт, існують і за відсутності зовнішнього поля. Для того, щоб зрозуміти, з якого радіуса різниця між залежностями для наночастинки та об'ємного матеріалу стає незначною, побудовано асимптоти на рис. 2.6 для найменшого  $E_0 = 0,01$  В/нм. Як видно, ці залежності є подібними до характерних для об'ємних матеріалів, коли радіус частинок є більшим за 20 нм.

## 2.4 Розмірний ефект піроелектричного та електрокалоричного перетворень енергії

### 2.4.1 Розмірний ефект піроелектричних показників якості

Для кращого відображення піроелектричного перетворення енергії доцільно розглянути відповідні показники якості (FoM) піроелектричних матеріалів. Відповідно до режимів роботи піроелектричних перетворювачів [1, 61, 132, 133] були введені FoM за струмом ( $F_I$ ) та за напругою ( $F_V$ ):

$$F_I = \frac{\Pi}{c_p}, \quad F_V = \frac{\Pi}{\varepsilon_0 \varepsilon c_p}. \quad (2.26)$$

Тут  $c_p = \rho C_p$  – об’ємна теплоємність та  $\rho$  – густина ПЕ матеріалу.

В режимі перетворення енергії, ПЕ перетворювач ємнісного типу генерує піроелектричний заряд  $Q_\pi$  під час теплового циклу. У цьому випадку електрична енергія, що утворюється протягом циклу нагрівання/охолодження, пропорційна  $Q_\pi^2$ . Якщо ПЕ перетворювач піддано дії випромінювання, електрична енергія, що утворюється під час теплового циклу, пропорційна квадрату піроелектричної напруги  $U_\pi^2$ . Для обох цих випадків запропоновано два різні FoM перетворення енергії  $F_{EQ}$  та  $F_{EU}$  [1, 63]:

$$F_{EQ} = \frac{\Pi^2}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad F_{EU} = \frac{\Pi^2}{\varepsilon_0 \varepsilon c_p^2}. \quad (2.27)$$

Ефективність ПЕ перетворення енергії визначається піроелектричним (електротермічним) коефіцієнтом зв’язку [63]:

$$k_{PE}^2 = \frac{\Pi^2 T}{c_p \varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (2.28)$$

де  $T$  – температура навколишнього середовища. Деякі деталі виведення виразів (2.27-2.28) наведено в Додатку D з роботи [75].

Вирази для ПЕ FoM (2.27) і коефіцієнта зв’язку (2.28) справедливі для вільного фероелектричного шару і повинні бути модифіковані для нанокомпозитів, гібридних та/або шаруватих наносистем. Відповідно до теорії розмірних ефектів у



фероелектричних наноматеріалах [137], форма основних виразів порівняно часто залишається незмінною, але параметри заміщені ефективними. Отже, ми вводимо ПЕ FoM і константу зв'язку для наночастинок (НЧ) у наступному вигляді:

$$F_I = \frac{-\Pi}{c_{NP}}, F_f = \frac{-\Pi}{\epsilon_0 \epsilon_{NP}}, K_{PE} = \frac{\Pi^2}{\epsilon_0 \epsilon_{NP} c_{NP}}, F_{EQ} = \frac{\Pi^2}{\epsilon_0 \epsilon_{NP}}, F_{EU} = \frac{\Pi^2}{\epsilon_0 \epsilon_{NP} c_{NP}^2}. \quad (2.29)$$

Об'ємна теплоємність наночастинки  $c_{NP} = \rho C_p^{NP}$ , введена у рівняннях (2.29), є температуро- та розміро- залежною величиною. На рис. 2.7-2.8 представлені температурні залежності величин (2.29), обчислених для різних радіусів частинки  $R$  та амплітуди зовнішнього електричного поля  $E_0$ .

Статичні температурні залежності зміни питомої теплоємності  $\delta C_p \equiv C_p - C_p^0$ , ПЕ FoM  $F_I$ ,  $F_f$ ,  $F_{EQ}$ ,  $F_{EU}$  та сталої зв'язку  $K_{PE}$  обчислені для декількох  $R$  і відносно невеликих  $E_0 \ll E_{cr}$  показані на рис. 2.7a-f. Точкові вертикальні лінії зі стрілками показують термодинамічно стабільні ділянки. Ділянка гістерезису температурних залежностей, визначена як відстань між двома пунктирними лініями, зменшується і зміщується у бік більш високих температур зі збільшенням радіусу частинки. Слід зазначити, що положення гістерезису для  $\delta C_p$  та всіх FoM однакові і повністю збігаються з положенням гістерезису  $P(T)$  на рис. 2.4a.  $F_f(T)$  показує максимум в області температурного гістерезису, величина якого не залежить від розміру частинки (рис. 2.7c). Це пов'язано з подібним характером розбіжностей  $\Pi(T)$  і  $\epsilon_{NP}(T)$  (рис. 2.4b,c). Температурні залежності інших параметрів (рис. 2.7b-f) мають або розбіжності, або дуже різкі максимуми в околі країв області температурного гістерезису, що злегка пригнічуються для  $F_I$ ,  $K_{PE}$  і  $F_{EU}$  через збільшення  $\delta C_p$  в цій області (рис. 2.7a).

Статичні температурні залежності  $\delta C_p$ ,  $F_I$ ,  $F_f$ ,  $K_{PE}$ ,  $F_{EQ}$  і  $F_{EU}$ , обчислені для кількох амплітуд зовнішнього поля  $E_0$  та  $R = 10$  нм показані на рис. 2.8a-f.

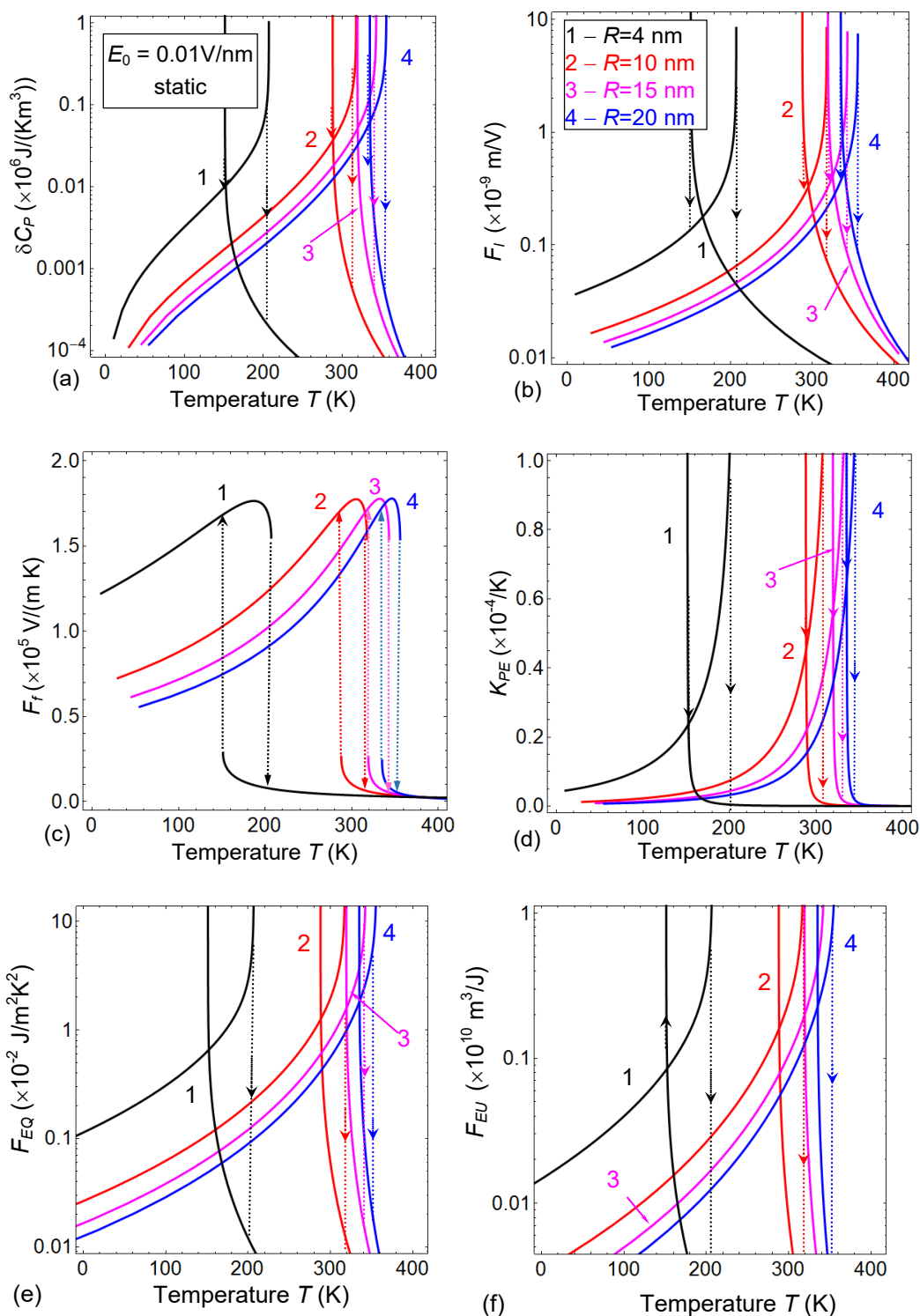


Рисунок 2.7 – Статичні температурні залежності зміни питомої теплоємності  $\delta C_p \equiv C_p - C_p^0$  (а), та факторів ПЕ «продуктивності»  $F_I$  (b),  $F_f$  (c),  $K_{PE}$  (d),  $F_{EQ}$  (e), і  $F_{EU}$  (f) обчислені для декількох радіусів наночастинок  $\text{BaTiO}_3$   $R = 4, 10, 15, 20$  нм (криві 1-4). Амплітуда зовнішнього поля  $E_0 = 0,01$  В/нм. Пунктирні вертикальні лінії зі стрілками демонструють термодинамічно стійкі ділянки в умовах підвищення або зниження температури. Інші параметри як на рис. 2.3. [75]

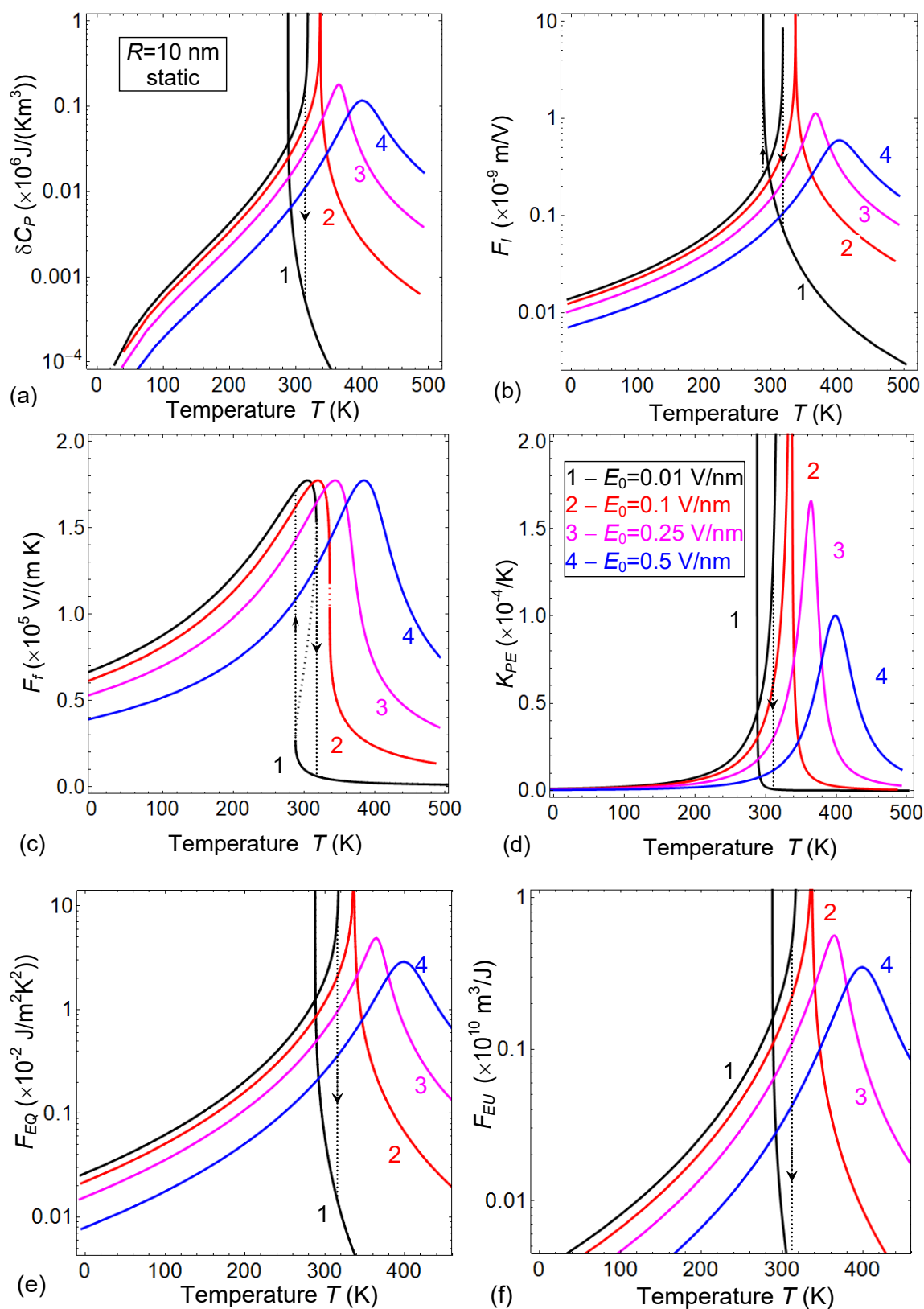


Рисунок 2.8 – Статичні температурні залежності зміни питомої теплоємності  $\delta C_p \equiv C_p - C_p^0$  (а), та факторів ПЕ «продуктивності»  $F_I$  (b),  $F_f$  (c),  $K_{PE}$  (d),  $F_{EQ}$  (e), і  $F_{EU}$  (f), обчислені для наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  з радіусом  $R = 10$  нм для різних значень зовнішнього електричного поля  $E_0 = 0,01, 0,1, 0,25, 0,5$  В/нм (криві 1-4). Інші параметри такі ж, як на рис. 2.3. [75]

Пунктирні криві показують термодинамічно нестабільні області, де існує температурний гістерезис. Температурний гістерезис зникає для електричних полів вище критичного значення,  $E_0 > E_{cr}$ , де  $E_{cr}$  приблизно дорівнює 0,1 В/нм для  $R = 10$  нм.

Температурні залежності  $F_I$ ,  $K_{PE}$ ,  $F_{EQ}$  і  $F_{EU}$  (рис. 2.8b,d-f) мають або розбіжності, або дуже різкі максимуми в околі країв області температурного гістерезису. Температурний гістерезис для  $F_I$ ,  $K_{PE}$ ,  $F_{EQ}$  і  $F_{EU}$  існує за слабких полів  $E_0 \ll E_{cr}$  (див. чорні криві). Область гістерезису зникає для  $E_0 > E_{cr}$  (див. криву 2) а відповідні залежності характеризуються максимумами, що зміщуються в бік підвищених температур зі збільшенням електричного поля (див. криві 3-4). Збільшення електричного поля також призводить до зниження максимальних значень  $F_I$ ,  $F_{EQ}$ ,  $F_{EU}$  і  $K_{PE}$ .

Температурна залежність  $F_f$  не має розбіжності навіть за малих  $E_0 \ll E_{cr}$ , але має максимум у межах температурного гістерезису. Також для  $F_f$  характерним є відсутність гістерезису для  $E_0 > E_{cr}$ , а збільшення електричного поля призводить до зсуву максимуму  $F_f$ , не впливаючи на його величину (див. криві 2-4 на рис. 2.8с).

Хотілося б підкреслити очевидну схожість між температурними залежностями  $F_{EQ}$  та  $F_{EU}$  (рис. 2.7e,f і рис. 2.8e,f). Ця схожість походить від пропорційності, як  $F_{EQ}$ ,

так і  $F_{EU}$ , до  $\frac{\Pi^2}{\epsilon_0 \epsilon_{NP}}$  [див. (2.29)], а також від відносно слабкої температурної

залежності повної теплоємності,  $C_p = \delta C_p(T, R) + C_p^0$ , оскільки  $\delta C_p(T, R) \ll C_p^0$  поза межами безпосередньої близькості спричиненого розмірами переходу до фероелектричної фази. При цьому зовнішнє електричне поле сильно розширює і пригнічує максимум  $\delta C_p(T, R)$  зі збереженням різкого характеру залежності  $\delta C_p$  в проміжних інтервалах температур (порівн. криві 1-4 на рис. 2.7а та рис. 2.8а).

Підсумовуючи підрозділ слід зауважити, що результати показані на рис. 2.7-2.8 ілюструють можливість контролю ПЕ «продуктивності», використовуючи залежність відповідного FoM та коефіцієнта зв'язку від робочої температури, зовнішнього електричного поля та розміру наночастинок.

### 2.4.2 Розмірний ефект гістерезису електрокалоричного коефіцієнта

ЕК коефіцієнт  $\Sigma$  фероелектричних наночастинок є функцією електричного поля,  $\Sigma(E_{ext})$ , визначається як похідна зміни ЕК температури по зовнішньому електричному полю  $E_{ext}$  [7, 95],

$$\Sigma = \frac{d\Delta T_{EC}}{dE_{ext}}. \quad (2.30)$$

Особливості розмірного ефекту і частотні властивості  $\Sigma(E_{ext})$  можуть бути важливими для застосувань ЕКЕ. Польові залежності  $\Sigma(E_{ext})$ , розраховані для кількох радіусів наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  і двох частот, які відрізняються на порядок, показані на рис. 2.9a-d.

У відповідності до польових залежностей  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$ , показаних на рис. 2.3d, залежності  $\Sigma(E_{ext})$  є симетричними відносно початку координат (рис. 2.9a,c). Польові залежності  $\Sigma(E_{ext})$  характеризуються наявністю максимуму, положення якого зміщується в бік сильних полів зі збільшенням розміру наночастинок (див. криві 1-4 на рис. 2.9b,d). Як вже було обговорено (див. коментарі до рис. 2.3), цей максимум відповідає термодинамічному коерцитивному полю, а це означає, що зміна ентропії, спричинена електричним полем, є максимальною при переході до одно-доменного стану під час реверсування поляризації. Коли реверсування поляризації відбувається саме через її обертання, зростання ентропії може бути пов'язано з появою складової поляризації, перпендикулярної до напрямку електричного поля. Аналогічний ефект спостерігається і у антифероелектриках [138]. Поява полідоменного стану поблизу коерцитивного поля є цілком ймовірною в експерименті, але це не так для випадку малої  $\Lambda$  та високої  $\varepsilon_{IF}$ .

Порівняння польових залежностей  $\Sigma(E_{ext})$ , наведених на рис. 2.9b,d, показує, що ширина максимумів збільшується, а їх амплітуда зменшується зі збільшенням частоти.

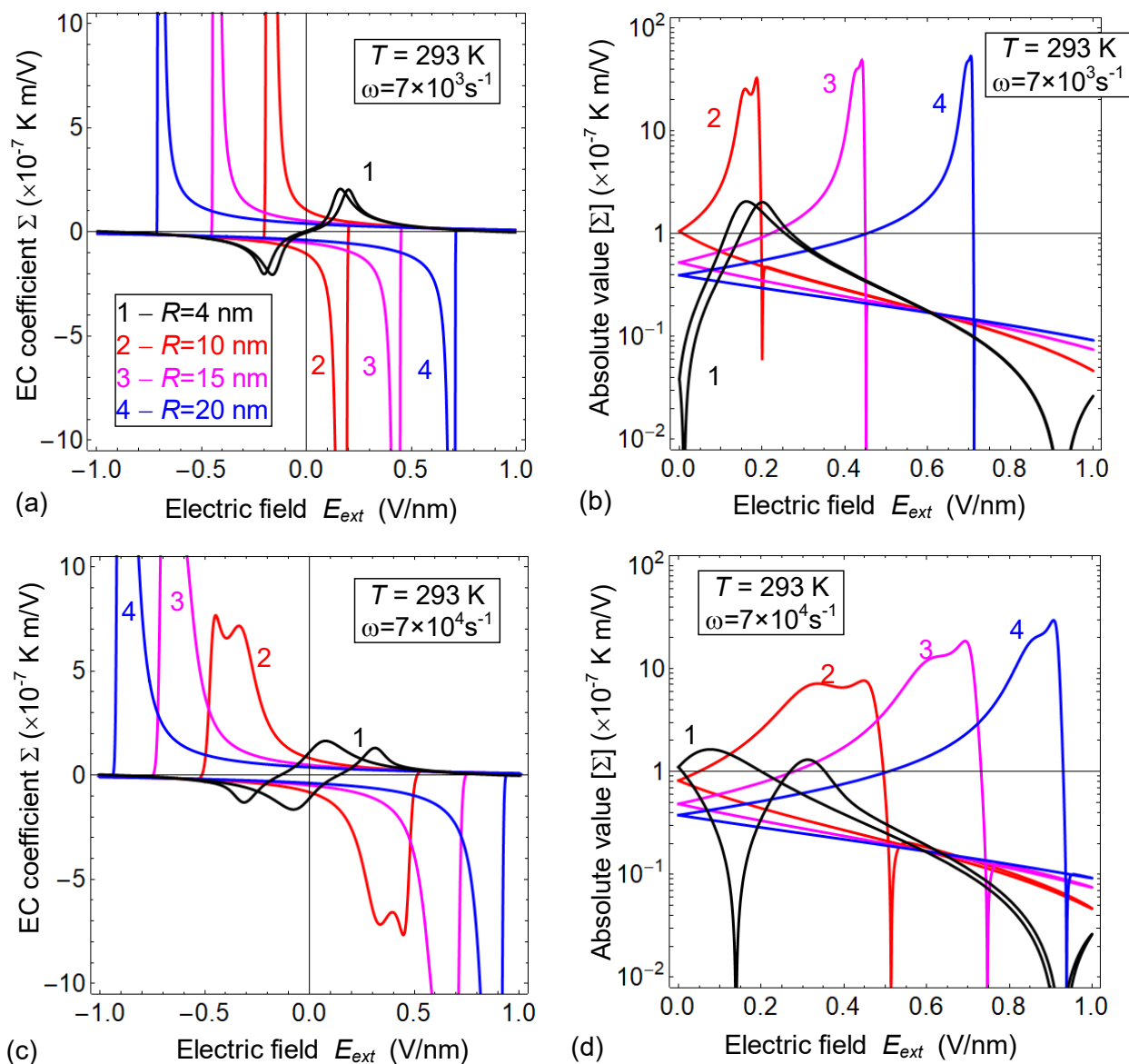


Рисунок 2.9 – Залежності ЕК коефіцієнта  $\Sigma$  (а, с) і його абсолютного значення  $|\Sigma|$  в логарифмічному масштабі (b, d) від зовнішнього електричного поля для декількох радіусів  $R = 4, 10, 15, 20$  нм наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  (криві 1-4),  $T = 293$  К, та частот  $\omega = 7 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$  (а, b) та  $7 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$  (с, d). Інші параметри такі ж, як на рис. 2.3. [75]

Для частинки заданого розміру на більш високих частотах розширюються гістерезис залежності  $\Sigma(E_{ext})$  і інтервал розщеплення максимуму  $\Sigma(E_{ext})$ . За обох знаків  $E_{ext}$ , вздовж верхньої або нижньої гілки кривої гістерезису,  $\Sigma(E_{ext})$  неперервно збільшується зі збільшенням  $E_{ext}$  і різко зменшується та змінює знак в околі  $E_c$ . Розщеплення максимуму  $\Sigma(E_{ext})$  є більш вираженим для частинок із розміром 10 нм, близьким до критичного  $\approx 8$  нм. Найменша парелектрична частинка показує максимум залежності  $\Sigma(E_{ext})$  (криві 1 на рис. 2.9а,б), що може бути віднесено до

критичної точки на фазовій діаграмі поле-температура [139]. Найменші частинки, розмір яких 4 нм значно менший за критичний розмір ( $\approx 8$  нм за 293 К), характеризуються нульовим значенням  $\Sigma$  у нульовому полі, а також іншим знаком максимуму  $\Sigma$  (крива 1 на рис. 2.9а), на відміну від наночастинок більшого діаметру (криві 2-4 на рис. 2.9а), що відповідає залежностям  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$ , показаним на рис. 2.3d.

Аналіз залежностей  $\Sigma(E_{ext})$  від радіусу частинки та електричного поля, представлених у цьому підрозділі, показує можливість керування ефективністю ЕК перетворення енергії шляхом зміни радіусу наночастинки.

## 2.5 Аналіз отриманих результатів

На основі отриманих у розділі результатів, вплив розмірного ефекту на розглянуті залежності та параметри узагальнено в табл. 2.1.

З огляду на загальність проведеного розгляду для фероелектричних наночастинок із фазовим переходом першого роду типу зміщення, отримані результати є справедливими не тільки для  $\text{BaTiO}_3$ , але й для багатьох інших фероелектриків з тим же типом фазового переходу (наприклад,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3\text{:La}$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ). З Табл. 2.1 виходить, що ПЕ коефіцієнт,  $F_oM$ , та показники перетворення енергії можуть бути дуже великими (порівняно з об'ємним матеріалом) для частинок з розмірами, близькими до критичного. Електрокалорична зміна температури  $\Delta T_{EC}$  та її похідна по зовнішньому електричному полю мають максимальне значення в околі критичного розміру, але вони не є великими, тому що поле переважно розмиває температурну залежність поляризації.

Підсумовуючи слід відзначити, що отримані аналітичні результати демонструють можливості керування піроелектричними та електрокалоричними параметрами фероелектричних нанокомпозитів, шляхом відповідного вибору розмірів наночастинок та амплітуди і частоти зовнішньої електричної напруги. Це стосується також робочих характеристик (показників якості і ефективності перетворення енергії) ПЕ та ЕК перетворювачів і є важливим для сучасних кріогенних і енергозберігаючих приладів. Використання фероелектриків, що зазнають фазовий перехід першого роду, додає додаткові цікаві особливості ПЕ і ЕК властивостям, такі

як, температурний та розмірний гістерезиси, порівняно з фероелектричними матеріалами, що зазнають фазового переходу другого роду.

Таблиця 2.1. Розмірний ефект полярних, діелектричних, ПЕ і ЕК властивостей однодоменних фероелектричних наночастинок із ФЕ ФП 1-го роду

Розмірний ефект за малого статичного зовнішнього електричного поля ( $0 \leq E \ll E_{cr}$ , $\omega=0$ )	Вплив зовнішніх квазістатичних електричних полів $E$ ( $0 \ll E < 10E_{cr}$ , $\omega$ дорівнює нулю або мале <sup>***</sup> )
Фероелектрична поляризація $P(T,R)$ [рис. 2.3а, 2.4а, 2.5а, 2.6а]	
$P(T,R)$ зникає (за $E=0$ ) або стає дуже малим (за $E>0$ ) для температур $T>T_{cr}(R)^*$ та розмірів $R<R_{cr}(T)^{**}$ . Температурний та розмірний гістерезиси $P(T,R)$ існують поблизу $T \approx T_{cr}(R)$ і $R \approx R_{cr}(T)$ відповідно.	$E_{ext}$ , порівнянні з $E_{cr}$ індують нереверсовану поляризацію за $T>T_{cr}(R)$ , як зростає зі збільшенням $E$ . Збільшення поля в інтервалі $0 \ll E < 5E_{cr}$ згладжує всі температурні та розмірні особливості $P(T,R)$ . Петлі $P(E)$ стають ширшими, а метастабільні стани зникають зі збільшенням $\omega$
Відносна діелектрична проникність $\epsilon_{NP}(T,R)$ [рис. 2.3b, 2.4b, 2.5b, 2.6b]	
$\epsilon_{NP}(T,R)$ максимальна (за $E > 0$ ) або розходиться (за $E = 0$ ) за $T = T_{cr}(R)$ і $R = R_{cr}(T)$ , відповідно. Температурний та розмірний гістерезиси $\epsilon_{NP}(T,R)$ існують поблизу $T \approx T_{cr}(R)$ і $R \approx R_{cr}(T)$ , відповідно.	Збільшення поля в інтервалі $0 \ll E < 5E_{cr}$ значно розширює максимум $\epsilon_{NP}(T)$ , зменшує його величину і зсуває його, залежне від $R$ , положення в бік вищих $T$ . Максимум (зумовлений ФЕ ФП) зникає за $E \gg E_{cr}$ .
ПЕ коефіцієнт, $\Pi(T,R)$ [рис. 2.3с, 2.4с, 2.5с, 2.6с]	
$\Pi(T,R)$ має максимуми (за $E>0$ ) або розходиться (за $E=0$ ) за $T=T_{cr}(R)$ і $R=R_{cr}(T)$ . $\Pi(T,R)$ майже зникає за $T>T_{cr}(R)$ і $R<R_{cr}(T)$ . Температурний та розмірний гістерезиси $\Pi(T,R)$ існують поблизу $T \approx T_{cr}(R)$ і $R \approx R_{cr}(T)$ , відповідно.	Збільшення поля в інтервалі $0 \ll E < 5E_{cr}$ значно розширює максимум $\Pi(T)$ , зменшує його величину і зсуває його, залежне від $R$ , положення в бік вищих $T$ .



FoM ПЕ детектування, $F_f(T,R)$ і $F_{\downarrow}(T,R)$ [рис. 2.7b-с, 2.8b-с]	
FoM максимальні за $T=T_{cr}(R)$ . Температурний гістерезис існує поблизу $R=R_{cr}(T)$ . Ширина гістерезису збільшується зі зменшенням $R$ .	Збільшення поля в інтервалі $0 < E < 5E_{cr}$ значно розширює максимуми $F_f(T)$ і $F_{\downarrow}(T)$ і зсуває їх, залежне від $R$ , положення в бік вищих $T$ . Збільшення поля зменшує величину максимуму $F_f(T)$ , але не змінює величину максимуму $F_{\downarrow}(T)$ .
FoM ПЕ перетворення енергії $F_{EQ}(T,R)$ і $F_{EU}(T,R)$ , а також коефіцієнт зв'язку $K_{PE}(T,R)$ [рис. 2.7d-f, 2.8d-f]	
FoM і $K_{PE}$ максимальні за $T=T_{cr}(R)$ . Температурний гістерезис існує близько до $R=R_{cr}(T)$ . Ширина гістерезису збільшується зі зменшенням $R$ .	Збільшення поля в інтервалі $0 < E < 5E_{cr}$ значно розширює максимуми $F_{EQ}(T)$ , $F_{EU}(T)$ і $K_{PE}(T)$ , зменшує їх величину і зсуває їх положення в бік вищих $T$ .
Зміна ЕК температури, $\Delta T_{EC}(T,R,E)$ [рис. 2.3d, 2.4d, 2.5d, 2.6d]	
$\Delta T_{EC}(T,R) = 0$ за $E = 0$ . За $0 < E < E_{cr}$ $\Delta T_{EC}(T)$ є максимальною коли $T=T_{cr}(R)$ . $\Delta T_{EC}(R) > 0$ за $R < R_{cr}(T)$ і змінює свій знак залежно від величини $E$ за $R > R_{cr}(T)$ . Температурний і розмірний гістерезиси $\Delta T_{EC}(T,R,E)$ існують поблизу $T \approx T_{cr}(R)$ і $R \approx R_{cr}(T)$ , відповідно.	Збільшення поля в інтервалі $0 < E < 5E_{cr}$ значно розширює максимум $\Delta T_{EC}$ , збільшує його величину і зсуває в залежності від $R$ в бік вищих $T > T_{cr}(R)$ . Збільшення частоти звужує область ненульової $\Delta T_{EC}$ .
ЕК коефіцієнт $\Sigma(T,R,E)$ [рис. 2.9]	
$\Sigma(R)$ близький до нуля за $R < R_{cr}(T)$ , максимальний за $R=R_{cr}(T)$ і зменшується зі збільшенням $R$ за $R > R_{cr}(T)$ . Звуження ширини гістерезису $\Sigma(E)$ і зменшення максимумів за $E=E_{coere}$ відбувається зі зменшенням $R$ .	Збільшення поля в інтервалі $0 < E < 5E_{cr}$ викликає ненульове значення $\Sigma(E)$ за $R < R_{cr}(T)$ . Гістерезис $\Sigma(E)$ зникає за $E \gg E_{cr}$ . Коерцитивне поле гістерезису $\Sigma(E)$ збільшується і насичується до об'ємного значення зі збільшенням $R$ . Збільшення частоти значно розширює максимуми $\Sigma(E)$ за $E=E_{coere}$ , зменшує пікові значення та зміщує їх до вищих полів.

\*  $T_{cr}(R)$  – критична температура ФЕ ФП для наночастинки радіусу  $R$ , що зменшується зі зменшенням  $R$ , збільшується зі збільшенням  $E$ , і може бути обрахована з (2.146) для полів  $0 \leq E < E_{cr}$ . ФЕ ФП за  $T=T_{cr}(R)$  розмивається і врешті-решт зникає за  $E \gg E_{cr}$ .

\*\*  $R_{cr}(T)$  – критичний розмір частинок за температури  $T$ , що зменшується зі збільшенням  $T$  і  $E$ , і може бути обрахований з (2.24) для полів  $0 \leq E < E_{cr}$ .  $R_{cr}(T)$ , зникає за  $E \gg E_{cr}$ .

\*\*\* Вплив частоти згадується в таблиці лише для тих небагатьох випадків, розглянутих в розділі. Температурний гістерезис майже всіх параметрів зникає за  $E \gg E_{cr}$ .

## Висновки до розділу 2

Використовуючи теорію ЛГД, аналітично встановлено вплив розміру сферичної фероелектричної монодоменної наночастинки, вкритої напівпровідниковою оболонкою та розміщеної в діелектричному середовищі, на польові та температурні залежності поляризації, діелектричної проникності, піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів, електрокалоричної зміни температури та факторів якості.

Встановлено наявність фазового переходу індукованого розміром. Такий фазовий перехід в наночастинках  $\text{BaTiO}_3$ , за температури 293 К та електричного поля меншого за 0,1 В/нм, спостерігається при радіусі близько 8 нм.

Змінюючи розмір наночастинки можна індукувати максимуми ПЕ коефіцієнту та зміни ЕК температури, керувати їх шириною, величиною та знаком, а також налаштовувати інтервали напруги та температури, для яких ПЕЕ та/або ЕКЕ є максимальними. Виявлено, що для титанату барію можна вибрати інтервал радіусів частинок, для яких ПЕ та/або ЕК перетворення енергії максимальні за кімнатної температури.

Слід зазначити, що аналітичні вирази, отримані в цьому розділі, можуть застосовуватися для будь-якого іншого фероелектричного матеріалу.

### РОЗДІЛ 3.

## ВПЛИВ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ РОЗМІРІВ ФЕРОЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ЇХ ЕЛЕКТРОКАЛОРИЧНІ ТА ПІРОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

З другої половини 20 століття до теперішнього часу фероелектричні (ФЕ) матеріали були об'єктами інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень завдяки їх використанню як активних середовищ у ряді пристроїв, зокрема в піроелектричних (ПЕ) [48, 49, 140] та електрокалоричних (ЕК) [2, 48, 140, 141] перетворювачах. Протягом багатьох років піроелектричні перетворювачі використовувались у багатьох пристроях – від газових детекторів до тепловізорів [61], однак лише нещодавно виявлений «гігантський» ЕК ефект у тонких плівках [105] відкрив перспективу для використання ЕК ефекту у твердотільних мікроохолоджувачах. ПЕ та ЕК властивості тонких ФЕ плівок, багатошарових та інших низькорозмірних матеріалів можуть значно відрізнятися від властивостей об'ємних матеріалів. Зокрема, перспективність використання ФЕ нанокompозитів для ЕК перетворювачів [70, 142, 143] та ПЕ сенсорів [144] переконливіша. Тому дослідження низьковимірних матеріалів ФЕ, таких як тонкі плівки та нанокompозити, дуже актуальні [49, 141, 144–146]. Вивчення ЕК охолодження має велике значення для пошуку рішень екологічних проблем [141, 145] та енергоефективності [147] існуючих в даний час технологій охолодження. Подальшому прогресу в цьому напрямку заважає ряд технологічних та теоретичних труднощів [79, 80]. Ці труднощі пов'язані з появою електричного поля деполяризації, що не враховується при розгляді ЕК та ПЕ ефектів [70].

Сучасні методи дозволяють точний відбір наночастинок (НЧ) за розміром і формою, однак нанокompозити, виготовлені на цій основі, як правило, містять НЧ з більш-менш симетричним розподілом за розміром у певних межах навколо середнього розміру [148–150].

Як зазначено в [151], досі незрозуміло, який вплив розподіл за розмірами ФЕ НЧ має на властивості ЕК нанокомпозитів на їх основі. У цьому випадку властивості композиту залежать від переважання вкладу частинок того чи іншого розміру. Розроблені на сьогодні числові та аналітичні моделі в основному спрямовані на опис композитів з НЧ однакового розміру та певної форми [70, 75, 152, 153].

Цей розділ є, по суті, напіваналітичним та напівчисловим описом властивостей ЕК та ПЕ нанокомпозитів на основі ФЕ НЧ з найбільш реалістичною Гаусовою функцією розподілу за розміром.

Форма ФЕ НЧ-наповнювачів важлива, оскільки вона сильно впливає на критичний розмір НЧ, а також на їх критичну концентрацію, коли стає помітною взаємодія на великій відстані між ними. Роль функції розподілу для НЧ довільної форми в загальному випадку стає дуже складною, і деякі відносно прості висновки можна зробити лише для однодомених еліпсоїдних НЧ [40].

### 3.1 Постановка задачі

Ми розглядаємо нанокомпозит, який складається з ізотропної діелектричної полімерної матриці з діелектричною проникністю  $\epsilon_e$  та занурених в неї ФЕ НЧ  $\text{BaTiO}_3$  з діелектричною проникністю  $\epsilon_b$ . Кожна ФЕ НЧ оточена напівпровідниковою оболонкою з діелектричною проникністю  $\epsilon_{IF}$ , товщиною, яка дорівнює “ефективній” довжині екранування  $\Lambda$ , котра виконує роль шару, екрануючого ФЕ поляризацію частинки [90]. Розміри НЧ варіюються в діапазоні від мінімального  $R_{min}$  до максимального  $R_{max}$ . Схематичне зображення нанокомпозиту показано на рис. 3.1, адаптоване з роботи [154]. Через екранування взаємодію між НЧ в нанокомпозиті можна ігнорувати, якщо відносна частка об’єму НЧ є невеликою (менше 10%). Однак, якщо ступінь екранування дуже висока, взаємодія між НЧ зникає, а взаємодія НЧ з зовнішнім електричним полем послаблюється. Вважається, що ступінь екранування не залежить від концентрації частинок, аж до дуже високих концентрацій, які передують злипанню частинок.

