

РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОМАТЕРІАЛАХ

М.Д. ГЛИНЧУК,¹ Є.А. ЄЛІСЄЄВ,¹ Г.М. МОРОЗОВСЬКА²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
(Вул. Кржижанівського, 3, Київ 03680)

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

УДК 538.956
© 2009

В огляді наведено та проаналізовано результати сучасних теоретичних та експериментальних досліджень сегнетоелектричних наноматеріалів. Продемонстровано істотний вплив розмірних та поверхневих ефектів на полярні та діелектричні властивості просторово-обмежених сегнетоелектричних систем різноманітної природи, зокрема, сегнетоелектриків типу зміщення та порядок-непорядок, релаксорних сегнетоелектриків, віртуальних сегнетоелектриків та антисегнетоелектриків. Показано, що при зменшенні розмірів сегнетоелектричних об'єктів, наприклад, виготовлених у вигляді нанопорошків, нанокмпозитів або тонких плівок, є можливим як пригнічення, так і підсилення їх сегнетоелектричних властивостей, а також поява сегнетоелектричних властивостей у віртуальних сегнетоелектриках та антисегнетоелектриках. Продемонстровано, що флексоелектричний зв'язок між градієнтами поляризації та деформації приводить до виникнення якісно нових ефектів у сегнетоелектричних наносистемах.

3.2. Суперпараелектрична фаза ансамблю неваємодіючих сферичних наночастинок

3.3. Покращання та збереження сегнетоелектричних властивостей в циліндричних наночастинках: диски, стрижні, дроти та трубки

3.4. Сегнетоелектрика в нанодротах віртуальних сегнетоелектриків

4. Флексоелектричний ефект в нанорозмірних сегнетоелектричних системах

5. Висновки

1. Фазові переходи, індуковані просторовою обмеженістю сегнетоелектриків

Останнім часом зріс фундаментальний та практичний інтерес до сегнетоелектричних наноплівки, нанокрульок, нанострижнів, нанодротів та нанотрубок [1]. Тонкі сегнетоелектричні плівки та багаточастинні наночастинок з сегнетоелектричними складовими широко застосовуються в мікро- та наноелектроніці, зокрема, в енергонезалежній пам'яті з довільним доступом [2], сенсорах та мікро-електромеханічних пристроях [3]. Подальша мініатюризація електронних пристроїв, заснованих на цих матеріалах, актуальна на сьогодні. На цьому шляху виникають фундаментальні обмеження, оскільки сегнетоелектрика є кооперативним явищем, і при зменшенні розмірів сегнетоелектричні властивості починають залежати від розмірів системи. Однак, залежність сегнетоелектричних властивостей від розмірів та форми наночастинок, технології виготовлення наноматеріалу визначається емпірично, оскільки *аналітичний* опис фазових переходів в сегнетоелектричних наноматеріалах до останнього часу *був відсутнім*.

Як і в макроматеріалах, сегнетоелектричні властивості наноматеріалу виявляються в існуванні спонтанної електричної поляризації P у певному інтервалі температур. Поява спонтанної поляризації не пов'язана із впливом зовнішніх полів, але її напрям може

ЗМІСТ

1. Фазові переходи, індуковані просторовою обмеженістю сегнетоелектриків

2. Вплив розмірних ефектів на полярні властивості та фазові діаграми тонких сегнетоелектричних плівок

2.1. Розмірні ефекти в тонких сегнетоелектричних плівках типу порядок-непорядок

2.2. Фазові діаграми тонких плівок сегнетоелектричних перовськітів: самополяризація та електретоподібний стан

2.3. Розмірні ефекти в плівках антисегнетоелектриків: виникнення сегнетоелектрики при зменшенні їх товщини

2.4. Сегнетоелектричний стан, наведений у плівці віртуального сегнетоелектрика механічними напруженнями невідповідності

2.5. Вплив розмірних ефектів та внутрішнього електричного поля на властивості тонких плівок релаксорних сегнетоелектриків

3. Особливості полярних властивостей сегнетоелектричних наночастинок

3.1. Розмірні ефекти в сферичних наночастинках

бути змінений зовнішнім електричним полем. Значення P лежать в інтервалі від сотень мкКл/см² до нКл/см².

Варто очікувати пригнічення впорядкованої сегнетоелектричної фази при зменшенні розмірів системи. Це узгоджується з концепцією про зникнення сегнетоелектричних властивостей матеріалу під час зменшення будь-якого з його розмірів нижче за критичне значення, що впливає з кооперативно-кореляційної природи сегнетоелектричних явищ [4–6]. Наприклад, зменшення товщини плівки або радіуса сферичної сегнетоелектричної частинки до декількох одиниць – декількох десятків постійних ґратки при фіксованій температурі приводить до переходу в параелектричну (неполярну) фазу. Це явище одержало назву сегнетоелектричного фазового переходу керованого розмірами – один із проявів розмірного ефекту [7, 8]. Зменшення розмірів менше кореляційної, приводить до зникнення сегнетоелектрики внаслідок руйнування дальнього порядку. Але величина кореляційного радіуса істотно залежить від температури та визначається геометрією та розмірами об'єкта [7].

Вся сукупність експериментальних даних вказує на існування критичного розміру для тонких плівок та сферичних наночастинок [9, 10]. Наприклад, для нанопорошків Pb(Zr,Ti)O₃ та BaTiO₃, цей розмір порядку 10 та 100 нм при кімнатній температурі відповідно, тоді як для нанокерамік критичний розмір зерна коливається в межах від 30 до 50 нм [11–16].

Зі зменшенням розмірів системи (товщини плівки, радіуса частинки) зростає вплив поверхневих ефектів на її фізичні властивості. Відповідно зростає внесок поверхневої частини вільної енергії в повну енергію системи. Оскільки сегнетоелектрика – колективне явище, то параметр порядку сегнетоелектриків (поляризація) не може змінюватись стрибкоподібно при наближенні до поверхні, буде спостерігатись поступова зміна поляризації від значення на поверхні до значення в об'ємі системи.

Для просторово-обмежених або/та неоднорідних сегнетоелектричних систем (наприклад, тонких плівок, нанопорошків та нанокерамік) необхідно врахувати вплив електричного поля деполяризації, джерелом якого є некомпенсовані зв'язані заряди на поверхні та/або в об'ємі сегнетоелектрика. Поле деполяризації не зникає навіть за умов ідеального зовнішнього екранування та самоузгодженим чином зменшує спонтанну поляризацію системи [17, 18]. Кречмер та Біндер [18] застосували модель Ландау–Гінзбурга–Девоншира (ЛГД) для монодомної плівки сегнетоелектрика-діелектрика з поляризацією,

перпендикулярною до площини плівки, вміщеної між ідеальними електродами, потенціали яких фіксовані. Однак, у роботі [18] було детально розглянуто тільки параелектричну фазу (випадок, для якого є можливим точний розв'язок), тоді як розв'язок для сегнетоелектричної фази проаналізовано лише для товстих плівок. Як було показано в наших роботах [19, 20] на основі теорії ЛГД, поле деполяризації не тільки істотно змінює залежність температури переходу від товщини плівки, але й робить розподіл поляризації більш однорідним. Це дозволило застосувати для багатьох подібних задач прямий варіаційний метод, в результаті застосування якого було отримано перенормовану вільну енергію, коефіцієнти розкладання якої за степенями поляризації залежать від геометрії та розмірів сегнетоелектрика, його поверхневої енергії. Тільки в деяких випадках (поперечно-однорідна плівка з поляризацією в площині плівки; нескінченно-довга циліндрична частинка, поляризована вздовж осі циліндра) поле деполяризації не виникає.

2. Вплив розмірних ефектів на полярні властивості та фазових діаграм тонких сегнетоелектричних плівок

З аналізу літературних джерел випливає, що значна увага приділяється розгляду сегнетоелектричних тонких плівок та їх багатопшарових структур [1–3, 7–9, 21]. Крім умов осадження основна тематика досліджень була пов'язана із впливом підкладки, електродів, зовнішніх умов та товщини плівки на полярні властивості. Практично всі властивості плівок відрізняються від властивостей об'ємного матеріалу внаслідок впливу поверхні. Ці факти, а також можливість керувати властивостями плівки зміною вищезгаданих факторів відкривають шлях до отримання плівок із властивостями, корисними для сучасних застосувань у динамічних комірках пам'яті (DRAM) та сегнетоелектричних комірках енергонезалежної пам'яті (NVRAM). Прогрес у цьому напрямку значною мірою визначений рівнем розуміння фізичних механізмів, що відповідають за особливості властивостей.

Характерною рисою нанорозмірних систем є внесок поверхневої енергії, що порівняний із внеском об'ємної енергії і перевищує його із зменшенням розміру. Тому у переважній більшості цитованих вище теоретичних робіт, заснованих на феноменологічній теорії, поверхнева енергія, градієнт поляризації, енергія поля деполяризації та пружна енергія (через електрострикцію) включені у функціонал вільної енер-

гії сегнетоелектричної тонкої плівки. Лише в роботах групи Таганцева [22, 23] внесками поверхневої енергії та градієнтом поляризації необґрунтовано нехтують. Можливо, такий підхід і дозволяє спрощено розглядати властивості товстих плівок багатоосьових сегнетоелектриків на підкладках з урахуванням деформації невідповідності, проте він непридатний до тонких плівок, де розподіл поляризації є істотно неоднорідним, а розмірні ефекти відіграють провідну роль.

Вважається, що поверхнева енергія залежить тільки від парних степенів поляризації на поверхні. У наших роботах [24–27] доведено, що внесок деформації невідповідності та поверхневого п'єзоелектричного ефекту до поверхневої енергії приводить до виникнення в тонких сегнетоелектричних плівках внутрішнього електричного поля, величина якого обернено пропорційна товщині плівки. Внутрішнє електричне поле приводить до появи в вільній енергії непарних степенів поляризації (першого та третього).

Поверхнева енергія та поверхневий натяг, або внутрішнє поверхнєве напруження (intrinsic surface stress) впливають на спонтанне формування періодично впорядкованих нанорозмірних структур на кристалічній поверхні [28, 29]. Але до останнього часу практично не був досліджений вплив поверхневих напружень на полярні властивості сегнетоелектричних плівок та наночастинок.

2.1. Розмірні ефекти в тонких сегнетоелектричних плівках типу порядок–непорядок

У багатьох роботах [30–32], присвячених теоретичному розгляду розмірних ефектів у плівках типу порядок–непорядок на основі моделі Ізінга, полем деполіаризації нехтують навіть для монодомених сегнетоелектриків.