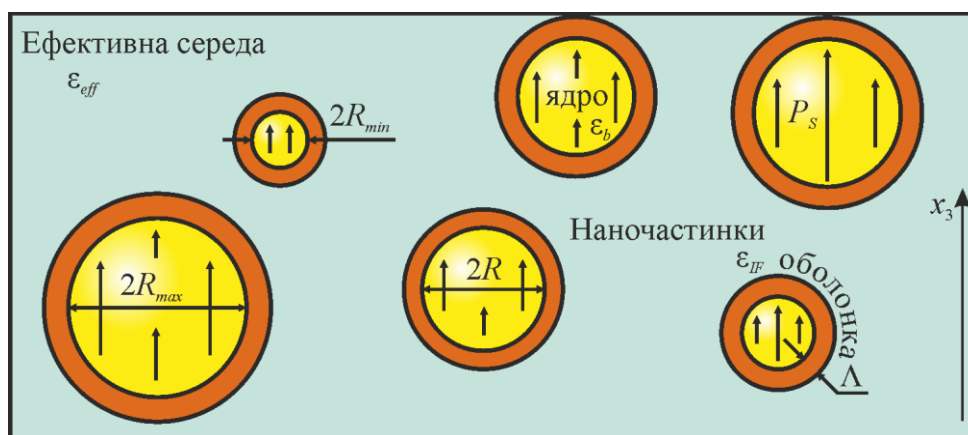


Рисунок 3.1 – Сферичні фероелектричні наночастинки різного радіуса, покриті тонкою напівпровідниковою оболонкою і поміщені в ізотропний діелектричний полімер. Чорні стрілки всередині ядра вказують напрямок спонтанної поляризації  $P_s$ . Діелектрична оболонка, має ефективну екрануючу довжину  $\Lambda$  і відносну діелектричну проникність  $\epsilon_{IF}$ . Фонова діелектрична проникність ядра становить  $\epsilon_b$ . Розміри частинок  $R$  коливаються від  $R_{min}$  до  $R_{max}$ . Адаптоване з роботи [154].

ФЕ НЧ поляризувались сильним електричним полем, тоді як полімер знаходився в рідкій фазі і частинки могли обертатися в ній майже вільно. У цій фазі температура Кюрі ФЕ НЧ повинна бути значно вищою, ніж температура плавлення полімеру, а поляризуюче поле має бути значно меншим, ніж поле пробою рідкого полімеру. Після затвердіння полімеру всі НЧ є однодоменими з однаковим напрямком спонтанної поляризації  $P_3(r)$  спрямованим вздовж полярної осі 3 елементарної комірки  $\text{BaTiO}_3$ .

Модель структури ядра-оболонки НЧ відповідає даним аналізу рентгенівського синхротронного випромінювання [155] та даних скануючої трансмісійної електронної мікроскопії [156], що вказує на наявність внутрішнього тетрагонального ядра, градієнтний деформаційний шар решітки та поверхневий кубічний шар [157], який використовувався раніше [70, 157] для оцінки ефективності ЕК перетворення цих НЧ. Оболонка з високим  $\epsilon_{IF}$  і малим  $\Lambda$  необхідна для зменшення поля деполаризації всередині сферичної ФЕ НЧ, а отже, для істотного зменшення критичного розміру НЧ. Без оболонки критичний розмір НЧ  $\text{BaTiO}_3$  зростає до (50 – 100) нм за кімнатної температури (див., наприклад, експериментальну роботу [158]).

Якщо форму НЧ можна апроксимувати еліпсоїдом обертання з піввісями  $a = b$  і  $c$ , три випадки можна розглянути напівкількісно. Випадок  $a = b \approx c$  зводиться до наносфер, вже розглянутих вище, а за  $a = b \gg c$  та  $a = b \ll c$  – варіанти довгих стрижнів або проводів і тонких пластин відповідно. Спонтанна поляризація, як правило, паралельна осі стрижня (або дроту) щоб мінімізувати поле деполяризації, яке зникає в межі  $a/c \rightarrow 0$  [39]. Тільки для цього випадку важлива функція розподілу напіввісі  $a$ , і, як правило, критичний розмір  $a_{cr}$  значно менший за критичний радіус  $R_{cr}$  для сфери. Це відбувається тому, що значення  $a_{cr}$  визначається мінімумом вільної енергії, яка складається з негативної енергії Ландау та позитивної енергії кореляції, тоді як  $R_{cr}$  визначається мінімумом енергій Ландау, кореляції та деполяризації. Оболонка не є важливою для поляризованих нанодротів, оскільки енергія їх поля деполяризації є нехтовно малою. На відміну від довгих нанострижнів і нанодротів з  $\vec{P} \parallel \vec{c}$ , нанодиски, як з  $\vec{P} \parallel \vec{c}$  так і з  $\vec{P} \parallel \vec{a}$ , характеризуються набагато вищими критичними розмірами через високу енергію поля деполяризації.

Експериментальні реалізації квазісферичних ФЕ перовськітних НЧ достатньо поширені [159, 160], а їх розміри порядку (5 – 50) нм є типовими експериментальними значеннями [161–163]. Існує декілька досліджень ФЕ НЧ, покритих поверхнево-активною речовиною [164, 165], відомими як НЧ серцевина-оболонка. Структура серцевина-оболонка іноді виникає навіть для необроблених наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  (див. наприклад [166, 167]). На практиці, НЧ отримані, наприклад, за допомогою методом кулькового змолювання монокристалічного об'ємного  $\text{BaTiO}_3$ , ограничені і наближено розглядаються як досконалі сфери. Нижче ігнорується вплив несферичності серцевини на стійкість поляризаційного стану та його зворотне зовнішнє електричне поле.

Для розрахунків вважатимемо, що розподіл радіусу НЧ відповідає функції розподілу  $f(R)$ , яка виражається нормальним гауссовим розподілом:

$$f(R) = (1/\sigma_R) \exp\left[-(R - R_m)^2 / (2\sigma^2)\right], \quad (3.1)$$

де  $\sigma^2$  – дисперсія, яка характеризує відхилення  $R$  від найбільш імовірного радіуса  $R_m$ ;  $\sigma_R$  – нормуючий коефіцієнт.

Враховуючи, що радіуси частинок змінюються від  $R_{min}$  до  $R_{max}$ , умова нормування функції розподілу має вигляд:

$$\int_{R_{min}}^{R_{max}} f(R) dR = 1, \quad (3.2)$$

тоді нормуючий коефіцієнт  $\sigma_R$  дорівнює:

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{R_m - R_{min}}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{R_m - R_{max}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right], \quad (3.3)$$

де радіуси  $R_{min}$ ,  $R_m$  та  $R_{max}$  задовольняють співвідношення  $R_{min} \leq R_m \leq R_{max}$ , а  $\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-z^2) dz$  – функція похибок.

Середній радіус може відрізнятись від  $R_m$ , оскільки гаусоїда «обрізана» в діапазоні від  $R_{min}$  до  $R_{max}$  та обчислюється за формулою:

$$\begin{aligned} \bar{R}(R_m) &= \int_{R_{min}}^{R_{max}} R \cdot f(R) dR = (\sigma^2 / \sigma_R) \times \\ &\times \left( \exp \left[ -\left( \frac{R_m - R_{min}}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] - \exp \left[ -\left( \frac{R_m - R_{max}}{\sqrt{2}\sigma} \right)^2 \right] \right) + R_m. \end{aligned} \quad (3.4)$$

З огляду на те, що ФЕНЧ мають розміри, котрі задаються функцією розподілу (3.1), всі параметри композиту слід усереднити за допомогою функції розподілу:

$$F_{compos} = \int_{R_{min}}^{R_{max}} F_{NP}(R) \cdot f(R) dR, \quad (3.5)$$

де  $F_{compos}$  – той чи інший параметр наночастинок у нанокompозиті;  $F_{NP}(R)$  – залежність цього параметра від радіусу ФЕНЧ.

Раніше було проаналізовано типові залежності параметрів ПЕ та ЕК перетворення від зовнішнього електричного поля  $E_{ext}$ , температури та радіуса сферичних однодоменних ФЕ НЧ [75], використовуючи феноменологічну теорію Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) та наближення ефективного середовища.

Слід зазначити, що “об’ємні” коефіцієнти ЛГД, перенормовані за розмірними ефектами, можуть бути використані для опису просторово обмежених ФЕ мікро- та наносистем [75, 90]. Вклад деформацій та градієнтів поляризації, а також ефекти деполяризації та екранування враховувались коефіцієнтом деполяризації залежно від значень відносної діелектричної проникності НЧ ( $\epsilon_b$ ), оболонки ( $\epsilon_{IF}$ ) та навколишнього середовища ( $\epsilon_e$ ),  $R$  та  $\Lambda$  [75]:

$$\eta(R, \Lambda) = 3\varepsilon_e / [\varepsilon_b + 2\varepsilon_e + \varepsilon_{IF}(R/\Lambda)]. \quad (3.6)$$

Вираз для температури переходу НЧ  $T_{cr}$  з однодоменної ФЕ в парелектричну фазу дорівнює [75]:

$$T_{cr}(R, \Lambda) = T_C^* - \eta(R, \Lambda) / (3\alpha_T \varepsilon_0 \varepsilon_e), \quad (3.7)$$

де  $T_C^*$  – температура Кюрі (можливо, перенормована поверхневим напруженням [40]);  $\alpha_T$  – обернена постійна Кюрі-Вейса. Останній член у формулі (3.7) походить від поля деполяризації.

Поляризація задовольняє динамічному рівнянню ЛГД [75, 90]:

$$\Gamma \partial P / \partial t + \alpha_T (T - T_{cr}) P + \beta P^3 + \gamma P^5 - g_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) P_3 - g_{11} \frac{\partial^2 P}{\partial x_3^2} = \eta E_{ext}. \quad (3.8)$$

Для ВаТіО<sub>3</sub> коефіцієнти  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$  мають лінійну температурну залежність вигляду  $\alpha = \alpha_T (T - T_\alpha)$ ,  $\beta = \beta_T (T - T_\beta)$  і  $\gamma = \gamma_T (T - T_\gamma)$ . Коефіцієнт  $\beta$  є негативним у розглянутому випадку ФЕ фазового переходу 1-го роду. Далі додатні градієнтні коефіцієнти  $g_{44}$  і  $g_{11}$  вважаються або досить малими, або вже включені до перенормування  $T_C^*$ . Це дозволяє нам нехтувати останніми градієнтними членами в (3.8).

Динамічна діелектрична сприйнятливість, яка визначається як  $\chi_{33} = \partial P / \partial E_{ext}$ , описується рівнянням [75]:

$$\Gamma \partial \chi_{33} / \partial t + [\alpha_T (T - T_{cr}(R, \Lambda)) + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4] \chi_{33} = \eta. \quad (3.9)$$

У випадку ФЕ з лінійною температурною залежністю коефіцієнта  $\alpha$  у ЛГД-рівнянні (3.8), ЕК зміну температури  $\Delta T_{EC}$  можна обчислити з виразу [75]:

$$\begin{aligned} \Delta T_{EC} \approx & \frac{T}{\eta \rho C_p} \left( \alpha_T / 2 \cdot [P^2(E) - P^2(0)] + \right. \\ & \left. + \beta_T / 4 \cdot [P^4(E) - P^4(0)] + \gamma_T / 6 \cdot [P^6(E) - P^6(0)] \right), \end{aligned} \quad (3.10a)$$

це рівняння справедливе лише у квазістатичному випадку.

Оскільки нанокомпозит містить НЧ різних розмірів, необхідні параметри слід усереднювати з функцією розподілу  $f(R)$ :

$$\Delta T_{EC}(\Lambda, E_{ext}) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} \Delta T_{EC}(R, \Lambda, E_{ext}) f(R) dR. \quad (3.10b)$$



ЕК коефіцієнт  $\Sigma(E_{ext})$  визначається як похідна  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  за  $E_{ext}$ :

$$\Sigma = d\Delta T_{EC} / dE_{ext}. \quad (3.11)$$

Відносна діелектрична проникність дорівнює

$$\epsilon_{33} = 1 + \chi_{33} / \epsilon_0, \quad (3.12a)$$

$$\epsilon_{NP}(\Lambda, E_{ext}) = \int_{R_{min}}^{R_{max}} \epsilon_{33}(R, \Lambda, E_{ext}) f(R) dR. \quad (3.12b)$$

Теплоємність дорівнює [75]:

$$C_p = C_p^0 + \delta C_p, \quad (3.13a)$$

$$\delta C_p = T(\alpha_T P + \beta_T P^3 + \gamma_T P^5) \Pi(R, \Lambda). \quad (3.13b)$$

ЛГД параметри для об'ємного BaTiO<sub>3</sub> дані в табл. 1.1. Критичний радіус, викликаний фазовим переходом фероелектрик-параелектрик,  $R_{cr} \approx 8$  нм, був розрахований в [41].

### 3.2 Аналіз польових залежностей основних параметрів

Петлі гістерезису поляризації, зміни ЕК температури та діелектричної проникності, розраховані за допомогою рівнянь (3.1)-(3.13), проаналізовані нижче.

Отримані залежності  $P$ ,  $\Delta T_{EC}$  і  $\epsilon_{NP}$  від  $E_{ext}$ , які показані на рис. 3.2-3.4б-г, мають вигляд петель гістерезису.

Петлі гістерезису  $P(E_{ext})$ ,  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$ , і  $\epsilon_{NP}(E_{ext})$ , показано на рис. 3.2б-г, відповідають різним значенням найбільш імовірних радіусів  $R_m$  функції  $f(R)$ , які змінюються в інтервалі  $5 \text{ нм} \leq R_m \leq 17 \text{ нм}$  (див. Рис. 3.2а). Інші параметри  $f(R)$  були фіксовані та дорівнювали:  $R_{min} = 1 \text{ нм}$ ,  $R_{max} = 40 \text{ нм}$  і  $\sigma = 5 \text{ нм}$ .

За такої зміни параметрів  $f(R)$ , зі зменшенням  $R_m$ , кількість частинок з радіусом  $R < R_m$  зменшується, а кількість частинок з  $R > R_m$  практично не змінюється (порівняйте криві 1-4 на рис. 3.2а). Зауважимо, що різні  $\bar{R}$  відповідають різним  $R_m$ , а саме  $\bar{R} = 6.84, 9.59, 13.11$  і  $17.01$  нм для  $R_m = 5, 9, 13$  і  $17$  нм. Тому, на рис. 3.2а, для кривих 1-4 вказано обидві величини,  $\bar{R}$  і  $R_m$ . Слід зазначити, що характерні особливості петель гістерезису, пов'язані з близькістю найімовірнішого радіуса частинок до  $R_{cr} \approx 8$  нм, найкраще спостерігатись для  $R_m = 9$  нм на петлях  $\epsilon_{NP}(E_{ext})$  (див.

петлі 2). Коли  $R_m = 5$  нм більшість частинок знаходиться в парадіелектричній фазі, а коли  $R_m = 17$  нм – у ФЕ фазі.

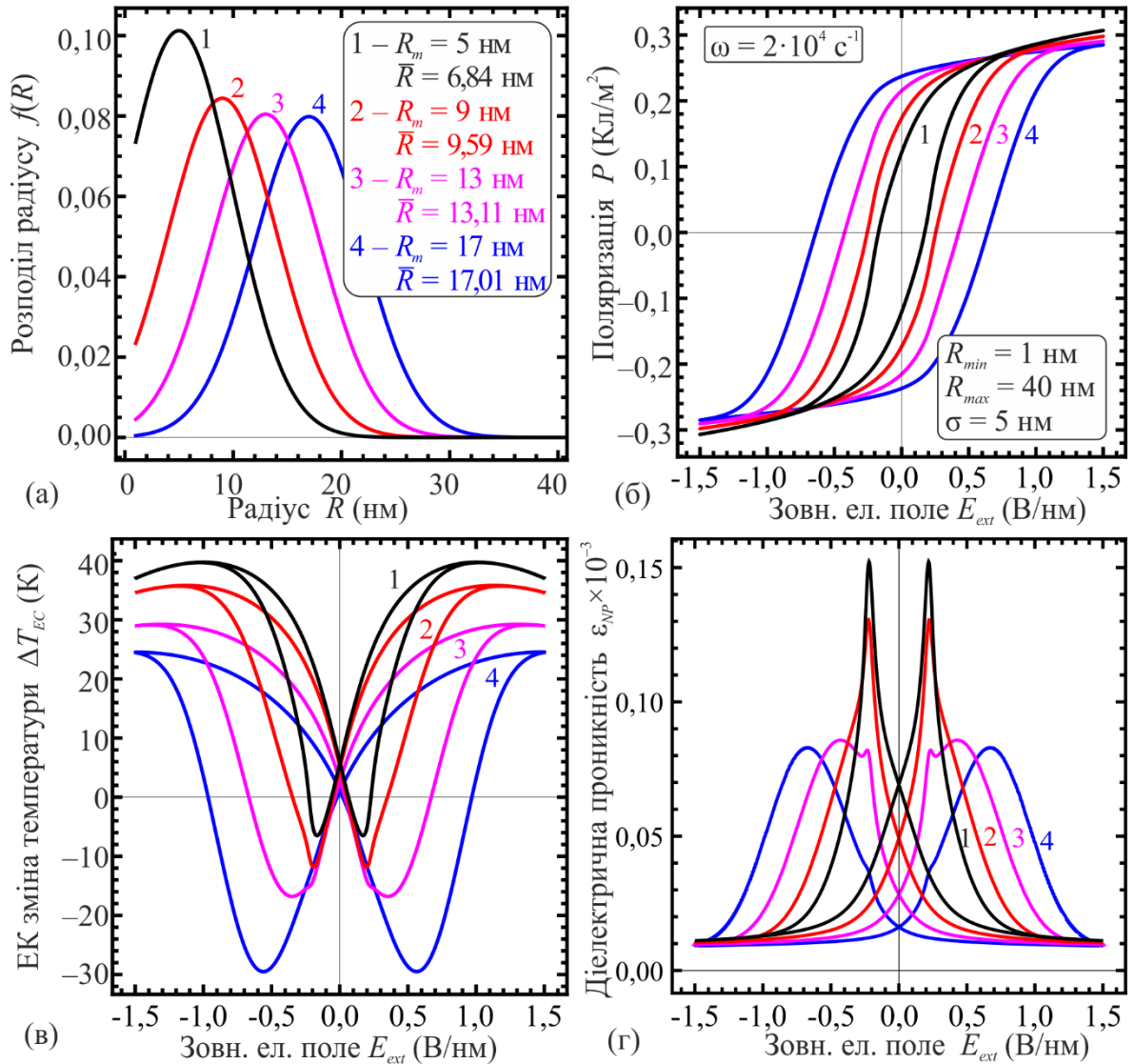


Рисунок 3.2 – Залежність поляризації (б), ЕК зміни температури, згідно з (3.10а) (в), та відносної діелектричної проникності (г) від зовнішнього електричного поля для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , радіуси яких розподілені, як показано на графіку (а). Розрахунки виконано для різних параметрів функції розподілу:  $R_m = 5, 9, 13, 17$  нм за сталих  $\sigma = 5$  нм і  $R_m = 5$  нм. Інші параметри:  $R_{min} = 1$  нм,  $T = 293$  К,  $\epsilon_{IF} = 300$ ,  $\Lambda = 2$  нм,  $\epsilon_e = 15$ ,  $\Gamma = 10^2$  Ом/м, і  $\omega = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Параметри  $\text{BaTiO}_3$  наведено в табл. 1.1. Адаптовано з роботи [59]

Збільшення  $R_m$ , призводить до зменшення середнього нахилу петлі гістерезису поляризації  $P(E_{ext})$ , збільшення залишкової поляризації  $P_r$  і коерцитивного поля  $E_c$ , а також до незначного зменшення максимальної поляризації  $P_{max}$  (див. Рис. 3.2б).

У цьому випадку  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  петля деформується таким чином, що негативні максимуми  $\Delta T_{EC}$  розширюються поблизу  $E_c$  і їх абсолютне значення  $\Delta T_{EC}^{max}$

збільшується, тоді як позитивне значення  $\Delta T_{EC}$  на "плечах" петлі  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  зменшується (див. Рис. 3.2в).

Зі збільшенням  $R_m$ , висота максимумів петлі  $\varepsilon_{NP}(E_{ext})$  поблизу  $E_c$  монотонно збільшується (див. Рис. 3.2г), а розширення максимумів  $\varepsilon_{NP}$  схоже на розширення максимумів  $\Delta T_{EC}$ , а розширення максимумів  $\Delta T_{EC}$  корелює з розширенням петель гістерезису  $P(E_{ext})$  на рис. 3.2б.

Петлі гістерезису  $P(E_{ext})$ ,  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  і  $\varepsilon_{NP}(E_{ext})$ , показані на рис. 3.3б-г, відповідають різним значенням  $\sigma$ , яке змінюється в інтервалі  $1 \text{ нм} \leq \sigma \leq 7 \text{ нм}$  (див. Рис. 3.3а). Інші параметри  $f(R)$  були фіксовані та дорівнювали:  $R_{min} = 1 \text{ нм}$ ,  $R_m = 5 \text{ нм}$  і  $R_{max} = 40 \text{ нм}$ . Зауважимо, що різним  $\sigma$  відповідають різні значення  $\bar{R}$ , а саме  $\bar{R} = 8.31, 6.84, 5.54$  і  $5.00 \text{ нм}$  для  $\sigma = 7, 5, 3$ , і  $1 \text{ нм}$ , відповідно. Отже, на рис. 3.3а, для кривих 1–4 вказано обидві величини,  $\bar{R}$  і  $\sigma$ .

Із зменшенням  $\sigma$ ,  $f(R)$  стає набагато краще локалізованим поблизу максимуму, при  $R = R_m$ . Оскільки  $R_m$  менше, ніж  $R_{cr}$ , є особливості для петель 4, пов'язані з тим, що більшість частинок композиту перебувають у параселектричній фазі. Ось чому зменшення  $\sigma$  призводить до зменшення  $P_r$  і  $E_c$  з невеликою зміною в  $P_{max}$  і збільшення середнього нахилу вузької петлі  $P(E_{ext})$ , характерну для малого  $R_m < R_{cr}$  (див. Рис. 3.3б). У цьому випадку петля  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  деформується таким чином, що негативні максимуми  $\Delta T_{EC}$  поблизу  $E_c$  стають вузькими зі зменшенням їх абсолютного значення  $\Delta T_{EC}^{max}$  і зміною знаку, а додатне значення  $\Delta T_{EC}$  на "плечах" петлі  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  збільшується (див. Рис. 3.3в).

Зі зменшенням  $\sigma$  висота максимумів петлі  $\varepsilon_{NP}(E_{ext})$  поблизу  $E_c$  змінюється не монотонно (див. Рис. 3.3г), а звуження максимумів  $\varepsilon_{NP}(E_{ext})$  подібне до звуження максимумів  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  і відповідає збільшенню нахилу петлі  $P(E_{ext})$  на рис. 3.3б. Центральний максимум на петлі 4 діелектричної проникності  $\varepsilon_{NP}(E_{ext})$  з'являється, оскільки більшість частинок у композиті перебувають у параселектричній фазі, а бічні максимуми відповідають частці частинок, які перебувають у ФЕ фазі.

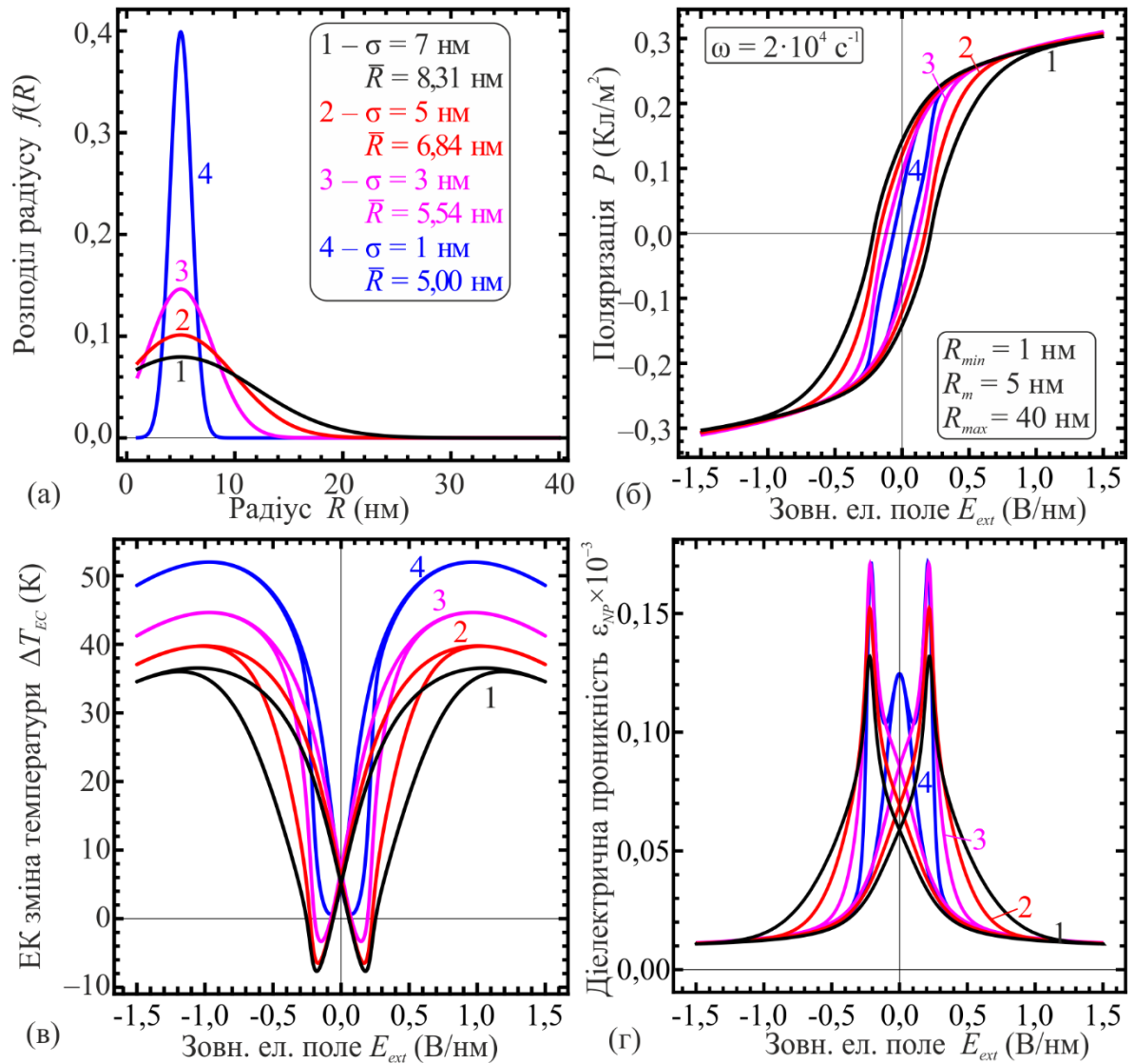


Рисунок 3.3 – Залежність поляризації (б), ЕК зміни температури, згідно з (3.10а) (в), та відносної діелектричної проникності (г) від зовнішнього електричного поля для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , радіуси яких розподілені, як показано на графіку (а). Розрахунки виконано для різних параметрів функції розподілу:  $\sigma = 7, 5, 3$  і  $1$  нм (криві 1-4), за сталих  $R_m = 5$  нм і  $R_{max} = 40$  нм. Інші параметри такі ж, як на рис. 3.2. Адаптовано з роботи [59]

Петлі гістерезису  $P(E_{ext})$ ,  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  і  $\epsilon_{NP}(E_{ext})$ , показані на рис. 3.4б-г, відповідають різним значенням  $R_{max}$  функції  $f(R)$ , що змінюються в інтервалі  $10 \text{ нм} \leq R_{max} \leq 25 \text{ нм}$  (див. Рис. 3.4а). Інші параметри  $f(R)$  були фіксовані та дорівнювали:  $R_{min} = 1$  нм,  $R_m = 5$  нм і  $\sigma = 5$  нм. При цьому зі зменшенням  $R_{max}$  відношення кількості частинок з різними відхиленнями  $R$  від  $R_m$  змінюється на користь частинок з  $R_{max}$  близьким до  $R_m$ . Зауважимо, що різним  $R_{max}$  відповідають різні значення  $\bar{R}$ , а саме  $\bar{R} = 6.84, 6.81, 6.54$  і  $5.38$  нм для  $R_{max} = 25, 20, 15$  і  $10$  нм, відповідно. Отже, на рис. 3.4а, для кривих 1–4, вказано обидві величини  $\bar{R}$  і  $R_{max}$ .

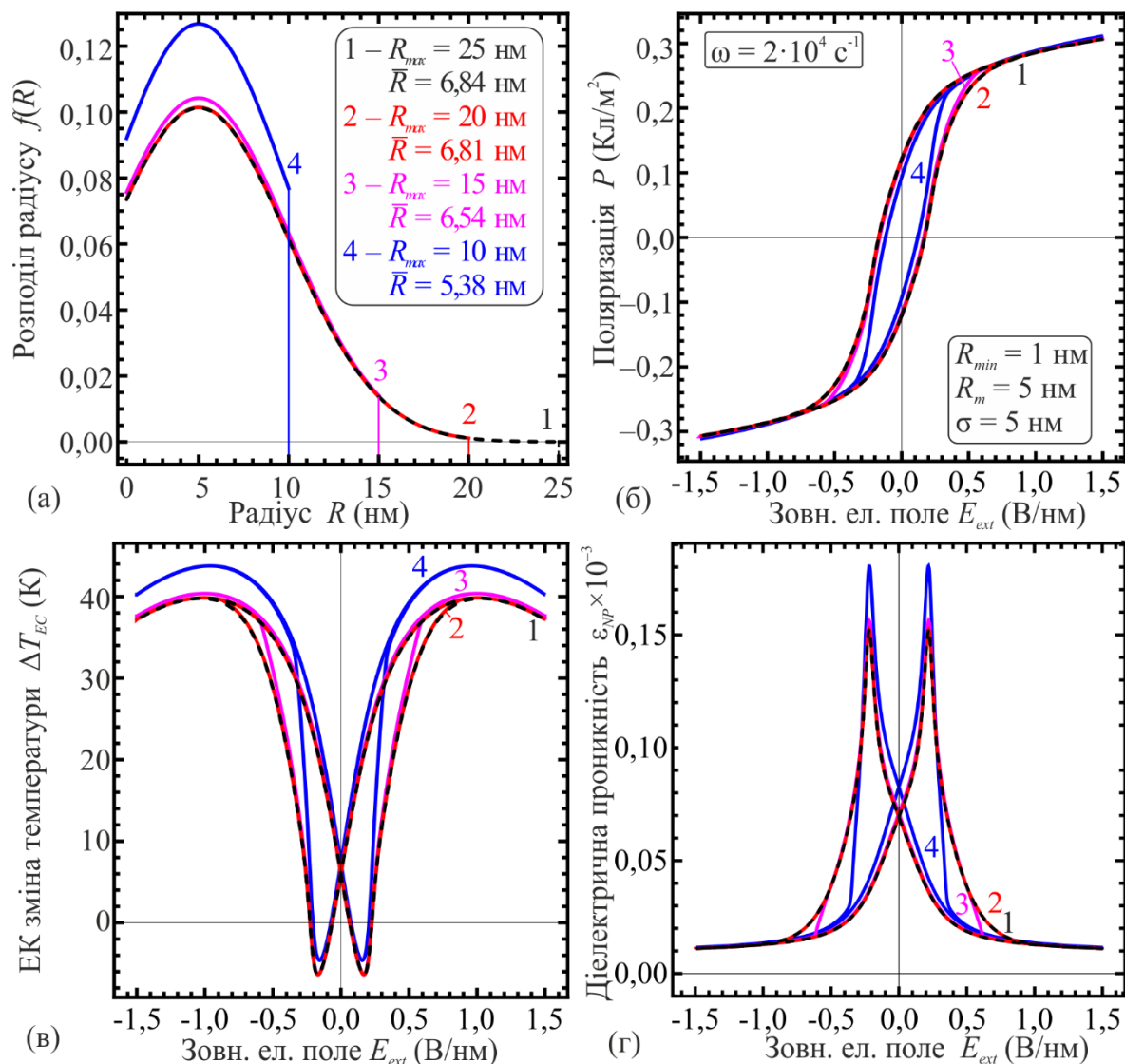


Рисунок 3.4 – Залежність поляризації (б), ЕК зміни температури (в), та відносної діелектричної проникності (г) від зовнішнього електричного поля для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , радіуси яких розподіляються, як показано на графіку (а). Розрахунки виконано для різних параметрів функції розподілу:  $R_m = 5, 9, 13, 17$  нм за сталих  $\sigma = 5$  нм і  $R_m = 5$  нм. Інші параметри такі ж як на рис. 3.2. Адаптовано з роботи [59]

Зменшення  $R_{max}$  призводить до збільшення нахилу петлі гістерезису  $P(E_{ext})$  незначного зменшення  $P_r$  і  $E_c$ , за незмінної  $P_{max}$  (див. Рис. 3.4б). Форма петлі  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  та максимуми  $\Delta T_{EC}$  поблизу  $E_c$ , дещо відрізняються (див. Рис. 3.4в). Зі зменшенням  $R_{max}$ , висота максимумів петлі  $\epsilon_{NP}(E_{ext})$  поблизу  $E_c$  дещо зростає (див. Рис. 3.4г), а звуження максимумів  $\epsilon_{NP}$  подібне до звуження максимумів  $\Delta T_{EC}$  і відповідає зміні форма петлі  $P(E_{ext})$  на рис. 3.4б. На основі рис. 3.4 можна зробити висновок, що збільшення  $R_{max}$  більш ніж  $R_m + 3\sigma$  практично не впливає на властивості нанокомпозиту.

### 3.3 Характерні особливості ЕК та ПЕ гістерезисів

Залежності піроелектричного  $\Pi$  та електрокалоричного  $\Sigma$  коефіцієнтів від  $E_{ext}$ , показано рис. 3.5-3.7 і мають вигляд петель гістерезису. Відповідно до  $P(E_{ext})$  і  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$ , показаних на рис. 3.2-3.4, петлі гістерезису  $\Pi$  та  $\Sigma$  симетричні відносно нульової точки. Форма петель гістерезису та значення  $E_c$  залежать від параметрів функції розподілу радіуса частинок ( $R_m$ ,  $\sigma$  і  $R_{max}$ ) відповідно до рівнянь (2.18)-(3.11).

Петлі на рис. 3.5 відповідають різним  $R_m$ , функції  $f(R)$ , який змінюється в інтервалі  $5 \text{ нм} \leq R_m \leq 17 \text{ нм}$ . Інші параметри  $f(R)$  були фіксовані та дорівнювали:  $R_{min} = 1 \text{ нм}$ ,  $R_{max} = 40 \text{ нм}$  і  $\sigma = 5 \text{ нм}$  (див. Рис. 3.2а).

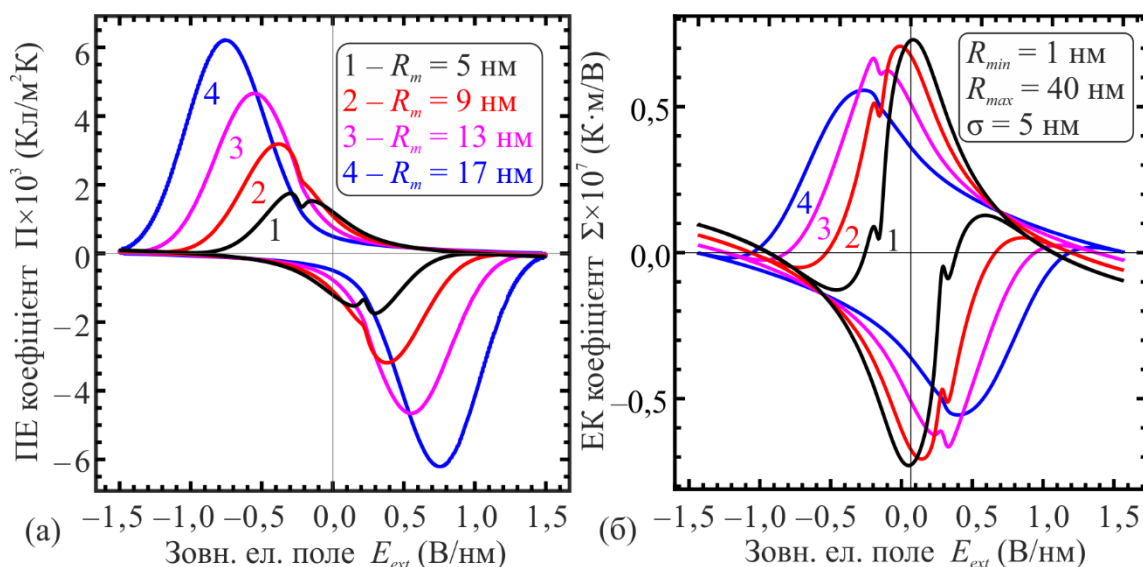


Рисунок 3.5 – Залежності ПЕ (а) і ЕК (б) коефіцієнтів від зовнішнього електричного поля, розрахованих для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  (криві 1-4), радіуси яких розподілені як на рис.3.2а, відповідно (див. позначки на графіку). Інші параметри такі ж як на рис. 3.2. Адаптовано з роботи [59]

За цих змін  $f(R)$ , як ПЕ так і ЕК характеризуються наявністю подвійних максимумів, які збільшуються із збільшенням  $R_m$ , а також розширюються та зміщуються у бік великих полів (див. криві 2-4 на рис. 3.5а). Коли  $R_m = 5 \text{ нм}$ , тобто менше  $R_{cr} \approx 8 \text{ нм}$ , спостерігається поява додаткового максимуму в обох залежностях  $\Pi(E_{ext})$  і  $\Sigma(E_{ext})$  (див. криву 1 на рис. 3.5а). Подвійні максимуми на залежностях  $\Pi(E_{ext})$  і  $\Sigma(E_{ext})$  за  $R_m = 5 \text{ нм}$  (крива 1) пов'язані з особливостями залежностей  $P(E_{ext})$  і  $\Delta T_{EC}(E_{ext})$  при балансі частинок з  $R < R_{cr}$  і  $R > R_{cr}$  за  $\sigma = 5 \text{ нм}$  (див. криві 1 на рис. 3.2а-

в). Зі збільшенням  $R_m$  залежності  $\Pi(E_{ext})$  та  $\Sigma(E_{ext})$  характеризуються існуванням максимумів, які збільшуються, розширюються та здвигаються до більших  $E_{ext}$  (що також відповідає збільшенню  $E_c$ ).