У наших роботах [33, 34] плівки сегнетоелектриків типу порядок–непорядок розглянуто із врахуванням поля деполіаризації на основі моделі Ізінга в наближенні середнього поля. Поле деполіаризації було розраховано в моделі [18]. У роботі [33] для спрощення були розглянуті лише фазові переходи другого роду, нехтуючи чотиричастинковою взаємодією. У роботі [34] було розглянуто фазові переходи першого роду. Було показано, що опис властивостей плівок сегнетоелектриків типу порядок–непорядок можна проводити на основі перенормованої вільної енергії з константою взаємодії другого порядку, що залежить від товщини плівки та властивостей поверхневої енергії. Це приводить до того, що температура фазового пе-

реходу між параелектричною та сегнетоелектричною фазами залежить від товщини плівки (тобто має місце фазовий перехід, керований розмірами).

Розкладання перенормованої вільної енергії за ступенями параметра порядку L , до шостого порядку включно, має вигляд [33, 34]:

$$F = \frac{\alpha(T, h)}{2} L^2 + \frac{\beta(T)}{4} L^4 + \frac{\gamma(T)}{6} L^6 + \dots - pE_0 L;$$

$$\alpha(T, h) = k_B T - J \left(1 - \frac{h_0}{h}\right), \quad \beta(T) = \frac{k_B T}{3} - J_{nl},$$

$$\gamma(T) = \frac{k_B T}{5}, \tag{1}$$

де L – термічно усереднений дипольний момент $\langle l_i \rangle$, T – температура, h – товщина плівки, J – ефективна константа взаємодії між окремими диполями (що визначає середнє поле, що діє на кожний диполь з боку його сусідів), J_{nl} – ефективна константа багаточастинкової взаємодії, E_0 – зовнішнє електричне поле. Характеристична товщина має вигляд $h_0 = \frac{2g}{\lambda + l_d}$. Константа g визначає кореляційні ефекти в системі диполів, λ – екстраполяційна довжина, що визначається через коефіцієнти розкладання поверхневої енергії. Параметр $l_d = \sqrt{J \delta (4\pi n p^2 + k_B T - J)}$ має зміст поздовжньої кореляційної довжини. У термінах моделі, що враховує лише взаємодію між найближчими сусідами, величина J пропорційна фактору поля Лоренца, квадрату дипольного моменту p^2 та кількості найближчих сусідів [35], величина δ буде дорівнювати квадрату відстані між диполями [30]. Можна показати, що для взаємодії з більшим радіусом дії величина δ може істотно відрізнятись від квадрата відстані між диполями з концентрацією n . Використовуючи значення $\delta \sim 10 \div 100 a^2$ (де a – стала ґратки) легко отримати оцінку $l_d \sim 1 \div 3 a$.

За допомогою перенормованої вільної енергії було розраховано фазові діаграми системи в координатах “товщина плівки – температура” та залежність параметра порядку системи від температури, товщини плівки та зовнішнього електричного поля (див. рис. 1).

Для малих значень константи взаємодії четвертого порядку є можливою зміна роду переходу з першого на другий при зменшенні товщини плівки (трикритична точка). У роботах [33, 34] було отримано аналітичні вирази для температури та товщини плівки, що відповідають трикритичній точці. Для великих значень константи взаємодії четвертого порядку фазо-

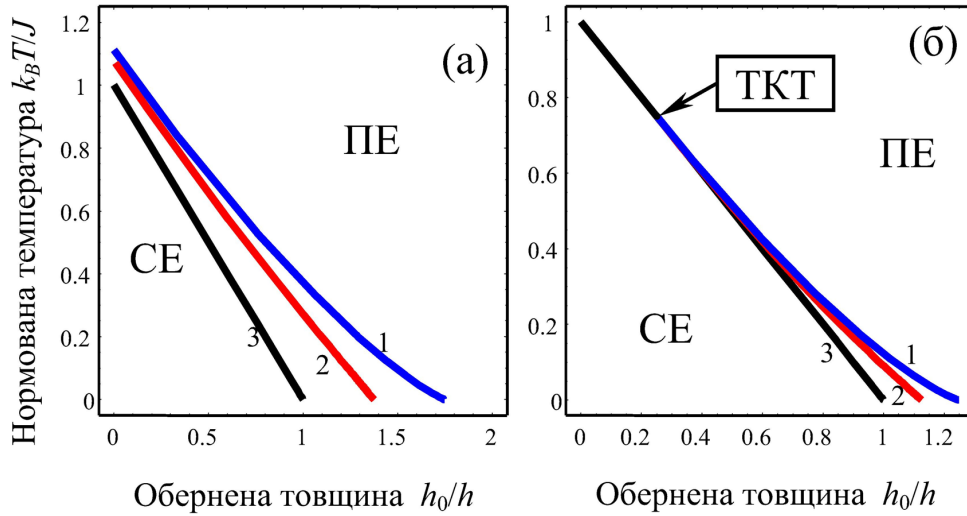


Рис. 1. Фазові діаграми сегнетоелектричної плівки типу порядок–непорядок в координатах температура – обернена товщина плівки [34]. Крива 1 – межа стабільності сегнетоелектричної фази (СЕ), крива 2 відповідає рівновазі між фазами, крива 3 – межа стабільності параелектричної фази (ПЕ). ТКТ – трикритична точка. Використано такі значення параметрів: $J_{nl}/J = 0,75$ (а), $0,25$ (б)

вий перехід буде першого роду, незалежно від товщини плівки. У той же час область співіснування сегнетоелектричної та параелектричної фаз розширюється із зменшенням товщини плівки.

2.2. Фазові діаграми тонких плівок сегнетоелектричних перовськітів: самополяризація та електрето-подібний стан

Як зазначено вище, думка про те, що сегнетоелектрика не може існувати в системі з розмірами, меншими за критичні значення, є загальноприйнятою. Зокрема, для тонких плівок критична товщина оцінюється як 10–100 нм [36]. Проте, останні експериментальні результати [37–39] та теоретичні роботи [40, 41] на основі *ab initio* розрахунків демонструють існування сегнетоелектричних властивостей у плівках завтовшки у декілька моношарів. Хоча в теоретичних роботах [40, 41] показано, що основний стан для тонких плівок перовськітів є сегнетоелектричним, такими важливими фізичними особливостями, як механічні напруження несумісності між плівкою та підкладкою, що виникають через різницю величини їх сталих ґратки, було знехтувано. *Ab initio* розрахунки [42] показали зникнення сегнетоелектричного стану в плівках з товщиною, меншою за критичну товщину, що є порядку декількох нанометрів. Таким чином *ab initio* розрахунки приводять до протилежних резуль-

татів, оскільки в цих моделях дуже складно врахувати вплив реальних граничних умов, вплив матеріалу підкладки та електродів на властивості сегнетоелектричної плівки.

Феноменологічний опис дозволяє врахувати механічний стан плівки на підкладці у функціоналі вільної енергії (див., наприклад, [9, 19, 20, 43, 44]). Для просторово-обмежених систем розкладання вільної енергії Гельмгольца F за ступенями поляризації P_i та компонентами вектора механічного зміщення u_i є сумою об'ємної (F_V) та поверхневої (F_S) складових вільної енергії. Для сегнетоелектриків типу зміщення повна енергія $F = F_V + F_S$ буде дорівнювати

$$\begin{aligned}
 F_V = \int_V d^3r & \left(\frac{a_{ij}(T)}{2} P_i P_j + \frac{a_{ijkl}}{4} P_i P_j P_k P_l + \dots - \right. \\
 & - P_i \left(E_{0i} + \frac{E_i^d}{2} \right) + \frac{g_{ijkl}}{2} \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) - q_{ijkl} P_i P_j \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - \\
 & - \frac{f_{ijkl}}{2} \left(P_i \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right) + \\
 & \left. + \frac{c_{ijkl}}{2} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{v_{ijmkl}}{2} \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_m} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_n} \right) \right), \quad (2a)
 \end{aligned}$$

$$F_S = \int_S d^2r \left(\frac{a_{ij}^S}{2} P_i P_j + \frac{a_{ijkl}^S}{4} P_i P_j P_k P_l + \dots \right)$$

$$+d_{ijk}^S \frac{\partial u_i}{\partial x_j} P_k + \mu_{ij}^S \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \dots \Big), \quad (2b)$$

де \mathbf{E}_0 – зовнішнє електричне поле, \mathbf{E}^d – поле деполяризації, що виникає завдяки відмінній від нуля дивергенції параметра порядку \mathbf{P} в об’ємі ($\text{div}(\mathbf{P}) \neq 0$) або на поверхні ($\mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \neq 0$). Для впорядкованих сегнетоелектриків компоненти тензора $a_{ij} = \alpha_T(T - T_{ijC})$ лінійно залежать від температури T , тоді як інші тензорні коефіцієнти розкладання вважаються незалежними від температури, тензори g_{ijkl} та ν_{ijklmn} визначають величину кореляційної (градієнтної) енергії. Тензори g_{ijkl} , a_{ijkl} , та a_{ijk}^S є додатно визначеними для сегнетоелектриків з фазовим переходом другого роду; μ_{il}^S – тензор поверхневих напружень [28, 29], c_{ijkl} – тензор пружної жорсткості, d_{ijk}^S – тензор поверхневого п’єзоелектричного ефекту, що виникає в околі поверхні внаслідок втрати центра інверсії [24], q_{ijkl} – компоненти тензора електростриктиції [45], f_{ijkl} – компоненти тензора флексоелектричного ефекту [46, 47]. Рівняння Ейлера–Лагранжа разом з граничними умовами для поляризації та вектором зміщення можна отримати за допомогою варіації вільної енергії (1), а саме $\delta F/\delta P_i = 0$ та $\delta F/\delta u_i = 0$ (δ – символ варіаційної похідної). Для випадку варіації за компонентами зміщення рівняння механічної рівноваги, $\partial \sigma_{ij}/\partial x_j = 0$, задовольняються автоматично, а рівняння сумісності деформації еквівалентні умовам однозначності та неперервності поля зміщень u_i [48].

Було показано (див., наприклад, [49–51]), що внутрішнє електричне поле є фізичною причиною самополяризації тонких плівок. У роботі [52] поверхня розглядалась як локальний дефект типу “випадкове поле”, що було враховано у функціоналі вільної енергії. У роботі [24] було показано, що в напруженій плівці виникає внутрішнє електричне поле E_m , індуковане деформацією невідповідності між плівкою та її підкладкою завдяки механізму поверхневого п’єзоелектричного ефекту. Проте, всі обчислення в роботі [24] здійснювалися на підставі вільної енергії для одноосового сегнетоелектрика з однією компонентою спонтанної поляризації P_3 . Оскільки більшість сегнетоелектриків типу перовськіту є багатоосовими і мають три компоненти спонтанної поляризації P_1 , P_2 та P_3 , кожна з яких в загальному випадку не можна розглядати окремо від інших, то послідовна теорія повинна розглядати трикомпонентний параметр порядку.

У роботі [53] розглянуто феноменологічну теорію плівок багатоосових сегнетоелектриків із трьома компонентами поляризації. Враховано деформа-

цію невідповідності $u_{11} = u_{22} = u_m$ між плівкою та її підкладкою, виникнення дислокацій невідповідності в плівках з товщиною h , вищою за критичну, поверхневий п’єзоелектричний ефект, викликаний порушенням симетрії на поверхні плівки і поле деполяризації, обчислене в термінах моделі [18]. З урахуванням внутрішнього електричного поля $E_m(h) \approx \frac{4d_{31}^S u_m}{h(s_{11} + s_{12})}$ (s_{ij} – модулі пружної піддатливості), рівняння для параметрів порядку були розв’язані за допомогою прямого варіаційного методу. Цей підхід дозволяє отримати вільну енергію у формі алгебраїчного виразу для компонент поляризації з коефіцієнтами, що залежать від товщини плівки, деформації невідповідності, температури і таке інше. Так було отримано вільну енергію з перенормованими коефіцієнтами, що залежать від товщини плівки та інших характеристик системи плівка – підкладка. У виразі для цієї енергії виникають члени розкладання, пропорційні непарним степеням P_3 , які пов’язані із внутрішнім вбудованим електричним полем та відсутні у вільній енергії об’ємної системи. Одержана вільна енергія відкриває шлях для обчислення фізичних властивостей сегнетоелектричної плівки загальноприйнятою процедурою мінімізації. Наприклад, для сегнетоелектриків із структурою перовськіту перенормовані температури Кюрі для *a*-плівок (з поляризацією в площині плівки) та *c*-плівок (з поляризацією, перпендикулярною до площини плівки) мають вигляд [43, 53]:

$$T_{C1}(h) = T_{C2}(h) \approx T_C + \frac{1}{\alpha_T} \left(\frac{(q_{11} + q_{12}) c_{11} - 2c_{12}q_{12}}{c_{11}} u_m - \frac{2\pi^2 g_{11}}{\pi^2 h \lambda_1 + 2h^2} \right), \quad (3a)$$

$$T_{C3}(h) \approx T_C + \frac{1}{\alpha_T} \left(2u_m \frac{q_{12}c_{11} - c_{12}q_{11}}{c_{11}} - \frac{2g_{11}}{(\lambda_3 + \sqrt{\varepsilon_0 g_{11}}) h} \right). \quad (3b)$$

Тут використано позначення Фогта. Екстраполяційні довжини $\lambda_i \cong a_{ii}^S/g_{ii}$. Критична товщина $h_{cr}(T)$ при фіксованій температурі T визначається із рівності відповідної температури (3a) або (3b) температури T . Перший член у виразах (3a,б) – температура Кюрі об’ємної системи. Оскільки для перовськітів $q_{12} < 0$, $q_{11} > 0$, то підвищення температури переходу T_{C3} можливе лише для стиснутих плівок ($u_m \leq 0$). Останній доданок в формулі (3a) виникає через кореляційний ефект, а в формулі (3b) – внаслідок поля деполяризації. При позитивних екстраполяційних довжинах

обидва механізми зменшують температуру переходу у сегнетоелектричну фазу.

У роботах [24–27, 53] показано, що в напружених плівках сегнетоелектрична фаза із зменшенням товщини плівки переходить не до параелектричної фази, але до електрето-подібного стану (див. визначення в роботі [54]), індукованого внутрішнім полем E_m , що зростає обернено-пропорційно до товщини плівки h . Порівняння теорії з наявними експериментальними даними показало, що теорія [24, 53] досить добре їх описує.

Як приклад, на рис. 2, а, б наведено фазові діаграми плівок PbTiO_3 на підкладках $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ та SrTiO_3 . Видно, що модель із урахуванням внутрішнього поля (суцільна крива) відповідає експериментальним даним значно краще, ніж та, в якій це поле не було враховано (штрихована крива). Залежності піроелектричного коефіцієнта Π_3 (ліва вставка на рис. 2, а) і діелектричної проникності ϵ_{33} (ліва вставка на рис. 2, б) від температури T є монотонними при товщині плівки, нижчій за критичну товщину h_{cr} переходу від сегнетоелектричної до параелектричної фази. Наші розрахунки вказують на наявність п'єзоелектричного коефіцієнта при товщині плівки, нижчій за критичну товщину h_{cr} . Існування піроелектрики та п'єзоелектрики при товщині плівки, нижчій за критичну товщину h_{cr} вказує на існування електретоподібного полярного стану у надтонких плівках. При товщині, більшій за критичну, плівка знаходиться у сегнетоелектричному стані, на що вказують максимуми піроелектричного коефіцієнта Π_3 (права вставка на рис. 2, а) і діелектричної проникності ϵ_{33} (права вставка на рис. 2, б).

2.3. Розмірні ефекти в плівках антисегнетоелектриків: виникнення сегнетоелектрики при зменшенні товщини

Антисегнетоелектрики – це полярні матеріали, в яких із зниженням температури відбувається структурний фазовий перехід між неполярним та антиполярним станами. Цей перехід характеризується різкою аномалією діелектричного відгуку, а низькотемпературна антиполярна фаза характеризується антипаралельним впорядкуванням елементарних дипольних моментів, тому в нульовому зовнішньому полі макроскопічна поляризація відсутня. Інша особливість антисегнетоелектриків полягає в тому, що стани з паралельним та антипаралельним впорядкуванням елементарних дипольних моментів мають близькі зна-

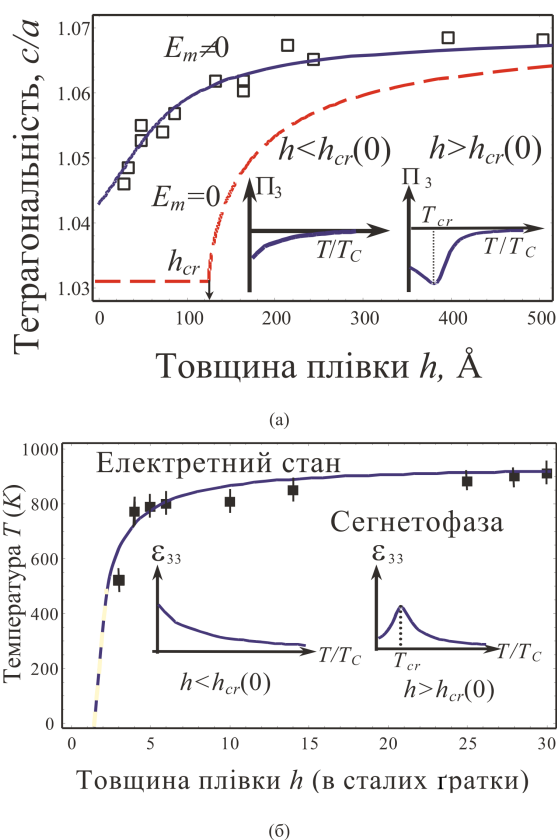


Рис. 2. Відношення тетрагональності c/a залежно від товщини плівки h для PbTiO_3 на підкладці $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$. Квадрати – експериментальні дані [39], суцільна крива – теоретичний розрахунок [53] при кімнатній температурі (а). Вставки: температурна залежність піроелектричного коефіцієнта Π_3 при товщині $h < h_{cr}$ та $h > h_{cr}$ (h_{cr} – критична товщина). Фазова діаграма температури – товщина для плівок PbTiO_3 на підкладці SrTiO_3 . Квадрати – експериментальні дані [14], суцільна крива – розрахунок [53]. Вставки: температурна залежність діелектричної проникності ϵ_{33} при товщині $h < h_{cr}$ та $h > h_{cr}$ (б)

чення енергії. Тому стан з паралельним впорядкуванням (сегнетоелектрична фаза) може бути досягнутий в достатньо великому зовнішньому полі (електричному або механічному [4]). Плівки антисегнетоелектриків та багатошарові структури, що містять такі плівки, знаходять широке застосування в сучасній мікроелектроніці та мікроелектромеханічних системах [1].

Мищенко та інші у роботі [55] спостерігали гігантський електрокалоричний ефект в тонких плівках антисегнетоелектриків $\text{PbZr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_3$. Ішук та інші у роботі [56] показали, що домени сегнетоелектричної (СЕ) та антисегнетоелектричної (АСЕ) фаз співіснують у твердому розчині $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$

завдяки малій різниці між вільними енергіями відповідних станів у широкому температурному інтервалі. Чаттопадхаи та інші [57] спостерігали в тонких плівках антисегнетоелектрика PbZrO_3 на підкладці з Si виражені петлі сегнетоелектричного гістерезису. Айюб та інші [58] показали, що типові антисегнетоелектричні матеріали PbZrO_3 та BiNbO_4 виявляють сегнетоелектричні властивості в плівках з товщиною, меншою за критичне значення. А саме, плівки PbZrO_3 товщиною 100 нм мали поляризацію, яку можна було перемикаєти зовнішнім електричним полем (одинарні петлі гістерезису), в той же час плівки товщиною 900 нм демонстрували подвійні петлі гістерезису, типові для антисегнетоелектриків. Фазовий перехід між антисегнетоелектричною та сегнетоелектричною фазами відбувався приблизно між 550 нм та 400 нм, що є типовим для розмірного ефекту. Жаї та інші [59] продемонстрували, що після декількох квазістаціонарних циклів зміни зовнішнього електричного поля в плівках $(\text{Pb,Nb})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ з товщиною 170–440 нм зникає АСЕ фаза, тобто зникають подвійні петлі гістерезису, типові для антисегнетоелектриків. Замість цього спостерігається поступовий перехід до СЕ фази з викривленими одинарними петлями. Однак, після припинення дії зовнішнього поля СЕ фаза релаксує, тобто АСЕ поступово відновлюється. Час релаксації залежав від товщини плівки: чим менша товщина, тим більший час релаксації. Після достатньо тривалого зберігання в спокої при кімнатній температурі або після відпалу при температурі, вищій ніж відповідна точка Кюрі, та охолодження до кімнатної температури, АСЕ стан відновлювався.

Достовірний теоретичний опис вищенаведених явищ та пов'язаних із ними проблем є корисним як з точки зору фундаментальної науки, так і різноманітних застосувань, він може допомогти в створенні нових сегнетоелектричних матеріалів. З одного боку, існують досить добре розроблені моделі для об'ємних антисегнетоелектричних матеріалів, наприклад, моделі Кіттеля [60] та Окада [61, 62] для одновісних систем, що відтворюють головні особливості АСЕ, модель Хауна та інші [63], що розвинули вищевказані моделі для випадку багатоосьових АСЕ зі структурою типу перовськіту (типовий представник – цирконат свинцю, PbZrO_3), враховуючи зв'язок параметра порядку з пружними деформаціями. З іншого боку, плівкам АСЕ було приділено значно менше уваги, за винятком роботи Чарної та інших [64], які чисельно розраховували фазові діаграми для просторово-обмежених АСЕ систем різної геометрії,

за відсутності зовнішнього поля та поля деполіризації.