Залежності  $\Pi(E_{ext})$  і  $\Sigma(E_{ext})$  на рис. 3.6 відповідають різним  $\sigma$ , яка змінюється в інтервалі  $1 \text{ нм} \leq \sigma \leq 7 \text{ нм}$  та фіксованими  $R_{min} = 1 \text{ нм}$ ,  $R_m = 5 \text{ нм}$  і  $R_{max} = 40 \text{ нм}$  (рис. 3.3а).

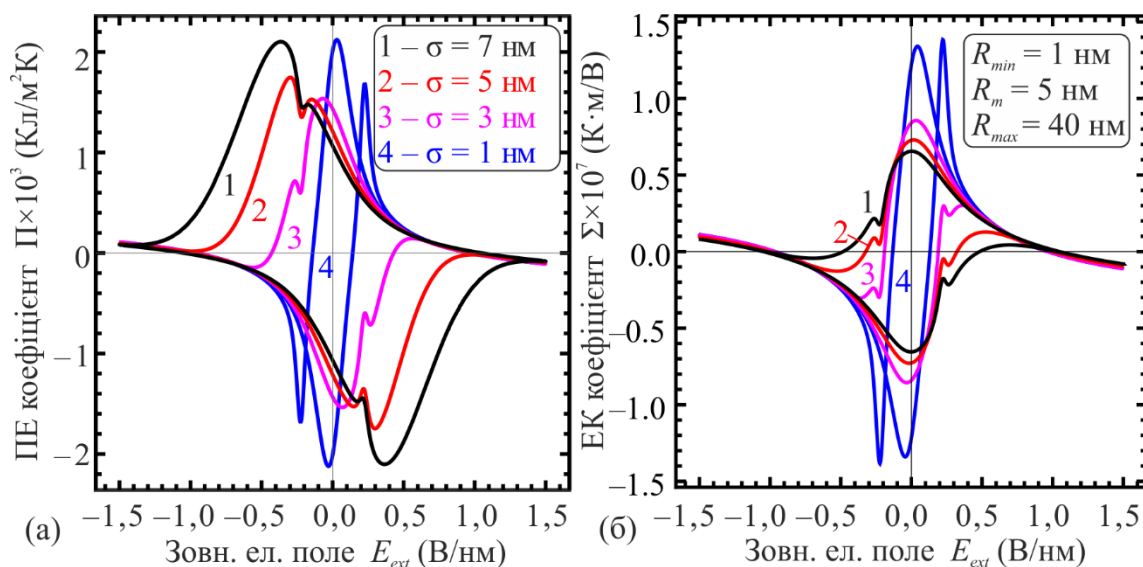


Рисунок 3.6 – Залежності ПЕ (а) і ЕК (б) коефіцієнтів від зовнішнього електричного поля , розрахованих для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  (криві 1-4), радіуси яких розподілені як на рис. 3.3а, відповідно (див. позначки на графіку). Інші параметри такі ж як на рис. 3.2. Адаптовано з роботи [59]

Оскільки  $R_m$  менший, ніж  $R_{cr}$ , деякі петлі  $\Pi$  і  $\Sigma$  характеризуються наявністю двох позитивних та двох негативних максимумів, які відповідають позитивному та негативному електричному полю. Інші петлі мають лише два максимуми, один для позитивного, а другий для негативного  $E_{ext}$ . Форма петлі для  $\sigma = 1 \text{ нм}$  суттєво відрізняється від форми петель для  $3 \text{ нм} \leq \sigma \leq 7 \text{ нм}$ . Зменшення  $\sigma$  (як і зменшення  $R_m$ ) відповідає зменшенню висоти одного максимуму, його “розщепленню” на 2 максимуми, а потім збільшенню висоти іншого максимуму (порівняйте криві 1 – 4 на різних ділянках). Зауважимо, що максимуми зсуваються у бік вищих полів із збільшенням  $R_m$  (або  $\sigma$ ). Розщеплення максимумів є результатом зростання вкладу НЧ з  $R < R_{cr}$ .



Петлі гістерезису  $\Pi(E_{ext})$  та  $\Sigma(E_{ext})$  показані на рис. 3.7 відповідають різним  $R_{max}$ , які змінюються в інтервалі  $10 \text{ нм} \leq R_{max} \leq 25 \text{ нм}$ , і фіксованим  $R_{min} = 1 \text{ нм}$ ,  $R_m = 5 \text{ нм}$  і  $\sigma = 5 \text{ нм}$ , (рис. 3.4а). Збільшення  $R_{max}$  призводить до зсуву та розщеплення максимумів  $\Pi$  та  $\Sigma$ , що пов'язано зі зменшенням частки малих НЧ з  $R < R_{cr}$  для параметрів  $R_{min} = 1 \text{ нм}$ ,  $R_m = 5 \text{ нм}$  і  $\sigma = 5 \text{ нм}$ . Наприклад, на кривих 4 розділення максимумів вже почалося, і два максимуми (для кожного знаку  $E$ ) розділюються для кривих 1.

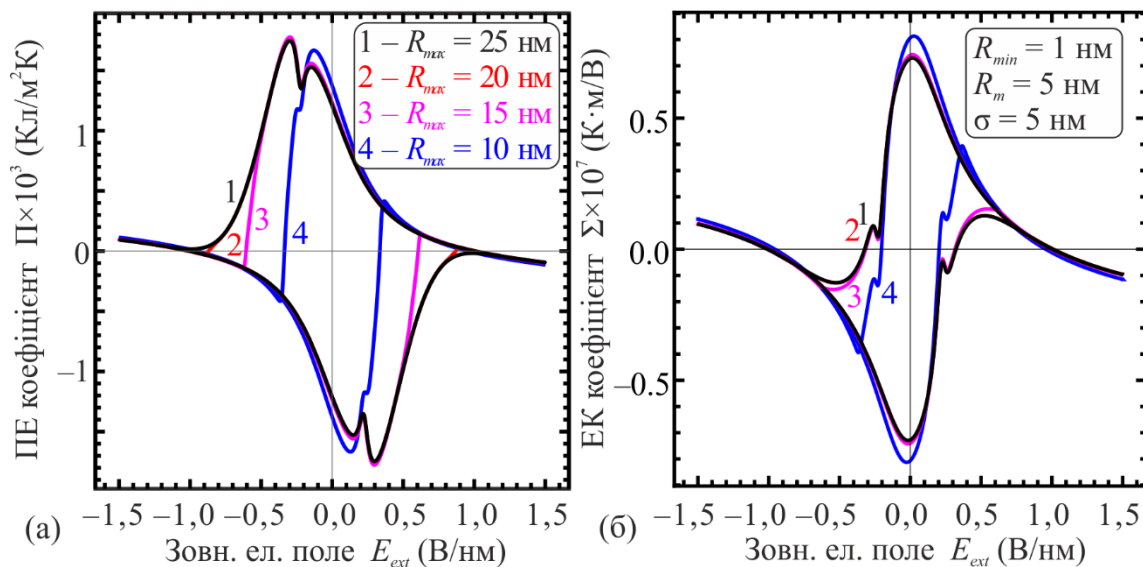


Рисунок 3.7 – Залежності ПЕ (а) і ЕК (б) коефіцієнтів від зовнішнього електричного поля , розрахованих для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  (криві 1-4), радіуси яких розподілені як на рис. 3.4а, відповідно (див. позначки на графіку). Інші параметри такі ж як на рис. 3.2. Адаптовано з роботи [59]

### 3.4 Показники якості

Для того, щоб показати вплив розміру НЧ на FoM, на рис. 3.8 побудовано залежності (2.29) від  $\bar{R}$  (3.4) за різних  $\sigma$ . Цей випадок відповідає однаковим значенням  $R_{min} = 1 \text{ нм}$  і  $R_{max} = 40 \text{ нм}$ , але різним значенням  $\sigma = 7, 5, 4, 3 \text{ нм}$  — криві 1–4, із зміною форми  $f(R)$  обумовленими зміною значення  $R_m$ .



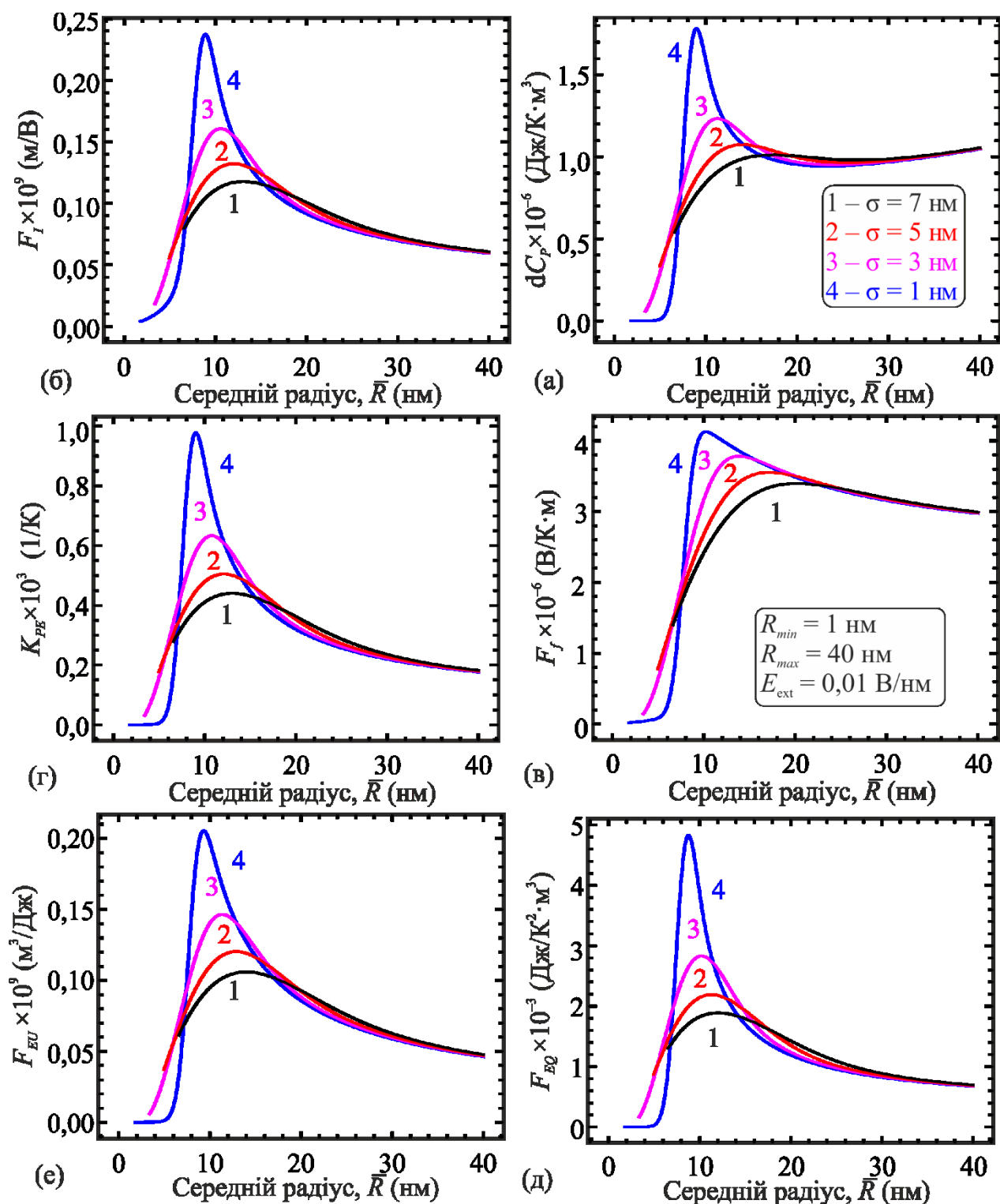


Рисунок 3.8 – Залежності зміни питомої теплоємності  $\delta C_P \equiv C_P - C_P^0$  (а), та ПЕ продуктивності  $F_I$  (б),  $F_f$  (в),  $K_{PE}$  (г),  $F_{EQ}$  (д) і  $F_{EU}$  (е) від середнього радіусу  $\bar{R}$  ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  (криві 1-4), розраховані для різних  $\sigma = 7, 5, 3, 1$  нм,  $E_{ext} = 0.01$  В/нм, і  $R_{max} = 40$  нм. Інші параметри такі ж як на рис. 3.2. Адаптовано з [168].

Зменшення  $\sigma$  призводить до звуження та збільшення максимумів  $\delta C_P$ ,  $F_I$ ,  $F_f$ ,  $K_{PE}$ ,  $F_{EQ}$  і  $F_{EU}$ . Зсув цих максимумів в бік менших  $\bar{R}$  є найбільшим для  $F_f$ , і може бути

пов'язаний з деформацією  $f(R)$  через зміну  $\sigma$  (рис. 3.6а). Варто зазначити, що зі зменшенням  $\sigma$ , положення максимумів  $\bar{R}$  наближається до  $\bar{R} = R_{cr} = 8$  нм [75].

Ми розрахували та проаналізували залежності FoM від  $\bar{R}$ . Характеристики вказують на наявність фазового переходу, викликаного зміною розміру частинок, який характеризується наявністю максимумів поблизу критичного радіуса. Значення цього радіуса збільшується в діапазоні 8 нм – 12 нм із збільшенням стандартного відхилення в діапазоні 1 нм – 7 нм. Детальніше про розрахунки FoM можна знайти в роботі [59].

### 3.5 Температурні залежності

Температурні залежності поляризації  $P(T)$ , ЕК зміни температури  $\Delta T_{EC}(T)$  та ПЕ  $\Pi(T)$  і ЕК  $\Sigma(T)$  коефіцієнтів за різних  $R_m$  і  $\sigma$  наведені на рис. 3.10а-г і рис. 3.11а-г, відповідно. Ці залежності побудовані для нанокомпозитів з розподілом ФЕНЧ за радіусами, наведеним на рис. 3.9а і рис. 3.9б, відповідно.

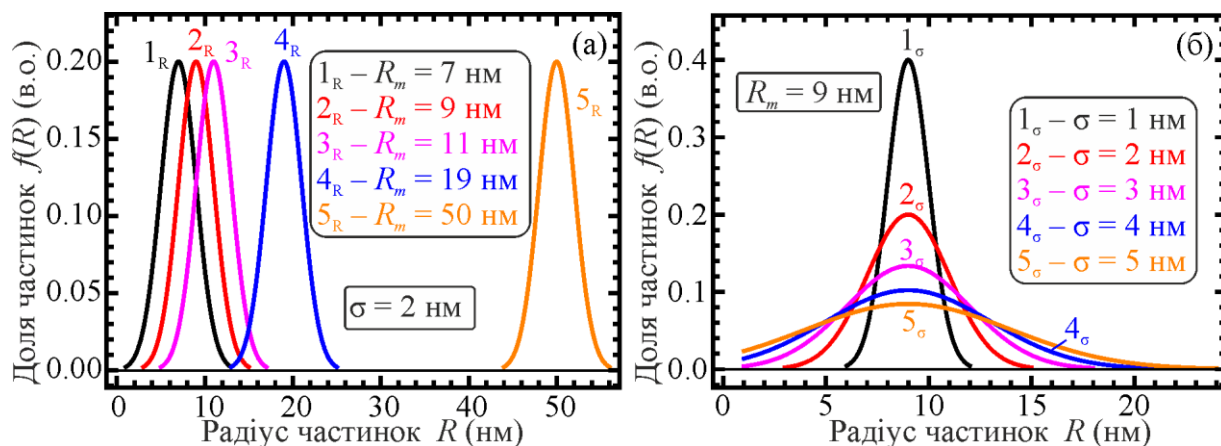


Рисунок 3.9 – Залежність функції розподілу частинок від параметрів  $R_m$  (а) та  $\sigma$  (б). [169]

На рис. 3.10 згладжування залежності  $P(T)$  (рис. 3.10а) і зменшення максимумів  $\Delta T_{EC}(T)$ ,  $\Pi(T)$  і  $\Sigma(T)$  в околі  $T_{cr}$  та зниження  $T_{cr}$  із зменшенням  $R_m$  (рис. 3.10а-г) відповідають розмиттю ФЕ ФП і його зсуву в бік низьких температур. Це є наслідком зсуву функції розподілу ФЕНЧ в бік менших  $R_m$  (див. Рис. 3.9а) за наближення  $R_m$  до критичного радіусу  $R_{cr} = 8$  нм [75]. Зменшення  $dP/dT$  в точці

перегину  $P(T)$  (рис. 3.10а) і зниження  $T_{cr}(R, \Lambda)$  мають наслідком зменшення максимумів  $\Delta T_{EC}(T)$ ,  $\Pi(T)$  і  $\Sigma(T)$  у відповідності до (1.1), (2.18), (2.19), (2.30).

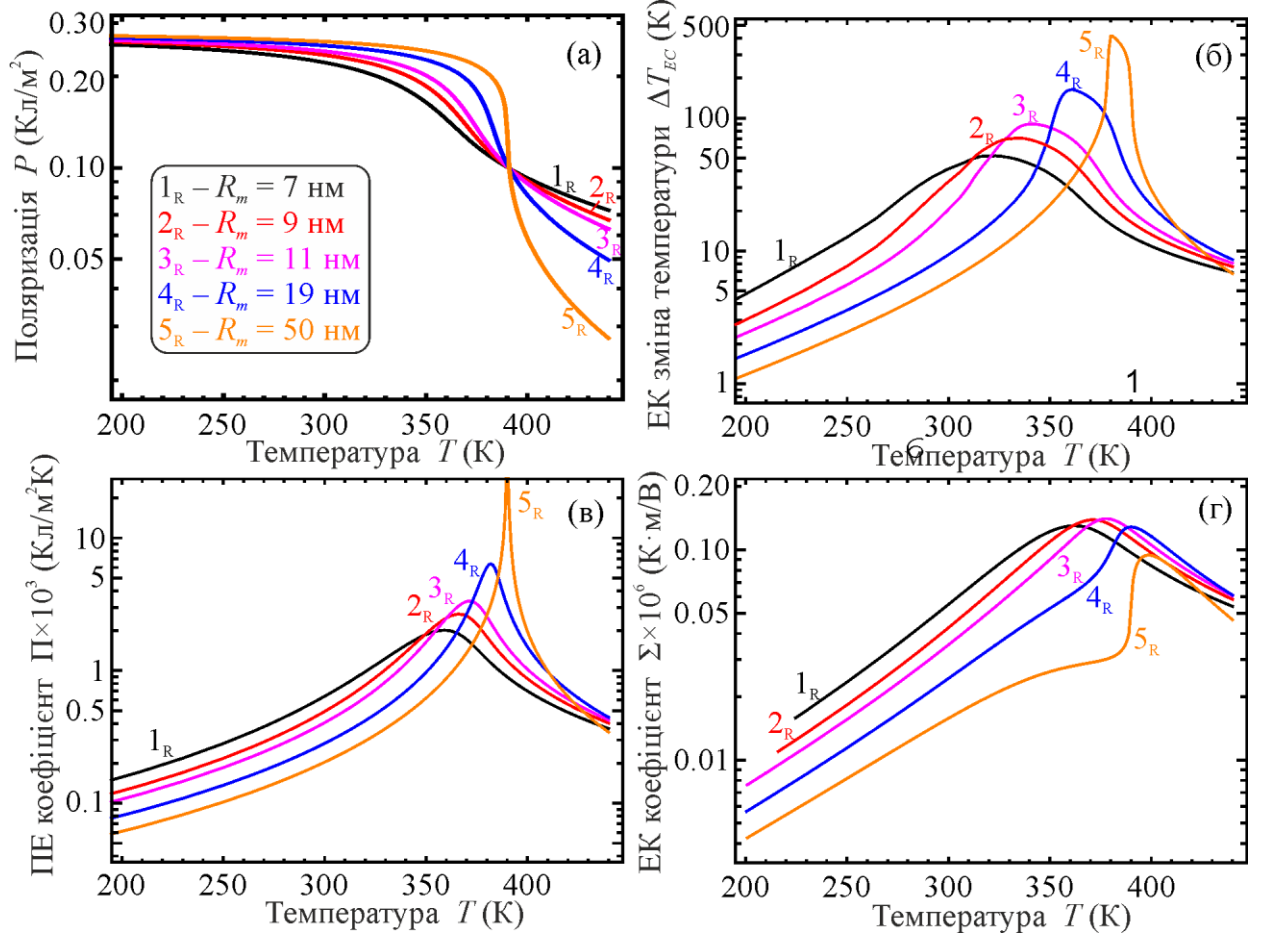


Рисунок 3.10 – Температурні залежності поляризації (а), ЕК зміни температури (б), ПЕ (в) та ЕК (г) коефіцієнтів в напівлогарифмічному масштабі для ансамблю невзаємодіючих наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ , радіуси яких розподілені відповідно до рис. 3.9а. Розрахунки проведені за  $R_m = 8, 9, 11, 19, 50$  (відповідно криві  $1_R - 5_R$ ) та  $\sigma = 2$  нм. Інші параметри:  $E_{ext} = 2,5 \cdot 10^8$  В/м,  $T = 293$  К,  $\epsilon_{IF} = 300$ ,  $\Lambda = 2$  нм,  $\epsilon_e = 15$ ,  $\Gamma = 10^2$  Ом/м,  $\omega = 1,5 \cdot 10^4$  с $^{-1}$ . Параметри  $\text{BaTiO}_3$  наведені в табл. 1.1. [169]

На рис. 3.11, на відміну від зміни  $R_m$  (рис. 3.10), зміна  $\sigma$  для  $R_m = 9$  нм, близького до критичного радіусу  $R_{cr} = 8$  нм [75], лише незначною мірою впливає на залежності  $P(T)$ ,  $\Delta T_{EC}(T)$ ,  $\Pi(T)$  і  $\Sigma(T)$ . Помітний зсув температури  $T_{cr}$  максимумів  $\Delta T_{EC}(T)$ ,  $\Pi(T)$  і  $\Sigma(T)$  в бік низьких температур за зменшення  $\sigma$  відповідає збільшенню долі ФЕНЧ із  $R_m \approx R_{cr}$ , і отже зменшенню долі ФЕНЧ із  $R_m > R_{cr}$  (див. Рис. 3.9б). Незначне збільшення максимумів  $\Delta T_{EC}(T)$ ,  $\Pi(T)$  і  $\Sigma(T)$  за зменшення  $\sigma$ , на відміну від впливу зменшення  $R_m$  (порівн. Рис. 3.10б,в,г і рис. 3.11б,в,г), є наслідком незначного

збільшення  $\partial P/\partial T$  в точці перегину  $P(T)$  (рис. 3.11а), і є у відповідності до (1.1), (2.18), (2.19), (2.30).

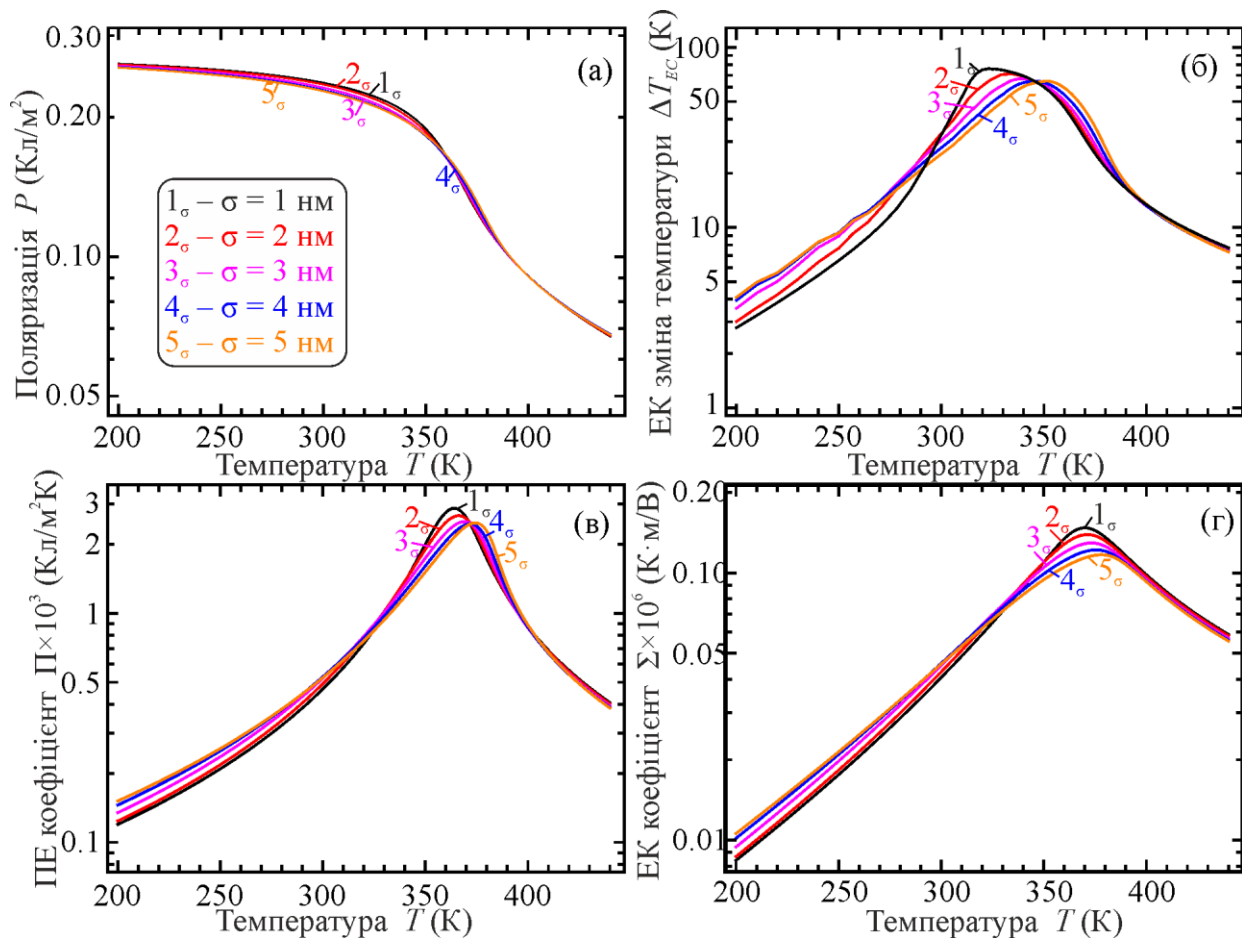


Рисунок 3.11 – Температурні залежності поляризації (а), ЕК зміни температури (б), ПЕ (в) та ЕК (г) коефіцієнтів в напівлогарифмічному масштабі для ансамблю невзаємодіючих наночастинок ВаТіО<sub>3</sub>, радіуси яких розподілені так, як показано на рис. 3.9 (б). Розрахунки проведені для  $\sigma = 1, 2, 3, 4, 5$  нм (відповідно криві  $1_\sigma - 5_\sigma$ ) та  $R_m = 9$  нм. Інші параметри такі ж, як на рис. 3.10. [169]

На основі температурних залежностей, подібних до наведених на рис. 3.10б-г і рис. 3.11б-г, було побудовано залежності  $T_{cr}(R_m)$  і  $T_{cr}(\sigma)$  – температури максимумів  $T_{cr}$  від найбільш ймовірного радіуса  $R_m$  і стандартного відхилення  $\sigma$  – для ЕК зміни температури  $\Delta T_{EC}$  і ЕК  $\Sigma$  та ПЕ  $\Pi$  коефіцієнтів. Ці залежності показано на рис. 3.12а і рис. 3.12б. Похибка визначення  $T_{cr}$  дорівнює  $\pm 0.5$  К.

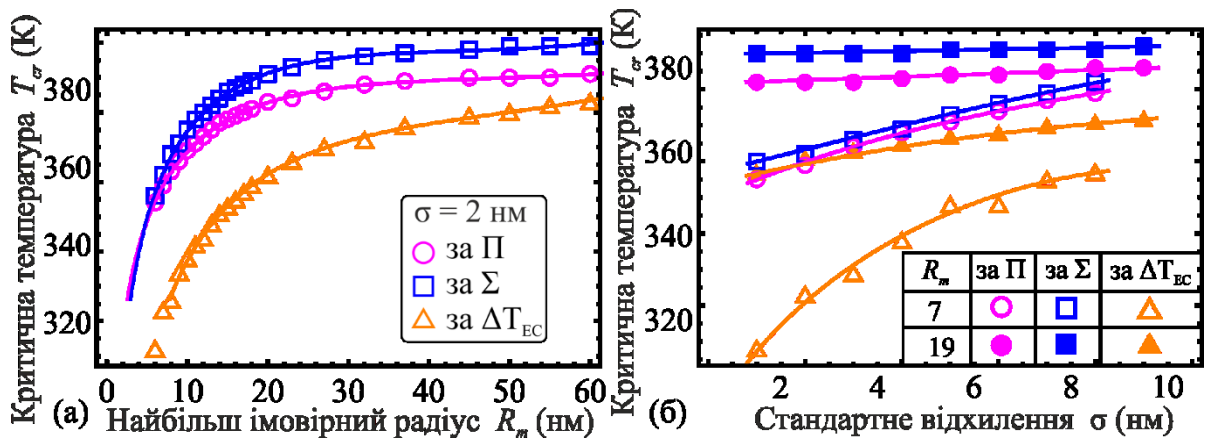


Рисунок 3.12 – Залежності температури максимумів  $T_{cr}$  піроелектричного П (кружки) і електрокалоричного  $\Sigma$  (квадрати) та ЕК зміни температури  $\Delta T_{EC}$  (трикутники) від найбільш ймовірного радіуса  $R_m$  за  $\sigma = 2$  нм (а) і стандартного відхилення  $\sigma$  (б) за  $R_m = 7, 19$  нм (не зафарбовані і зафарбовані символи відповідно). Параметри розрахунку такі ж, як на рис. 3.10.

[169]

Залежності  $T_{cr}(R_m)$  (рис. 3.12а), як для  $\Delta T_{EC}$  і  $\Sigma$ , так і для П, ясно відображують вплив розмірного ефекту поблизу критичного радіусу  $R_{cr} = 8$  нм [75] – насичення залежностей  $T_{cr}(R_m)$  із збільшенням  $R_m$ , коли  $R_m \gg R_{cr}$  і значне зниження величин  $T_{cr}$  із зменшенням  $R_m$ , коли  $R_m < R_{cr}$ .

Зсув функції розподілу ФЕНЧ (рис. 3.9а) через зміну відношення  $R/\Lambda$  викликає зміну коефіцієнту  $\eta(R, \Lambda)$  (2.14в) і отже змінює  $T_{cr}(R, \Lambda)$  у відповідності до (2.14б).

Залежності  $T_{cr}(\sigma)$  (рис. 3.12б), як для  $\Delta T_{EC}$  і  $\Sigma$ , так і для П, відображують вплив зміни ширини розподілу в околі критичного радіусу  $R_{cr} = 8$  нм [75]: за більших  $\sigma$ , коли доля ФЕНЧ із  $R_m > R_{cr}$  ще є відносно великою, – незначне зниження  $T_{cr}(\sigma)$  із зменшенням  $\sigma$ , а за малих  $\sigma$ , коли доля ФЕНЧ із  $R_m \approx R_{cr}$ , стає переважною, – помітне зниження  $T_{cr}$  із зменшенням  $\sigma$ .

Зміна ширини розподілу ФЕНЧ (рис. 3.9б) через зміну  $\sigma$  впливає на відношення  $R/\Lambda$  лише незначним чином через зміну співвідношення долі ФЕНЧ із  $R_m \approx R_{cr}$ , і із  $R_m > R_{cr}$  (див. Рис. 3.9б) і характеристики усереднення (див. (3.1)-(3.3) і

(3.5)). Це веде до порівняно незначного збільшення в (2.14б) коефіцієнта  $\eta(R, \Lambda)$  (2.14в) і отже до незначного зниження  $T_{cr}(R, \Lambda)$  у порівнянні із впливом зміни  $R_m$ .

Зауважимо, що діелектрична проникність наночастинок залежить від їх розміру. Саме максимум цієї характеристики при фіксованій температурі й визначає «критичний» розмір частинки  $R_{cr}$ , нижче якого зникає фєроелектрика. Цей ефект досліджувався, причому дуже давно та детально. Залежності повної (фон + фєроелектрична частина) діелектричної проникності титанату барію в оболонці наведені та проаналізовані у наших попередніх роботах [59, 75]. При чисельних розрахунках залежність проникності від радіусу наночастинок та всіх параметрів функції розподілу наночастинок враховувалася належним чином, так само як це робилося нами у попередніх роботах [59, 75].

В додатку В наведено порівняння отриманих в ході дослідження теоретичних залежностей з результатами експериментальних досліджень нанокомпозитів з наночастинами титанату барію в матриці PVDF. Слід відмітити якісне узгодження теоретичних кривих з експериментальними даними. Немоżliвість правильно описати діелектричну проникність матриці PVDF не дозволило нам кількісно описати вплив наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  на проникність нанокомпозиту. Ці особливості є предметом подальших експериментальних та теоретичних досліджень.

### Висновки до розділу 3

Для невзаємодіючих сферичних ФЕ НЧ різного розміру, вбудованих в діелектричну матрицю, розраховано петлі гістерезису поляризації зміни температури ЕК, коефіцієнтів ПЕ та ЕК та діелектричну проникність. Аналіз зміни форми петель гістерезису для різних параметрів усіченого гуасового розподілу розмірів показав, що:

а) Форма петель гістерезису сильно залежить як від долі наночастинок з радіусом нижче критичного, так і від середнього радіусу. Збільшення середнього радіусу забезпечує збільшення ділянки охолодження, максимуму ПЕ коефіцієнту на

польових характеристиках, але зменшує максимум діелектричної проникності та ЕК коефіцієнту

б) У зовнішньому електричному полі, значно меншому за коерцитивне поле, і при постійних мінімальних і максимальних радіусах, максимумами розмірних залежностей піроелектричного FoM в районі  $R \approx R_{cr}$  збільшуються, звужуються і зміщуються на у бік менших значень середнього радіусу зі зменшенням дисперсії функції розподілу за розміром.

в) В межах аналітичної моделі з'ясовано, як зміни параметрів розподілу наночастинок за розмірами (найбільш ймовірного радіусу і стандартного відхилення) впливають на температурну поведінку спонтанної поляризації і параметри максимумів піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів, і електрокалоричної зміни температури (температурну позицію, ширину, величину).

На практиці отримані результати дозволяють вибирати такі параметри розподілу фероелектричних наночастинок за розмірами, за яких температурний інтервал і ефективність піроелектричного і електрокалоричного перетворення будуть оптимальними для певних умов застосування, що може бути важливим для поширення їх застосування у піроелектричних перетворювачах енергії та мікроохолоджувальних системах.

## РОЗДІЛ 4.

### **ФЛЕКСОПРУЖНІ ФАКТОРИ КОНТРОЛЮ МОРФОЛОГІЇ ДОМЕНІВ В ФЕРОЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНКАХ ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОНКА: М'ЯКІ ТА ТВЕРДІ ОБОЛОНКИ**

Фероелектрики є одними з найцікавіших об'єктів для фундаментальних та прикладних досліджень динаміки спонтанної поляризації, яка часто характеризується різнобічною морфологією багатодомених станів зі складною топологією електричних диполів [12–14, 170]. Особливі зусилля спрямовані на відповідь на запитання про те, як складні топологічні стани [171–175], такі як області замикання потоку, поляризаційні вихори або скіrmіони, які іноді існують в нанорозмірних фероелектриках, можуть управлятися силами пружності та / або електричними поля (див., наприклад, посилання [176–180] та посилання в них).

Багато останніх робіт присвячені моделюванню методом фази поля поляризаційних вихорів у нанорозмірних фероелектриках, таких як наноточки та наночастинки; їх реакція на зовнішні чинники, такі як перепади температури [181, 182], електричні поля [183]; пружні деформації, викликані підкладкою, дислокаціями та локальними напругами стиснення [180]. Зазвичай це робиться в рамках континуального феноменологічного підходу Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) у поєднанні з електростатичними рівняннями та моделюванням методом фази поля (див. [184] та посилання там). Особлива увага приділяється ролі впливу розміру та форми [183], наприклад, Mangeri та ін. [185] розглядав невзаємодіючі сферичні фероелектричні наночастинки, вбудовані в діелектричну матрицю, і показав, що на вихороподібну морфологію поляризації сильно впливає діаметр частинок. Mangeri та ін. [186] запропонував різні способи електромеханічного управління поляризаційними вихорами у взаємодіючих фероелектрична-діелектричних димерах. Pitike та ін. [187] виявив, що критичні розміри фероелектричних наночастинок із вихороподібними поляризаційними текстурами сильно залежать від форми частинок.



Chen і Fang [70] вивчали електрокалоричний ефект (ЕКЕ) в наночастинках титанату барію з вихровою поляризацією за допомогою моделі ядро-оболонка.

Нещодавно передбачено, що можна контролювати доменну структуру фероелектричних наночастинок ядро-оболонка за допомогою перестроюваних оболонок [188]. Також досліджена можливість управління електричним полем тривимірних вихрових станів у фероелектричних наночастинках ядро-оболонки [189]. Індуковані полем зміни вихрової структури проявляються у появі осьового дипольного ядра у вигляді витягнутої нанодомену, зростанні ядра, зростаючій орієнтації поляризації вздовж поля та настанні однодоменого стану. Польова еволюція поляризації включає формування точкових структур Блоха (BPS), розташованих у двох діаметрально протилежних положеннях поблизу поверхні ядра. Цікавим аспектом є те, що класична поведінка осі вихору може імітувати “кубіт” при кімнатній температурі, оскільки деякі основні властивості кубітів, необхідні для квантових обчислень [190, 191] можуть бути змодельовані вихором з ядром зі станами “ $\pm 1$ ” виявлених у [189]. Однак слід мати на увазі, що електростатична взаємодія між фероелектричними наночастинками ядро-оболонка відрізняється від “справжнього” квантового заплутування, наприклад фотонів, оскільки фотони можуть заплутатися на макроскопічних відстанях, тоді як зв’язок між наночастинками зникає за зростання відстані через ослаблення електростатичного поля.