У нашій роботі [65] було розглянуто розмірні ефекти АСЕ плівок, але знехтувано механічними напруженнями невідповідності та поверхневим п'єзоелектричним ефектом. Очевидно, однак, що важливість цих факторів зростає із зменшенням товщини плівки, тому в наступній нашій роботі [66] розглянуто вплив розмірних ефектів на фазові діаграми та полярні властивості тонких плівок антисегнетоелектриків з урахуванням механічних напружень невідповідності u_m між плівкою і підкладкою та поверхневого п'єзоелектричного ефекту. Зокрема, механічні напруження та деформації невідповідності, пов'язані з відмінностями сталих ґратки плівки та підкладки, викликають зміщення точки переходу між СЕ та АСЕ фазами. Завдяки поверхневому п'єзоелектричному ефекту, що викликаний зникненням поблизу поверхні елемента симетрії інверсії, та деформаціям невідповідності виникає внутрішнє електричне поле $E_m \sim u_m$, обернено пропорційне товщині плівки [24].

По суті в роботах [65, 66] модифікована класична модель Кіттеля для термодинамічного опису антисегнетоелектричних плівок, з урахуванням градієнта поляризації, залежності поверхневої енергії від поляризації, поля деполіризації та поверхневого п'єзоелектричного ефекту. Прямим варіаційним методом було одержано вираз для вільної енергії з перенормованими коефіцієнтами. Перенормовані коефіцієнти та поле E_m залежать від товщини плівки, кореляційних довжин та екстраполяційної довжини. Було знайдено умови, за яких в тонких плівках є можливим фазовий перехід в сегнетоелектричну фазу, що відсутня в об'ємній системі. Головна умова – від'ємний знак кореляційного члена, що пов'язує градієнти значень поляризації підґраток антисегнетоелектрика. Тоді температура фазового переходу між параелектричною та сегнетоелектричною фазами перевищить відповідну температуру для переходу між параелектричною та антисегнетоелектричною фазами (в об'ємній системі завжди протилежна ситуація). За такої умови в тонкій плівці можливе існування сегнетоелектричної фази. Ці теоретичні результати пояснюють експериментальні дані [58, 59], де автори спостерігали виникнення сегнетоелектрики в тонких плівках PbZrO_3 .

Типова фазова діаграма тонкої плівки показана на рис. 3,а (зовнішнє електричне поле відсутнє), а зміна форми петлі гістерезису зі зменшенням товщини плівки показана на рис. 3,б–д.

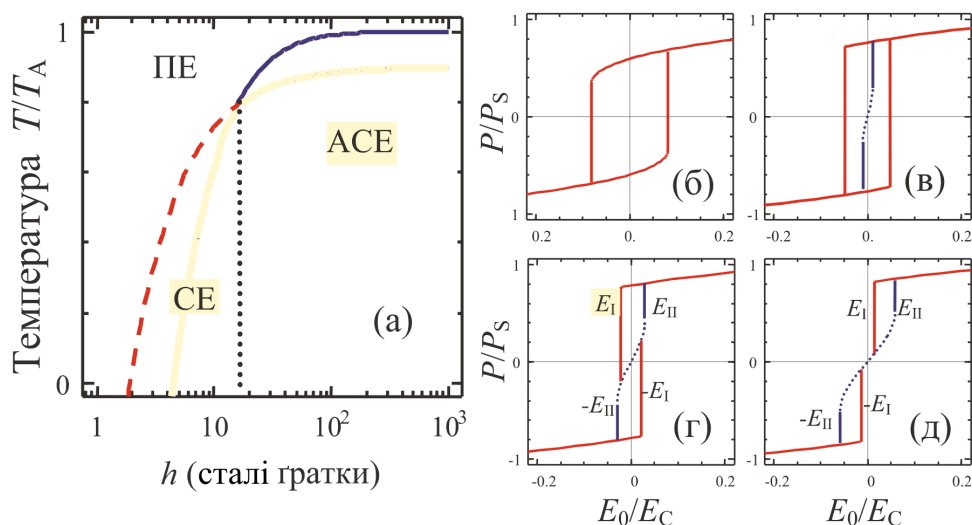


Рис. 3. Фазова діаграма (залежність температури фазових переходів від товщини плівки h) для параметрів матеріалу, типових для PbZrO_3 [66] (а). T_A – температура переходу в антисегнетоелектричну фазу для об’ємної системи. ПЕ – параелектрична фаза, СЕ – сегнетоелектрична фаза, АСЕ – антисегнетоелектрична фаза. Залежність поляризації P від зовнішнього електричного поля E_0 для різних значень товщини плівки $h = 5, 15, 20, 40$ сталих ґратки (б, в, з, д). P_S – спонтанна поляризація, E_C – термодинамічне коерцитивне поле об’ємної системи. Суцільні криві відповідають СЕ фазі, пунктирні криві – мішаній СА фазі, де співіснує сегнето- та антисегнетоелектрична фази

2.4. Сегнетоелектричний стан, наведений у плівці віртуального сегнетоелектрика механічними напруженнями невідповідності

Для віртуальних сегнетоелектриків, які, як відомо, перебувають у параелектричній фазі аж до нуля Кельвіна, цікавим є питання можливості виникнення сегнетоелектричної фази при зменшенні їх розмірів.

Феноменологічну модель для епітаксialьної плівки віртуального сегнетоелектрика SrTiO_3 було описано Перцевим та іншими [23] для рівномірно стиснутої плівки, беручи до уваги три компоненти поляризації та структурного параметра порядку, але вплив розміру, поверхні та поля деполяризації було проігноровано. Як наслідок цього грубого спрощення, температура переходу, розрахована в роботі [23], виявилася значно нижчою, ніж визначена експериментально [67]. Раніше Лі із співавторами [68] використали модель [23] для описання доменної структури у тонких плівках SrTiO_3 по відношенню до градієнта енергії, пов’язаного із доменними стінками. Вони показали, що різниця у заявлених величинах коефіцієнтів розширення об’ємної вільної енергії приводить до широкого діапазону величин температури переходу.

У роботі [69] нами розглянуто тонкі плівки віртуальних сегнетоелектриків із структурою перовськіту в межах феноменологічного підходу ЛГД з урахува-

нням поверхневої енергії, поверхневого п’єзоелектричного ефекту, поверхневого натягу, енергії градієнта поляризації, енергії поля деполяризації та пружної енергії, а також внеску електрострикції. Ці чинники були включені до функціоналу вільної енергії (2). Вираз для коефіцієнта $a_1(T) = \alpha_T((T_q/2)\coth(T_q/2T) - T_0)$, згідно з формулою Барретта [70], справедливий у широкому температурному інтервалі, включаючи низькі (квантові) температури (T_0 – гіпотетична температура фазового переходу для віртуальних сегнетоелектриків. T_q – температура, нижче якої вплив квантових ефектів є суттєвим та спостерігається відхилення від закону Кюрі–Вейсса). У випадку $T_0 < T_q/2$ величина $a_1(T) > 0$ у всьому температурному інтервалі. Оскільки віртуальні сегнетоелектрики не переходять у сегнетоелектричну фазу аж до абсолютного нуля температур навіть при $T_0 > 0$, для них справедливе співвідношення $T_0 < T_q/2$. Величина α_T пов’язана з високотемпературною константою Кюрі–Вейсса C_{CW} як $\alpha_T = (\epsilon_0 C_{CW})^{-1}$ (використано систему СІ).

Температура переходу s -плівки віртуального сегнетоелектрика в полярну фазу, породженого поверхневими та розмірними ефектами, має вигляд [69]:

$$T_S(h) \approx \frac{T_q}{2} \operatorname{arccoth}^{-1} \left(\frac{2}{T_q} \left(T_0^+ \frac{1}{\alpha_T} \times \right. \right.$$

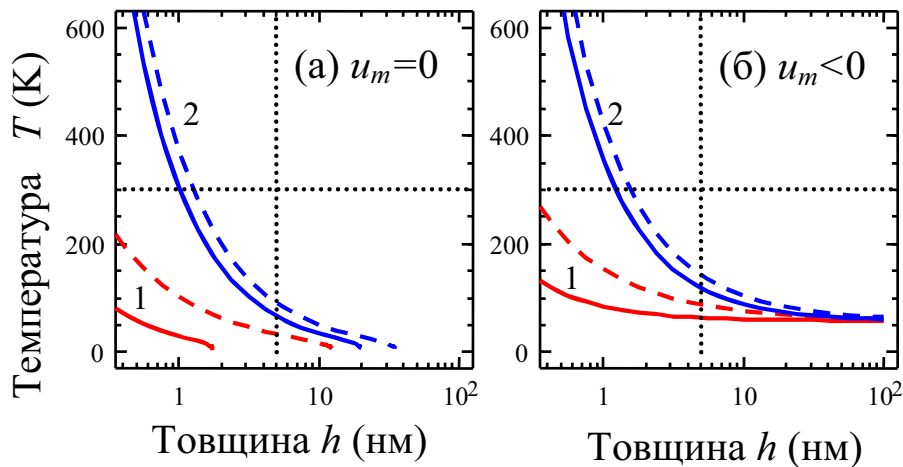


Рис. 4. Залежність характеристичних температур від товщини плівки KTaO_3 [69]. Суцільні криві – температура сегнетоелектричного фазового переходу T_S , штрихові криві – температура максимуму діелектричної проникності T_m : *a* – недеформована плівка ($u_m = 0$); *b* – стиснута плівка ($u_m = -0,6\%$)

$$\times \left(2u_m \frac{q_{12}c_{11} - c_{12}q_{11}}{c_{11}} - \frac{2g_{11}}{(\lambda_3 + \sqrt{\varepsilon_0 g_{11}}) h} \right) \right) \quad (4a)$$

Температура максимуму діелектричної сприйнятливості має вигляд [69]:

$$T_m(h) = T_S(h) + \frac{3}{\alpha_T} \sqrt[3]{a_{11}^- \frac{q_{11}^2}{c_{11}}} \left(\frac{E_0 + E_m(h)}{4} \right)^{2/3} \quad (4b)$$

Температуру сегнетоелектричного фазового переходу T_S , залежно від товщини плівки h , обчислена на основі формули (4) для параметрів KTaO_3 , наведено на рис. 4, *a*. Вплив внутрішнього електричного поля $E_m \sim u_m/h$ стає зрозумілим з рис. 4, *b*. Видно, що температура максимуму діелектричної проникності завжди вища за температуру переходу, і чим тонша плівка, тим більша ця різниця. Це зрозуміло, оскільки величина вбудованого електричного поля обернено пропорційна до товщини плівки. Крім того, для недеформованих плівок існує область, де плівка перебуває у параелектричній фазі, тоді як проникність має максимум.