Наскільки нам відомо, існуючі теоретичні роботи (цитовані вище та багато інших) не розглядали вплив пружних властивостей оболонки на фероелектричну поляризацію ядра та морфологію її доменної структури за наявності (або відсутності) флексоелектричного зв’язку, який пов’язує електричну поляризацію з пружним градієнтом деформації (або деформацію з градієнтом поляризації). Мотивовані заповнити цю прогалину в знаннях, ми чисельно моделюємо формування складних тривимірних доменних структур у сферичних наночастинках, які складаються з фероелектричного ядра, покритого параелектричною оболонкою, та аналізуємо, як впливають анізотропні пружні властивості оболонки та ядра, електрострикція, флексоелектричний зв’язок та деформації невідповідності (які виникають внаслідок

різних сталих решітки та коефіцієнтів теплового розширення матеріалів ядра та оболонки) на доменну структуру та фазові діаграми наночастинок.

#### 4.1 Постановка проблеми, методи та параметри

Ми використовуємо підхід ЛГД у поєднанні з електростатичними рівняннями, оскільки цей метод виявився успішним у встановленні фізичного походження особливостей на фазових діаграмах, визначенні полярних та діелектричних властивостей фероелектричних наночастинок [44, 192], та обчисленні зміни морфології їх доменної структури із зменшенням розміру [45, 90]. ЛГД підхід дозволяє враховувати різні розмірні та поверхневі ефекти, такі як кореляційні ефекти та поле деполяризації, які виникають у разі неповного екранування поляризації [40], скорочення поверхневих зв'язків [32, 33], внутрішні поверхневі напруження та деформації [36, 87, 88].

Моделювання кінцевих елементів (МСЕ) поляризації, внутрішнього електричного поля та пружних напружень виконується у сферичному ядрі  $\text{BaTiO}_3$  покритому “регульованою” параелектричною оболонкою. Відносна діелектрична проникність оболонки  $\epsilon_s$  надвисока і залежить від температури. Наночастинка ядро-оболонка поміщається в полімерне або рідке середовище з відносною діелектричною проникністю  $\epsilon_e$ . Зовнішнє електричне поле відсутнє. Діелектричні та пружні властивості оболонки  $\text{SrTiO}_3$  та ядра  $\text{BaTiO}_3$  наведені в табл. Б.1 в Додатку Б.

Основна роль оболонки полягає у забезпеченні ефективного контрольованого екранування поляризації ядра [188]. Зауважимо, що оболонка товщиною 10 сталих решітки ( $\Delta R = 4$  нм) або товще з  $\epsilon_s \geq 200$  може підтримувати залишкову поляризацію ядра  $\text{BaTiO}_3$  радіусом  $R \geq 2$  нм, через ефективне діелектричне екранування в оболонці. Однак для оболонок, значно тонших за 10 сталих решітки, різні низькорозмірні ефекти можуть змінити діелектричні та електронні властивості. У цій роботі порівнюються два типи оболонок: пружно “м’яка” та “жорстка”, діелектричні властивості яких такі ж, як в об’ємному  $\text{SrTiO}_3$ , але з дуже різними значеннями модулів пружності.

**Визначення м'якої оболонки.** Перестроювана оболонка з високою діелектричною проникністю вважається пружно м'якою, якщо її пружна жорсткість досить мала. М'яка речовина, включаючи рідкі кристали, може грати роль м'якої оболонки. Зверніть увагу, що у таких перовськітах, як  $\text{SrTiO}_3$  можуть бути різні концентрації вакансій кисню. Ці вакансії, будучи еластичними диполями [193], є ефективним поглиначем пружних напружень [194]. Згідно з нашими оцінками [195], вакансії кисню, розташовані в оболонці, можуть сильно знизити ефективну пружність, так що оболонки  $\text{SrTiO}_3$  з більше (1 – 3) об'єм. % вакансій можна вважати еластично м'якими.

**Визначення твердої оболонки.** "Без вакансій", тобто стехіометричну, оболонку,  $\text{SrTiO}_3$  можна вважати жорсткою, оскільки компоненти тензору пружної жорсткості та електрострикції об'ємного кристалічного  $\text{SrTiO}_3$  відносно високі (див. табл. Б.1 в Додатку Б). На відміну від випадку з м'якою оболонкою, жорстка оболонка може включати деформацію невідповідності, яка походить від різних констант решітки та коефіцієнтів теплового розширення матеріалів ядра та оболонки. У цій роботі ми змінюємо деформацію невідповідності  $\delta u$  між нулем (випадок "співпадіння") і  $u_m = 2.2\%$  (максимальна деформація при розтягуванні за кімнатної температури для межі  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ).

**Пружні властивості ядра.** Як і у випадку з оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  різні шляхи синтезу можуть призвести до стехіометричного хімічного складу або дефіциту кисню у ядрі  $\text{BaTiO}_3$  [196, 197]. З табл. Б.1 в Додатку Б слідує, що компоненти тензора пружної жорсткості та електрострикції стехіометричного об'ємного кристалічного  $\text{BaTiO}_3$  мають той самий порядок, що і стехіометричний об'ємний кристалічний  $\text{SrTiO}_3$ ; тому стехіометричне ядро  $\text{BaTiO}_3$  можна вважати пружно жорстким. У роботі [195] підраховано, що вакансії кисню з концентрацією більше декількох об'ємних відсотків можуть значно зменшити ефективні пружні напруження в ядрі  $\text{BaTiO}_3$ , роблячи його пружно "м'яким". Крім того, ми зазначаємо, що вакансії, розташовані в ядрі, можуть ефективно екранувати еластичні поля, які виникають на доменних стінках і на межі ядро-оболонка, і, отже, ядро з дефіцитом кисню може бути майже

пружно ізотропним. Нижче ми розглянемо пружно ізотропне ядро, покрите м'якою оболонкою, порівняно з пружно жорсткою анізотропною парою ядро-оболонка.

**Симуляція методом скінченних елементів (МСЕ)** з використанням законів електростатики, механіки твердого тіла та загальної математики. Розмір обчислювальної області становить не менше  $40 \times 40 \times 40 \text{ нм}^3$ , і співмірний з параметром кубічною елементарної комірки  $\text{BaTiO}_3$  (близько 0,4 нм) за кімнатної температури. Мінімальний розмір тетраедричного елемента в сітці з дрібною дискретизацією дорівнює розміру елементарної комірки, 0,4 нм, а максимальні розміри: (0,8 – 1,2) нм в ядрі, 1,6 нм в оболонці та 4 нм в діелектричному середовищі. Вплив розміру сітки перевіряється збільшенням мінімального розміру на 0,8 нм. Ми перевірили, що це призводить лише до незначних змін електричної поляризації, електричного поля та пружних напружень та деформацій, так що просторовий розподіл кожної з цих величин стає менш плавним (тобто вони містять числові помилки у вигляді невеликого випадкового шуму). Однак при використанні цих більших розмірів комірок усі суттєві деталі залишаються видимими, і що більш важливо, енергія системи залишається по суті незмінною з точністю близько 0.1%.

Математичне формулювання задачі, яке включає електростатичні рівняння та залежні від часу рівняння Ейлера-Лагранжа з граничними умовами, докладно наведене в роботі [188] і з додаванням анізотропних пружних властивостей оболонки, електрострикції, флексоелектричного ефекту та деформацій невідповідності в Додатку А з роботи [195]. Система, що моделюється показана на рис. 2.1. Приклади тетраедричних сіток наночастинки ядро-оболонка показані на рис. 4.1.

Для перевірки стійкості та збіжності числового алгоритму ми використовуємо цілком випадковий розподіл поляризації та деформації як початкову конфігурацію в ядрі. Для отримання швидкої збіжності алгоритму ми використовуємо  $180^\circ$  доменну структуру з прямими доменними стінками (наприклад орієнтованими вздовж кристалографічних напрямків [100], [110], або [111]) як початковий розподіл поляризації, що відповідає рівноважній доменній структурі в монокристалі  $\text{BaTiO}_3$  за кімнатної температури. Для полегшення мінімізації енергії, починаючи з цієї штучної конфігурації, випадкові коливання поляризації та деформації з малою амплітудою

додаються до  $180^\circ$  доменної структури на першому кроці. Ці коливання дуже малі в порівнянні зі значеннями спонтанної поляризації та деформації для об'ємного фероелектричного кристалу  $\text{BaTiO}_3$ .

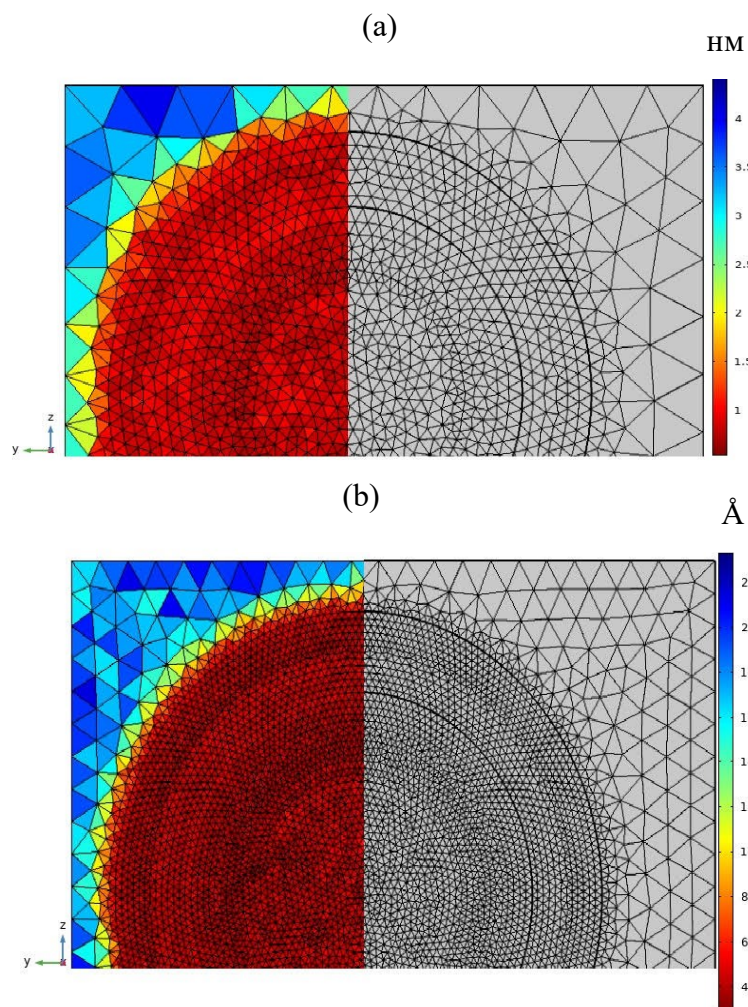


Рисунок 4.1 – Приклади самоадаптивної дрібної (a) та гіпердрібної (b) сіток з різними розмірами елементів, кольорова шкала показує розмір елемента у нанометрах та ангстремах відповідно [195]

Початкові значення поляризації та деформації в параелектричній оболонці дорівнюють нулю, але вони відрізняються від нуля у фероелектричному ядрі. Розрахунок зупиняється після того, як система релаксує до стану рівноваги, в якому енергія залишається постійною на наступних етапах ітерації. У переважній більшості випадків релаксація цілком випадкового розподілу поляризації та релаксація  $180^\circ$  доменної структури певної орієнтації призводять до однакової рівноважної доменної структури в ядрі. Коли це не так, ми обирали доменну структуру, яка відповідає найменшій енергії для подальшого аналізу. Виявляється, на відміну від

стехіометричного монокристалу  $\text{BaTiO}_3$  у тетрагональній фазі, вісь вихороподібної структури в наночастинках відрізняється від кристалографічних осей  $[100]$ ,  $[010]$ , і  $[001]$  (але часто близька до  $[110]$ ,  $[101]$ , або  $[011]$ ). Це трапляється тому, що невелике (20 нм) ядро, стиснене анізотропними пружними напруженнями, має значно нижчу температуру переходу між тетрагональною та орторомбічною фазою порівняно з об'ємним  $\text{BaTiO}_3$  так, що ядро стає близьким до орторомбічної (або навіть ромбоєдричної) фази за кімнатної температури. Винятком цього є дефіцит кисню в ядрі  $\text{BaTiO}_3$ , коли пружна анізотропія може бути майже відсутньою.

#### 4.2 Фероелектричне ядро, вкрите м'якою регульованою оболонкою

У цьому розділі ми аналізуємо рівноважні розподіли поляризації та електричного та пружного полів у фероелектричному ядрі, покритому м'якою перестроюваною оболонкою. Типові рівноважні розподіли величини поляризації  $P_r = \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2}$ , його складової  $P_3$ , електричного потенціалу  $\phi$ , та радіального напруження  $\sigma$  показані на рис. 4.2-4.4.

Для рис. 4.2, флексоелектричний зв'язок дорівнює нулю як в ядрі, так і в оболонці, а анізотропія електрострикції в ядрі невелика або відсутня. Видно вихор поляризації з витягнутим дипольним ядром, а вісь обертання вихору збігається з однією з псевдокубічних осей ядра  $[001]$ . Ця структура виявилася термодинамічно стійкою. Подібні структури можуть бути стабільними в наночастинках, коли є велика кількість пружних дефектів (наприклад, рухливих вакансій кисню), перерозподіл яких супроводжується значним зменшенням локальних напружень за рахунок ефекту Вегарда (докладніше див. [193, 194] та Додаток А у [195]). Це призводить до того, що стабільний тривимірний (3D) вихор має полярну анізотропію, яка відповідає групі симетрії  $4mm$  з рівноважним станом у вигляді квазідвовимірного вихору з витягнутим дипольним ядром, яке є поляризоване квазіоднорідно. Формування подібної структури вивчалось у роботі [189]. На рис. 4.2a і 4.2b показано, що поляризація “вихрової” частини ядра майже постійна за амплітудою і обертається в одній площині, тоді як на рис. 4.2c-4.2d показана чітка тетрагональна анізотропія системи: в екваторіальній площині розвиваються чотири симетричні частини  $P_r$ , а в компоненті

$P_3$  видно округлий квадратний зріз поляризованого ядра. У цьому випадку електростатичний потенціал досягає значної величини лише біля “полюсів” ядра, які визначаються як точки, де поляризоване ядро торкається поверхні (див. Рис. 4.2е). У частинці практично немає пружних напружень (див. Рис. 4.2f), оскільки міграція еластичних диполів у градієнті напружень компенсує загальне напруження і збільшує “ефективні” пружну піддатливість матеріалу (див. Рис. А1, Додатку А у [195]). Зауважимо, що точки Блоха відсутні за нульового зовнішнього поля  $E_{ext} = 0$ , тоді як за  $E_{ext} \neq 0$  з’являються дві діаметрально протилежні точки Блоха (тобто точкові сингулярності поля поляризації у яких  $P = 0$ ), які розташовані поблизу контакту ядра з поверхнею наночастинки [189].

Вплив анізотропних внутрішніх пружних напружень продемонстровано на рис. 4.3. На рисунку використана нова система координат з координатами  $t = (x + y)/\sqrt{2}$ ,  $s = (y - x)/\sqrt{2}$ , та  $z$ . Координату “ $t$ ” обрано паралельною центральній осі [110] вихороподібної структури поляризації. Тут флексоелектричний зв’язок відсутній, як в ядрі, так і в оболонці, але в ядрі спостерігається сильна та високоанізотропна електрострикція. Можна побачити регулярну термодинамічно стійку вихороподібну структуру поляризації, яка, на відміну від попереднього випадку, розвивається без дипольного ядра. Фактична структура розподілу поляризації є більш складною, ніж простий вихор або скіrmіон (див. Рис. 4.3a-d). Біля центру ядра частинки є вихороподібна структура, де поляризація обертається в одній площині навколо нерухомої осі (див. Рис. 4.3c-d). Поблизу «полюсів» обертання, визначених, як точки перетину осі вихору з поверхнею, поляризація вироджується у витягнутий вихор, який з’єднує пару  $180^\circ$  доменів тетрагональної фази (див. Рис. 4.3a-b). Однак орієнтація доменів біля двох полюсів є перпендикулярною, а саме домени обертаються на  $90^\circ$  по відношенню один до одного (див. два сині сегменти на рис. 4.3a). «Замикання» цих доменів містять два діаметрально протилежні та перпендикулярні прямі відрізки з невеликою величиною поляризації поблизу поверхні ядра (див. Рис. 4.3a). Напрямляючими векторами відрізків є  $[001]$  та  $[-110]$ , які з’єднані центральною лінією, де  $|P| \approx 0$  (див. Рис. 4.3b).



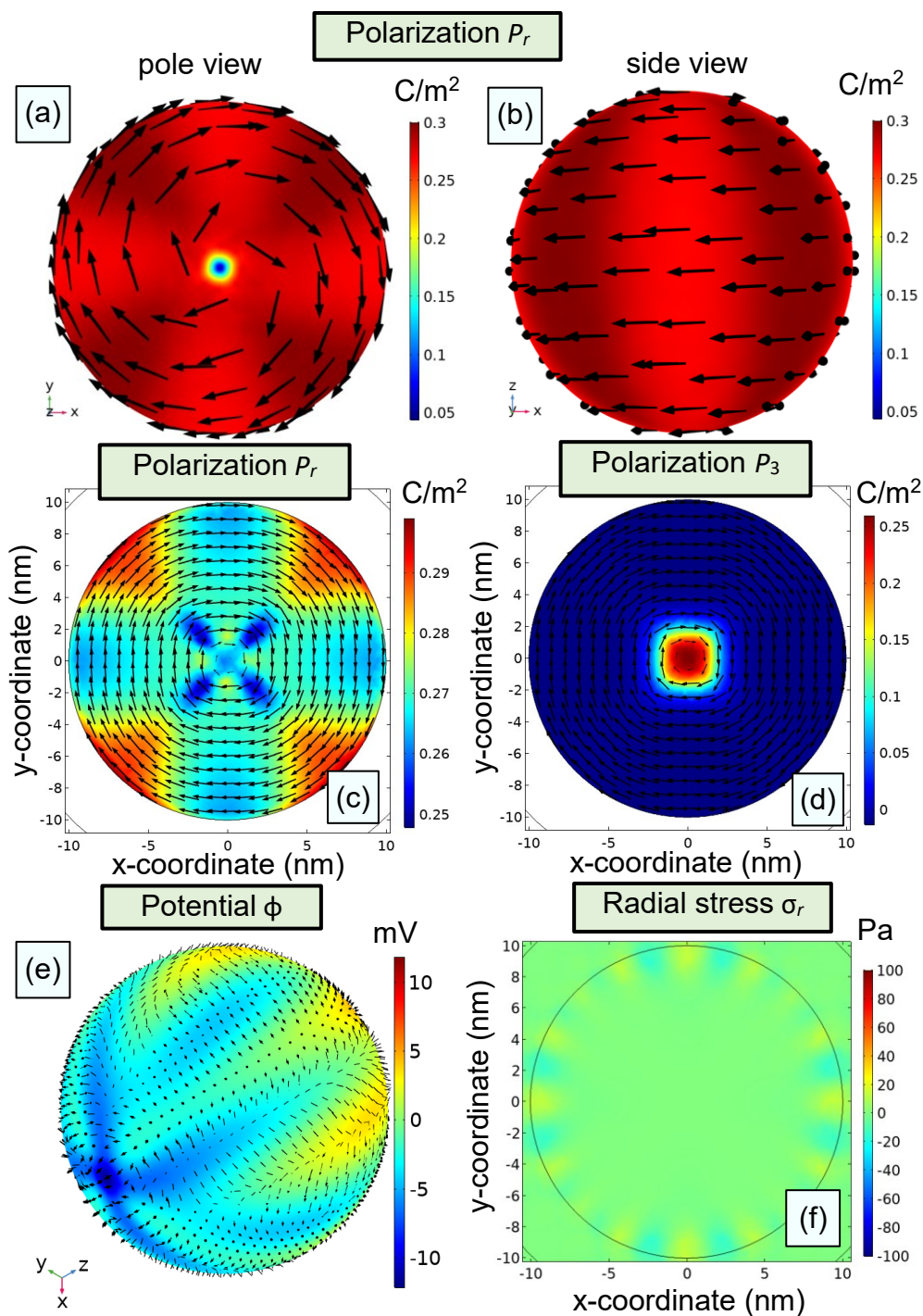


Рисунок 4.2 – Фероелектричне ядро  $\text{BaTiO}_3$  вкрите м'якою регульованою оболонкою.

Флексоелектричний зв'язок в ядрі та оболонці відсутній. Анізотропія електрострикції в ядрі невелика або відсутня. (a, b) Розподіл величини поляризації  $P_r$  на поверхні ядра ( $r = R$ ). (c, d)

Розподіл амплітуди поляризації  $P_r$  та компоненти  $P_3$  у площині  $\{001\}$ . (e) Розподіл електростатичного потенціалу  $\phi$  на поверхні ядра  $r = R$ . Чорні стрілки – проєкції векторів поляризації (a, b, c, та d), або електричного поля (e) на відповідні поверхні. (f) Радіальне напруження в перерізі  $\{001\}$  ядра. Радіус ядра  $R = 10$  нм, товщина оболонки  $\Delta R = 4$  нм, і температура  $T = 298$  К. Регульована оболонка з високою  $\epsilon_s = 300$  вважається пружно м'якою. Інші параметри див. табл. Б.1 в Додатку Б. [195]



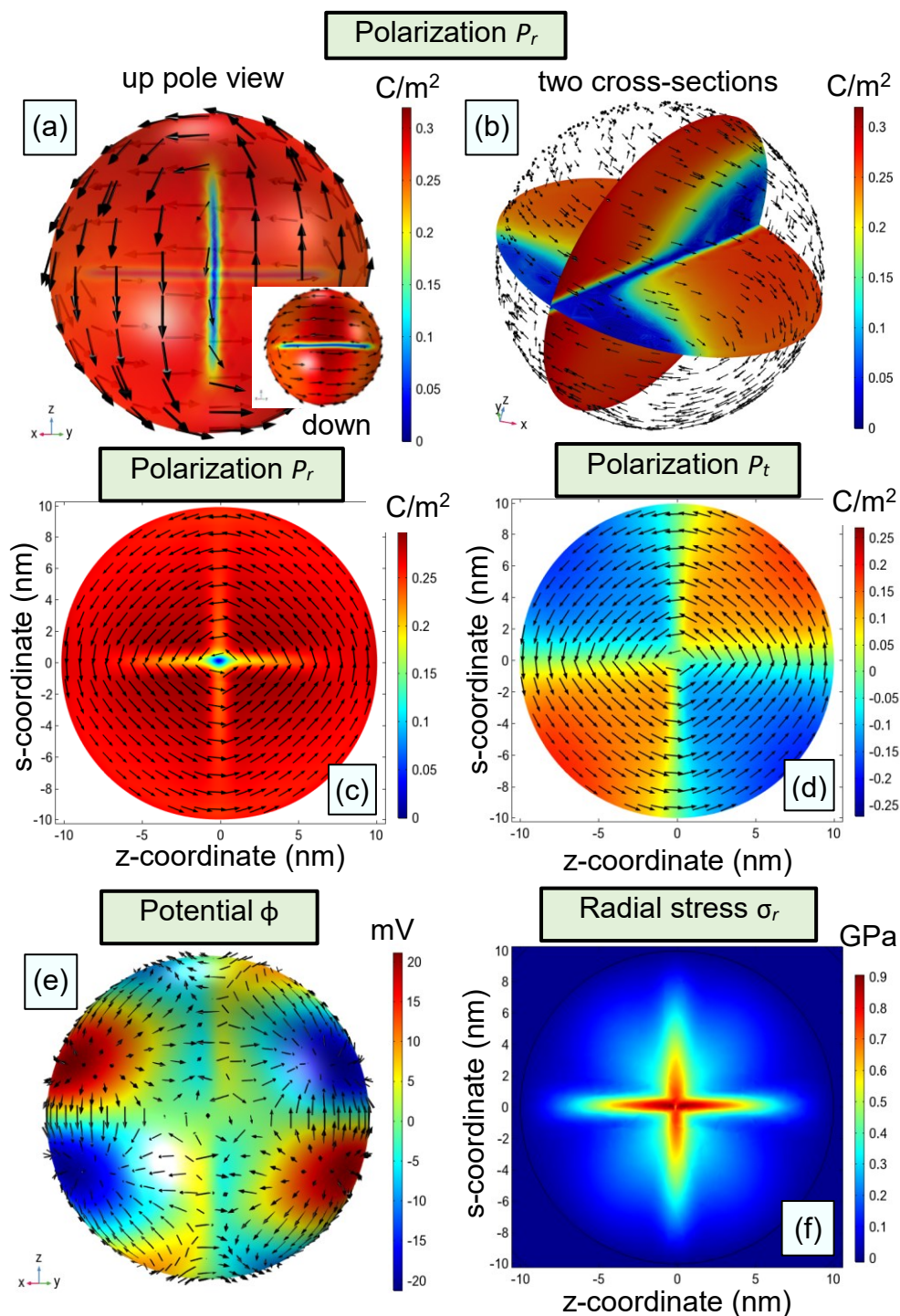


Рисунок 4.3 – Фероелектричне ядро  $\text{BaTiO}_3$  вкрите м'якою регульованою оболонкою. Флексоелектричний зв'язок в ядрі та оболонці відсутній. Електрострикція в ядрі є анізотропною і великою. Розподіл величини поляризації  $P_r$  (a) на поверхні ядра ( $r = R$ ), та (b) на двох перпендикулярних перерізах. (c, d) Розподіл  $P_r$  та компоненти  $P_z$  у площині  $\{001\}$ . (e) Розподіл електростатичного потенціалу  $\phi$  на поверхні ядра  $r = R$ . Чорні стрілки – проекції векторів поляризації (a, b, c, та d), або електричного поля (e) на відповідні поверхні. (f) Радіальне напруження в перерізі  $\{001\}$  ядра.  $R = 10$  нм,  $\Delta R = 4$  нм,  $T = 298$  К. Регульована оболонка з високою  $\epsilon_s = 300$  вважається пружно м'якою. Інші параметри див. табл. Б.1 в Додатку Б. [195]

Stepkova та ін. ввели термін «лінія Ізінга» для опису дефектів лінії цього типу [198]. Зазначимо важливість різних особливостей BPS та ліній Ізінга для фундаментальної науки, сучасних застосувань та пам'яті [198].

«Квазідомени», в яких співіснують кілька компонентів поляризації, з'являються поблизу екваторіальної площини ядра; їх сліди видні на поверхневій карті електричного потенціалу (див. Рис. 4.3e), де електричне поле,  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ , показано чорними стрілками. Ці домени можна розглядати як фази із симетрією нижче тетрагональної. Цей висновок підтверджується тим, що у розглянутій вихровій структурі виникають сильні пружні напруження (див. Рис. 4.3f). Вони локалізуються, як в приповерхневому шарі ядра внаслідок впливу анізотропії електрострикцій, так і на стінках квазідоменів через різку зміну величини та напрямку поляризації. Різкий розподіл напружень у різних шарах ядра наночастинок визначає різний фазовий склад квазідоменів, оскільки анізотропне стиснення або натяг може спричинити появу низькосиметричних фаз у фероелектриках.

На рис. 4.4, флексоелектричний зв'язок та електрострикція є анізотропними та великими як в ядрі, так і в оболонці. На рисунку використана така сама система координат, як і на рис. 4.3, де  $t = (x + y)/\sqrt{2}$ ,  $s = (y - x)/\sqrt{2}$ , та  $z$ . Координата  $t$  є майже паралельною осі вихороподібної поляризаційної структури, дуже мале відхилення від напрямку  $[110]$  викликане флексоелектричним зв'язком. Можна побачити термодинамічно стійку вихороподібну структуру поляризації, яка нагадує подвійну вихрову структуру в екваторіальній площині і має складну «вигнуту» морфологію поперечного типу, яка сильно відрізняється від «прямих» схрещених доменних стінок, показаних на рис. 4.3. Подібно до ситуації, показаної на рис. 4.3, замикаючі схрещені домени утворюють два діаметрально протилежні криві сегменти різної довжини з невеликою величиною поляризації поблизу поверхні ядра. На відміну від рис. 4.3, центральна лінія, де  $|\mathbf{P}|$  невелика, відсутня. Ці сегменти можуть містити точки Блоха (докладніше див. підрозділ 4.4).

Для нульового флексоелектричного зв'язку внутрішнє електричне поле (поле деполізації) дуже мале завдяки ефективній мінімізації зарядів за рахунок обертання поляризації всередині вихору (див. Рис. A4a-b у Додатку А в роботі [195]).

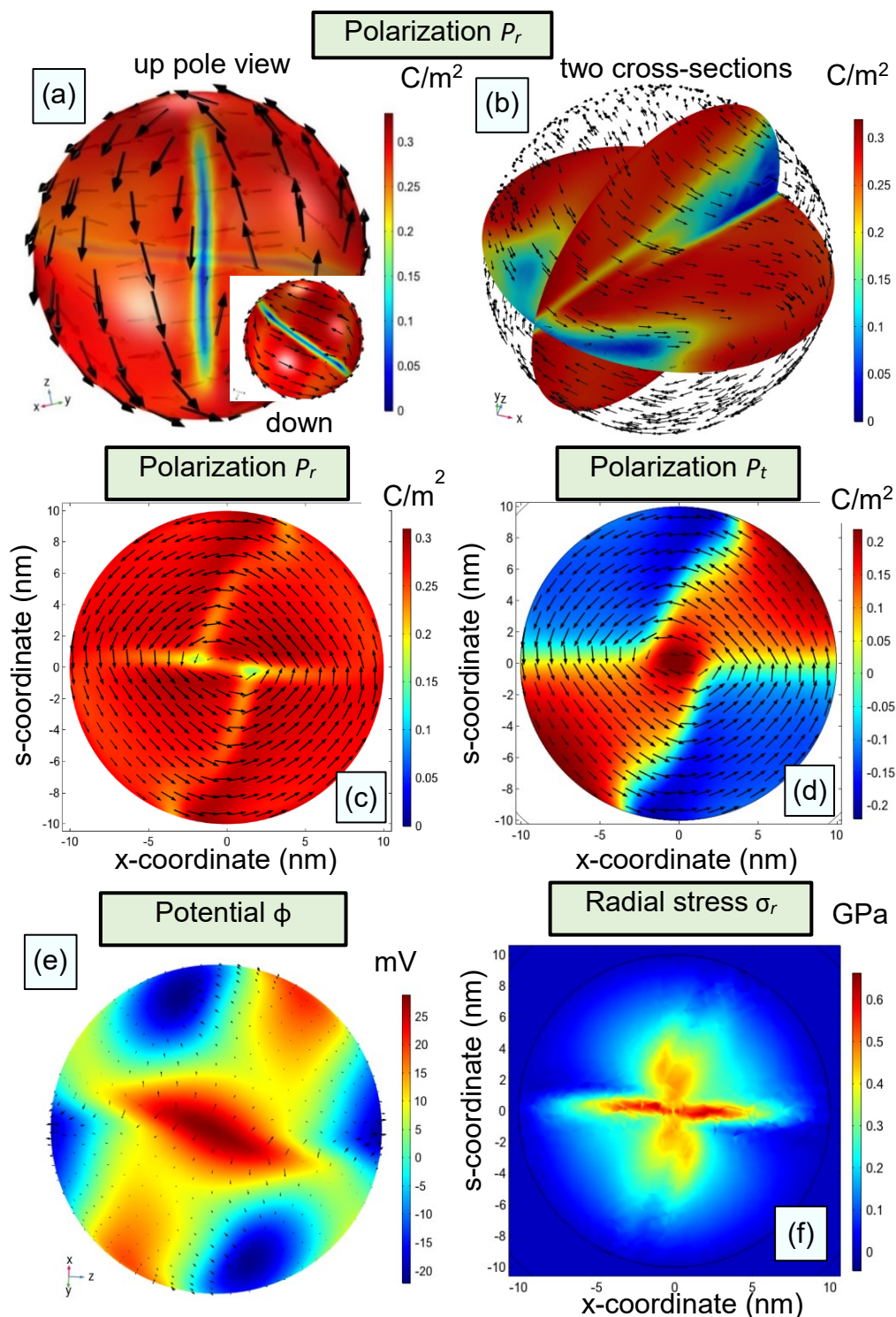


Рисунок 4.4 – Фероелектричне ядро  $\text{BaTiO}_3$  вкрите м'якою регульованою оболонкою.

Флексоелектричний зв'язок та електрострикція в ядрі є анізотропними і великими. Розподіл величини поляризації  $P_r$  (a) на поверхні ядра ( $r = R$ ), та (b) у двох перпендикулярних перерізах. (c, d) Розподіл  $P_r$  та компоненти  $P_z$  в площині  $\{001\}$ . (e) Розподіл електростатичного потенціалу  $\phi$  на поверхні ядра  $r = R$ . Чорні стрілки – проєкції векторів поляризації (a, b, c, та d), або електричного поля (e) на відповідні поверхні. (f) Радіальне напруження в перерізі  $\{001\}$  ядра.  $R = 10$  нм,  $\Delta R = 4$  нм,  $T = 298$  К. Регульована оболонка з високою  $\epsilon_s = 300$  вважається пружно м'якою. Інші параметри див. табл. Б.1 в Додатку Б. [195]

Ця майже соленоїдальна структура розвивається в ядрі, вкритому м'якою оболонкою, а зв'язані заряди,  $\rho_b = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$ , практично дорівнюють нулю (детальніше див. Рис.А5а-б у Додатку А в роботі [195]). Умова  $\text{div } \mathbf{E} \approx 0$  впливає з нульової дивергенції електричного переміщення  $\mathbf{D}$  і поляризації  $\mathbf{P}$ . Невеликі відхилення від цього стану зумовлені числовими помилками.

Підводячи підсумок, МСЕ, проведене за кімнатної температури частинок з ядром, покритим м'якою оболонкою, показує, що єдиний поляризаційний вихор з дипольним ядром може бути стабільним у фероелектричному ядрі у випадку відносно слабкої електрострикції. Збільшення анізотропної електрострикції спричиняє зникнення вихору і призводить до утворення  $180^\circ$  замикаючих доменів, де складна морфологія перехрещених доменів визначається флексоелектричним зв'язком в ядрі.

#### 4.3 Фероелектричне ядро, вкрите твердою оболонкою

Отримані нами результати показують, що термодинамічно стабільну вихороподібну структуру поляризації замикаючих доменів, яка відповідає поєднанню кількох вихорів, можна стабілізувати в ядрі  $\text{BaTiO}_3$ , беручи до уваги реалістичні пружні та електрострикційні властивості оболонки  $\text{SrTiO}_3$  (див. табл. Б.1 в Додатку Б з роботи [195]). На рис. 4.5-4.7 показані типові розподіли величини поляризації  $P_r = \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2}$ , її обертової складової  $P_\omega$ , електричного потенціалу  $\phi$ , та радіального механічного напруження  $\sigma_r$  всередині ядра  $\text{BaTiO}_3$ , покритого жорсткою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$ .

Тут ми використовуємо повернуту систему координат:  $\xi = (x - y)/\sqrt{2}$ ,  $\psi = (x + y - 2z)/\sqrt{6}$ , і  $\omega = (x + y + z)/\sqrt{3}$ . Як видно з рис. 4.5-4.7, розподіл поляризації має вихрову структуру, де вісь вихору збігається з віссю  $\omega$ ; ми називаємо це полярною віссю вихору. Компонента поляризації  $P_\omega$  напрямлена вздовж осі доменної структури, який повинен бути рівним нулю в “чистому” вихровому стані. Для візуалізації поляризаційної структури використовуються дві різні проекції, а саме вид зверху вздовж  $[111]$ -напрямку на полюсі вихороподібної структури (а) та вид збоку вздовж  $[001]$ -напрямку (б). Ці проекції вказують на утворення біля полюсів

трикутних вихрових структур, схожих на зірку, де суперпозиція цих структур утворює шестикутну зірку. Зазначимо, що розподіл поляризації не обмежується лише обертанням вектору  $\mathbf{P}$  в площині, перпендикулярній полярній осі  $\omega$ . Як впливає з рис. 4.5–4.7, компонента поляризації  $P_\omega$  змінює свій знак вздовж екватора, в результаті чого простий тороїдальний вихор розпадається на вісім доменів. Хрестоподібний розподіл поляризації в екваторіальній площині зумовлений сильною тетрагональною анізотропією фероелектрика.

Результати на рис. 4.5 показують випадок, коли флексоелектричний зв'язок та деформація невідповідності в ядрі та оболонці дорівнюють нулю, тоді як анізотропія електрострикції велика. Без урахування флексоелектричного ефекту доменна структура фероелектричного ядра, покритого твердою оболонкою, складається з шести розмитих доменів. Межі між доменами стають відносно різкими лише в області поблизу полюсів частинок, яка визначається як точки на поверхні ядра, де модуль вектору поляризації падає до нуля, тобто точки Блоха (див. Рис. 4.5). Біля полюсів спостерігаються три  $120^\circ$  домени, розділені плоскими стінками. Незважаючи на схожість цих доменів, їх орієнтація та доменні стінки відрізняються на полюсах; фактично одна група доменів повернена на  $60^\circ$  по відношенню до іншої. Віддаляючись від кожного з полюсів, доменні стінки розширюються і розмиваються, в результаті чого утворюються області, які з часом перетворюються на домени з іншою орієнтацією. Поблизу екваторіальної площини всі шість областей еквівалентні, так що структура вектору поляризації стає вихровою. У цьому випадку симетрія стінок складніша, ніж у  $120^\circ$  доменів, через виражену компоненту поляризації вздовж полярної осі ядра. Можна побачити регулярну термодинамічно стійку вихороподібну поляризаційну структуру з формою шестипроменевої зірки.

Випадок, коли флексоелектричний зв'язок та анізотропія електрострикції в ядрі та оболонці значні, але немає деформації невідповідності ( $u_m = 0$ ) на межі розділу ядро-оболонка, показаний на рис. 4.6. Видно, що флексоелектричний зв'язок збільшує завихреність (порівняйте рис. 4.6d і 4.5d).



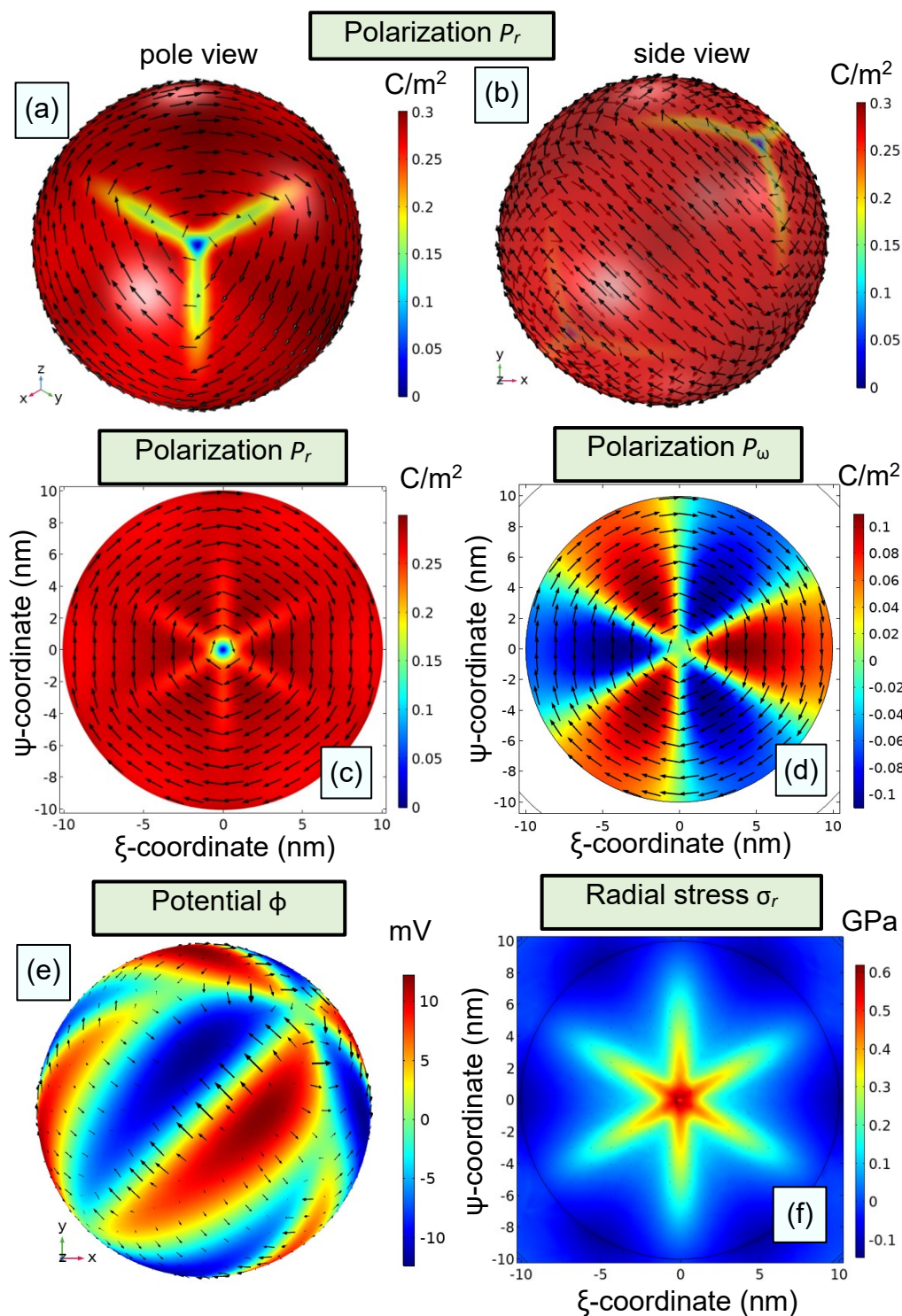


Рисунок 4.5 – Фероелектричне ядро  $\text{BaTiO}_3$  вкрите жорсткою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$ .

Флексоелектричний зв'язок в ядрі та оболонці відсутній. Електрострикція в ядрі та оболонці є анізотропною і великою. Деформація невідповідності між оболонкою та ядром відсутня. (a, b) Розподіл величини поляризації  $P_r$  (a) на поверхні ядра ( $r = R$ ). (c, d) Розподіл  $P_r$  та компоненти  $P_\omega$  в площині  $\{111\}$ . (e) Розподіл електростатичного потенціалу  $\phi$  на поверхні ядра  $r = R$ . Чорні стрілки – проекції векторів поляризації (a, b, c, та d), або електричного поля (e) на відповідні поверхні. (f) Радіальне напруження в перерізі  $\{111\}$  ядра.  $R = 10$  нм,  $\Delta R = 4$  нм,  $T = 298$  К. Інші параметри див. табл. Б.1 в Додатку Б. [195]

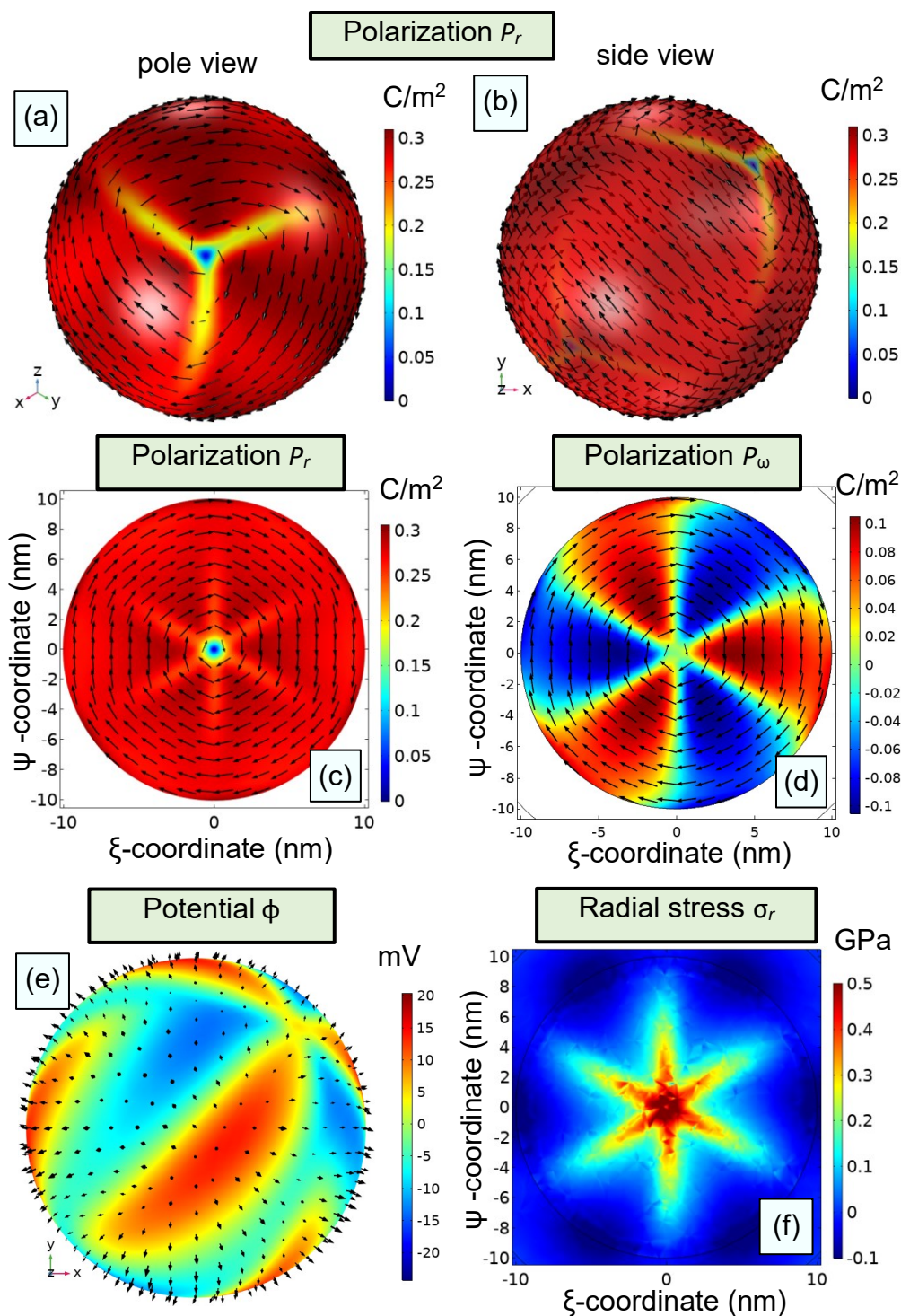


Рисунок 4.6 – Фероелектричне ядро BaTiO<sub>3</sub> вкрите жорсткою оболонкою SrTiO<sub>3</sub>.

Флексоелектричний зв'язок та електрострикція в ядрі та оболонці є анізотропними і великими.

Деформація невідповідності між оболонкою та ядром відсутня. (a, b) Розподіл величини поляризації  $P_r$  (a) на поверхні ядра ( $r = R$ ). (c, d) Розподіл  $P_r$  та компоненти  $P_w$  в площині  $\{111\}$ . Розподіл електростатичного потенціалу  $\phi$  на поверхні ядра  $r = R$ . Чорні стрілки – проекції векторів поляризації (a, b, c, та d), або електричного поля (e) на відповідні поверхні. (f) Радіальне напруження в перерізі  $\{111\}$  ядра.  $R = 10$  нм,  $\Delta R = 4$  нм,  $T = 298$  К. Інші параметри див. табл. Б.1 в

Додатку Б. [195]



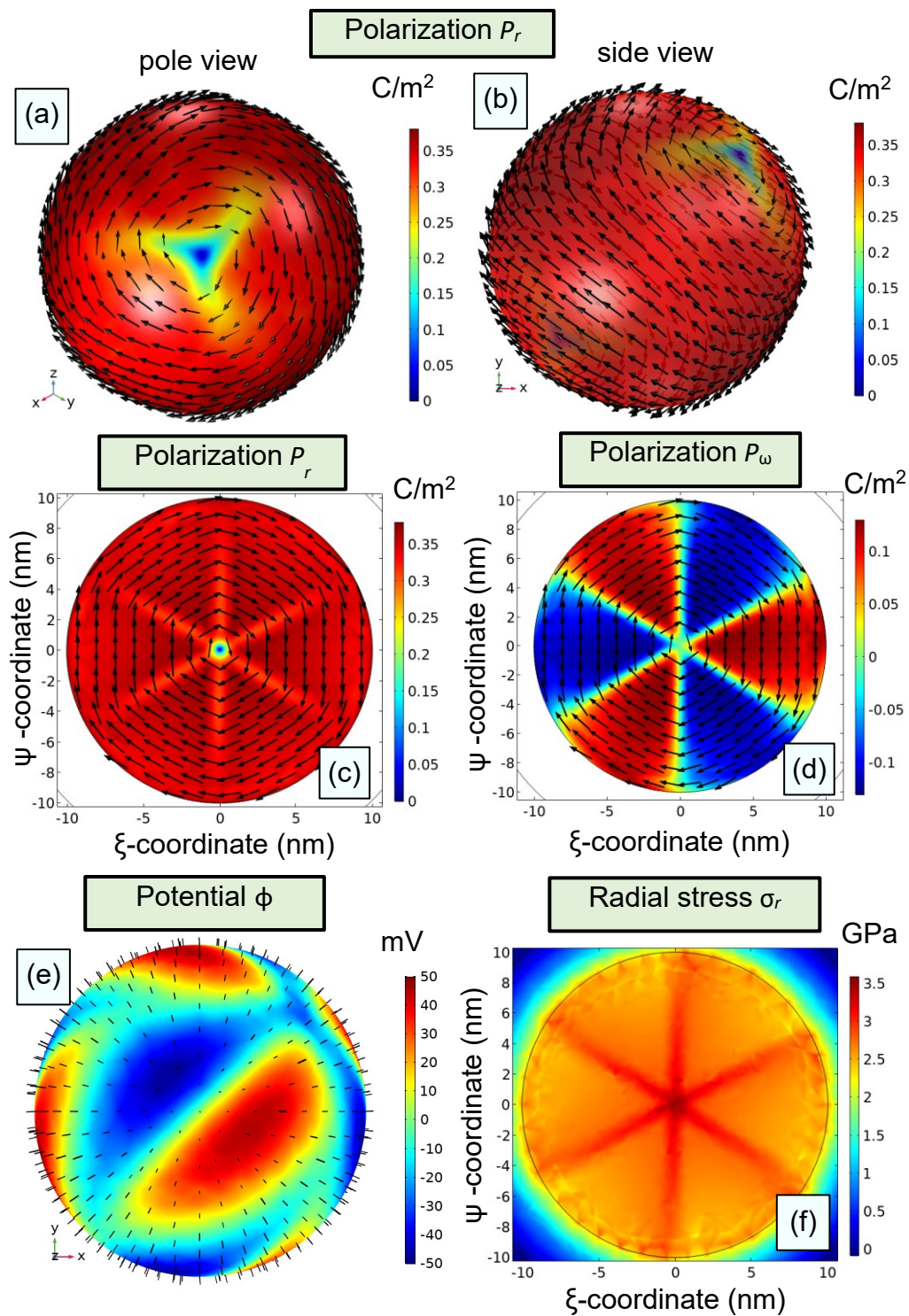


Рисунок 4.7 – Фероелектричне ядро BaTiO<sub>3</sub> вкрите жорсткою оболонкою SrTiO<sub>3</sub>.

Флексоелектричний зв'язок та електрострикція в ядрі та оболонці є анізотропними і великими. Деформація невідповідності між оболонкою та ядром  $\sim 2.2\%$ . (a, b) Розподіл величини поляризації  $P_r$  на поверхні ядра ( $r = R$ ). (c, d) Розподіл  $P_r$  та компоненти  $P_w$  в площині {111}. (e) Розподіл електростатичного потенціалу  $\phi$  на поверхні ядра  $r = R$ . Чорні стрілки – проєкції векторів поляризації (a, b, c, та d), або електричного поля (e) на відповідні поверхні. (f) Радіальне напруження в перерізі {111} ядра.  $R = 10$  нм,  $\Delta R = 4$  нм,  $T = 298$  К. Інші параметри див. табл. Б.1 в Додатку Б. [195]



Яскравий приклад, коли флексоелектричний зв'язок та електрострикція є анізотропними і достатньо великі в ядрі та оболонці, а розтягуюча деформація невідповідності  $u_m = 2,2\%$  існує на межі ядра і оболонки, показаний на рис. 4.7. В останньому випадку видно, що деформація невідповідності компенсує скручування замикаючих доменів в ядрі, обмежених пружно-анізотропною твердою оболонкою. Флексоелектричний зв'язок і деформація невідповідності призводять до відносно сильного електричного поля, добре локалізованого на поверхні ядра, а, отже, зв'язані електричні заряди можна розглядати як поверхневі заряди (див. Рис. A4d та A5d у Додатку А з роботи [195]).

#### 4.4 Фазові діаграми та їх обговорення

Для фероелектричних фазових переходів першого порядку у кристалах  $\text{BaTiO}_3$  слід розрізняти кубічну параелектричну (ПаЕ), тетрагональну ( $\text{ФЕ}_T$ ), орторомбічну ( $\text{ФЕ}_O$ ), та ромбоєдричну ( $\text{ФЕ}_R$ ) фероелектричні (ФЕ) фази. Температура переходу між ПаЕ і ФЕ фазами ядра  $\text{BaTiO}_3$  визначається умовою рівності вільних енергій у фазах,  $G_{PE} = G_{FE}$ . Межі між ПаЕ і ФЕ фазами можуть залежати від радіуса ядра  $R$ , температури  $T$ , компонент флексоелектричного тензора  $F_{ij}$ , та деформації невідповідності  $u_m$ . Зауважимо, що  $G_{PE} = 0$  для випадку  $u_m = 0$ , та  $G_{PE} \sim u_m^2 > 0$  для  $u_m \neq 0$ . Нижче розглянуто результати для частинок з фіксованою товщиною оболонки,  $\Delta R = 4$  нм, і радіусом ядра в діапазоні  $1 \text{ нм} \leq R \leq 25 \text{ нм}$ . Це пов'язано з тим, що прояв розмірного ефекту для частинок більшого радіуса досить слабкий, оскільки вони, як правило, стають однодоменними в центральній частині ядра.

Наші МСЕ розрахунки показують, що ядро  $\text{BaTiO}_3$  з  $R > 1$  нм покрите м'якою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$ , знаходиться переважно у  $\text{ФЕ}_T$  фазі в районі ПаЕ фази. Фази  $\text{ФЕ}_T$ ,  $\text{ФЕ}_O$ , та  $\text{ФЕ}_R$  співіснують за  $1,5 \text{ нм} < R < 2 \text{ нм}$ , і частка ядра у фазі  $\text{ФЕ}_R$  збільшується із зменшенням  $R$ . Ядро майже повністю знаходиться у  $\text{ФЕ}_R$  фазі для  $R < 1,5$  нм. Ці тенденції добре узгоджуються з експериментами синхротронної рентгенографії, про які повідомляють Zhu та ін. [199], які спостерігали послідовність  $\text{ФЕ}_T$ ,  $\text{ФЕ}_O$ , і  $\text{ФЕ}_R$  фаз, а також їх співіснування та повторну появу в наносферах  $\text{BaTiO}_3$  з розмірами менше 20 нм (див., наприклад, табл. I в [199]). Поява  $\text{ФЕ}_R$  фази із зменшенням  $R$

узгоджується з попереднім дослідженням [192], в якому градієнт поляризації не розглядався.

Ядро, покрите твердою оболонкою, як правило, знаходиться у  $\text{ФЕ}_R$  фазі в безпосередній близькості від  $\text{ПаЕ}$  фази. Хоча основна доменна структура може виявити особливості  $\text{ФЕ}_O$  фази у меншості випадків, вона ніколи не спостерігається у  $\text{ФЕ}_T$  фазі. Цей результат не залежить ні від радіуса ядра, ні від величини флексоелектричного зв'язку, ні (що найдивовижніше) від типу деформації невідповідності (стиск, розтяг, або його відсутність). Можливе пояснення ефекту могло б бути пов'язане з тим, що жорстка оболонка  $\text{SrTiO}_3$  пружно анізотропна, і що анізотропія встановлює напрямок осі вихрових структур, близький до  $[111]$  або  $[110]$ , але ніколи не уздовж  $[001]$ .

Типові фазові діаграми наночастинок ядро-оболонка як функції температури  $T$  і радіуса ядра  $R$ , розраховані для ядра  $\text{BaTiO}_3$  вкритого м'якими або жорсткими перестроюваними оболонками, показані на рис. 4.8-4.9. Межі між  $\text{ФЕ}$  та  $\text{ПаЕ}$  фазами відображаються шляхом апроксимації кривою лінією точок, які побудовано по даним МСЕ. Залежність температури переходу  $\text{ПаЕ}$ - $\text{ФЕ}$  від радіусу  $R$   $T_{pt}(R)$ , розраховані за допомогою МСЕ, можуть бути апроксимовані функцією [40, 44, 45, 90, 200]:

$$T_{pt}(R) = T_b \left( 1 - \frac{R_g^2}{R^2} - \frac{R_e R + R_m R_s}{R(R + R_s)} \right), \quad (4.1)$$

де  $T_b = 384$  К – об'ємна температура Кюрі;  $R_i$  з індексом  $i = g, e, m$ , та  $s$  – параметри апроксимації, наведені в таблиці 4.1.

Апроксимація є досить точною та добре узгоджується з результатами МСЕ. Апроксимація особливо точна для жорсткої оболонки без деформації невідповідності. Критичний радіус ядра  $R_{cr}$ , за умови  $T_{pt}(R_{cr}) = 0$ , і  $u_m = 0$  становить  $R_{cr} = \frac{1}{2} \left( R_e + \sqrt{R_e^2 + 4R_g^2} \right)$ , коли  $R_m = 0$ . Цей вираз, який є точним лише за  $u_m = 0$ , є гарним наближенням для  $|u_m| < 0,1\%$ , оскільки останнім доданком у рівнянні (4.1) можна знехтувати для  $R < R_s$ , де  $R_s \gg R_{cr}$ .

Таблиця 4.1. Параметри апроксимації  $T_{pt}(R)$  відповідно до (4.1) [195]

Опис системи	Умова визначення $T_{pt}(R)$	$R_e$ (нм)	$R_g$ (нм)	$R_m$ (нм)	$R_s$ (нм)
М'яка оболонка, Рисунок 4.8a					
$F_{ij} = 0, u_m = 0^*$ (чорна лінія)	$G_{FE} = G_{PE} = 0^{\S}$	0,109	0,66	-	0
$F_{ij} \neq 0, u_m = 0$ (блакитна лінія)	$G_{FE} = G_{PE} = 0$	0,084 (R) <sup>+</sup> 0,105 (T) <sup>+</sup>	0,66 (R) 0,58 (T)	-	0
$F_{ij} = 0, u_m = 0$ (червона лінія)	$G_{FE} = G_{PE} + k_B T = k_B T$	0,067	0,65	-	0
$F_{ij} \neq 0, u_m = 0$ (зелена лінія)	$G_{FE} = G_{PE} + k_B T = k_B T$	0,044 (R) 0,098 (T)	0,64 (R) 0,50 (T)	-	0
Жорстка оболонка, відсутня деформація невідповідності, Рисунок 4.8b					
$F_{ij} = 0, u_m = 0$ (чорна лінія)	$G_{FE} = G_{PE} = 0$	0,126	0,66	-	0
$F_{ij} \neq 0, u_m = 0$ (блакитна лінія)	$G_{FE} = G_{PE} = 0$	0,127	0,67	-	0
$F_{ij} = 0, u_m = 0$ (червона лінія)	$G_{FE} = G_{PE} + k_B T = k_B T$	0,077	0,65	-	0
$F_{ij} \neq 0, u_m = 0$ (зелена лінія)	$G_{FE} = G_{PE} + k_B T = k_B T$	0,069	0,66	-	0
Тверда оболонка, присутня деформація невідповідності, Рисунок 4.9					
$ F_{ij}  \leq 6, u_m = -0,5\%$ (червона лінія)	$G_{FE} = G_{PE} \sim u_m^2$	4,40	0,711	-0,0075	21,6
$ F_{ij}  \leq 6, u_m = 0$ (чорна лінія)	$G_{FE} = G_{PE} = 0$	0,127	0,67	-	0
$ F_{ij}  \leq 6, u_m = 0,5\%$ (блакитна лінія)	$G_{FE} = G_{PE} \sim u_m^2$	-1,70	0,402	0,63	6,63

\*  $F_{ij}$  – флексоелектричний тензор у позначеннях Фойгта.

$\S$   $G_{PE} = 0$  для випадку  $u_m = 0$ , та  $G_{PE} \sim u_m^2 > 0$  для  $u_m \neq 0$ .

+ “Т” і “R” це скорочення для тетрагональної (ФЕТ) та ромбоєдричної (ФЕР) фероелектричної фаз відповідно.

Варто зазначити, що підхід ЛГД у тому вигляді, який використовувалася тут, без урахування теплових коливань, не застосовується для розмірів менше п'яти сталих решітки. Значення  $R_{cr}$  стає менше за 1 нм (тобто нижче межі застосованості ЛГД підходу) за  $T < 200$  К (див. вставки до рис. 4.8-4.9, з яких можна визначити  $R_{cr}$  використовуючи залежність  $T_{pt}$  від  $1/R$ ). Оскільки рівняння (4.1) було отримано для однодоменних фероелектричних наночастинок без будь-якої оболонки, його значущість для наночастинки ядро-оболонка з доменною структурою вихрового типу вказує на те, що формування домену впливає лише на значення  $R_i$ , але не змінює "універсальної" функціональної форми (4.1).

На відміну від випадку однодоменного або однорідно поляризованого ядра, переважно розглянутого в [40, 44, 45, 90], ми не змогли отримати наближені аналітичні вирази, які показують, як параметри підгонки  $R_i$  залежать від градієнта поляризації, електрострикції, флексоелектричних тензорних компонентів, деформації невідповідності і товщини оболонки. Однак ми змогли встановити фізичний зміст різних складових у (4.1). Перший член,  $R_g^2/R^2$ , пов'язаний з кореляційним розмірним ефектом, викликаним енергією градієнта поляризації та дуже малою енергією деполаризації (нехтовно малою для випадку чистого вихору). ЛГД підхід дає оцінку для  $R_g^2 \sim g_{44}/(\alpha_T T_b)$ , де  $g_{44}$  – коефіцієнт градієнта поляризації, а  $\alpha_T$  – обернена стала Кюри-Вейса (див. табл. Б.1 в Додатку Б з роботи [195]). Другий залежний від  $R$  член,  $\frac{R_e R + R_m R_s}{R(R + R_s)}$ , виникає внаслідок спільної дії пружного самотиснення ядра та “зовнішнього” стиснення або розтягування ядра оболонкою через електрострикцію, флексоелектричний зв'язок та деформацію невідповідності на поверхні ядро-оболонка. Значення  $R_e$  пропорційне  $Q\sigma_{eff}/(\alpha_T T_b)$ , де  $Q$  – сума сталих електрострикційного зв'язку ( $Q_{11} + 2Q_{12}$ ), а  $\sigma_{eff}$  – ефективне значення спонтанних напружень, включаючи з індукованими доменною структурою. Параметр  $R_m \sim \frac{Q}{\alpha_T T_b} f(u_m)$  пропорційний до деформації невідповідності  $u_m$ , але не простим (наприклад, лінійним) чином. Значення  $R_s$  пропорційне, але не рівне, товщині оболонки  $\Delta R$ . Зауважте, що доданки, пропорційні  $1/R$  і  $1/R^2$  також можуть походити від поверхневого натягу [36, 40, 44, 45, 90, 189] і скорочення поверхневих зв'язків [32, 33], відповідно.

Деформація невідповідності між оболонкою та ядром відсутня ( $u_m = 0$ ) для діаграм на рис. 4.8. Чорні та сині криві на рис. 4.8 являють собою температуру ФЕ-ПаЕ переходу  $T_{pt}(R)$ , визначену за умови нульової вільної енергії,  $G = 0$ ; червона та зелена криві – це температури переходу  $T_{pt}(R)$ , визначені за умови  $G = k_B T$ , де  $k_B T$  теплова енергія (детальніше див. напис зверху на рис. 4.8 і рис. В1 у Додатку В з роботи [195]). Різниця температур між цими парами кривих (близько 10 K) ілюструє можливість спостерігати тепловий гістерезис у наночастинках ядро-оболонка, як це описано на схемі, зображеній на правій нижній вставці до рис. 4.8. Кожна крива

$T_{pt}(R)$  збільшується монотонно із збільшенням  $R$ , а потім насичується до об'ємного значення.

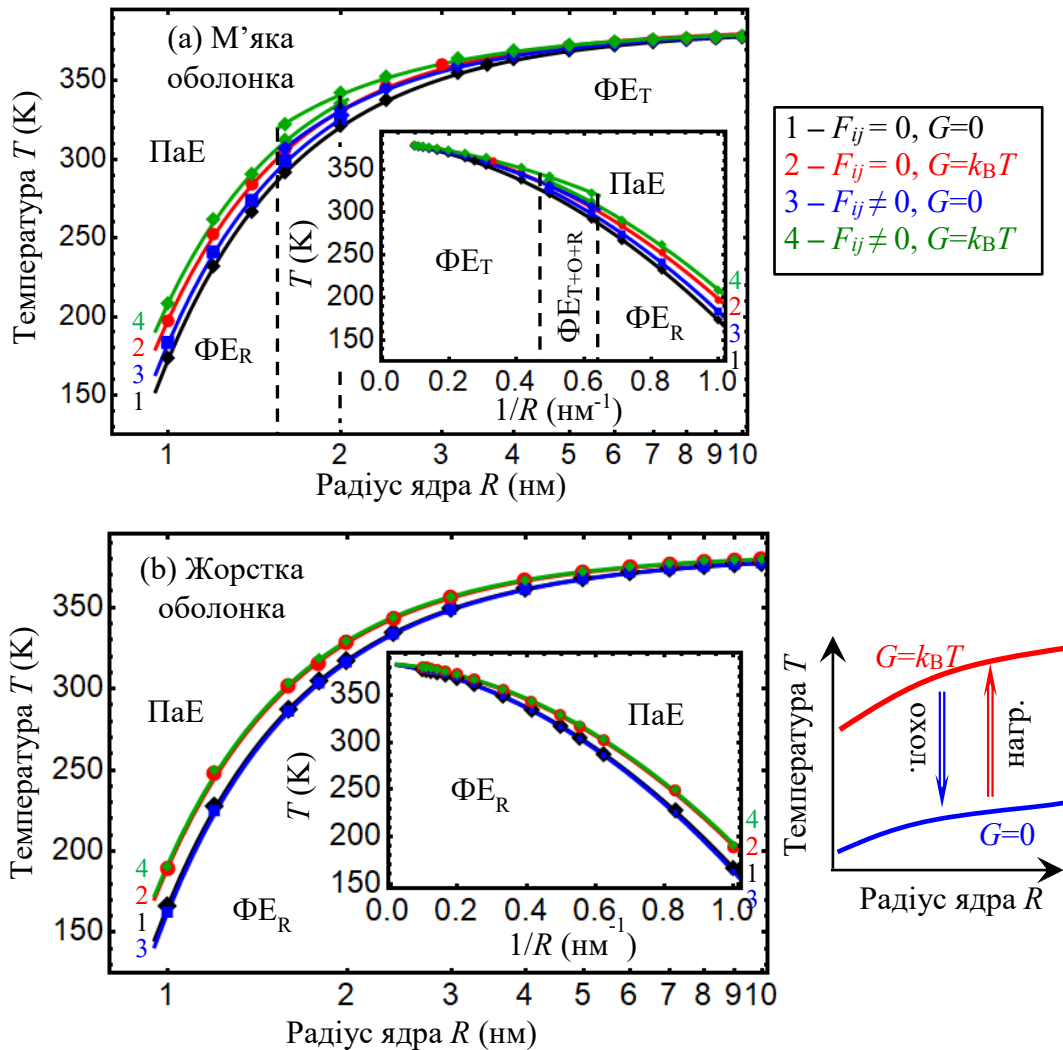


Рисунок 4.8 – Фазові діаграми наночастинок ядро-оболонка в координатах «температура  $T$  і радіус ядра  $R$ », розраховані за допомогою МСЕ для ядра  $\text{BaTiO}_3$ , покритого м'якою (а) або жорсткою (б) регульованою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  з товщиною  $\Delta R = 4$  нм. Передбачається, що між оболонкою та ядром немає деформації невідповідності,  $u_m = 0$ . Межі між фероелектричною (ФЕ) та параелектричною (ПаЕ) фазами показані суцільними кривими із символами. Символи обчислено МСЕ, а криві обчислюються за допомогою рівняння (4.1). Чорні та сині криві - це температура ФЕ-ПаЕ переходу  $T_{pt}(R)$ , визначена з умови нульової вільної енергії  $G = 0$ ; червоні та зелені криві мають значення  $T_{pt}(R)$ , визначене з умови  $G = k_B T$ . Флексоелектричний зв'язок дорівнює нулю для чорних та червоних кривих ( $F_{ij} = 0$ ), і ненульовий для синіх та зелених кривих ( $F_{ij} \neq 0$ ). Вставки показують залежність  $T_{pt}(R)$  від  $1/R$ . Параметри матеріалу ядра  $\text{BaTiO}_3$  та оболонки  $\text{SrTiO}_3$  наведені в табл. Б.1 в Додатку Б. [195]

Флексоелектричний зв'язок дорівнює нулю для чорних та червоних кривих ( $F_{ij} = 0$ ), та існує ( $F_{ij} \neq 0$ ) для синіх та зелених кривих. Існує невелике розщеплення для зелених та синіх кривих, показаних на рис. 4.8а, що зумовлено співіснуванням  $T$ ,  $O$ , і  $R$  фаз у діапазоні радіусів (1.5 – 2) нм. Розщеплення є найбільш вираженим для зелених кривих, розрахованих для  $G = k_B T$  та  $F_{ij} \neq 0$ . Вплив флексоелектричного зв'язку на  $T_{pt}(R)$  ядра, вкритого жорсткою оболонкою, дуже малий: чорні та сині криві для  $G = 0$ , а червоні та зелені криві для  $G = k_B T$ , де  $k_B T$  – теплова енергія, яка відрізняється менш ніж на 0.5% на рис. 4.8b (детальніше див. також рис. В1 у Додатку В з роботи [195]). Навпаки, флексоелектричний зв'язок підвищує температуру ПаЕ-ФЕ переходу (до 5-7 К) для ядра, вкритого м'якою оболонкою. Це видно з порівняння чорної та синьої кривих для  $G = 0$  з червоною та зеленою кривими для  $G = k_B T$  на рис. 4.8а. Простим поясненням підвищення температури є „гнучкість” м'якої оболонки, де флексоелектричний зв'язок збільшує делокалізацію градієнтів напружень (порівняйте, наприклад, рис. 4.3f з рис. 4.4f). Крім того, флексоелектричний зв'язок сильно зменшує значення  $R_e$  для випадку м'якої оболонки і має незначний вплив на значення  $R_g$  (див. значення в таблиці 4.1).

Незважаючи на те, що збільшення  $T_{pt}(R)$  спричинене флексоелектричним ефектом, відносно невелике, важливо зрозуміти його природу та порівняти ефект у наночастинках ядро-оболонка з іншими геометричними формами. Зауважимо, що флексоелектричний зв'язок формально призводить до перенормування коефіцієнта градієнта поляризації,  $g'_{ijkl}$  в градієнтній енергії  $g_{grad} = \frac{g_{ijkl}}{2} \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l}$  (див. детальніше в Доданку А2 з роботи [195]). Перенормування має різні знаки для діагональних і недіагональних компонентів, але для розглянутого випадку багатовісних фероелектричних перовськітів флексоелектричний ефект зазвичай збільшує  $g_{11}$  і зменшує  $g_{44}$ . Для кубічної симетрії параелектричної фази (як для  $\text{BaTiO}_3$ ), тренд  $g'_{11} > g_{11}$  і  $g'_{44} < g_{44}$  відповідає за збільшення ширини заряджених доменних стінок і зменшення ширини незаряджених доменних структур, наприклад із вихровими конфігураціями. На формування незаряджених конфігурацій доменів, які є найпоширенішими та домінуючими з енергетичної точки зору [201, 202], впливає

флексоелектрика. Зокрема, флексоелектричний зв'язок індукує викривлення доменної стінки у багатовісних фероелектриках та полегшує конфігурації лабіринтових доменів в одновісних фероелектриках при  $g'_{ijkl} < g_{ijkl}^{cr}$  (див., наприклад, [121, 203, 204]). На додаток до впливу на форму стінки, флексоелектричний зв'язок (завдяки умові  $g'_{44} < g_{44}$ ) збільшує (але не дуже сильно) температуру переходу від фероелектричної до параелектричної фази (див., наприклад [121, 122]). Інша роль флексоелектрики походить від неоднорідних граничних умов у напружених наночастинках (див. докладніше, наприклад (A.5) в Додатку A1 з роботи [195]). Неоднорідність, пропорційна силі флексоелектричного зв'язку, може призвести до появи вбудованих неоднорідних полів, так званих «флексоелектричних» полів, які можуть розмити перехід між ФЕ та ПаЕ фазами [121, 122, 203, 204].

Фазові діаграми наночастинок ядро-оболонка в координатах температури  $T$  і радіуса ядра  $R$ , розраховані за допомогою МСЕ для стискання ( $u_m = -0,5\%$ , сині ромби), розтягування ( $u_m = +0,5\%$ , червоні кола, і  $u_m = +2,2\%$ , зелені крапки) і за відсутності ( $u_m = 0$ , чорні трикутники) деформації невідповідності показані на рис. 4.9. Відповідні температури ФЕ-ПаЕ переходу  $T_{pt}(R)$  визначаються з умови рівності ФЕ та ПаЕ вільних енергій,  $G_{FE} = G_{PE}$  (див. докладніше останні два рядки у табл. 4.1, і рис. B2-3 в Додатку B з роботи [195]). Суцільні криві, які є інтерполяціями з використанням рівняння (4.1), відповідають ФЕ-ПаЕ фазовому переходу першого роду, за винятком випадку деформації невідповідності при розтягуванні, де рід фазового переходу змінюється в трикритичній точці.

Ефект деформації невідповідності між ядром і оболонкою наночастинок подібний до ізотропного натягу або стиснення. Крім того, стискаючі деформації ( $u_m < 0$ ) суттєво зменшують  $T_{pt}(R)$  для  $R \leq 25$  нм (порівняйте чорну та синю криві на рис. 4.9), тоді як деформації розтягування ( $u_m > 0$ ) значно збільшують  $T_{cr}(R)$  (порівняйте чорна крива з червоною та зеленою кривими на рис. 4.9). Зауважимо, що цей результат принципово відрізняється від ситуації в тонких деформованих плівках  $\text{BaTiO}_3$ : за  $u_m < 0$  підтримується перпендикулярний до поверхні напрямок поляризації (який відповідає так званій ФЕс фазі) і підвищується температура ФЕс-ПаЕ переходу, тоді як за  $u_m > 0$  підтримується напрямок поляризації здовж поверхні

(який відповідає так званій ФЕаа фазі) та підвищується температура ФЕаа-ПаЕ переходу [205, 206].