Слід підкреслити, що у випадку $E_m \neq 0$ температуру (4b) можна визначити експериментально як температуру максимуму діелектричної проникності, тоді як температуру (4a) можна знайти із незалежних експериментів, наприклад, вона позначає точку, де зникає петля сегнетоелектричного гістерезису.

Таким чином, ми показали, що за сприятливих умов поверхневе напруження істотно збільшує температуру переходу і може викликати впорядковану фазу у віртуальних сегнетоелектриках. Ми ді-

йшли висновку, що можливе виникнення сегнетоелектрики, спричиненого зменшенням розмірів, у тонких плівках віртуального сегнетоелектрика KTaO_3 товщиною меншою, ніж 50 нм, при кімнатній температурі. Такий результат, як очікується з формул (4), буде найбільш яскраво вираженим для стиснутих плівок ($u_m \leq 0$). Очевидно, що подібні поверхневі ефекти можуть сильно впливати на фазові переходи у тонких плівках іншого віртуального сегнетоелектрика SrTiO_3 . Теоретичне передбачення може бути важливим для сучасних застосувань.

2.5. Вплив розмірних ефектів та внутрішнього електричного поля на властивості тонких плівок релаксорних сегнетоелектриків

Релаксорні сегнетоелектрики (PSE) мають виняткові діелектричні, електромеханічні та електрооптичні властивості, що робить ці матеріали актуальними як для сучасних застосувань, так і для фундаментальних досліджень фізики неупорядкованих систем. Зокрема, тонкі плівки релаксорних сегнетоелектриків $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) та їх твердих розчинів із впорядкованим сегнетоелектриком PbTiO_3 (PT) є об'єктом інтенсивних досліджень, зважаючи на їх чисельні застосування в перемішувачах та перетворювачах. В перебігу робіт з інтегрування тонких плівок до сучасної технології виробництва приладів, було виявлено, що властивості таких плівок істотно залежать від методу їх осадження, матеріалу підкладки та електродів. У багатьох

випадках різні методи аналізу експериментальних результатів приводять до суперечливих висновків навіть для одного й того ж РСЕ (див., наприклад, роботи [71–78]). Спроби зрозуміти причини таких протиріч та знайти шляхи покращання характеристик плівок РСЕ тривають і досі [79].

Діелектричні властивості плівок РСЕ теоретично досліджували методом Монте-Карло Ву та ін. [80]. Враховуючи зростання впливу поверхневих шарів із зменшенням товщини плівки, Ву та ін. виявили систематичне збільшення температури максимуму діелектричної проникності та зменшення її максимального значення із зменшенням товщини плівки.

Істотний вплив випадкового поля, порушень однорідності системи та неергодичність поведінки унеможливує використання термодинамічних моделей на основі вільної енергії для опису властивостей навіть об'ємних систем РСЕ. Очевидно, що в зв'язку з вимогами нанотехнології є актуальним розвиток адекватної теоретичної моделі тонких плівок РСЕ.

У серії робіт [81–84] запропоновано і розвинено модель розрахунку статичних властивостей тонких плівок РСЕ у термінах теорії випадкового поля. Вона побудована згідно з моделлю випадкового поля РСЕ [85]. Остання є розвитком теорії середнього поля для сегнетоелектриків, що заміщує взаємодію окремих елементів системи (далекодійні сили між елементарними диполями) деяким ефективним полем, що діє на кожний елемент системи з боку інших, та пропорційне параметру порядку системи. Для випадку РСЕ необхідно врахувати не порядок як серед диполів, що відповідають за виникнення параметра порядку (поляризації), так і неоднорідність системи, що може привести до локальних варіацій внутрішніх полів. Також в моделі випадкового поля розглядається гіпотетична вихідна фаза – впорядкований сегнетоелектрик, в який внесено джерела випадкового поля. Поняття про вихідну фазу РСЕ було введено Бернсом, який експериментально виявив, що температура виникнення локальної, випадково-орієнтованої поляризації в РСЕ $\text{Pb}_{1-2x/3}\text{La}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PLZT) збігається з температурою фазового переходу впорядкованого сегнетоелектрика $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PZT) [86]. Температуру T_d виникнення локальної поляризації або полярних нанокластерів називають температурою Бернса, а відповідний впорядкований сегнетоелектрик – вихідною фазою Бернса. Для багатьох РСЕ, наприклад, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), значення температури Бернса T_d було встановлено з високим ступенем достовірності.

У роботах [81–84] розглянуто систему диполів, точкових зарядів та інших джерел випадкового поля, розподілених в матриці, що являє собою плівку впорядкованого сегнетоелектрика (вихідна фаза Бернса). Взаємодія між диполями, зануреними у вихідну фазу Бернса, приводить до впорядкування системи зі зменшенням температури, так що за відсутності випадкового поля виникає далекий порядок нижче температури Бернса T_d . Існування випадкового поля приводить до локального порушення далекого порядку та виникнення РСЕ.

Таким чином, для того, щоб розрахувати властивості РСЕ в термінах моделі випадкового поля, необхідно знайти функцію розподілу випадкового поля та залежність фізичних властивостей вихідної системи від зовнішнього поля. В тонких плівках стає істотним вплив поверхні, оскільки конфігурація випадкових полів змінюється поблизу поверхні, отже необхідно враховувати взаємодію джерел випадкового поля з їх зображеннями. Тому був розрахований розподіл випадкового поля в плівках для різних типів джерел випадкового поля із урахуванням впливу полів зображень [81–84]. Було показано, що в такій системі функція розподілу залежить від координати z , що змінюється перпендикулярно до поверхні, та товщини плівки h .

Як видно з рис. 5, а, полярний стан поступово зникає із зменшенням товщини плівки за відсутності внутрішнього поля E_T (див. криві 1–5). Поле E_T розмиває точку фазового переходу та відповідний максимум сприйнятливості, вплив поля є найбільш яскраво виражений для тонких плівок (див. рис. 5, б). Більше того, для тонких плівок поведінка параметра порядку нагадує таку, як для впорядкованих плівок з товщиною меншою, ніж критичне значення [84]. Зростання долі неупорядкованості приводить до якісно подібних наслідків, як і при зменшенні товщини плівки.

Розмірні ефекти та внутрішнє електричне поле істотно впливають на динамічний відгук (зокрема, спектр діелектричної сприйнятливості) напружених плівок РСЕ. Одна з головних особливостей динамічного діелектричного відгуку РСЕ – температурна поведінка максимуму діелектричної сприйнятливості T_m від частоти зовнішнього електричного поля ω . Для багатьох РСЕ частота максимуму ω_m залежить від температури T_m за законом Фогеля–Фульчера $\omega_m = \omega_0 \exp(-E_a/k_B(T_m - T_f))$, де E_a та T_f – енергія активації та температура “замерзання”, що відповідає “заморожуванню” релаксаційного процесу в об'ємному РСЕ. Для плівок релаксорних сегнетоелектриків закон Фогеля–Фульчера треба модифікува-

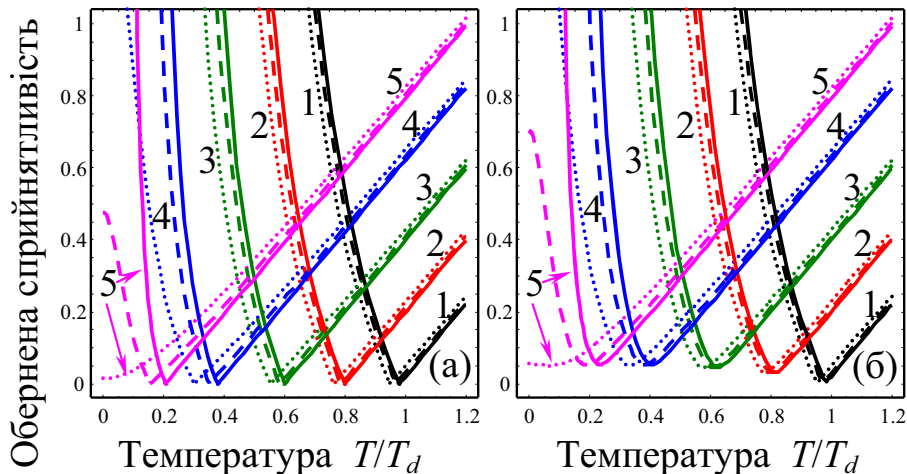


Рис. 5. Обернена діелектрична сприйнятливість залежно від температури для різних значень ступеня неупорядкування $\Delta E/T_d = 0; 0,15; 0,25$ (суцільна, штрихована та пунктирна криві відповідно), товщина плівки $h/l_d = 25, 32, 50, 10^2, 10^3$, криві 5, 4, 3, 2, 1. Вбудоване поле $E_m/T_d = 0$ для (а) та $E_m/T_d = 0,03$ для (б) [84]

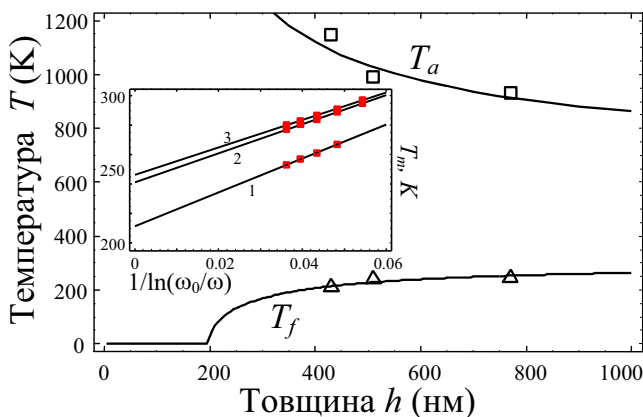


Рис. 6. Залежність від товщини плівки температури замерзання (трикутники) та активації (квадрати), отриманих із аналізу експериментальних даних Z. Kighelman et al. [73] для плівок $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ та величини, розраховані за допомогою формули (5) при $E_a/k_B = 690 \text{ K}$, $T_d = 620 \text{ K}$ (суцільні криві). Вставка: аналіз за допомогою модифікованого закону Фогеля–Фульчера (суцільні криві) експериментальних даних [73] для плівок $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ різної товщини 430, 510, 770 нм (криві 1, 2, 3 відповідно) при $\omega_0 = 10^{14} \text{ Гц}$

ти з урахуванням впливу внутрішнього поля E_m на висоту орієнтаційного бар'єра між можливими орієнтаціями диполів та залежністю температури замерзання T_f від товщини плівки з урахуванням розмірних ефектів. Оскільки за законом Фогеля–Фульчера при $\omega \rightarrow 0$ температура замерзання T_f прямує до температури T_m максимуму статичної діелектричної сприйнятливості, можна зробити припущення про те, що залежність T_f та T_m від товщини плівки h збіга-

ються. Таким чином, частота максимуму діелектричної сприйнятливості ω_m буде залежати від товщини плівки h так:

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{T_a(h)}{T_m - T_f(h)}\right). \quad (5)$$

Температура замерзання $T_f(h) \approx T_d \left(1 - \frac{2g}{2l_d^2 + h(\lambda + l_d)}\right)$, енергія активації в одиницях температури $T_a(h) = \frac{E_a + d^* E_m(h)}{k_B}$, внутрішнє поле $E_m(h) \approx \frac{4\pi d_{31}^5 u_m l_d^2}{2l_d^2 + h(\lambda + l_d)}$. Тут константа g визначає кореляційні ефекти в системі диполів, λ – екстраполяційна довжина, l_d – поздовжня кореляційна довжина, u_m – ефективне значення деформації невідповідності з урахуванням можливої релаксації напружень при збільшенні товщини плівки внаслідок утворення дислокацій невідповідності. Залежність температури замерзання та енергії активації від товщини плівки показана на рис. 6 у зіставленні з експериментальними даними. Досягнуте кількісне узгодження з експериментом обґрунтовує залежність температури Бернса тонких плівок від деформації невідповідності u_m .

Таким чином, в роботах [81–84] було показано, що статичні та динамічні властивості плівок РСЕ можна розрахувати на основі моделі випадкового поля, беручи до уваги зміну півширини функції розподілу випадкового поля через вплив сил зображення на поля дефектів та залежність характеристик вихідної (впорядкованої) системи від товщини плівки h та координати z . Ця залежність пов'язана із впливом поверхневих ефектів та поля деполаризації, що виникає завдяки неоднорідності параметра порядку в

тонких плівках. Оскільки величина вбудованого електричного поля обернено пропорційна товщині плівки та прямо пропорційна значенню деформації u_m , воно приводить до збільшення параметра порядку та зменшення діелектричної сприйнятливості.

3. Особливості полярних властивостей сегнетоелектричних наночастинок

Для типового випадку, коли наночастинка знаходиться в газовому, рідкому, желеподібному середовищі або м'якій полімерній матриці (тобто практично механічно вільна), тиск під кривою поверхнею визначається тензором поверхневих напружень μ . В межах феноменологічного підходу μ визначається роботою з розтягування поверхні твердого тіла [28, 29, 87, 88] (тобто похідною поверхневої енергії за компонентами тензора деформацій). Відзначимо, що в багатьох експериментальних роботах [12, 89, 90] вплив розмірних ефектів на полярні властивості сегнетоелектричних наночастинок пов'язували з поверхневим натягом. Оцінки ефективного поверхневого тиску $\sigma \approx \mu/R$ дають значення $10^8 - 10^{10}$ Па для наночастинок з радіусом кривизни $R = 5 - 50$ нм та коефіцієнтом $\mu = 0,5 - 50$ Н/м [12, 24, 28]. Згідно з літературними даними, релаксація механічних напружень в наночастинках слабо виражена або зовсім відсутня для малих частинок, на відміну від добре вивченої релаксації напружень в тонких плівках. За відсутності релаксації механічні напруження порядку $10^8 - 10^{10}$ Па можуть привести до зміщення температури сегнетоелектричного фазового переходу $\Delta T \sim \sigma \epsilon_0 C_{CW} q/c$ на 50–500 К як нижче, так і вище температури Кюрі T_C завдяки електрострикційному ефекту для типових для кубічних перовськітх значень коефіцієнтів електрострикції $q/c \sim 0,1 - 0,01$ м⁴/Кл² та константи Кюрі–Вейсса $C_{CW} \approx 10^5$ К ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м). Механічні напруження, пов'язані з поверхневим натягом, повинні істотно впливати й на полярні властивості наночастинок. Таким чином, розгляд механічних напружень є актуальним для адекватного теоретичного опису та прогнозу ефектів збереження та посилення їх полярно-активних властивостей.

Як відомо, саме поле деполяризації приводить до переходу в параелектричну фазу в тонких с-плівках [9]. Наявність ідеальних електродів, шарів вільного просторового заряду та добре розвиненої доменної структури зменшує величину поля деполяризації в об'ємі зразка [9, 10]. Оскільки наночастинок з розмі-

рами, меншими за 100 нм, як правило, є монодоменими [10, 15], а нанесення на них суцільних електродів є технічно неможливим, врахування поля деполяризації є необхідним для адекватного теоретичного опису їх сегнетоелектричних властивостей та фазових переходів.

Самоузгоджений теоретичний опис фазових діаграм та розмірних ефектів в полярних властивостях сегнетоелектричних наночастинок, що враховує поверхневі механічні напруження та ефекти деполяризації, в літературі практично відсутній. Далі основна увага приділяється ролі ефективного поверхневого тиску, поля деполяризації в нанострижнях скінченної довжини, а ефекти, пов'язані з поверхневою електрострикцією та п'єзоелектричним ефектом, не розглядаються заради спрощення аналізу отриманих результатів. Їх вплив приводить до перенормування екстраполяційної довжини та виникнення внутрішнього електричного поля.

3.1. Розмірні ефекти у сферичних наночастинках

Експериментально і теоретично доведено, що зменшення радіуса сферичної сегнетоелектричної частинки при фіксованій температурі приводить до переходу в параелектричну фазу. Теоретична залежність критичного розміру сферичних сегнетоелектричних наночастинок від кореляційних ефектів та електричного поля деполяризації досліджена в роботах [91–100].

У роботі [101] для опису полярних властивостей наночастинок використовується феноменологічне розкладання вільної енергії (2) в ряд за степенями поляризації. Варіація вільної енергії приводить до рівнянь Ейлера–Лагранжа для поляризації, які розв'язані за допомогою прямого варіаційного методу, було отримано наближений аналітичний вираз для температури переходу між сегнетоелектричною та параелектричною фазами залежно від форми та розмірів наночастинок, екстраполяційної довжини, поверхневих напружень і коефіцієнтів електрострикції. Зокрема, залежність температури Кюрі, що збігається з температурою фазового переходу в параелектричну фазу для переходів другого роду, від радіуса R сферичної сегнетоелектричної наночастинок, має вигляд

$$T_{cr}(R) = T_C^- \frac{q_{11} + 2q_{12}}{c_{11} + 2c_{12}} \frac{4\mu}{\alpha T R} - \frac{1}{R \alpha T} \times$$

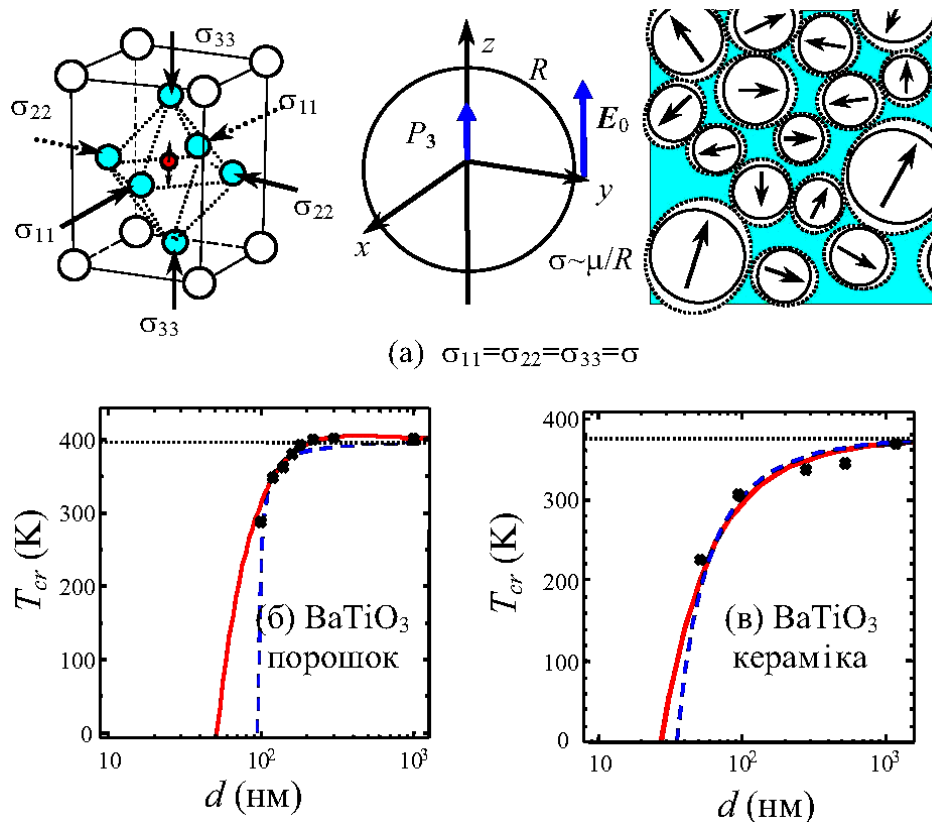


Рис. 7. Деформація елементарної комірки перовськіту ABO_3 під дією гідростатичного тиску σ (ліворуч), геометрія розрахунку для сферичної частинки (в центрі) та ансамбль сегнетоелектричних незваємодіючих наночастинок, вкритих шаром екрануючого заряду (праворуч) (а); залежність температури сегнетоелектричного фазового переходу від середнього розміру частинки d на нанопорошку (а) та щільної кераміки BaTiO_3 (б), одержаної методом плазмового спечення [101] (б, в). Символи – експериментальні дані для порошку [12] та кераміки [15] BaTiO_3 . Суцільні та штрихові криві – розрахунок [101] за формулою (6) та за формулою Ішикави $T_{cr}(R) \approx T_C(1 - R_0/(R - R_1))$ [11]

$$\times \frac{3g \left(R\sqrt{n_d/g} \cosh \left(R\sqrt{n_d/g} \right) - \sinh \left(R\sqrt{n_d/g} \right) \right)}{R\lambda\sqrt{n_d/g} \cosh \left(R\sqrt{n_d/g} \right) + (R - \lambda) \sinh \left(R\sqrt{n_d/g} \right)}. \quad (6)$$

Тут $g_{ii} = g$. Другий член у формулі (6) виникає внаслідок гідростатичного стиснення наночастинок тиском $\sigma \sim \mu/R$ за рахунок поверхневого натягу з коефіцієнтом μ через механізм електрострикції. Всебічне стиснення пригнічує виникнення спонтанної поляризації і деформації, тобто стабілізує високо симетричну параелектричну фазу. Останній член виникає через поле деполізації та кореляційні ефекти. Введений фактор деполізації наночастинок $n_d = (1 + 2\epsilon_e)^{-1} \epsilon_0^{-1}$ відповідає ситуації, коли частинка вкрита шаром екрануючого заряду (див. рис. 7, а).

Порівняння типових експериментальних даних для залежності температури Кюрі від розміру наночасти-

нок BaTiO_3 та PbTiO_3 з теоретичними розрахунками за формулою (6) наведено на рис. 7, б, в.