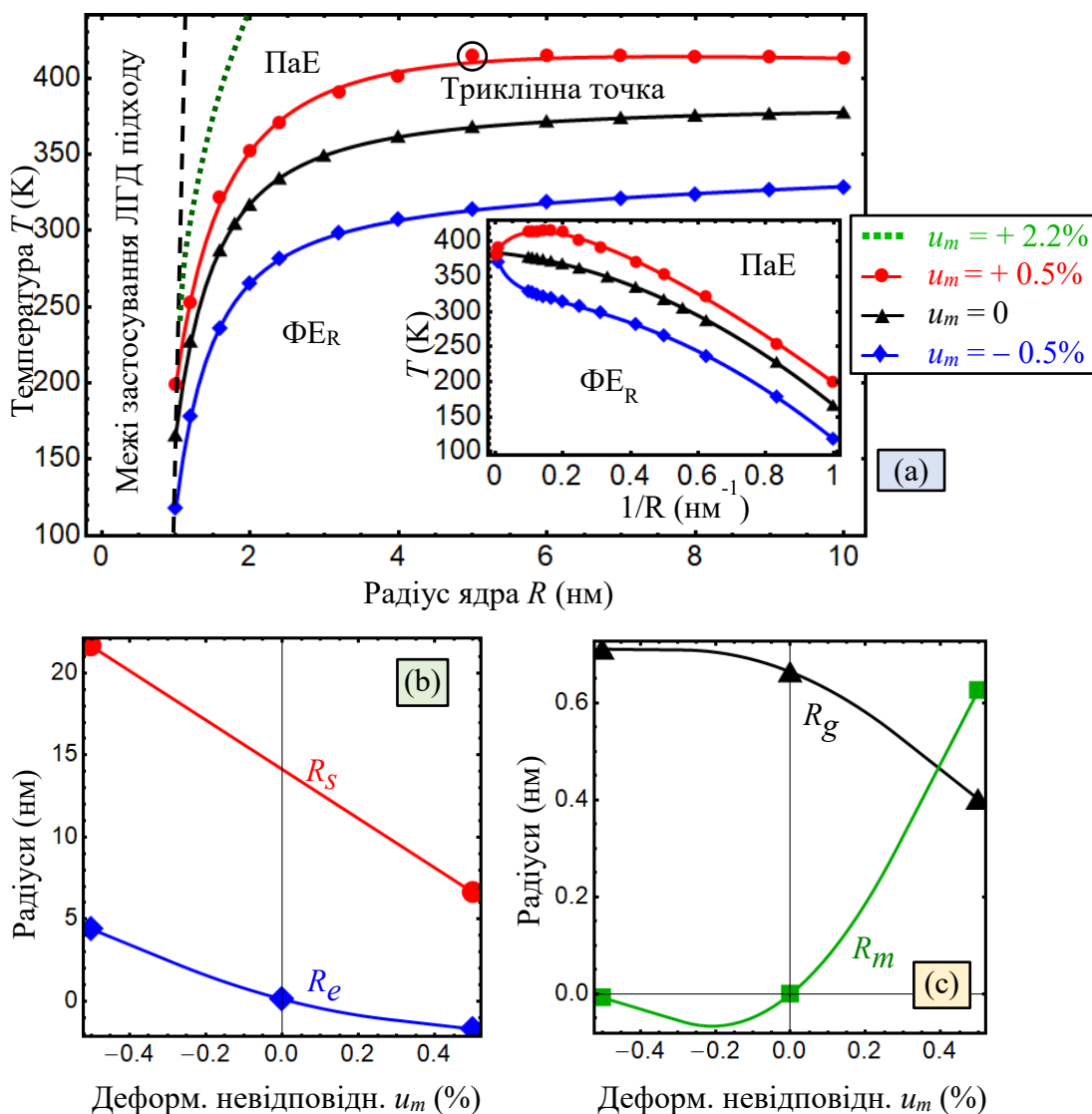


Рисунок 4.9 – (а) Фазові діаграми наночастинок ядро-оболонка в координатах «температура  $T$  і радіус ядра  $R$ », розраховані за допомогою МСЕ для ядра  $\text{BaTiO}_3$  покритого жорсткою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  з різними значеннями деформації невідповідності ( $u_m$ ) між ядром і оболонкою:  $u_m = -0,5\%$  (блакитні ромби),  $0$  (чорні трикутники),  $+0,5\%$  (червоні кола), і  $+2,2\%$  (крапки). Відповідні температури ФЕ-ПаЕ переходу  $T_{pt}(R)$  визначаються з умови рівності вільних енергій ФЕ і ПаЕ фаз. Вставка показує залежність  $T_{pt}$  від  $1/R$ . Суцільні криві - це інтерполяції, задані рівнянням (4.1). Товщина оболонки  $\Delta R = 4$  нм, параметри матеріалу ядра  $\text{BaTiO}_3$  та оболонки  $\text{SrTiO}_3$  наведені в табл. Б.1 в Додатку Б. Залежність параметрів  $R_e$  та  $R_s$  (b),  $R_g$  та  $R_m$  (c) від деформації невідповідності. [195]

Для фіксованої товщини оболонки ( $\Delta R = 4$  нм) і радіуса ядра  $R > 50$  нм, вплив деформації невідповідності поступово зменшується, і криві, розраховані для різних



значень  $u_m$  сходяться разом зі збільшенням радіуса ядра (див. вставку до рис. 4.9). Слід підкреслити кількісну різницю між деформаціями розтягу та стиску однакової величини,  $u_m = +0,5\%$  і  $u_m = -0,5\%$ . Так,  $u_m = +0,5\%$  відповідає збільшенню температури переходу менше, ніж на 70 K, у порівнянні з зменшенням більш ніж на 100 K за  $u_m = -0,5\%$ . Причиною такої асиметрії є сильна анізотропія тензорів пружності та електрострикції, яка добре вивчена для тонких фероелектричних плівок [206]. Вплив флексоелектричного зв'язку (принаймні для флексоелектричних коефіцієнтів  $|F_{ij}| \leq 6$ ) є нехтовно малим.

#### 4.5 Морфологія точок Блоха

Ансамблі фероелектричних наночастинок ядро-оболонка, поляризація яких розташована у вихровій структурі або з провідним дипольним ядром [189], або з іншими типами провідних доменних стінок [207, 208], у тому числі з BPS, можна розглядати як перспективні кандидати для нанoeлектронних пристроїв, де провідні стінки можуть бути наноканалами в універсальних польових транзисторах та логічних блоках. Якщо наночастинок розміщені в середовищі з м'якою речовиною, напруга, яка подається між затворами, може обертати або зміщувати частинку (для обертання / переміщення провідного каналу). Стійкість вихороподібної структури та її здатність проявляти обертання є перевагами для роботи наноприладів. Недоліком наночастинок ядро-оболонка є відносно низька робоча швидкість внаслідок інерційності обертального та / або поступального рухів.

Зауважимо, що BPS відіграють вирішальну роль у перемиканні феромагнітних вихрових станів, які є визнаними кандидатами для вдосконалених енергонезалежних блоків оперативної пам'яті з високою щільністю зберігання, малою потужністю та високою швидкістю роботи. У таких магнітних вихрових станах BPS опосередковує надшвидку магнітну комутацію, яка була розрахована і реалізована на практиці [209–212]. Фероелектричні вихрові стани з BPS також можуть стати привабливими, оскільки нещодавно прогнозувались гіпотетичні можливості надшвидкого фероелектричного перемикання [213].

Морфологія доменів, наведена на рис. 4.3а-с, 4.4а-с, 4.5а-с, 4.6а-с, і 4.7а-с, показує, що величина поляризації  $P_r$  дуже мала в двох діаметрально протилежних точках (або сегментах), розташованих безпосередньо під поверхнею ядра та/або в її центрі. Ця умова дає нам надію підтвердити існування BPS у цих областях, виконавши більш ретельний аналіз MCE, та краще зрозуміти вплив пружної анізотропії, електрострикційного і флексоелектричного зв'язку та деформації невідповідності на морфологію BPS в наночастинці ядро-оболонка. Аналіз MCE застосовується для пошуку областей перетину ізоповерхні поляризаційних компонентів,  $P_1 = 0$ ,  $P_2 = 0$ , і  $P_3 = 0$  (детально див. Рис. А6 в Додатку А з роботи [195]). Потрійний перетин відповідає умові  $|\mathbf{P}| = P_r = 0$ , і, таким чином, вказує положення точки Блоха. Різні морфології BPS в фероелектричному ядрі, покритому м'якою або твердою оболонкою в різних пружних умовах, показані на рис. 4.10. BPS відсутні у випадку напруженого ядра, покритого пружно ізотропною м'якою оболонкою з нульовим зовнішнім електричним полем (порівняйте рис. 4.10а з рис. 5 в роботі [189], де дві діаметрально-протилежні точки Блоха з'являються на невеликій відстані від поверхні ядра при ненульовому зовнішньому електричному полі).

Анізотропний електрострикційний зв'язок сильно змінює морфологію поляризаційних ізоповерхонь в ядрі (див. Рис. А6b-f в Додатку А з роботи [195]), флексоелектричний зв'язок індукує додаткову кривизну і поворот ізоповерхні (див. Рис. А6с і А6е-f в Додатку А з роботи [195]). Ланцюги точок Блоха на рис. 4.10b (у випадку м'якої оболонки) і рис 4.10d (у випадку твердої оболонки) відображають одновимірні топологічні лінійні дефекти з  $|\mathbf{P}| = 0$ . Обидва ці випадки, рис. 4.10b і рис. 4.10d, розраховані без флексоелектричного зв'язку ( $F_{ij} = 0$ ) в ядрі та враховують анізотропну електрострикцію ( $Q_{11} \neq Q_{12}$ ).

Коли присутній флексоелектричний зв'язок ( $F_{ij} \neq 0$ ), лінія Ізінга зникає (див. Рис. 4.10b), а на її місці з'являються дві точки Блоха (див. Рис. 4.10с). Вони розташовані на протилежних сторонах доменної стінки дуже близько до поверхні; але не в діаметрально протилежних положеннях, які чутливі до знаку та величини  $F_{ij}$ .

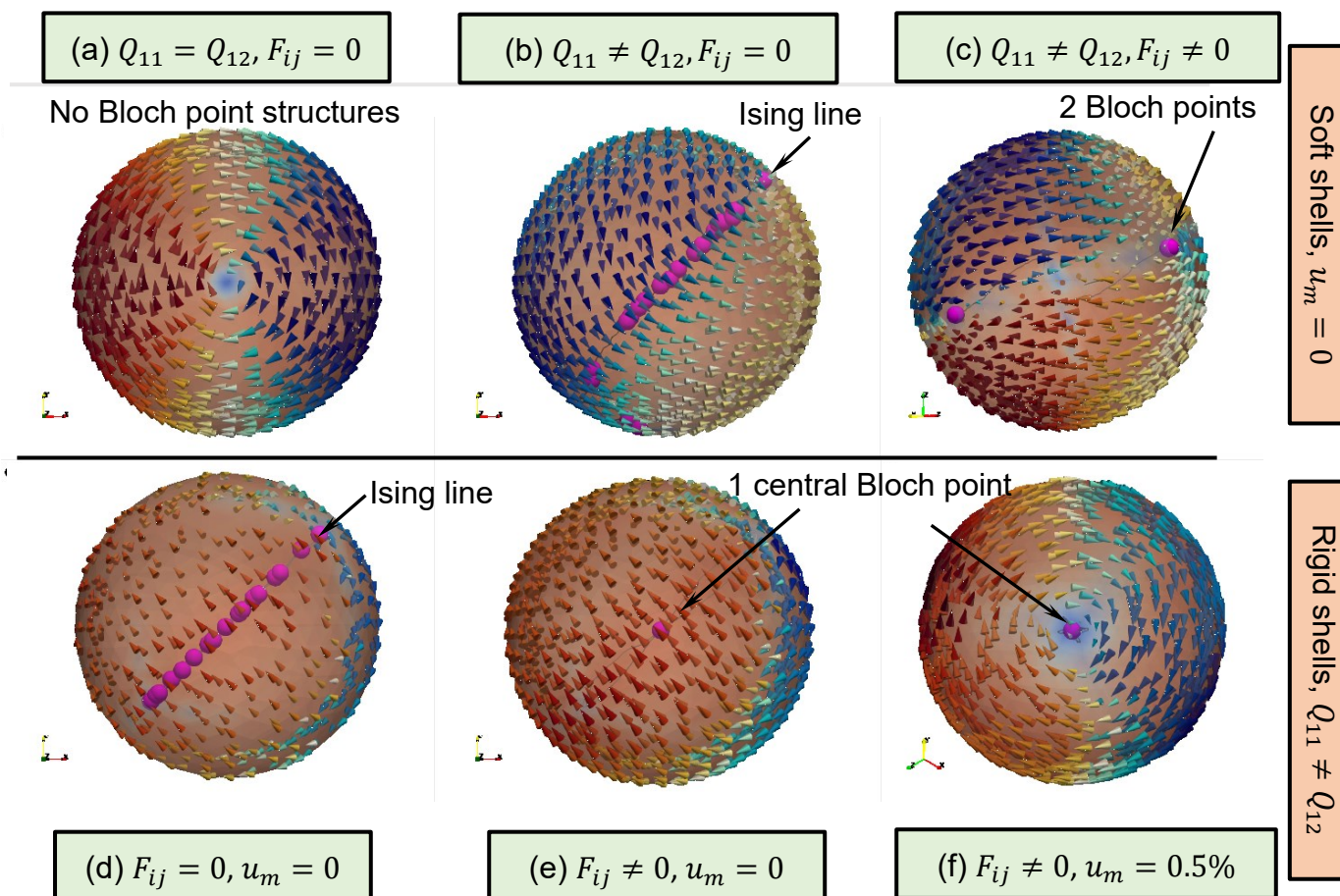


Рисунок 4.10 – Морфологія точки Блоха в фероелектричному ядрі, покритому м'якою **(a-c)** або жорсткою **(d-f)** оболонкою. За **(a)** малої ( $Q_{11}^{c,s} \approx Q_{12}^{c,s}$ ) та **(b-f)** великої ( $Q_{11}^{c,s} \neq Q_{12}^{c,s}$ ) електрострикції. За **(a, b, d)** наявного ( $F_{ij} \neq 0$ ) та **(c, e, f)** відсутнього ( $F_{ij} = 0$ ) флексоелектричного ефекту. За **(a, b, d)** відсутності ( $F_{ij} = 0$ ) та **(c, e, f)** наявності ( $F_{ij} \neq 0$ ) деформації невідповідності. Пурпурові сфери показують положення точок Блоха ( $|\mathbf{P}| = 0$ ), визначене точками перетину трьох ізоповерхонь  $P_1 = 0$ ,  $P_2 = 0$ , and  $P_3 = 0$ . Структура **(a)** не містить точок Блоха. Точки Блоха вирівняні в лінію з  $|\mathbf{P}| = 0$ , відому як "лінія Ізінга", показані на **(b)** і **(d)**. Дві точки Блоха, розташовані на протилежних сторонах доменної стінки, показані на **(c)**. Хоча вони дуже близько до поверхні; ці точки Блоха розташовані не в діаметрально протилежних положеннях. Структури **(e, f)** містять єдину точку Блоха, розташовану в центрі ядра. Радіус ядра  $R = 10$  нм, товщина оболонки  $\Delta R = 4$  нм, і  $T = 298$  К. Інші параметри наведені в табл. Б.1 в Додатку Б. [195]

Жорсткість оболонки дуже сильно згладжує «кручену» морфологію поляризації (порівняйте рис. Абд з рис. Аба-с в Додатку А з роботи [195]), тоді як існування флексоелектричного зв'язку призводить до повторної появи невеликого скручування (порівняйте рис. Абе-ф з рис. Абс в Додатку А з роботи [195]). Однак скручування і взаємний зсув ізоповерхні, викликані флексоелектричним зв'язком в ядрі, покритому

жорсткою оболонкою, перешкоджає утворенню лінії Ізінга. Лінійний дефект перетворюється у єдину точку Блоха, розташовану в центрі ядра (порівняйте рис. 4.10e-f з рис. 4.10d). Наскільки нам відомо, аналог ліній Ізінга не існує у феромагнетизмі.

#### Висновки до розділу 4

В рамках підходу ЛГД встановлено вплив пружної анізотропії, електрострикційного та флексоелектричного зв'язків, та деформації невідповідності на морфологію доменної структури у сферичних фероелектричних наночастинках ядро-оболонка.

МСЕ, проведений для ядра, вкритого м'якою оболонкою, показує, що за кімнатної температури єдиний поляризаційний вихор з дипольним ядром може бути стабільним в ядрі при відносно слабкому електрострикційному зв'язку.

У випадку ядра, покритого твердою оболонкою, МСЕ показує, що за кімнатної температури анізотропні пружні властивості оболонки можуть стабілізувати вихрові  $120^\circ$  замикаючі домени, які поступово «перетинаються» в екваторіальній площині ядра.

Фазові діаграми, як функція радіуса ядра та температури, для дипольного ядра, покритого пружно-ізотропною м'якою оболонкою, показують відносно невелике, але помітне підвищення температури ПаЕ-ФЕ переходу, викликане флексоелектричним зв'язком. Фазові діаграми для ядра, покритого пружно-анізотропною твердою оболонкою, демонструють відносно сильний вплив деформації невідповідності та незначний ефект флексоелектричного зв'язку. Так, змінюючи деформацією невідповідності між ядром та оболонкою в межах  $\pm 0,5\%$  можна керувати температурою переходу в межах  $\pm 50$  К.

Встановлено, що отримання наночастинки зі стабільним монодоменим ядром можливо за відсутності флексоелектричного та електрострикційного зв'язків при дотриманні співвідношення  $\Lambda/\epsilon_{IF} < 0,05$  нм.

## РОЗДІЛ 5.

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ  
ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРОКАЛОРИЧНОГО ОХОЛОДЖУВАЧА

Відомі на сьогодні технічні рішення [214–219], які використовують різноманітні фероелектричні матеріали, принципово **не мають можливостей** істотно покращувати піроелектричні та електрокалоричні характеристики однорідного чи композитного фероелектричного матеріалу не змінюючи його внутрішню чи структурну будову. В межах цих рішень зміна внутрішньої або структурної будови по суті означає заміну одного матеріалу іншим, при цьому невідомо до яких переваг або недоліків у роботі прототипу за різних зовнішніх умов (зокрема температури та тиску) така заміна приведе. Дослідження цього питання для конкретного матеріалу вимагає значних ресурсів та, як правило, не є заздалегідь виправданим.

Кілька авторів [10, 70–74] чисельно досліджували електрокалоричний ефект (ЕКЕ) в фероелектричних наночастинках, використовуючи метод фазового поля в поєднанні з підходом ЛГД. Зокрема, використовуючи модель наночастинки «тетрагональне ядро - кубічна оболонка», Chen та ін. [70] розрахував величину залежності ЕКЕ у сферичних однодоменних наночастинках  $\text{BaTiO}_3$  та показав, що зменшення розміру наночастинок призводить до зменшення адіабатичної електрокалоричної температури  $\Delta T_{EC}$ . Chen та ін. [70] також показали, що зменшення розміру наночастинок спричиняє розмиття максимумів  $\Delta T_{EC}$  та їх змішування в області низьких температур. Ці ефекти пов'язані зі збільшенням ролі оболонки наночастинок за зменшення розміру ядра. Li та ін. [71] описав ЕКЕ у наночастинках  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  з вихороподібною доменною структурою та виявив гігантський  $\Delta T_{EC}$  (-16.6 K за 600°C) пов'язаний із великою зміною тороїдального моменту під дією закрученого електричного поля. Zeng та ін. [72] вивчали ЕКЕ в фероелектричних наночастинках  $\text{PbTiO}_3$  і пов'язував гігантський позитивний чи негативний  $\Delta T_{EC}$  із зміною конфігурації вихороподібної доменної структури від годинникової стрілки до проти годинникової стрілки під дією закрученого електричного поля. Chen та ін. [73]

розрахував ЕКЕ під час перетворення доменної структури наночастинок  $\text{PbTiO}_3$  з однодоменного у вихороподібні стани та назад під дією закрученого електричного поля. Wang та ін. [74] виявив взаємозв'язок між змінами вихороподібної доменної структури та негативним або позитивним  $\Delta T_{EC}$  під дією неоднорідного електричного поля для фероелектричних наночастинок  $\text{PbTiO}_3$ . Ye та ін. [10] показали існування гігантської ЕКЕ в наночастинках  $\text{PbTiO}_3$  з подвійною вихороподібною доменною структурою. Вони також вивчали вплив деформації невідповідності на ЕКЕ, та продемонстрували збільшення  $\Delta T_{EC}$  при стисненні та зменшення під натягом наночастинок.

Цей стислий огляд [10, 70–74] демонструє можливість отримання від відносно невеликого (**менше** –  $10^\circ\text{C}$ ) до відносно великого (**до** –  $17^\circ\text{C}$ ) ЕК ефекту в різних фероелектричних наночастинках, але умови спостереження за ефектом майже завжди визначались *емпіричним шляхом*, та потребували *просторово-неоднорідного* або *вихорового електричного поля*, яке дуже важко реалізувати практично.[75].

Оскільки результати, отримані в розділі 4 для наночастинок ядро-оболонка зі складною доменною структурою, можуть бути добре підкріплені аналітичним виразом (4.1), ми можемо зробити аналітично оцінку для  $\Delta T_{EC}$  (2.11) та ЕК коефіцієнта  $\Sigma$  (2.30), та встановити роль розмірного ефекту. Відповідно до наших оцінок, наведених у Додатку С з роботи [195], коефіцієнт  $\eta$  задається виразом:

$$\eta = \frac{9(R+\Delta R)^3 \varepsilon_e \varepsilon_s}{2R^3(\varepsilon_e - \varepsilon_s)(\varepsilon_s - \varepsilon_b) + (R+\Delta R)^3(2\varepsilon_e + \varepsilon_s)(\varepsilon_b + 2\varepsilon_s)}. \quad (5.1)$$

Використовуючи вираз (4.1) для  $T_{pt}(R)$  у поєднанні з рівняннями (2.15), (2.19), (2.30), (5.1), ми можемо зробити прогноз щодо величини поляризації  $P_r(E_{ext})$  та про те, як  $\Delta T_{EC}$  змінюється залежно від зовнішнього електричного поля, товщини оболонки та радіуса ядра. Результати для ядра  $\text{BaTiO}_3$  вкритого жорсткою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  наведені на рис. 5.1. Для демонстрації ЕКЕ обрано жорстку оболонку з деформацією невідповідності та без неї, оскільки вплив ефекту невідповідності виявляється найсильнішим серед усіх ефектів, розглянутих у розділі 4.

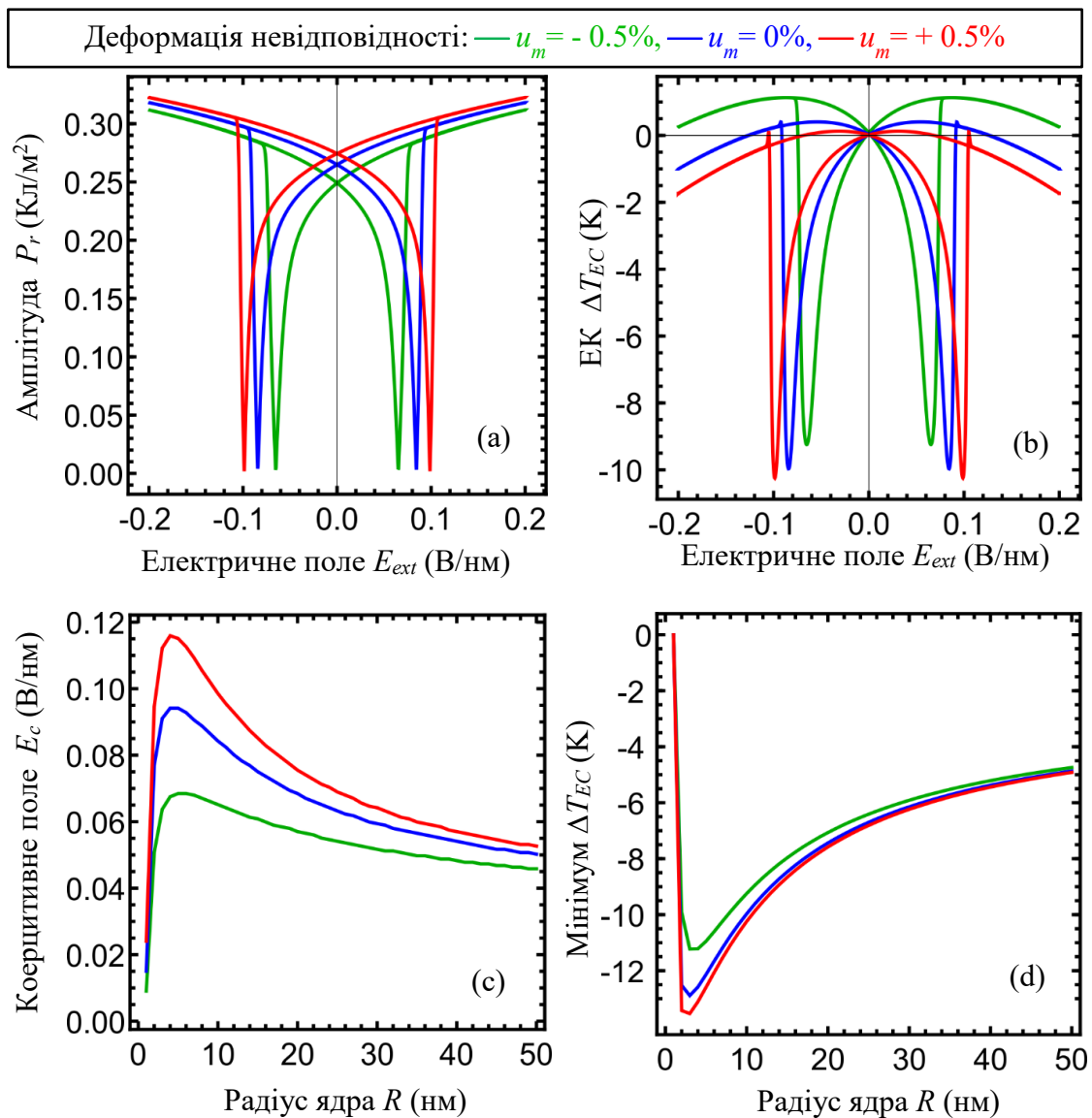


Рисунок 5.1 – Залежність амплітуди поляризації  $P_r$  **(а)** та зміни ЕК температури  $\Delta T_{EC}$  **(б)** від квазістатичного зовнішнього електричного поля. Криві обчислюються з рівнянь (2.15), (2.19), (4.1) для ядра  $\text{BaTiO}_3$  радіусом  $R = 10$  нм вкритого жорсткою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  для різних значень деформації невідповідності між ядром та оболонкою:  $u_m = -0,5\%$  (зелена крива),  $0$  (блакитна крива), та  $+0,5\%$  (червона крива). Коерцитивне поле  $E_c$  **(с)** та мінімум  $\Delta T_{EC}$  **(д)** як функція радіуса ядра  $R$ . Товщина оболонки  $\Delta R = 4$  нм,  $T = 293$  К,  $\epsilon_e = 10$ ,  $\epsilon_s \approx 300$  за кімнатної температури. Інші параметри див. у табл. 1.1.

Польова залежність  $P_r$  (показана на рис. 5.1а для радіуса ядра 10 нм) має вигляд петлі гістерезису типу метелика і падає до нуля в коерцитивному полі  $E_c$ , значення якого становить приблизно 0,08 В/нм за відсутності деформації невідповідності.  $E_c$  зменшується до 0,06 В/нм при деформації стискання  $u_m = -0,5\%$ , і зростає до 0,1 В/нм у випадку деформації розтягування  $u_m = +0,5\%$ . Польова залежність  $\Delta T_{EC}$

(показана на рис. 5.1b) також має вигляд петлі гістерезису типу метелика і досягає максимальних негативних значень при  $E_c$ . Ці значення, коливаючись від  $-8$  К (за  $u_m = -0,5\%$ ) до  $-12$  К (за  $u_m = +0,5\%$ ), є відносно високими в порівнянні з  $\Delta T_{EC} = -4$  К для ненапруженого основного  $\text{BaTiO}_3$ . Рис. 5.1c і 5.1d ілюструють розмірний ефект  $E_c$  і  $\Delta T_{EC}$  з яскраво вираженим максимумом  $E_c$  (близько  $0,12$  В/нм) та мінімумом  $\Delta T_{EC}$  (близько  $-18$  К), який досягається для деформації розтягування  $u_m = +0,5\%$  і радіуса ядра ( $2 - 4$ ) нм. Відповідні значення, розраховані для деформації стиску  $u_m = +0,5\%$  значно менші (порівняйте червону та зелену криві на рис. 5.1c і 5.1d). Зауважимо, що негативний ЕКЕ, який забезпечує ефективне охолодження ( $\sim -20$  К) може бути дуже перспективним для сучасних застосувань фероелектричних нанокompозитів у перетворювачах енергії та системах охолодження.

Підкреслимо значну асиметрію морфології домену та фероелектричних властивостей (температура переходу, величина поляризації, коерцитивне поле) та ЕКЕ щодо знаку деформації невідповідності. Цей результат узгоджується з якісними результатами експериментів Барнакова та ін. [80], який вивчав фероелектричні властивості нанокубів  $\text{BaTiO}_3$  покритих карбоксилатами металів, у двох формах - одна була кристалічною і забезпечувала невідповідність решітки, а інша була некристалічною без умов невідповідності. Спостережувані полярні ефекти відрізнялись на багато порядків для цих двох покриттів.

**Технічною задачею роботи є значне удосконалення охолоджувального пристрою, який включає ЕК композит (див. Рис. 3.1), з метою істотного підвищення адіабатичної зміни температури, тобто збільшення величини ефекту ЕК охолодження, шляхом використання нанорозмірних фероелектричних наночастинок оптимального розміру, які мають вихрову багато-доменну структуру та вкриті специфічною оболонкою, що у сукупності відкриває шлях до одержання високого та гігантського ЕК ефекту. Оптимальний радіус сферичного фероелектричного ядра  $\text{BaTiO}_3$  обирається відповідно до робочого температурного інтервалу пристрою та інтервалу прикладених електричних напруг таким чином, аби він був близьким до критичного радіусу  $R_{cr}$  фероелектричного-параелектричного фазового переходу [75], але більшим**



за  $R_{cr}$  на декілька нанометрів. Параелектрична оболонка титанату стронцію ( $\text{SrTiO}_3$ ), яка містить оптимальну концентрацію вакансій кисню (2,5 – 5)% та, завдяки цьому, має дуже високу температурно-залежну діелектричну проникність (більше 300 – 900), мінімізує поле деполяризації в ядрі [59] та тим самим максимально збільшує абсолютну величину його завихреної поляризації [189] й ЕК відгуку, і водночас зменшує критичний радіус  $R_{cr}$  зникнення фероелектрики та ЕК відгуку до розмірів порядку декількох сталих ґратки. На рис. 5.2 показано вплив діелектричної проникності оболонки  $\epsilon_s$  на польові залежності амплітуди поляризації  $P_r$  і зміни ЕК температури  $\Delta T_{EC}$  та на розмірний ефект. З описаних залежностей видно, що збільшення діелектричної проникності оболонки спричиняє збільшення як від’ємної зміни електрокалоричної температури, так і коерцитивного поля.

Максимальна абсолютна величина адіабатичного ЕК охолодження запропонованого охолоджувального приладу в порівнянні з величинами одержаними у роботах [10, 70–74], [214–219] наведено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Максимальна абсолютна величина адіабатичного ЕК охолодження

Літературне джерело	[215]	[214]	[216]	[217]	[218]	[70]	[71]	[72]	[73]	[74]	[10]	[219]	ОП*
$\Delta T_{EC}$ , °С.	2,5	5	-3	10	10	7	16,6	-7	17	12	8,1	9	-36

ОП\* – пропонуванний охолоджувальний прилад

## Висновки до розділу 5

Використання розмірного ефекту та впливу властивостей оболонки на електрокалоричні (або піроелектричні) властивості ансамблю невзаємодіючих наночастинок в сукупності дозволяє досягти великих значень електрокалоричної міні температури (піроелектричного коефіцієнту). Так, для ансамблю невзаємодіючих наночастинок титанату барію, вкритих оболонкою титанату стронцію, за радіуса ядра (2-4) нм та товщини оболонки 4 нм з діелектричною проникністю оболонки 900 в.о. можна досягти від’ємної електрокалоричної зміни температури близько 30 К.

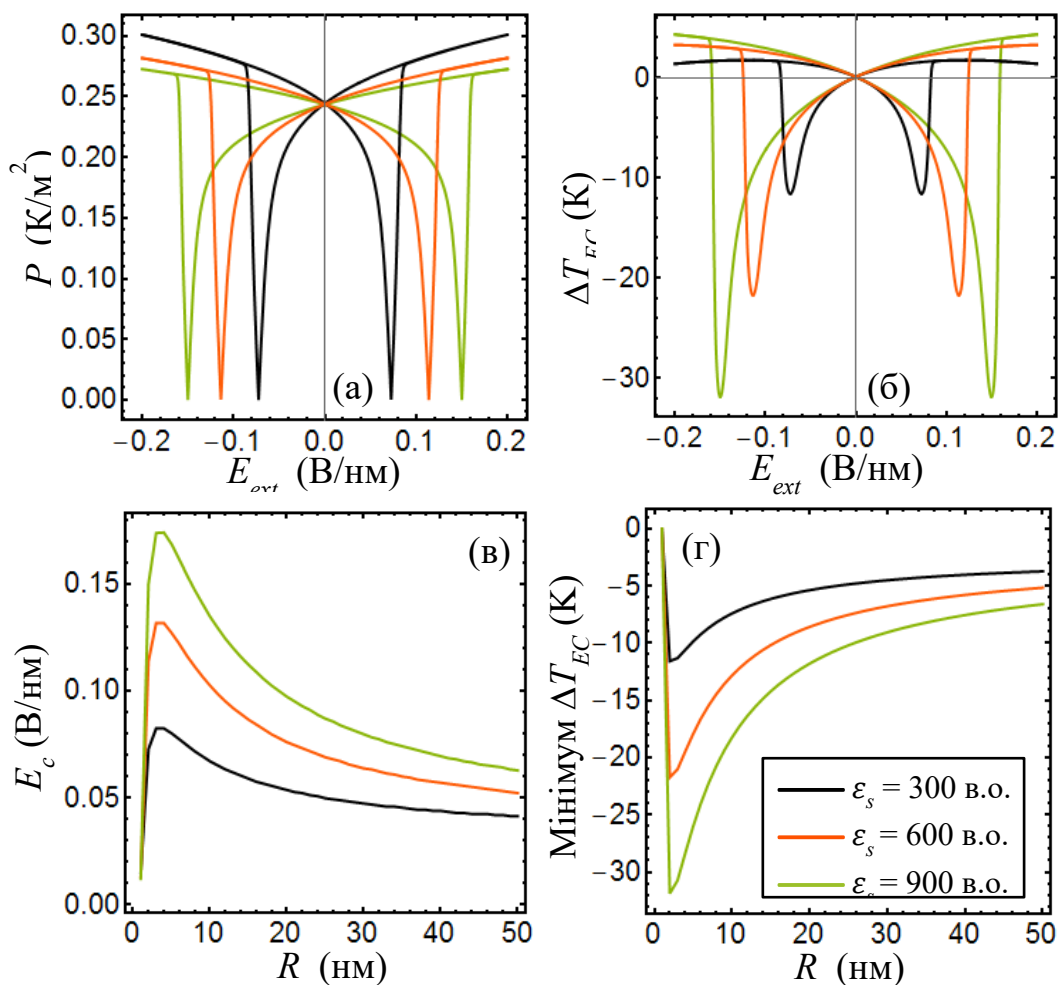


Рисунок 5.2 – Залежність амплітуди поляризації  $P_r$  **(а)** та зміни ЕК температури  $\Delta T_{EC}$  **(б)** від квазістатичного зовнішнього електричного поля. Криві обчислюються з рівнянь (2.15), (2.19), (4.1)

для ядра  $\text{BaTiO}_3$  радіусом  $R = 2$  нм вкритого жорсткою оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  без деформації невідповідності, за різної концентрацією вакансій кисню, що визначає її діелектричну сприйнятливість:  $\epsilon_s = 300$  (точкова лінія),  $\epsilon_s = 600$  (пунктирна лінія) та  $\epsilon_s = 900$  (суцільна лінія).

Коерцитивне поле  $E_c$  **(в)** та мінімум  $\Delta T_{EC}$  **(г)** як функція радіуса ядра  $R$ . Товщина оболонки

$\Lambda = 2$  нм,  $T = 293$  К,  $\epsilon_e = 10$ . Інші параметри див. у табл. 1.1. [220]

## ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1) Використовуючи теорію Ландау-Гінзбурга-Девоншира у поєднанні з електростатикою та теорією пружності, аналітично розраховано типові залежності піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів від зовнішнього електричного поля, температури та радіуса сферичних однодоменних фєроелектричних наночастинок. В рамках аналітичної моделі встановлено вплив розміру на температурні та польові характеристики піроелектричних та електрокалоричних коефіцієнтів наночастинки, на прикладі ядра  $\text{BaTiO}_3$  вкритого напівпровідниковою оболонкою і вміщеного в діелектричний полімер. Показано наявність фазового переходу індукованого розміром, який за кімнатної температури для наночастинок з ядром  $\text{BaTiO}_3$  відбувається за радіуса ядра 8 нм. Показано появу та можливість контролю максимумів піроелектричного коефіцієнта та електрокалоричної зміни температури на польових та температурних характеристиках фєроелектричних наночастинок, за зміни їх розміру. Отримані аналітичні вирази дозволяють вибрати інтервал розмірів частинок, напруги та / або температури, для яких піроелектричне та електрокалоричне перетворення є оптимальними для застосування. Спостережуваний розмірний ефект відкриває можливість контролювати піроелектричні та електрокалоричні властивості фєроелектричних нанокомпозитів, що може бути важливим для їхнього сучасного застосування в перетворювачах енергії та системах охолодження.

2) Встановлено вплив параметрів функції розподілу за розмірами на температурні та польові залежності поляризації, діелектричної проникності, піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів, електрокалоричної зміни температури та факторів якості ансамблю невзаємодіючих наночастинок, розподілених за розміром за усіченою нормальною (гаусівською) формулою. Продемонстровано, що збільшення дисперсії функції розподілу за малого найбільш імовірного радіуса збільшує «нахил» петель гістерезису поляризації, піроелектричний коефіцієнт та ділянку від'ємної ЕК зміни температури, але й

збільшує коерцитивне електричне поле залишкову поляризацію. Максимуми діелектричної проникності та максимуми/мінімуми зміни електрокалоричної температури найсильніше залежать від найбільш імовірного радіуса, помірно – від дисперсії, і мають найслабшу залежність від максимального радіуса наночастинок. Залежності піроелектричних факторів якості від середнього радіусу наночастинок у нанокомпозиті підтверджують наявність фазового переходу, індукованого розміром наночастинок, який характеризується наявністю максимумів поблизу критичного значення середнього радіуса частинок, значення якого зростає із збільшенням дисперсії функції розподілу. Отримані результати відкривають нову можливість керування піроелектричними і електрокалоричними параметрами фероелектричних нанокомпозитів через параметри розподілу наночастинок за розмірами, що може бути важливим для застосувань у перетворювачах енергії та мікроохолоджувачах.