3.2. Суперпараелектрична фаза ансамблю незваємодіючих сферичних наночастинок

Сегнетоелектрики, феромагнетики та сегнетоеластички належать до фероїків, тому можна очікувати, що їх властивості будуть подібні не тільки на макро-, але й мезо- та мікрорівнях [102]. Одним із найбільш цікавих та інтенсивно досліджуваних явищ є суперпарамагнітна фаза в системах феромагнітних частинок, розміри яких менші за магнітну обмінну довжину. Тому бар'єр між станами з різною орієнтацією намагніченості, як величина пропорційна об'єму частинки, буде порядку енергії теплових флуктуацій $k_B T$ при $T < 100$ К (див., наприклад, роботи [103, 104] та

цитовану там літературу). Як результат, намагніченість кожної частинки буде вільно флюктувати між різними орієнтаціями аж до деякої, досить низької, температури блокування T_b , а відповідне значення енергії $k_B T_b$ є, зазвичай, меншим, ніж висота бар'єра. За низьких температур $T < T_b$ можуть спостерігатись петлі феромагнітного гістерезису, що вказує на існування деякої залишкової намагніченості системи. На відміну від парамагнітних молекул, намагніченість суперпарамагнітних частинок не квантується, її поведінка може бути розглянута подібно до класичних парамагнетиків на основі підходу Ланжевена, з моментом кожної частинки як елементарного магнітного моменту [105]. Як наслідок, виникає істотне збільшення часів релаксації термоактивованої намагніченості порівняно зі звичайними парамагнетиками.

Оскільки поняття про кореляційний радіус, переорієнтацію параметра порядку та відповідні енергетичні бар'єри існує і для сегнетоелектриків [4], можна було б очікувати, що стан, аналогічний до суперпарамагнітного, буде існувати в системах сегнетоелектричних наночастинок. Однак, незважаючи на розвиток технології виробництва подібних наносистем, наприклад, за допомогою поруватих матриць [116, 124, 106], до цього часу суперпараелектрична фаза полярних матеріалів не була знайдена експериментально. У свій час термін "суперпараелектрична фаза" було використано для теоретичного опису об'ємних релаксаторних сегнетоелектриків [107–109], хоча експериментального підтвердження не було. Намагалися застосувати це поняття для інтерпретації експериментальних результатів, отриманих для тонких сегнетоелектричних плівок [110] та наночастинок [111, 112]. Однак, спостережувані особливості властивостей можна віднести більше до параелектричної фази (відсутність параметра порядку в кожній точці системи), ніж до суперпараелектричної.

У нашій роботі [113] знайдено умови, за яких в системі невзаємодіючих сегнетоелектричних сферичних наночастинок (наприклад, вкритих шаром екрануючого заряду, як показано на рис. 7,б) може існувати суперпараелектрична фаза. Електрична взаємодія наночастинок приводить до руйнування суперпараелектричного стану та виникнення дипольного скла, подібно до ситуації у релаксаторних сегнетоелектриках через взаємодію полярних нанообластей. Суперпараелектричну фазу було визначено нами за аналогією до суперпарамагнітної фази малих феромагнітних частинок із урахуванням особливостей сегнетоелектричних наночастинок, а саме:

1. Якщо радіус наночастинки R є меншим за її кореляційний радіус R_c , але більший за критичний радіус R_{cr} керованого розмірами фазового переходу між параелектричною та сегнетоелектричною фазами, тоді всі елементарні дипольні моменти всередині наночастинки будуть спрямовані в один бік завдяки кореляційним ефектам.

2. Поверхнєве екранування поля деполяризації робить монодомений стан більш енергетично вигідним.

3. Потенціальний бар'єр $\Delta F(T, R)$ переорієнтації буде меншим, ніж енергія теплових флюктуацій при значеннях температури T , вищих за температуру замерзання $T_f(R)$, тобто останню можна визначити з умови $\Delta F(T_f, R) = \gamma k_B T_f$, де фактор γ порядку одиниці.

4. Закон Ланжевена, що описує поведінку поляризації у зовнішньому електричному полі, відповідає значенням температури вищим, ніж $T_f(R)$, але нижчим за критичну температуру $T_{cr}(R)$ фазового переходу, вище якої зникає дипольний момент окремих наночастинок.

Умови (1)–(4) визначають виникнення суперпараелектричної фази в ансамблі сегнетоелектричних наночастинок із значеннями радіуса в інтервалі $R_{cr} < R < R_c$ при температурах $T_f(R) < T < T_{cr}(R)$.

Розрахунки кореляційного радіуса, енергетичного бар'єра для переорієнтації поляризації та відгуку системи на зовнішнє електричне поле були виконані в термінах феноменологічного підходу Ландау–Гінзбурга–Девоншира для перовськітів типу $Pb(Zr, Ti)O_3$, $BiFeO_3$, одноосьових сегнетоелектриків типу тригліцинсульфату та сегнетової солі. Вони показали, що за сприятливих умов ансамбль невзаємодіючих наночастинок демонструє властивості суперпараелектричної фази. Головними умовами спостереження цього явища є значення радіуса наночастинок, які менші за кореляційний радіус, поверхнєве екранування поля деполяризації, малі значення константи Кюрі–Вейсса, високі значення коефіцієнта нелінійності при четвертих та шостих степенях поляризації. За цих умов енергетичний бар'єр переорієнтації поляризації є меншим за теплові флюктуації.

Приклади фазових діаграм в координатах температура–розмір наночастинок показані на рис. 8. Заповнена зона між відповідними суцільною та штрихованою кривими показує область, де потенціальний бар'єр ΔF є меншим за енергію теплових флюктуацій. Фактично це область існування суперпараелектричної фази.

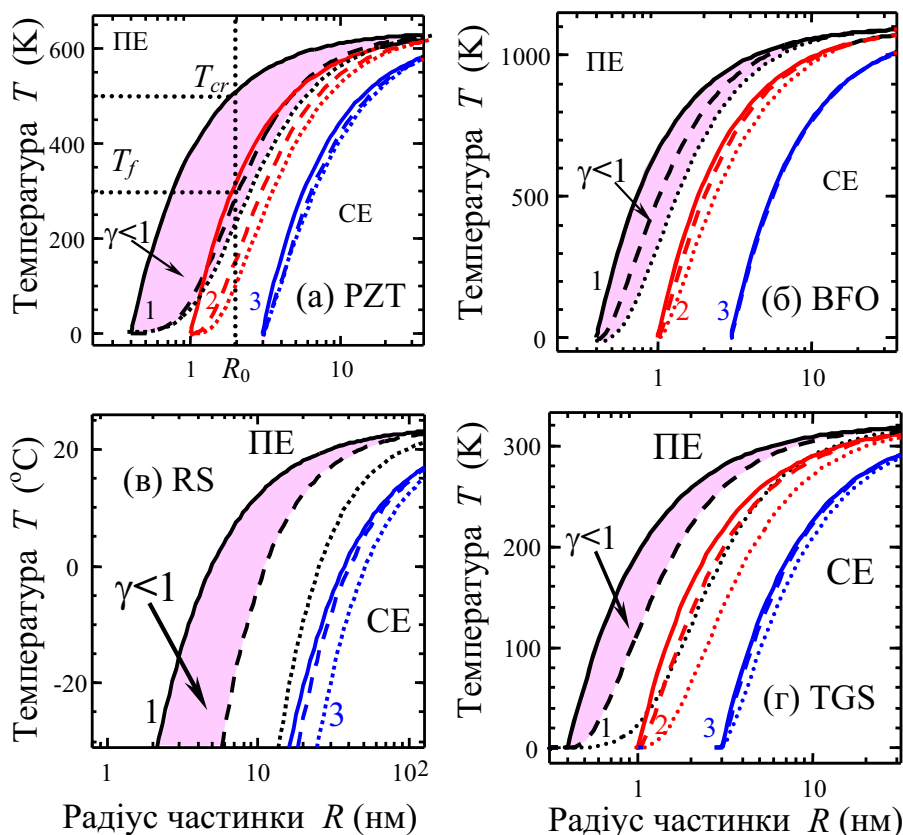


Рис. 8. Фазові діаграми температура–радіус частинки для різних наборів параметрів матеріалів, що відповідають $\text{PbZr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$ (PZT), BiFeO_3 (BFO), сегнетова сіль (RS) та тригліцинсульфат (TGS) (діаграми *a*, *b*, *v* та *g* відповідно). Суцільні криві – залежність $T_{cr}(R)$ від радіуса частинки. Штрихові криві розраховано з умови $\Delta F = k_B T$; пунктирні криві розраховано з умов $\Delta F = 2k_B T$ (*a*, *b*) та $50k_B T$ (*v*, *g*). Групи кривих, позначені 1, 2 та 3, відповідають значенню параметра $R_{cr}(0) = 0, 4, 1$ та 3 нм

3.3. Покращання та збереження сегнетоелектричних властивостей в циліндричних наночастинках

Є всі експериментальні докази того, що за певних умов зменшення розмірів не приводить до зникнення полярних властивостей в циліндричних наночастинках [114–122]. Зокрема, Ядловкер і Бергер [114] спостерігали існування та посилення полярних властивостей в нанострижнях сегнетової солі $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (RS). Нанострижні було вирощено з розчину всередині витягнутих пор оксиду алюмінію із середнім діаметром 30 нм та завдовжки близько 500 нм. З петель сегнетоелектричного гістерезису було знайдено значення залишкової поляризації 2–5 мкКл/см², що є на порядок більші за відповідну величину для об’ємних монокристалів RS. Автори припускають, що саме механічне стиснення нанокристалів стінками пор стабілізує сегнетоелектричну фазу аж до температури розкладання RS, що дорівнює 55 °C,

і на 30 °C вища за температуру фазового переходу між сегнетоелектричною та параелектричною фазами в об’ємних монокристалах RS (див. рис. 9).

Експериментально продемонстровано, що механічні напруження та теплові деформації істотно впливають на сегнетоелектричні властивості нанотробинок та нанострижнів. Зокрема, відзначається [114], що можливою причиною збереження або посилення полярних властивостей у довгих циліндричних наночастинках можуть бути анізотропні пружні напруження, що виникають внаслідок механічного стиснення частинки в процесі виготовлення.