3) У рамках феноменологічного підходу Ландау-Гінзбург-Девоншира чисельно встановлено вплив пружної анізотропії, електрострикції, флексоелектричного зв'язку та деформації невідповідності на морфологію доменної структури в фероелектричних наночастинках типу ядро-оболонка сферичної форми. Проведено моделювання скінченних елементів (МСЕ) для багатовісних фероелектричних наночастинок, вкритих пружно-ізотропною м'якою або пружно-анізотропною жорсткою параелектричною оболонкою, з деформацією невідповідності сталих ґратки ядра і оболонки, та без неї. У випадку ядра, вкритого м'якою оболонкою, результати МСЕ показують, що за кімнатної температури єдиний поляризаційний вихор з дипольним ядром може бути стабільним, якщо електрострикційний зв'язок є відносно слабким. МСЕ, проведений для ядра вкритого твердою оболонкою, показує, що за кімнатної температури анізотропні пружні властивості оболонки можуть стабілізувати вихрові структури з трьома областями замикаючих доменів, які поступово “перетинаються” в екваторіальній площині ядра і перетворюються в  $120^\circ$  домени поблизу полюсів ядра. Встановлено, що отримання наночастинки зі стабільним монодоменим ядром можливо за відсутності флексоелектричного та електрострикційного зв'язків при дотриманні співвідношення  $\Lambda/\epsilon_{IF} \ll 0,05 \text{ нм}$ .

4) Встановлено вплив радіуса ядра на температурну поведінку морфології доменної структури, значення поляризації та температуру фазового переходу наночастинки ядро-оболонка. Отримано приблизні аналітичні вирази для аналізу впливу пружних властивостей оболонки, а також деформації невідповідності на фазові діаграми. Фазова діаграма ядра, вкритого пружно-ізотропною м'якою оболонкою, показує відносно невелике, але помітне підвищення температури фазового переходу параелектрик-фероелектрик, викликане флексоелектричним зв'язком. Фазова діаграма для ядра, вкритого пружно-анізотропною жорсткою оболонкою, виявляє відносно сильний вплив деформації невідповідності, який виникає через різницю сталих решітки ядра та оболонки. Ефект флексоелектричного зв'язку незначний для жорстких оболонок. Так, змінюючи деформацією невідповідності між ядром та оболонкою в межах  $\pm 0.5\%$  можна керувати температурою переходу в межах  $\pm 50$  К.

5) Аналітичні результати, отримані в результаті цього дослідження, можуть бути використані для оптимізації розмірів фероелектричних наночастинок типу ядро-оболонка для сучасних застосувань у наноелектроніці та наноохолоджувачах. Зокрема, аналітичні результати дозволяють підбирати параметри для досягнення високих негативних значень електрокалоричної реакції від ансамблю не взаємодіючих наночастинок ядро-оболонка, що важливо для перетворювачів енергії та систем охолодження.

6) Запропоновано значне удосконалення охолоджувального пристрою, що включає ЕК композит, з метою істотного підвищення адіабатичної зміни температури, за допомогою використання нанорозмірних фероелектричних елементів оптимального розміру, які мають специфічну доменну структуру та вкриті специфічною оболонкою, що у сукупності відкрило шлях до одержання високого та гігантського ЕК ефекту. Як приклад, продемонстровано гігантську ЕК зміну температури для наночастинок типу «ядро-оболонка», що складаються з фероелектричного ядра  $\text{BaTiO}_3$ , вкритого параелектричною оболонкою  $\text{SrTiO}_3$ . Параелектрична оболонка, яка має дуже високу температурнозалежну відносну діелектричну проникність, мінімізує поле деполізації в ядрі та тим самим

максимально збільшує абсолютну величину ЕК зміни температури (до  $-36^{\circ}\text{C}$ ), і водночас зменшує критичний розмір зникнення фероелектрики та ЕК ефекту до розмірів порядку декількох сталих ґратки. Це у сукупності дозволяє одержати максимальну температуру охолодження наночастинки типу «ядро-оболонка» та відкриває шлях до створення високоефективних фероелектричних ЕК нанокомпозитів, ефект охолодження в яких досягається застосуванням невихрових електричних полів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] A. Thakre *et al.*, “Pyroelectric Energy Conversion and Its Applications - Flexible Energy Harvesters and Sensors,” *Sensors*, vol. 19, no. 9, p. 2170, 2019, doi: 10.3390/s19092170.
- [2] J. F. Scott, “Electrocaloric Materials,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 229–240, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100341.
- [3] H. Gu *et al.*, “A chip scale electrocaloric effect based cooling device,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 12, p. 122904, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4799283.
- [4] X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, “Caloric materials near ferroic phase transitions,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 439–450, May 2014, doi: 10.1038/nmat3951.
- [5] X. Moya, E. Defay, V. Heine, and N. D. Mathur, “Too cool to work,” *Nat. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 202–205, Mar. 2015, doi: 10.1038/nphys3271.
- [6] A. Bradeško, Đ. Juričić, M. Santo Zarnik, B. Malič, Z. Kutnjak, and T. Rojac, “Coupling of the electrocaloric and electromechanical effects for solid-state refrigeration,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 14, p. 143508, Oct. 2016, doi: 10.1063/1.4964124.
- [7] S. Pandya *et al.*, “Direct Measurement of Pyroelectric and Electrocaloric Effects in Thin Films,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 7, no. 3, p. 034025, Mar. 2017, doi: 10.1103/PhysRevApplied.7.034025.
- [8] X. Chen, W. Xu, B. Lu, T. Zhang, Q. Wang, and Q. M. Zhang, “Towards electrocaloric heat pump—A relaxor ferroelectric polymer exhibiting large electrocaloric response at low electric field,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 11, p. 113902, Sep. 2018, doi: 10.1063/1.5048599.
- [9] J. Qian *et al.*, “Interfacial Coupling Boosts Giant Electrocaloric Effects in Relaxor Polymer Nanocomposites: In Situ Characterization and Phase-Field Simulation,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 5, p. 1801949, Dec. 2018, doi: 10.1002/adma.201801949.

- [10] C. Ye, J. B. Wang, B. Li, and X. L. Zhong, “Giant electrocaloric effect in a wide temperature range in  $\text{PbTiO}_3$  nanoparticle with double-vortex domain structure,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 293, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-017-18275-0.
- [11] J. Seidel, Ed., *Topological Structures in Ferroic Materials*, vol. 228. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [12] S. V Kalinin, Y. Kim, D. D. Fong, and A. N. Morozovska, “Surface-screening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 81, no. 3, p. 036502, Mar. 2018, doi: 10.1088/1361-6633/aa915a.
- [13] Y. L. Tang *et al.*, “Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  films,” *Science (80-. )*, vol. 348, no. 6234, pp. 547–551, May 2015, doi: 10.1126/science.1259869.
- [14] S. Zhang *et al.*, “Polarization Rotation in Ultrathin Ferroelectrics Tailored by Interfacial Oxygen Octahedral Coupling,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 4, pp. 3681–3688, Apr. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b00862.
- [15] S. Zhang *et al.*, “Giant Polarization Sustainability in Ultrathin Ferroelectric Films Stabilized by Charge Transfer,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 46, p. 1703543, Dec. 2017, doi: 10.1002/adma.201703543.
- [16] S. He *et al.*, “Impact of interfacial effects on ferroelectric resistance switching of  $\text{Au/BiFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$  (100) Schottky junctions,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 37, pp. 22715–22721, 2017, doi: 10.1039/c7ra02339a.
- [17] G. Cook *et al.*, “Harvesting single ferroelectric domain stressed nanoparticles for optical and ferroic applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, p. 064309, 2010, doi: 10.1063/1.3477163.
- [18] D. Yadlovker and S. Berger, “Uniform orientation and size of ferroelectric domains,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 18, p. 184112, May 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.184112.
- [19] D. Yadlovker and S. Berger, “Reversible electric field induced nonferroelectric to ferroelectric phase transition in single crystal nanorods of potassium nitrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 17, p. 173104, Oct. 2007, doi: 10.1063/1.2801522.



[20] D. Yadlovker and S. Berger, “Nucleation and growth of single crystals with uniform crystallographic orientation inside alumina nanopores,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 3, p. 034304, Feb. 2007, doi: 10.1063/1.2433999.

[21] M. H. Frey and D. A. Payne, “Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 5, pp. 3158–3168, Aug. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.3158.

[22] Z. Zhao *et al.*, “Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 2, p. 024107, Jul. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.024107.

[23] Drobnich, Molnar, Gomonnai, Vysochanskii, and Prits, “The effect of size factor on the phase transition in Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> crystals: experimental data and simulation in ANNNI model,” *Condens. Matter Phys.*, vol. 6, no. 2, p. 205, 2003, doi: 10.5488/CMP.6.2.205.

[24] E. Erdem *et al.*, “Study of the tetragonal-to-cubic phase transition in PbTiO<sub>3</sub> nanopowders,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 15, pp. 3861–3874, Apr. 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/15/028.

[25] T. Yu, Z. X. Shen, W. S. Toh, J. M. Xue, and J. Wang, “Size effect on the ferroelectric phase transition in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 1, pp. 618–620, Jul. 2003, doi: 10.1063/1.1583146.

[26] I. S. Golovina, V. P. Bryksa, V. V. Strelchuk, I. N. Geifman, and A. A. Andriiko, “Size effects in the temperatures of phase transitions in KNbO<sub>3</sub> nanopowder,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 14, p. 144103, Apr. 2013, doi: 10.1063/1.4801794.

[27] I. S. Golovina, “Phase transitions in the nanopowders KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> studied by Raman spectroscopy,” *Funct. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 75–80, Mar. 2013, doi: 10.15407/fm20.01.075.

[28] I. S. Golovina, B. D. Shanina, S. P. Kolesnik, I. N. Geifman, and A. A. Andriiko, “Magnetic properties of nanocrystalline KNbO<sub>3</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 17, p. 174106, Nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829702.

- [29] L. M. Lopatina and J. V. Selinger, “Theory of Ferroelectric Nanoparticles in Nematic Liquid Crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 19, p. 197802, May 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.197802.
- [30] Y. Garbovskiy and A. Glushchenko, “Ferroelectric Nanoparticles in Liquid Crystals: Recent Progress and Current Challenges,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 11, p. 361, Nov. 2017, doi: 10.3390/nano7110361.
- [31] P. Perriat, J. C. Niepce, and G. Caboche, “Thermodynamic considerations of the grain size dependency of material properties,” *J. Therm. Anal.*, vol. 41, no. 2–3, pp. 635–649, Feb. 1994, doi: 10.1007/BF02549339.
- [32] H. Huang, C. Q. Sun, and P. Hing, “Surface bond contraction and its effect on the nanometric sized lead zirconate titanate,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 6, pp. L127–L132, Feb. 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/6/111.
- [33] H. Huang, C. Q. Sun, Z. Tianshu, and P. Hing, “Grain-size effect on ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solutions induced by surface bond contraction,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 18, p. 184112, Apr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.184112.
- [34] M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, and R. Blinc, “Giant magnetoelectric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 2, p. 024106, Jan. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.024106.
- [35] M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, and A. N. Morozovska, “Superparaelectric phase in the ensemble of noninteracting ferroelectric nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 13, p. 134107, Oct. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.134107.
- [36] W. Ma, “Surface tension and Curie temperature in ferroelectric nanowires and nanodots,” *Appl. Phys. A*, vol. 96, no. 4, pp. 1035–1035, Sep. 2009, doi: 10.1007/s00339-009-5316-x.
- [37] V. V. Khist, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk, M. V. Silibin, D. V. Karpinsky, and A. N. Morozovska, “Size effects of ferroelectric and magnetoelectric properties of semi-ellipsoidal bismuth ferrite nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 714, pp. 303–310, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.201.

- [38] J. Wang, A. K. Tagantsev, and N. Setter, “Size effect in ferroelectrics: Competition between geometrical and crystalline symmetries,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 1, p. 014104, Jan. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.014104.
- [39] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, and M. D. Glinchuk, “Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 21, p. 214106, Jun. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.214106.
- [40] A. Morozovska, M. Glinchuk, and E. Eliseev, “Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 1, p. 014102, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.014102.
- [41] A. Morozovska *et al.*, “Effect of Vegard strains on the extrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 21, p. 214103, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.214103.
- [42] A. N. Morozovska *et al.*, “Rotomagnetic coupling in fine-grained multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: Theory and experiment,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 13, p. 134115, Apr. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.134115.
- [43] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, and R. Blinc, “Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 16, p. 165433, Apr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.165433.
- [44] E. A. Eliseev *et al.*, “Surface and finite size effects impact on the phase diagrams, polar, and dielectric properties of (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 20, p. 204104, May 2016, doi: 10.1063/1.4952707.
- [45] E. A. Eliseev, Y. M. Fomichov, S. V. Kalinin, Y. M. Vysochanskii, P. Maksymovich, and A. N. Morozovska, “Labyrinthine domains in ferroelectric nanoparticles: Manifestation of a gradient-induced morphological transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 5, p. 054101, Aug. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.054101.
- [46] M. Acosta *et al.*, “BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 4, p. 041305, Dec. 2017, doi: 10.1063/1.4990046.
- [47] K. I. Osman, “Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Material,” Cairo University, Giza, Egypt, 2011.

- [48] M. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 2001.
- [49] J. F. S. Haitao Huang, *Ferroelectric Materials for Energy Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
- [50] J. Varghese, R. W. Whatmore, and J. D. Holmes, “Ferroelectric nanoparticles, wires and tubes: synthesis, characterisation and applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 15, p. 2618, 2013, doi: 10.1039/c3tc00597f.
- [51] Y. Gao, V. V. Shvartsman, A. Elsukova, and D. C. Lupascu, “Low-temperature synthesis of crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles by one-step ‘organosol’-precipitation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, p. 17573, 2012, doi: 10.1039/c2jm33373b.
- [52] Y. Garbovskiy, O. Zribi, and A. Glushchenko, “Emerging Applications of Ferroelectric Nanoparticles in Materials Technologies, Biology and Medicine,” in *Advances in Ferroelectrics*, InTech, 2012.
- [53] Y. Gao, “Synthesis of core-shell high-K nanoparticles,” University of Duisburg-Essen, 2015.
- [54] Y. Hao, X. Wang, H. Zhang, L. Guo, and L. Li, “Sol–gel based synthesis of ultrafine tetragonal BaTiO<sub>3</sub>,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 182–187, Jul. 2013, doi: 10.1007/s10971-013-3065-y.
- [55] H. Chen *et al.*, “Hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and role of PVA concentration in preparation,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 5, p. 055028, Feb. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab0520.
- [56] C. Xu *et al.*, “Tuning the microstructure of BaTiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for high energy storage composite ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 784, pp. 173–181, May 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.009.
- [57] Y. Ma *et al.*, “Suppressed polarization by epitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> on BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles for high discharged energy density and efficiency nanocomposites,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 15, pp. 8230–8236, 2020, doi: 10.1039/C9NR08572F.
- [58] M. T. Buscaglia, M. Viviani, Z. Zhao, V. Buscaglia, and P. Nanni, “Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Core–Shell Particles and Fabrication of Dielectric Ceramics with Local Graded

Structure,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 4002–4010, Aug. 2006, doi: 10.1021/cm060403j.

[59] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, “The influence of the distribution function of ferroelectric nanoparticles sizes on their electrocaloric and pyroelectric properties,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, pp. 1–1, 2020, doi: 10.1109/TUFFC.2020.3004740.

[60] Л. С. Кременчугский, *Сегнетоэлектрические приемники излучения*. Киев: Наукова думка, 1971.

[61] S. Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity*. Gordon and Breach Science Publishers, 1974.

[62] Л. С. Кременчугский and О. В. Ройцина, *Пироэлектрические приемники излучения*. Киев: Наукова думка, 1979.

[63] C. Bowen, J. Taylor, E. Le Boulbar, D. Zabek, and V. Topolov, “A modified figure of merit for pyroelectric energy harvesting,” *Mater. Lett.*, vol. 138, pp. 243–246, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.004.

[64] T. Correia and Q. Zhang, Eds., *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*, vol. 34, no. 1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

[65] S. L. Bravina, N. V. Morozovsky, and A. A. Strokach, “Pyroelectricity: some new research and application aspects,” in *Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics*, 1997, vol. 3182, pp. 85–99, doi: 10.1117/12.280409.

[66] Y. Liu, J. F. Scott, and B. Dkhil, “Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, no. 3, p. 031102, Sep. 2016, doi: 10.1063/1.4958327.

[67] S. Jachalke *et al.*, “How to measure the pyroelectric coefficient?,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 2, p. 021303, Jun. 2017, doi: 10.1063/1.4983118.

[68] J. D. Baloga and C. W. Garland, “ac calorimetry at high pressure,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 48, no. 2, pp. 105–110, Feb. 1977, doi: 10.1063/1.1134987.

[69] Я. А. Крафтмахер, “Модуляционный метод измерения теплоемкости,” *Прикладная механика и техническая физика*, no. 5, pp. 176–180, 1962.

[70] X. Chen and C. Fang, “Study of electrocaloric effect in barium titanate nanoparticle with core–shell model,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 415, pp. 14–17, 2013, doi: 10.1016/j.physb.2013.01.033.

[71] B. Li, J. B. Wang, X. L. Zhong, F. Wang, Y. K. Zeng, and Y. C. Zhou, “Giant electrocaloric effects in ferroelectric nanostructures with vortex domain structures,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 21, pp. 7928–7932, 2013, doi: 10.1039/C3RA41252K.

[72] Y. K. Zeng *et al.*, “Influence of vortex domain switching on the electrocaloric property of a ferroelectric nanoparticle,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 57, pp. 30211–30214, 2014, doi: 10.1039/C4RA02878C.

[73] Z. Y. Chen, Y. X. Su, Z. D. Zhou, L. S. Lei, and C. P. Yang, “The influence of the electrical boundary condition on domain structures and electrocaloric effect of  $\text{PbTiO}_3$  nanostructures,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 055207, May 2016, doi: 10.1063/1.4950695.

[74] F. Wang, L. F. Liu, B. Li, Y. Ou, L. Tian, and W. Wang, “Inhomogeneous electric-field-induced negative/positive electrocaloric effects in ferroelectric nanoparticles,” *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 117, no. 5, p. 57002, Mar. 2017, doi: 10.1209/0295-5075/117/57002.

[75] A. N. Morozovska *et al.*, “Analytical description of the size effect on pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanoparticles,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 10, p. 104414, 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.104414.

[76] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. New York, NY: Springer New York, 2010.

[77] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, and S. V. Kalinin, “Topological defects in ferroic materials,” in *Springer Series in Materials Science*, vol. 228, J. Seidel, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 181–197.

[78] Droblich, Molnar, Gomonnai, Vysochanskii, and Prits, “The Effect of Size Factor on The Phase Transition in  $\text{SN}_2\text{P}_2\text{S}_6$  Crystals: Experimental Data and Simulation in ANNNI Model,” *Condens. Matter Phys.*, vol. 6, no. 2, p. 205, 2003, doi: 10.5488/CMP.6.2.205.

[79] I. Idehenre, Y. Barnakov, S. Basun, and D. Evans, “Spectroscopic studies of the effects of mechanochemical synthesis on  $\text{BaTiO}_3$  nanocolloids prepared using high-

energy ball-milling,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 16, p. 165501, 2018, doi: 10.1063/1.5046682.

[80] Y. Barnakov *et al.*, “Uncovering the mystery of ferroelectricity in zero dimensional nanoparticles,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 2, pp. 664–670, 2019, doi: 10.1039/C8NA00131F.

[81] G. Geneste, E. Bousquet, J. Junquera, and P. Ghosez, “Finite-size effects in BaTiO<sub>3</sub> nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 11, p. 112906, Mar. 2006, doi: 10.1063/1.2186104.

[82] J. Hong, G. Catalan, D. N. Fang, E. Artacho, and J. F. Scott, “Topology of the polarization field in ferroelectric nanowires from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 17, p. 172101, May 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.172101.

[83] M. Q. Cai, Y. Zheng, B. Wang, and G. W. Yang, “Nanosize confinement induced enhancement of spontaneous polarization in a ferroelectric nanowire,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 23, p. 232901, Dec. 2009, doi: 10.1063/1.3271175.

[84] E. Bousquet, N. A. Spaldin, and P. Ghosez, “Strain-Induced Ferroelectricity in Simple Rocksalt Binary Oxides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 3, p. 037601, Jan. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.037601.

[85] C. L. Wang and S. R. P. Smith, “Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, no. 36, pp. 7163–7171, Sep. 1995, doi: 10.1088/0953-8984/7/36/006.

[86] D. D. Fong, “Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films,” *Science (80-. )*, vol. 304, no. 5677, pp. 1650–1653, Jun. 2004, doi: 10.1126/science.1098252.

[87] J. J. Wang, X. Q. Ma, Q. Li, J. Britson, and L.-Q. Chen, “Phase transitions and domain structures of ferroelectric nanoparticles: Phase field model incorporating strong elastic and dielectric inhomogeneity,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 20, pp. 7591–7603, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.08.055.

[88] J. J. Wang, E. A. Eliseev, X. Q. Ma, P. P. Wu, A. N. Morozovska, and L.-Q. Chen, “Strain effect on phase transitions of BaTiO<sub>3</sub> nanowires,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 19, pp. 7189–7198, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.08.015.

- [89] E. A. Eliseev *et al.*, “Fixed volume effect on polar properties and phase diagrams of ferroelectric semi-ellipsoidal nanoparticles,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 91, no. 7, p. 150, Jul. 2018, doi: 10.1140/epjb/e2018-90133-6.
- [90] A. N. Morozovska, Y. M. Fomichov, P. Maksymovych, Y. M. Vysochanskii, and E. A. Eliseev, “Analytical description of domain morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles,” *Acta Mater.*, vol. 160, pp. 109–120, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.08.051.
- [91] Y.-B. Ma, N. Novak, J. Koruza, T. Yang, K. Albe, and B.-X. Xu, “Enhanced electrocaloric cooling in ferroelectric single crystals by electric field reversal,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 10, p. 100104, Sep. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.100104.
- [92] A. V. Kimmel, O. T. Gindele, D. M. Duffy, and R. E. Cohen, “Giant electrocaloric effect at the antiferroelectric-to-ferroelectric phase boundary in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 115, no. 2, p. 023902, Jul. 2019, doi: 10.1063/1.5096592.
- [93] L. W. Martin and A. M. Rappe, “Thin-film ferroelectric materials and their applications,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 16087, Nov. 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.87.
- [94] S. W. Smith, M. D. Henry, M. T. Brumbach, M. A. Rodriguez, and J. F. Ihlefeld, “Thickness scaling of pyroelectric response in thin ferroelectric  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 18, p. 182904, 2018, doi: 10.1063/1.5045635.
- [95] S. Pandya *et al.*, “Understanding the Role of Ferroelastic Domains on the Pyroelectric and Electrocaloric Effects in Ferroelectric Thin Films,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 5, p. 1803312, Feb. 2019, doi: 10.1002/adma.201803312.
- [96] M. T. Kesim, J. Zhang, S. P. Alpay, and L. W. Martin, “Enhanced electrocaloric and pyroelectric response from ferroelectric multilayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 5, p. 52901, 2014, doi: 10.1063/1.4892455.
- [97] S. Kar-Narayan and N. D. Mathur, “Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 3, p. 032002, Jan. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/3/032002.



[98] S. Kar-Narayan *et al.*, “Direct electrocaloric measurements of a multilayer capacitor using scanning thermal microscopy and infra-red imaging,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 3, p. 032903, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4788924.

[99] Y. Shi, L. Huang, A. K. Soh, G. J. Weng, S. Liu, and S. A. T. Redfern, “A scaling law for distinct electrocaloric cooling performance in low-dimensional organic, relaxor and anti-ferroelectrics,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 11111, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11633-y.

[100] S. Patel, A. Chauhan, J. Cuozzo, S. Lisenkov, I. Ponomareva, and R. Vaish, “Pyro-paraelectric and flexocaloric effects in barium strontium titanate: A first principles approach,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 16, p. 162901, Apr. 2016, doi: 10.1063/1.4947010.

[101] J. F. Nye and P. P. L. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Clarendon Press, 1985.

[102] W. H. Clingman and R. G. Moore, “Application of Ferroelectricity to Energy Conversion Processes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 4, pp. 675–681, Apr. 1961, doi: 10.1063/1.1736069.

[103] E. Fatuzzo, H. Kiess, and R. Nitsche, “Theoretical Efficiency of Pyroelectric Power Converters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 2, pp. 510–516, Feb. 1966, doi: 10.1063/1.1708205.

[104] P. D. Thacher, “Electrocaloric Effects in Some Ferroelectric and Antiferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Compounds,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 4, pp. 1996–2002, Mar. 1968, doi: 10.1063/1.1656478.

[105] A. S. Mischenko, Zhang Q, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, “Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ ,” *Science (80-. )*, vol. 311, no. 5765, pp. 1270–1271, 2006, doi: 10.1126/science.1123811.

[106] R. Kumar and S. Singh, “Giant electrocaloric and energy storage performance of  $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3](1-x)-[\text{LiSbO}_3] x$  nanocrystalline ceramics,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 3186, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21305-0.

[107] D. Saranya, A. R. Chaudhuri, J. Parui, and S. B. Krupanidhi, “Electrocaloric effect of PMN-PT thin films near morphotropic phase boundary,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 3, pp. 259–262, Jun. 2009, doi: 10.1007/s12034-009-0039-3.

[108] M. C. Rose and R. E. Cohen, “Giant Electrocaloric Effect Around  $T_c$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 18, p. 187604, Nov. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.187604.

[109] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, G. S. Svechnikov, and S. V. Kalinin, “Pyroelectric response of ferroelectric nanowires: Size effect and electric energy harvesting,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 4, p. 042009, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3474964.

[110] M. Liu and J. Wang, “Giant electrocaloric effect in ferroelectric nanotubes near room temperature,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 7728, Jul. 2015, doi: 10.1038/srep07728.

[111] A. K. Tagantsev and G. Gerra, “Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, p. 051607, Sep. 2006, doi: 10.1063/1.2337009.

[112] I. P. Batra, P. Wurfel, and B. D. Silverman, “New Type of First-Order Phase Transition in Ferroelectric Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 30, no. 9, pp. 384–387, Feb. 1973, doi: 10.1103/PhysRevLett.30.384.

[113] P. Wurfel and I. P. Batra, “Depolarization effects in thin ferroelectric films,” *Ferroelectrics*, vol. 12, no. 1, pp. 55–61, Jan. 1976, doi: 10.1080/00150197608241393.

[114] M. Stengel and N. A. Spaldin, “Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors,” *Nature*, vol. 443, no. 7112, pp. 679–682, Oct. 2006, doi: 10.1038/nature05148.

[115] M. Stengel, D. Vanderbilt, and N. A. Spaldin, “First-principles modeling of ferroelectric capacitors via constrained displacement field calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 22, p. 224110, Dec. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.224110.

[116] A. K. Tagantsev, G. Gerra, and N. Setter, “Short-range and long-range contributions to the size effect in metal-ferroelectric-metal heterostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 17, p. 174111, May 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.174111.

[117] J. Junquera and P. Ghosez, “Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films,” *Nature*, vol. 422, no. 6931, pp. 506–509, Apr. 2003, doi: 10.1038/nature01501.

[118] G. B. Stephenson and M. J. Highland, “Equilibrium and stability of polarization in ultrathin ferroelectric films with ionic surface compensation,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 6, p. 064107, Aug. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.064107.

[119] M. J. Highland *et al.*, “Equilibrium Polarization of Ultrathin  $\text{PbTiO}_3$  with Surface Compensation Controlled by Oxygen Partial Pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 18, p. 187602, Oct. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.187602.

[120] A. N. Morozovska *et al.*, “Flexocoupling impact on size effects of piezoresponse and conductance in mixed-type ferroelectric semiconductors under applied pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 17, p. 174101, Nov. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.174101.

[121] I. S. Vorotiahin, E. A. Eliseev, Q. Li, S. V. Kalinin, Y. A. Genenko, and A. N. Morozovska, “Tuning the polar states of ferroelectric films via surface charges and flexoelectricity,” *Acta Mater.*, vol. 137, pp. 85–92, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.07.033.

[122] E. A. Eliseev *et al.*, “Defect-driven flexochemical coupling in thin ferroelectric films,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 2, p. 024102, Jan. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.024102.

[123] A. N. Morozovska, V. V. Khist, M. D. Glinchuk, V. Gopalan, and E. A. Eliseev, “Linear antiferrodistortive-antiferromagnetic effect in multiferroics: Physical manifestations,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 5, p. 054421, Aug. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.054421.

[124] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric crystals*. Oxford: Pergamon Press, 1962.

[125] J. Kułək, I. Szafraniak, B. Hilczer, and M. Połomska, “Dielectric and pyroelectric response of PVDF loaded with  $\text{BaTiO}_3$  obtained by mechanosynthesis,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 47–51, pp. 4448–4452, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.077.

[126] X. Zhang *et al.*, “Ultrahigh Energy Density of Polymer Nanocomposites Containing  $\text{BaTiO}_3@ \text{TiO}_2$  Nanofibers by Atomic-Scale Interface Engineering,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 819–824, Feb. 2015, doi: 10.1002/adma.201404101.

[127] J. Hlinka and P. Márton, “Phenomenological model of a 90° domain wall in BaTiO<sub>3</sub>-type ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 10, p. 104104, Sep. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.104104.

[128] P. Marton, I. Rychetsky, and J. Hlinka, “Domain walls of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> within the Ginzburg-Landau-Devonshire phenomenological model,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 14, p. 144125, Apr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.144125.

[129] W. Ma and L. E. Cross, “Flexoelectricity of barium titanate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, p. 232902, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2211309.

[130] I. Ponomareva, A. K. Tagantsev, and L. Bellaiche, “Finite-temperature flexoelectricity in ferroelectric thin films from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 10, p. 104101, Mar. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.104101.

[131] M. D. Glinchuk, A. V. Ragulya, and V. A. Stephanovich, *Nanoferroics*, vol. 177. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013.

[132] S. Lang and D. Das-Gupta, “Pyroelectricity: Fundamentals and applications,” in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. 4, Elsevier, 2001, pp. 1–55.

[133] A. Batra and M. Aggarwal, *Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators, and Energy Harvesters*. Bellingham, Washington USA: SPIE, 2013.

[134] S. Bravina, N. Morozovsky, J. Kulek, and B. Hilczer, “Pyroelectric Thermowave Probing and Polarization Reversal in TGS/PEO Composites,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 497, no. 1, pp. 109/[441]-120/[452], Dec. 2008, doi: 10.1080/15421400802458761.

[135] S. L. Bravina, N. V. Morozovsky, D. S. Hum, R. K. Route, and M. M. Fejer, “Pyroelectric and Ferroelectric Study of Polarisation Reversal in Near-Stoichiometric LiTaO<sub>3</sub>,” *Ferroelectrics*, vol. 400, no. 1, pp. 185–194, Sep. 2010, doi: 10.1080/00150193.2010.505533.

[136] G. G. Wiseman, “Electrocaloric effect in potassium dihydrogen phosphate,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 16, no. 6, pp. 588–593, Jun. 1969, doi: 10.1109/T-ED.1969.16804.

- [137] E. A. Eliseev and A. N. Morozovska, “General approach for the description of size effects in ferroelectric nanosystems,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 19, pp. 5149–5160, Oct. 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3473-0.
- [138] M. Guo, M. Wu, W. Gao, B. Sun, and X. Lou, “Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> thin films in an ultra-low temperature range,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 3, pp. 617–621, 2019, doi: 10.1039/C8TC05108A.
- [139] M. Iwata, Z. Kutnjak, Y. Ishibashi, and R. Blinc, “Theoretical Analysis of the Temperature–Field Phase Diagrams of Perovskite-Type Ferroelectrics,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 77, no. 3, p. 034703, Mar. 2008, doi: 10.1143/JPSJ.77.034703.
- [140] J. Burfoot and G. Taylor, *Polar Dielectrics and Their Applications*. Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1979.
- [141] *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*, vol. 41, no. 1. 2011.
- [142] G. Zhang *et al.*, “Colossal room-temperature electrocaloric effect in ferroelectric polymer nanocomposites using Nanostructured barium strontium titanates,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7164–7174, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b03371.
- [143] J. Zhang, X. Hou, and J. Wang, “Direct and indirect methods based on effective Hamilton for electrocaloric effect of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticle,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 31, no. 25, p. 255402, 2019, doi: 10.1088/1361-648X/ab119b.
- [144] M. Dietze and M. Es-Souni, “Dielectric and pyroelectric properties of thick and thin film relaxor-ceramic/PVDF-TrFE composites,” *Funct. Compos. Struct.*, vol. 1, no. 3, p. 035005, 2019, doi: 10.1088/2631-6331/ab3d7a.
- [145] J. Shi *et al.*, “Electrocaloric Cooling Materials and Devices for Zero-Global-Warming-Potential, High-Efficiency Refrigeration,” *Joule*, vol. 3, no. 5, pp. 1200–1225, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.03.021.
- [146] J. Ouyang, Ed., *Nanostructures in Ferroelectric Films for Energy Applications: Domains, Grains, Interfaces and Engineering Methods*. Elsevier, 2019.
- [147] Y. Bai *et al.*, “The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO<sub>3</sub> thick film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 9, p. 094103, 2011, doi: 10.1063/1.3658251.

[148] F. Varenne *et al.*, “Multimodal Dispersion of Nanoparticles: A Comprehensive Evaluation of Size Distribution with 9 Size Measurement Methods,” *Pharm. Res.*, vol. 33, no. 5, pp. 1220–1234, 2016, doi: 10.1007/s11095-016-1867-7.

[149] J. Robertson *et al.*, “Purification of Nanoparticles by Size and Shape,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 27494, 2016, doi: 10.1038/srep27494.

[150] D. Karpinsky *et al.*, “Ferromagnetic-like behavior of Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>–KBr nanocomposites,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 10417, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-46834-0.

[151] R. Herchig, C.-M. Chang, B. Mani, and I. Ponomareva, “Electrocaloric effect in ferroelectric nanowires from atomistic simulations,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 17294, 2015, doi: 10.1038/srep17294.

[152] H.-H. H. Wu, J. Zhu, and T.-Y. Y. Zhang, “Size-dependent ultrahigh electrocaloric effect near pseudo-first-order phase transition temperature in barium titanate nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37476–37484, 2015, doi: 10.1039/C5RA05008A.

[153] H. Huang *et al.*, “Size effects of electrocaloric cooling in ferroelectric nanowires,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 4, pp. 1566–1575, 2018, doi: 10.1111/jace.15304.

[154] H. Shevliakova *et al.*, “Ferroelectric Nanocomposites: Influence of Nanoparticles Size on Electrocaloric Conversion Parameters,” in *IEEE 40th International conference on electronics and nanotechnology (ELNANO)*, 2020, pp. 105–108, doi: 10.1109/ELNANO50318.2020.9108206.

[155] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji, and T. Atake, “Size effect on crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO<sub>3</sub> nanopowder,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 81, no. 3, pp. 627–630, 2005, doi: 10.1007/s10973-005-0834-z.

[156] M. Aoki, Y. Sato, R. Teranishi, and K. Kaneko, “Measurement of Barium Ion Displacement Near Surface in a Barium Titanate Nanoparticle by Scanning Transmission Electron Microscopy,” *Appl. Microsc.*, vol. 48, no. 1, pp. 27–32, 2018, doi: 10.9729/AM.2018.48.1.27.

[157] C. Fang, D. Zhou, and S. Gong, “Core-shell structure and size effect in barium titanate nanoparticle,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 6–7, pp. 1317–1322, 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.01.024.

[158] W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, and B. D. Qu, “Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 2, pp. 698–703, Jul. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.698.

[159] D. Caruntu *et al.*, “Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 30, pp. 12955–12969, 2015, doi: 10.1039/C5NR00737B.

[160] S. Nayak, T. Chaki, and D. Khastgir, “Spherical ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  nanoparticles with high permittivity: Switchable dielectric phase transition with temperature,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 13, pp. 14490–14498, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.056.

[161] D. Evans *et al.*, “Electric field interactions and aggregation dynamics of ferroelectric nanoparticles in isotropic fluid suspensions,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 17, p. 174111, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.174111.

[162] A. Lorenz *et al.*, “Doping the nematic liquid crystal 5CB with milled  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles,” *Phys. Rev. E*, vol. 86, no. 5, p. 051704, 2012, doi: 10.1103/PhysRevE.86.051704.

[163] E. Beh *et al.*, “Molecular catalysis at polarized interfaces created by ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$ ,” *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 2790–2794, 2017, doi: 10.1039/C6SC05032H.

[164] S. Basun *et al.*, “Dipole moment and spontaneous polarization of ferroelectric nanoparticles in a nonpolar fluid suspension,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 2, p. 024105, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.024105.

[165] S. Starzonek *et al.*, “Impact of ferroelectric and superparaelectric nanoparticles on phase transitions and dynamics in nematic liquid crystals,” *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 2, p. 022705, 2017, doi: 10.1103/PhysRevE.96.022705.

[166] S. Aoyagi *et al.*, “Composite Structure of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticle Investigated by SR X-Ray Diffraction,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 71, no. 5, pp. 1218–1221, May 2002, doi: 10.1143/JPSJ.71.1218.

[167] T. Hoshina *et al.*, “Phase Transition Behavior of Barium Titanate Nanoparticles,” *Key Eng. Mater.*, vol. 320, pp. 131–134, Sep. 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.320.131.

[168] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, “Ferroelectric nanocomposites: Influence of nanoparticle size distribution on electrocaloric conversion parameters,” in *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 2020, pp. 105–108, doi: 10.1109/ELNANO50318.2020.9108206.

[169] Г. В. Шевлякова, Г. С. Свєчніков, М. В. Морозовський, and Г. М. Морозовська, “Фероелектричні наночастинки в нанокомпозиті. Вплив розподілу за розмірами на температурні залежності піроелектричного і електрокалоричного перетворення,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, vol. 25, no. 3, pp. 27–35, Dec. 2020, doi: 10.20535/2523-4455.mea.209142.

[170] Y. Nahas *et al.*, “Inverse transition of labyrinthine domain patterns in ferroelectric thin films,” *Nature*, vol. 577, no. 7788, pp. 47–51, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41586-019-1845-4.

[171] S. Cherifi-Hertel *et al.*, “Non-Ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 15768, Aug. 2017, doi: 10.1038/ncomms15768.

[172] J. Hlinka and P. Ondrejko, “Chapter Four - Skyrmions in ferroelectric materials,” in *Recent Advances in Topological Ferroics and their Dynamics*, vol. 70, R. L. Stamps and H. Schultheiß, Eds. Academic Press, 2019, pp. 143–169.

[173] P. Chen *et al.*, “Atomic imaging of mechanically induced topological transition of ferroelectric vortices,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 1840, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15616-y.



[174] Z. Li *et al.*, “High-density array of ferroelectric nanodots with robust and reversibly switchable topological domain states,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 8, p. e1700919, Aug. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700919.

[175] D. Karpov *et al.*, “Three-dimensional imaging of vortex structure in a ferroelectric nanoparticle driven by an electric field,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 280, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00318-9.

[176] J. M. Gregg, “Exotic Domain States in Ferroelectrics: Searching for Vortices and Skyrmions,” *Ferroelectrics*, vol. 433, no. 1, pp. 74–87, Jan. 2012, doi: 10.1080/00150193.2012.678131.

[177] F. Xue *et al.*, “Switching the curl of polarization vectors by an irrotational electric field,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 10, p. 100103, Sep. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.100103.

[178] L. Baudry, A. Sené, I. A. Luk’yanchuk, L. Lahoche, and J. F. Scott, “Polarization vortex domains induced by switching electric field in ferroelectric films with circular electrodes,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 2, p. 024102, Jul. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.024102.

[179] J. Liu, W. Chen, and Y. Zheng, “Shape-induced phase transition of vortex domain structures in ferroelectric nanodots and their controllability by electrical and mechanical loads,” *Theor. Appl. Mech. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 81–87, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.taml.2017.01.001.

[180] W. J. Chen and Y. Zheng, “Vortex switching in ferroelectric nanodots and its feasibility by a homogeneous electric field: Effects of substrate, dislocations and local clamping force,” *Acta Mater.*, vol. 88, pp. 41–54, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.01.041.

[181] C. M. Wu *et al.*, “Controllability of Vortex Domain Structure in Ferroelectric Nanodot: Fruitful Domain Patterns and Transformation Paths,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 3946, May 2015, doi: 10.1038/srep03946.

[182] W. M. Xiong, Q. Sheng, W. J. Chen, C. M. Wu, B. Wang, and Y. Zheng, “Large controllability of domain evolution in ferroelectric nanodot via isotropic surface charge

screening,” *Appl. Phys. A*, vol. 122, no. 8, p. 783, Aug. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0296-0.

[183] D. Zhu, J. Mangeri, R. Wang, and S. Nakhmanson, “Size, shape, and orientation dependence of the field-induced behavior in ferroelectric nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 13, p. 134102, Apr. 2019, doi: 10.1063/1.5088864.

[184] J.-J. Wang, B. Wang, and L.-Q. Chen, “Understanding, Predicting, and Designing Ferroelectric Domain Structures and Switching Guided by the Phase-Field Method,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 127–152, Jul. 2019, doi: 10.1146/annurev-matsci-070218-121843.

[185] J. Mangeri, Y. Espinal, A. Jokisaari, S. Pamir Alpay, S. Nakhmanson, and O. Heinonen, “Topological phase transformations and intrinsic size effects in ferroelectric nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 4, pp. 1616–1624, 2017, doi: 10.1039/C6NR09111C.

[186] J. Mangeri, S. P. Alpay, S. Nakhmanson, and O. G. Heinonen, “Electromechanical control of polarization vortex ordering in an interacting ferroelectric-dielectric composite dimer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 9, p. 092901, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5046080.

[187] K. C. Pitike *et al.*, “Metastable vortex-like polarization textures in ferroelectric nanoparticles of different shapes and sizes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 6, p. 064104, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5037163.

[188] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, Y. M. Fomichov, Y. M. Vysochanskii, V. Y. Reshetnyak, and D. R. Evans, “Controlling the domain structure of ferroelectric nanoparticles using tunable shells,” *Acta Mater.*, vol. 183, pp. 36–50, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2019.11.012.

[189] A. N. Morozovska *et al.*, “Electric field control of three-dimensional vortex states in core-shell ferroelectric nanoparticles,” *Acta Mater.*, vol. 200, pp. 256–273, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.09.003.

[190] D. P. DiVincenzo, “Quantum Computation,” *Science (80-. )*, vol. 270, no. 5234, pp. 255–261, Oct. 1995, doi: 10.1126/science.270.5234.255.

[191] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

[192] S. Lin, T. Lü, C. Jin, and X. Wang, “Size effect on the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 13, p. 134115, Oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.134115.

[193] D. A. Freedman, D. Roundy, and T. A. Arias, “Elastic effects of vacancies in strontium titanate: Short- and long-range strain fields, elastic dipole tensors, and chemical strain,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 6, p. 064108, Aug. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.064108.

[194] Y. Kim, A. S. Disa, T. E. Babakol, and J. D. Brock, “Strain screening by mobile oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 25, p. 251901, Jun. 2010, doi: 10.1063/1.3455157.

[195] E. A. Eliseev *et al.*, “Flexo-Elastic Control Factors of Domain Morphology in Core-Shell Ferroelectric Nanoparticles: Soft and Rigid Shells,” *Acta Mater.*, p. 116889, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.116889.

[196] A. Sundaresan and C. N. R. Rao, “Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles,” *Nano Today*, vol. 4, no. 1, pp. 96–106, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.nantod.2008.10.002.

[197] A. Sagdeo *et al.*, “Disappearance of dielectric anomaly in spite of presence of structural phase transition in reduced BaTiO<sub>3</sub> : Effect of defect states within the bandgap,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 16, p. 161424, Apr. 2018, doi: 10.1063/1.5010870.

[198] V. Stepkova, P. Marton, and J. Hlinka, “Ising lines: Natural topological defects within ferroelectric Bloch walls,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 9, p. 094106, Sep. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.094106.

[199] J. Zhu *et al.*, “Phase coexistence evolution of nano BaTiO<sub>3</sub> as function of particle sizes and temperatures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 6, p. 064110, Sep. 2012, doi: 10.1063/1.4751332.

[200] A. N. Morozovska and M. D. Glinchuk, “Flexo-chemo effect in nanoferroics as a source of critical size disappearance at size-induced phase transitions,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 9, p. 094109, Mar. 2016, doi: 10.1063/1.4942859.

[201] M. Y. Gureev, A. K. Tagantsev, and N. Setter, “Head-to-head and tail-to-tail  $180^\circ$  domain walls in an isolated ferroelectric,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 18, p. 184104, May 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.184104.

[202] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, G. S. Svechnikov, P. Maksymovych, and S. V. Kalinin, “Domain wall conduction in multiaxial ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 4, p. 045312, Jan. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.045312.

[203] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, C. T. Nelson, and S. V. Kalinin, “Intrinsic structural instabilities of domain walls driven by gradient coupling: Meandering antiferrodistortive-ferroelectric domain walls in  $\text{BiFeO}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 99, no. 1, p. 014112, Jan. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.014112.

[204] M. J. Han *et al.*, “Mapping gradient-driven morphological phase transition at the conductive domain walls of strained multiferroic films,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 10, p. 104109, Sep. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.104109.

[205] C. Ederer and N. A. Spaldin, “Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 25, p. 257601, Dec. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.257601.

[206] N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, and A. K. Tagantsev, “Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 9, pp. 1988–1991, Mar. 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.1988.

[207] N. Balke *et al.*, “Enhanced electric conductivity at ferroelectric vortex cores in  $\text{BiFeO}_3$ ,” *Nat. Phys.*, vol. 8, no. 1, pp. 81–88, Jan. 2012, doi: 10.1038/nphys2132.

[208] B. Winchester, N. Balke, X. X. Cheng, A. N. Morozovska, S. Kalinin, and L. Q. Chen, “Electroelastic fields in artificially created vortex cores in epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 5, p. 052903, Aug. 2015, doi: 10.1063/1.4927750.

[209] B. Van Waeyenberge *et al.*, “Magnetic vortex core reversal by excitation with short bursts of an alternating field,” *Nature*, vol. 444, no. 7118, pp. 461–464, Nov. 2006, doi: 10.1038/nature05240.

[210] R. Hertel, S. Gliga, M. Fähnle, and C. M. Schneider, “Ultrafast Nanomagnetic Toggle Switching of Vortex Cores,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 11, p. 117201, Mar. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.117201.

[211] S.-K. Kim, Y.-S. Choi, K.-S. Lee, K. Y. Gusliencko, and D.-E. Jeong, “Electric-current-driven vortex-core reversal in soft magnetic nanodots,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 8, p. 082506, Aug. 2007, doi: 10.1063/1.2773748.

[212] R. Hertel, “Ultrafast domain wall dynamics in magnetic nanotubes and nanowires,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 48, p. 483002, Dec. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/48/483002.

[213] V. I. Yukalov and E. P. Yukalova, “Ultrafast polarization switching in ferroelectrics,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 1, no. 3, p. 033136, Nov. 2019, doi: 10.1103/PhysRevResearch.1.033136.

[214] D. Cann, B. Gibbons, T. Ansell, and J. E. J. Abbot, “Electrocaloric device,” US 10056539 B2, 2014.

[215] G. Zhang, Z. Hu, L. Weng, S. Jiang, and M. Li, “Ferroelectric polymer electrocaloric material and preparation method thereof,” US 10625473 B2, 2020.

[216] Y. Kaneko, “Electrocaloric material,” US 2015/0155467 A1, 2014.

[217] Q. Zhang *et al.*, “Polymer-based electrocaloric cooling devices,” US 8869542 B2.

[218] Q. Zhang and A. Cheng, “Solid refrigerant applicable to refrigeration equipment,” 104152117B, 2014.

[219] Q. Zhang and A. Cheng, “Cooling device including an electrocaloric composite,” US 2015/0027132 A1, 2013.

[220] Г. В. Шевлякова, Г. М. Морозовська, та М. В. Морозовський, “Охолоджувальний пристрій,” 2021 (не опубліковано)

## ДОДАТКИ

### ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертацій

Праці в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk, H. V. Shevliakova, G. S. Svechnikov, M. V. Silibin, A. V. Sysa, A. Yaremkevich, N. V. Morozovsky, V. V. Shvartsman, ‘Analytical description of the size effect on pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanoparticles’, *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 10, p. 104414, 2019, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.3.104414. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем значною мірою виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами.

[2] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, ‘The influence of the distribution function of ferroelectric nanoparticles sizes on their electrocaloric and pyroelectric properties’, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, pp. 1–1, 2020, doi: 10.1109/TUFFC.2020.3004740. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем повністю виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст статті.

[3] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, R. Hertel, H. V. Shevliakova, Ye. M. Fomichov, V. Yu. Reshetnyak, D. R. Evans, “Flexo-Elastic Control Factors of Domain Morphology in Core-Shell Ferroelectric Nanoparticles: Soft and Rigid Shells,” *Acta Mater.*, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.116889. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано тестування коду написаного для моделювання скінченних елементів та разом зі співавторами обговорено отримані результати.

[4] Г. В. Шевлякова, Г. С. Свечніков, М. В. Морозовський, і Г. М. Морозовська, ‘Фероелектричні наночастинки в нанокомпозиті. Вплив розподілу за розмірами на температурні залежності піроелектричного і електрокалоричного перетворення’, *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, т. 25,

№ 3, С. 27–35, 2020, doi: 10.20535/2523-4455.me.209142. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем повністю виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст статті.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] Шевлякова Г. В., Свечніков Г. С., Морозовська Г.М. ‘Вплив пасивного шару на розподіл електричного поля в сегнетоелектричних тонких плівках’, *XI Міжнародна науково-технічна конференція молодих вчених «Електроніка-2019»*, Київ, 23-24 квітня 2019. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем розв’язано запропоновану задачу, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення з співавторами, написано текст тез, зроблено доповідь на конференції.

[2] N. V. Morozovsky, H. V. Shevliakova, and G. S. Svechnikov, ‘Size Effect in Multilayer Pyroactive Structures’, in *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, 16-18 April 2019, pp. 173–176, doi: 10.1109/ELNANO.2019.8783802. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано чисельні обрахунки, проведено апроксимацію експериментальних даних, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст тез, зроблено доповідь.

[3] A. D. Yaremkevich, H. V. Shevliakova, O. M. Fesenko, N. V. Morozovsky, and A. N. Morozovska, ‘Size effect on pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanoparticles’, in *7th International Conference ‘Nanotechnologies and Nanomaterials’ NANO-2019*, Lviv, 27-30 August 2019, p. 697. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано чисельні обрахунки, проведено обговорення результатів зі співавторами.

[4] N. V. Morozovsky, H. V. Shevliakova, A. D. Yaremkevich, G. S. Svechnikov, M. V. Silibin, V. V. Shvartsman, and A. N. Morozovska, ‘Ferroelectric Nanocomposites: Influence of Nanoparticle Sizes on Pyroelectric and Electrocaloric Conversion Parameters’, in *VIII International seminar ‘Properties of ferroelectric and superionic systems’*,

Uzhhorod, 29-30 October 2019, pp. 65–68. **Особистий внесок здобувача:** проведено обговорення результатів зі співавторами.

[5] H. V. Shevliakova, ‘Ferroelectric nanocomposites: influence of nanoparticle sizes distribution on *pyroelectric* and electrocaloric conversion parameters’, in *X Young Scientists Conference ‘Problems of Theoretical Physics’*, Kyiv, 23-24 December 2019, pp. 22–22. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст тез, зроблено доповідь.

[6] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, ‘Ferroelectric nanocomposites: Influence of nanoparticle size distribution on electrocaloric conversion parameters’, in *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, 22-25 April 2020, pp. 105–108, doi: 10.1109/ELNANO50318.2020.9108206. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст тез, зроблено доповідь.

[7] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, ‘Electrocaloric and Pyroelectric properties of ferroelectric nanoparticles with size *distributed* according to the Truncated normal distribution’, in *8th International Conference ‘Nanotechnologies and Nanomaterials’ NANO-2020*, Lviv 26-29 August 2020, p. 223. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст тез, зроблено доповідь.

[8] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, R. Hertel, and D. R. Evans, “Influence of Mismatch Strain on Electrocaloric Properties of Core-Shell Ferroelectric Nanoparticles,” in *XI Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics,”* Kyiv, 27 October 2020, pp. 20–22. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем виконано чисельні обрахунки електрокалоричних характеристик, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами, написано початковий текст тез, зроблено доповідь.



Які додатково відображають наукові результати дисертації

[1] Г. В. Шевлякова, Г. М. Морозовська і Г. С. Свечніков, ‘Вплив пасивного шару на розподіл електричного поля в сегнетоелектричних тонких плівках’, Електронна та Акустична Інженерія, т. 2, № 1, С. 6–10, 2019, doi: 10.20535/2617-0965.2019.2.1.162158. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем розв’язано запропоновану задачу, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення з співавторами, написано текст тез, зроблено доповідь на конференції.

[2] Morozovska, A. N., Eliseev, E. A., Shevliakova, H. V., Ya. Yu. Lopatina, G. I. Dovbeshko, M. D. Glinchuk, Y. Kim, and S. V. Kalinin, Correlation between corrugation-induced flexoelectric polarization and conductivity of low-dimensional transition metal dichalcogenides. *Physical Review Applied*, vol. 15, no. 4, p. 044051, 2021, doi: 10.1103/PhysRevApplied.15.044051. **Особистий внесок здобувача:** здобувачем частково виконано чисельні обрахунки, проаналізовано отримані результати та проведено обговорення результатів зі співавторами.

## ДОДАТОК Б.

Параметри ядра  $\text{BaTiO}_3$  покритого оболонкою  $\text{SrTiO}_3$ Таблиця Б.1. Коефіцієнти ЛГД та інші матеріальні параметри ядра  $\text{BaTiO}_3$  покритого оболонкою  $\text{SrTiO}_3$  [195].

Коефіцієнт	Числове значення
$\varepsilon_{b,e}$	$\varepsilon_b = 7$ (фонова ядра); $\varepsilon_e = 10$ (середовища)
$a_i$ (Кл $^{-2}$ ·м·Дж)	$a_1 = 3,34 (T-381) \times 10^5$ , $\alpha_T = 3,34 \times 10^5$ ; ( $a_1 = -2,94 \times 10^7$ за 298 К)
$a_{ij}$ (Кл $^{-4}$ ·м $^5$ ·Дж)	$a_{11} = 4,69 (T-393) \times 10^6 - 2,02 \times 10^8$ , $a_{12} = 3,230 \times 10^8$ , (за 298 К $a_{11} = -6,71 \times 10^8$ , $a_{12} = 3,23 \times 10^8$ )
$a_{ijk}$ (Кл $^{-6}$ ·м $^9$ ·Дж)	$a_{111} = -5,52 (T-393) \times 10^7 + 2,76 \times 10^9$ , $a_{112} = 4,47 \times 10^9$ , $a_{123} = 4,91 \times 10^9$ (за 298 К $a_{111} = 82,8 \times 10^8$ , $a_{112} = 44,7 \times 10^8$ , $a_{123} = 49,1 \times 10^8$ )
$Q_{ij}$ (Кл $^{-2}$ ·м $^4$ )	$Q_{11} = 0,11$ , $Q_{12} = -0,043$ , $Q_{44} = 0,059$
$s_{ij}$ ( $\times 10^{-12}$ Па $^{-1}$ )	$s_{11} = 8,3$ , $s_{12} = -2,7$ , $s_{44} = 9,24$
$g_{ij}$ ( $\times 10^{-10}$ Кл $^{-2}$ м $^3$ Дж)	$g_{11} = 1,0$ , $g_{12} = 0,3$ , $g_{44} = 0,2$
$F_{ij}$ ( $\times 10^{-11}$ Кл $^{-1}$ м $^3$ ) $f_{ij}$ (В)	$F_{11} = 2$ , $F_{12} = 1,8$ , $F_{44} = 6$ (ці значення використовуються для оцінки, точні значення невідомі) $f_{11} = 6,6$ , $f_{12} = 6,4$ , $f_{44} = 6,5$
$\nu_{ijklm}$	0 (характерні значення невідомі для $\text{BaTiO}_3$ та ін. перовськітів)
$a_i^{(s)}$	0 (що відповідає так званим природним граничним умовам)
$\beta_T^{(c)}$ ( $10^{-6}$ К $^{-1}$ )	9,8 (коефіцієнт теплового розширення)
$a_{cubic}^{(c)}$	4,035 Å стала решітки за 1000 °С
Електричні параметри регульована оболонка $\text{SrTiO}_3$	
$\varepsilon_s(T)$	$\left(\varepsilon_0 \alpha_T T_q^{(E)}\right)^{-1} \left(\coth\left(T_q^{(E)}/T\right) - \coth\left(T_q^{(E)}/T_0^{(E)}\right)\right)^{-1}$
$\alpha_T$ ( $10^6$ м/(Ф К))	0,75
$T_{0,q}^{(E)}$ (К)	$T_0^{(E)} = 30$ К, $T_q^{(E)} = 54$ К
Пружні параметри “жорсткої” оболонки $\text{SrTiO}_3$ (об’ємна речовина)	
$Q_{ij}^{(s)}$ (Кл $^{-2}$ ·м $^4$ )	$Q_{11}^{(s)} = 0,051$ , $Q_{12}^{(s)} = -0,016$ , $Q_{44}^{(s)} = 0,020$
$s_{ij}^{(s)}$ ( $10^{-12}$ Па $^{-1}$ )	$ s_{ij}^{(s)}  > 10^{-8}$ Па $^{-1}$
$\beta_T^{(s)}$ ( $10^{-6}$ К $^{-1}$ )	10,8 (коефіцієнт теплового розширення)
$a_{cubic}^{(s)}$	3,946 Å стала решітки за 1000 °С

Продовження таблиці Б.1.

Пружні параметри “жорсткої” оболонка $\text{SrTiO}_3$ (об’ємний кристал)	
$Q_{ij}^{(s)}$ (Кл $^{-2}$ ·м $^4$ )	$Q_{11}^{(s)} = 0,051, Q_{12}^{(s)} = -0,016, Q_{44}^{(s)} = 0,020$
$s_{ij}^{(s)}$ (10 $^{-12}$ Па $^{-1}$ )	$s_{11}^{(s)} = 3,52, s_{12}^{(s)} = -0,85, s_{44}^{(s)} = 7,87$
$W_{ij}^V$ (а $^3$ )	$W_{11}^V = 16,33, W_{22}^V = W_{33}^V = -8,05$
$\Delta R$ (нм)	4 (змінюється від 4 нм до 10 нм)
$R_d$ (нм)	>100 нм (оболонка - параелектричний матеріал)

## ДОДАТОК В.

## Порівняння з експериментом

На момент початку роботи над дисертацією існувало дуже мало теоретичних розрахунків [70, 192], але достатньо багато результатів експериментальних вимірювань [17, 21, 22, 162, 163, 199], спонтанної поляризації та діелектричної сприйнятливості квазі-сферичних наночастинок титанату барію у вигляді нанопорошків та нанокерамік. Лише в роботі [70] теоретично досліджувався електрокалоричний ефект наночастинок титанату барію в оболонці. Нам невідомі роботи по вимірюванню розмірних ефектів піроелектричного та/або електрокалоричного відгуку сферичних наночастинок. Також ми не знайшли експериментальні роботи по розмірним ефектам електрокалоричних або піроелектричних властивостей нанокompозиту на основі сферичних наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ . Порівняння теоретичних розрахунків з такими експериментом є необхідним для верифікації запропонованих моделей та підходів з метою подальшої оптимізації за допомогою розмірного ефекту.

Одержані нами результати розрахунків спонтанної поляризації та діелектричної сприйнятливості квазі-сферичних наночастинок титанату барію якісно узгоджуються з експериментами [17, 21, 22, 162, 163, 199]. Зокрема спонтанна поляризація наночастинок спадає із зменшенням їх розміру та зникає нижче критичного розміру. Діелектрична сприйнятливість має різкий максимум при критичному розмірі. Також якісно узгоджуються з експериментом температурні залежності спонтанної поляризації та діелектричної сприйнятливості квазі-сферичних наночастинок титанату барію. Але якісного порівняння з експериментом замало для того, аби стверджувати, що результати проведеного моделювання застосовні для подальшої оптимізації наноматеріалу для приладів мікро- та наноелектроніки.

В цьому додатку ми намагаємося викласти результати порівняння наших теоретичних розрахунків із вимірюваннями нанокompозиту, що складається з матриці релаксорного фероелектрика PVDF та наночастинок  $\text{BaTiO}_3$ . Експериментальні дані одержані нашими німецькими колегами (Prof. Vladimir V. Shvartsman et al), для різної

концентрації наночастинок, ще не опубліковані, тому що багато деталей потребують подальшого експериментального та теоретичного доопрацювання.

Розрахунки діелектричної проникності композиту, з відомими діелектричними проникностями матриці  $\epsilon_M$  та наночастинок  $\epsilon_{NP}$ , в залежності від об'ємної долі наночастинок  $p$  проводилися за двома основними моделями:

1. Модель Максвелла–Гарнетта<sup>1</sup>, яка підходить для сферичних наночастинок, за умови їх малої об'ємної частки (істотно менше 10%):

$$\epsilon = \epsilon_M \left( 1 + \frac{3p(\epsilon_{NP} - \epsilon_M)/(\epsilon_{NP} + 2\epsilon_M)}{1 - p(\epsilon_{NP} - \epsilon_M)/(\epsilon_{NP} + 2\epsilon_M)} \right)^{-1} \quad (B.1)$$

2. Модель Бруггемана<sup>2</sup>:

$$\epsilon = \frac{1}{4} \left( H_b + \sqrt{8\epsilon_M \epsilon_{NP} + H_b^2} \right), \quad (B.2)$$

де  $H_b = (2 - 3p)\epsilon_M + (3p - 1)\epsilon_{NP}$ , а частка наночастинок менше (20-30)%.

Розрахунки проводилися для середнього радіуса ядра  $\text{BaTiO}_3$  15 нм та достатньо вузької Гаусівської функції розподілу розмірів (дисперсія 1-2 нм). Матриця PVDF вміщена у зовнішнє електричне поле з амплітудою  $0,1 \cdot 10^8$  В/м, та частотою  $50 \cdot 10^3$  Гц.

Результати розрахунків діелектричної проникності наведені на Рис.В.1-В.2, вони проведені для моделей діелектричної проникності (B.1) та (B.2), відповідно. Залежність діелектричної проникності нанокompозиту PVDF -  $\text{BaTiO}_3$  від температури оточуючого середовища істотно залежить від об'ємної концентрації наночастинок, яка дорівнювала 0, 10, 15, 30 %, що відповідає кривим 1 – 4. Точками позначено експериментальні данні, а суцільними кривими - аналітичні залежності.

<sup>1</sup> J. C. M. Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 203, no. 359–371, pp. 385–420, Jan. 1904, doi: 10.1098/rsta.1904.0024

<sup>2</sup> D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Ann. Phys.*, vol. 416, no. 7, pp. 636–664, 1935, doi: 10.1002/andp.19354160705.

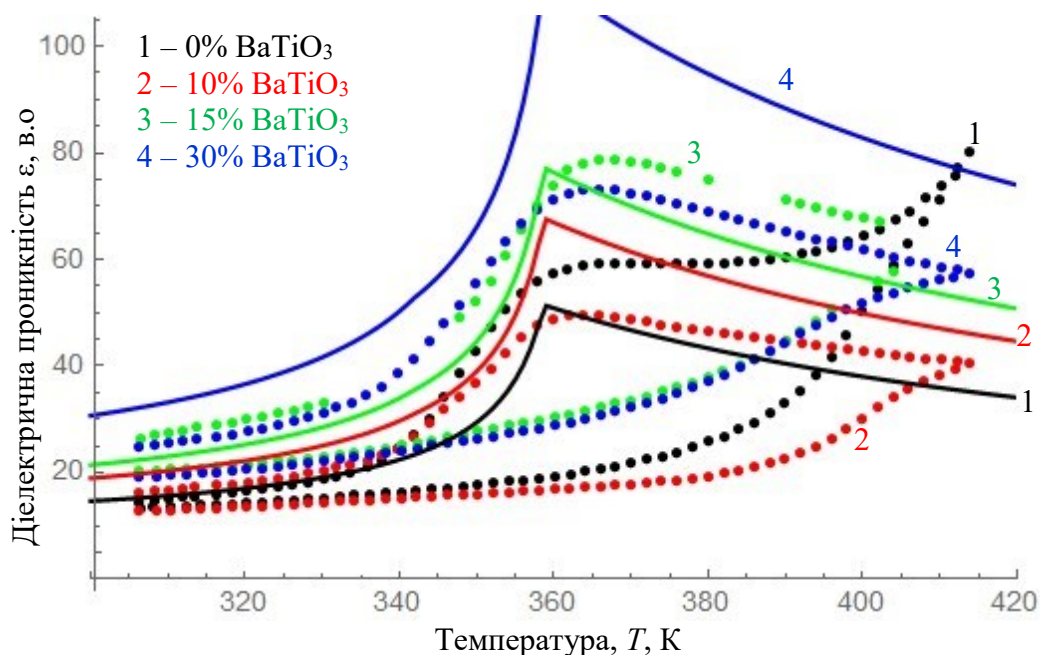


Рисунок В.1 – Залежність діелектричної проникності нанокompозиту, що складається з матриці PVDF та наночастинок  $\text{BaTiO}_3$  від температури оточуючого середовища за різної об'ємної концентрації наночастинок 0, 10, 15, 30 % (залежності 1 – 4). Точками позначено експериментальні данні, а суцільними кривими аналітичні залежності розраховані за (В.1)

Одразу зауважимо не співпадіння чорних символів (позначка «1») для чистого PVDF з теоретичними кривими, побудованими для моделей діелектричної проникності (В.1)-(В.2). На око кидається як інший хід символів, так і повна відсутність температурного гістерезису на теоретичній кривій. Основна причина цієї принципової розбіжності – це аномальні фероелектричні властивості матриці PVDF, які незадовільно описуються в рамках підходу ЛГД. Зокрема запропонований підхід аж ніяк не описує зростання діелектричної проникності PVDF з температурою вище 380 K, що є аномальним для впорядкованих фероелектриків. Дійсно, для переважної більшості впорядкованих фероелектриків, які описуються в рамках підходу ЛГД, характерним є невеликий температурний гістерезис (ширина 5 – 20 K) діелектричної проникності з різким максимумом при температурі фазового переходу. Діелектрична проникність спадає після цього максимуму та немає гістерезисної поведінки. Для опису аномальних діелектричних властивостей PVDF можливо потрібно врахувати внески протонів та електронів у проникність, а, крім цього, необхідно врахувати його релаксорні властивості. Оскільки добре відомо, що релаксорні фероелектрики не

можна кількісно описувати в рамках підходу ЛГД, бо їм притаманний неперервний спектр часів релаксації та аномальна частотна дисперсія, через ці обставини введення вільної енергії ЛГД з обмеженим набором феноменологічних параметрів далеко не завжди коректне.

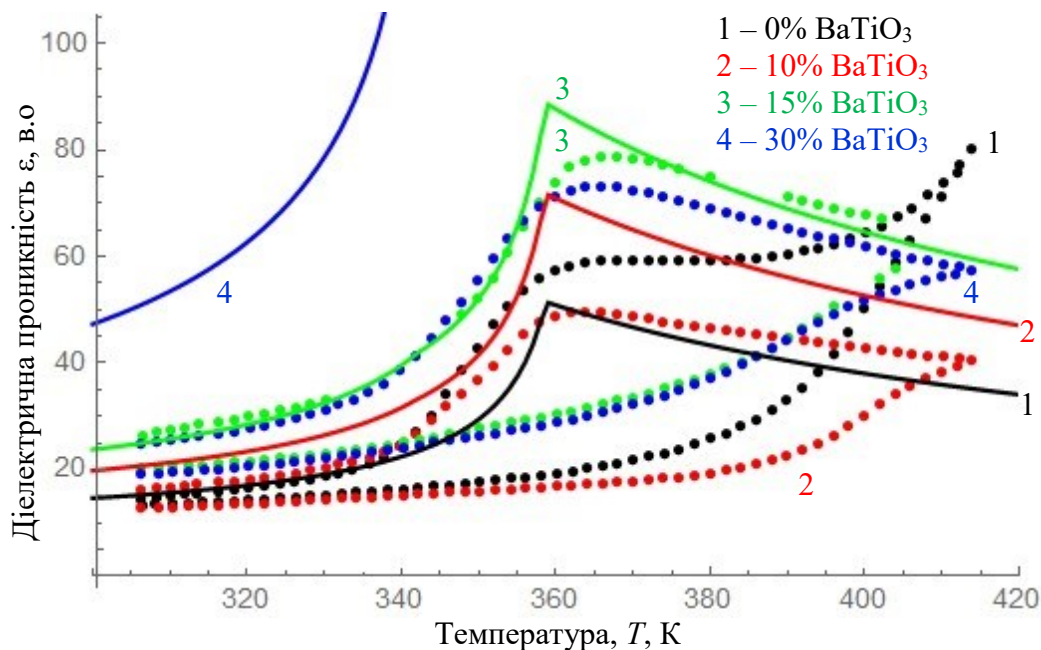


Рисунок В.2 – Залежність діелектричної проникності нанокompозиту, що складається з матриці PVDF та наночастинок BaTiO<sub>3</sub> від температури оточуючого середовища за різної об'ємної концентрації наночастинок 0, 10, 15, 30 % (залежності 1 – 4). Точками позначено експериментальні данні, а суцільними кривими аналітичні залежності розраховані за (В.2)

Неможливість правильно описати діелектричну проникність матриці PVDF не дозволило нам кількісно описати вплив наночастинок BaTiO<sub>3</sub> на проникність нанокompозиту. Але тенденція з максимумом передана на рисунках. Ще одне принципове обмеження – це зростання концентрації наночастинок BaTiO<sub>3</sub> вище 10%, коли модель Максвелла–Гарнетта перестає працювати, а модель Бруггемана по суті своїй не описує ситуації для сферичних наночастинок в оточенні сильно-анізотропних органічних молекул PVDF. Тому синя крива аж ніяк не корелює з експериментом. Ці питання потребують подальшої розробки.

Результати розрахунків електрокалоричної зміни температури наведені на Рис. В.3 - В.4. На рис. В.3 різні криві відповідають різній величині прикладеного електричного поля. Концентрація наночастинок BaTiO<sub>3</sub> дорівнює 10% для всіх

кривих. На рис. В.4 величина прикладеного електричного поля дорівнювала  $300 \cdot 10^5$  В/м, різні криві відповідають різній концентрації наночастинок ВаТіО<sub>3</sub>. Не дивлячись на зазначені вище обмеження теоретичного підходу, варто відзначити якісне узгодження аналітичних розрахунків з експериментом.

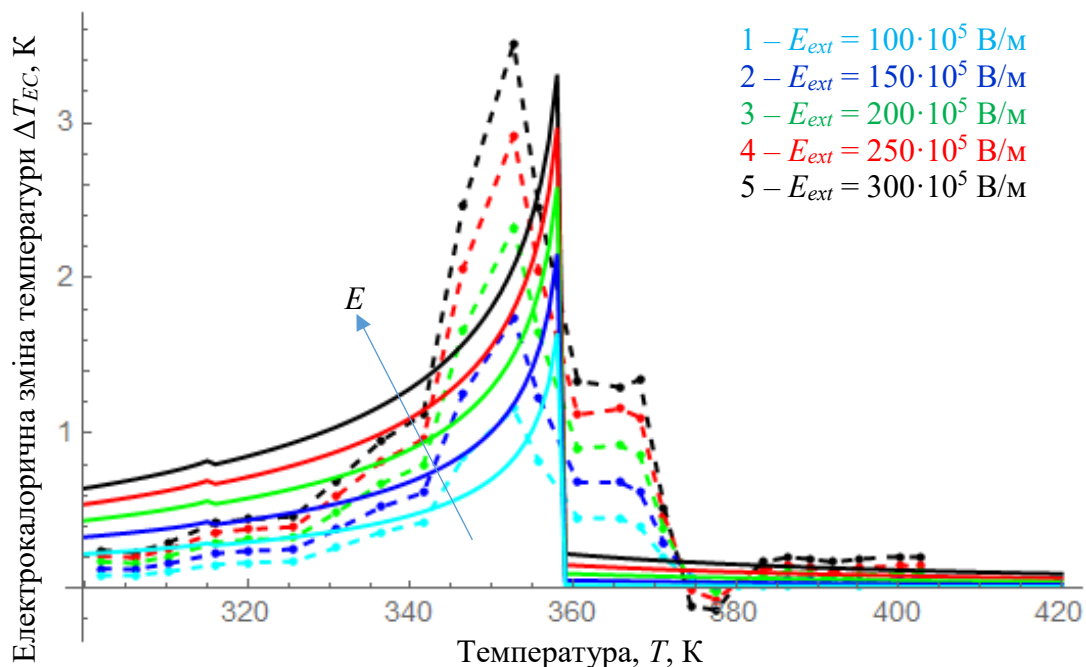


Рисунок В.3 – Залежність електрокалоричної зміни температури нанокompозиту, що складається з матриці PVDF та наночастинок ВаТіО<sub>3</sub> від температури оточуючого середовища для об'ємної концентрації наночастинок 10 % за різних зовнішніх полів:  $100..300 \cdot 10^5$  В/м. Точками з пунктирною кривою позначено експериментальні данні виміряні при нагрівання, а суцільними кривими аналітичні залежності.



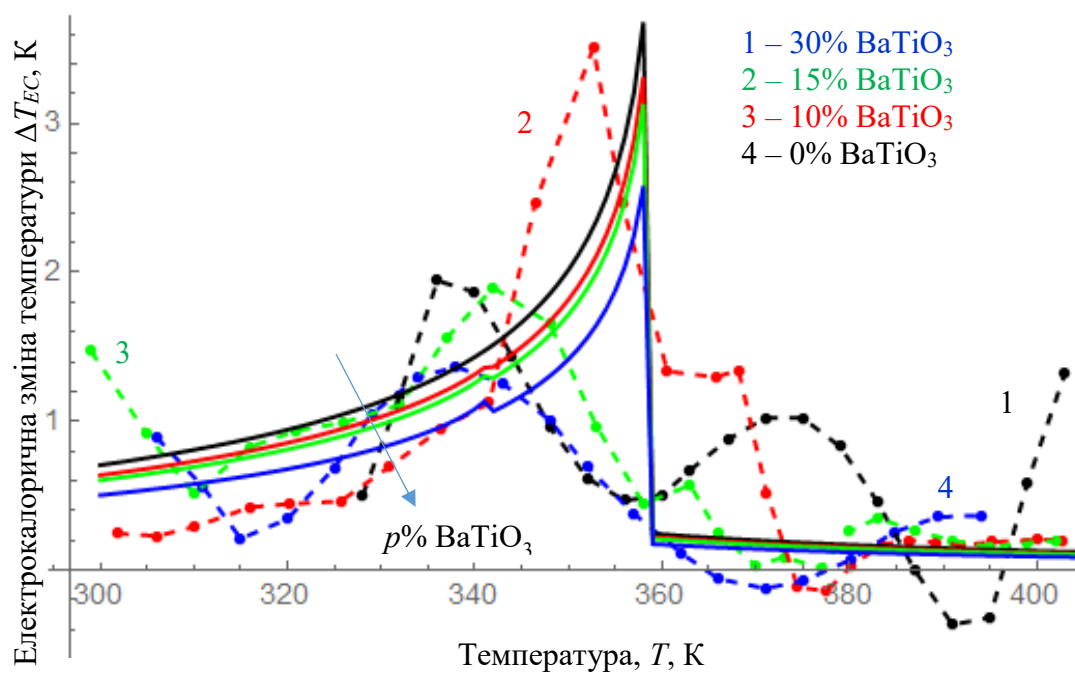


Рисунок В.4 – Залежність електрокалоричної зміни температури нанокompозиту, що складається з матриці PVDF та наночастинок BaTiO<sub>3</sub> від температури оточуючого середовища для об'ємної концентрації наночастинок 0, 10, 15, 30 % (залежності 1 – 4) за зовнішнього поля:  $300 \cdot 10^5$  В/м. Точками з пунктирною кривою позначено експериментальні данні виміряні при нагрівання, а суцільними кривими аналітичні залежності.