Розрахунки з перших принципів, виконані Джене-сте та ін. [123], показали, що при зменшенні довжини зв’язку в нанодроті BaTiO_3 (радіальному стисненні дроту) спонтанна поляризація зберігається при радіусі, меншому за 1,2 нм. Феноменологічному опису фазових переходів в нескінченно довгих дротах, поляризованих вздовж осі дроту, присвячена робота

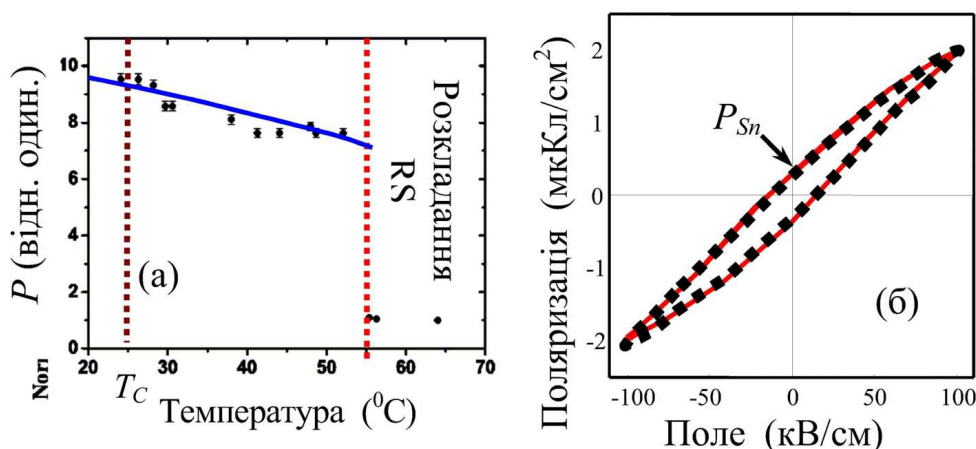


Рис. 9. Залежність залишкової поляризації $P(R, h) \cong \sqrt{\alpha_T(T_{cr}(R, h) - T)/a_{11}}$ від температури (а); петля гістерезису при кімнатній температурі (б) в нанострижнях RS з радіусом 15 нм. Квадрати – експериментальні дані [114], одержані в змінному полі (на частоті 30 кГц); суцільна крива – теоретичне моделювання [126] для параметрів матеріалу, що відповідають RS

Ванга [93]. В такій геометрії поле деполяризації відсутнє.

У наших роботах [124–127] розглядалися полярні властивості сегнетоелектричних нанодисків, нанострижнів, нанодротів та нанотрубок. Показано як форма наночастинок та їх оточення впливає на критичний об'єм, необхідний для збереження сегнетоелектричного стану, розглянуто залежність поля деполяризації, кореляційних ефектів та механічних напружень від форми частинки та її розмірів. Теоретичні розрахунки показали, що в циліндричних наночастинках слабо витягнутих уздовж полярної осі (наприклад, стиснутих) поле деполяризації руйнує спонтанну поляризацію значно раніше кореляційного ефекту, але в той же час поле деполяризації уніполярного витягнутого циліндра є достатньо малим та зменшується обернено пропорційно до квадрата його довжини. Згідно з нашими розрахунками збереження сегнетоелектричних та п'єзоелектричних властивостей і підвищення температури фазового переходу у витягнутих наноциліндрах можливе завдяки впливу стискуючих анізотропних (зокрема, радіальних) механічних напружень (рис. 10,а). Запропоноване пояснення посилення та збереження сегнетоелектричного стану в наноциліндрах ґрунтується на тому, що радіальне стиснення приводить до посилення короткодієвих сил в поперечному напрямі (викликане стисненням зв'язків) та їх послаблення в поздовжньому полярному напрямі (викликане розтягуванням зв'язків). Як результат, рівновага між далекодієвими та короткодієвими силами порушується, та в полярному на-

прямі далекодієвими силами перевищують короткодієвими.

3.3.1. Нанодиски, нанострижні, нанодротви

Залежність температури Кюрі, що збігаються з температурою фазового переходу в параелектричну фазу для переходів другого роду, від радіуса R сильно витягнутої циліндричної наночастинки ($R \ll l$) або нанодроту має вигляд [124]:

$$T_{cr}(R) \approx \begin{cases} T_C^- Q_{12} \frac{2\mu}{\alpha_T R} - \frac{2}{\alpha_T} \left(\frac{g_{12}}{R \lambda + 2R^2/k_{01}^2} \right), & \lambda > 0, \\ T_C^- Q_{12} \frac{2\mu}{\alpha_T R} - \frac{2}{\alpha_T} \left(g_{12} \frac{2\lambda - R}{2R\lambda^2} \right), & \lambda < 0. \end{cases} \quad (7a)$$

Коефіцієнт електрострикції такий:

$$Q_{12} = \frac{c_{11}q_{12} - c_{12}q_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}. \quad (7b)$$

Стала $k_{01} = 2,408 \dots$ є найменшим коренем функції Бесселя $J_0(k) = 0$.

Вплив розмірного ефекту на фазові діаграми сегнетоелектричних циліндричних частинок для випадку, коли форма наноциліндра є параметром ($l/R = \text{const}$), але його радіус R або довжина l є змінною, продемонстрований на рис. 10,б та 2 відповідно. Посилення полярних властивостей можливе за умови негативного добутку $Q_{12} \mu$.

Оскільки поверхневі напруження в обмежених циліндричних частинках виконують роль, подібну епітаксialним напруженням невідповідності в тонких

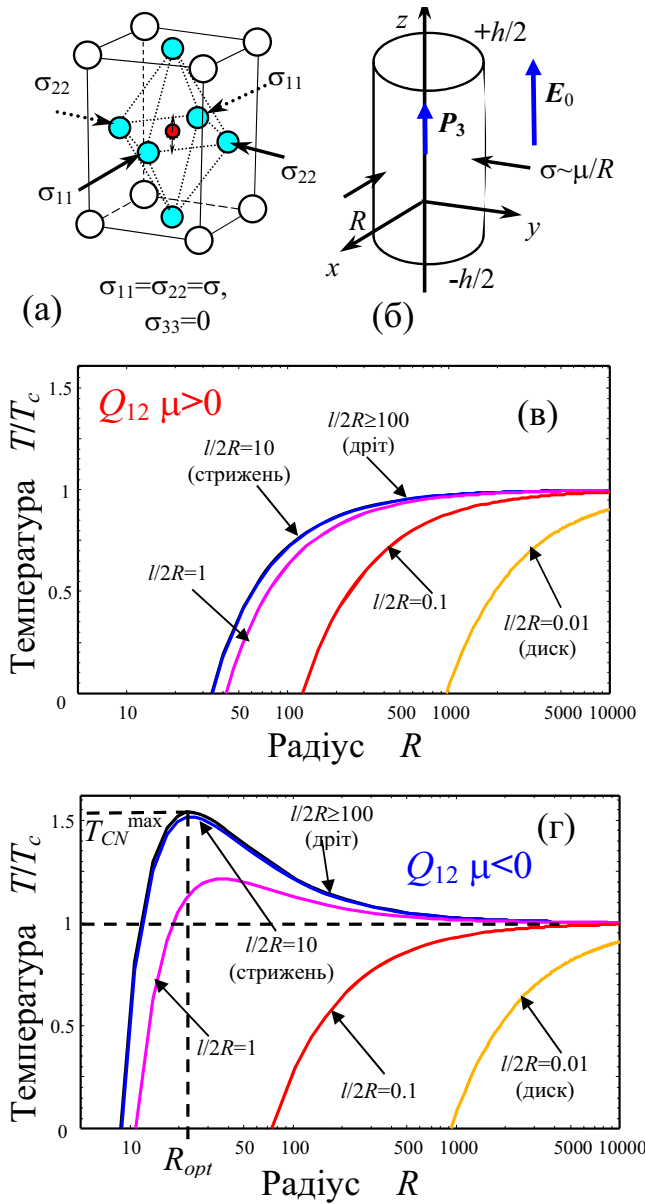


Рис. 10. Деформація елементарної комірки перовськіту ABO_3 під дією радіального тиску σ (а) та геометрія розрахунку для циліндричної частинки (б); залежність температури переходу T_{cr} від радіуса R циліндричної частинки при $l/2R = 100, 10, 1, 0.1, 0.01$, за позитивного значення $Q_{12}\mu$ (б) та негативного значення $Q_{12}\mu$ (в) [126, 127]. Значення параметрів матеріалу типові для $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

плівках, зменшення температури переходу у сегнетоелектричну фазу для нанодисків і збільшення для нанострижнів можна пояснити таким чином.

1. Для нанодисків поперечним кореляційним ефектом і радіальними механічними напруженнями мо-

жна нехтувати, оскільки їх внесок пропорційний $1/R^2$ і $1/R$ відповідно. Проте, сильне поле деполяризації – головна причина зменшення температури переходу в нанодисках при зменшенні їх товщини l , оскільки вони мають найвищий фактор деполяризації 4π за відсутності доменної структури. Поле деполяризації зменшується при виникненні доменної структури, але у будь-якому випадку це поле може тільки зменшити температуру переходу. Тому температура переходу для нанодиска завжди менша, ніж значення для об'ємної системи і прямує до нуля поблизу критичної товщини диска.

2. Поле деполяризації для витягнутих нанострижнів і нанодротів характеризується набагато меншим фактором деполяризації, що пропорційний $(R/l)^2$ і прямує до нуля для нанодроту. Поява полідоменної структури приводить до додаткового зменшення поля деполяризації. Внесок кореляційного ефекту до температури переходу від'ємний і пропорційний g_{12}/R^2 . Це відображає кооперативну природу сегнетоелектрики, оскільки фазовий перехід відбувається в системі диполів і зменшення їх числа, що викликає зменшення температури переходу. Радіальне механічне напруження $\sigma \sim \mu/R$ збільшує температуру переходу завдяки від'ємному ефекту електрострикції ($Q_{12}\mu < 0$). Конкуренція між цими двома механізмами приводить до зростання температури переходу, яка досягає максимуму $T_{cr}^{max}(R_{opt}) \approx T_C + 0,17\mu^2 Q_{12}^2 / (\alpha T g_{12})$ при $R_{opt} \approx -4 g_{12} / (\mu Q_{12})$, що відповідає 10–100 постійним ґратки. Отже, причиною покращання полярних властивостей у витягнутих нанострижнях є радіальний тиск, викликаний ефективним поверхневим натягом, за умови малого поля деполяризації.

3. Вплив поверхневих напружень на збереження сегнетоелектричного стану в нанострижнях може бути вивчений експериментально, наприклад, шляхом зміни величини $Q_{12}\mu/R$. Найпростіший спосіб – змінити радіус стрижня R , вибираючи матриці з різним розподілом розмірів пор. Дефекти і поверхнево-активні речовини зменшують поверхневу енергію, тому, змінюючи режим температурної обробки наночастинок, можна змінювати коефіцієнт поверхневого натягу μ .

4. Результати, одержані на основі ЛГД-розкладу вільної енергії, пояснюють покращання сегнетоелектричних властивостей нанострижнів RS [114] і добре узгоджуються з результатами квантово-механічних розрахунків [123] для нанодротів титанату барію. Передбачені ефекти можуть бути дуже корисні для розробки сучасних нанокомпозитів з полярноактивними властивостями.

3.3.2. Нанотрубки

За допомогою прямого варіаційного методу в роботах [126, 127] було одержано наближений аналітичний вираз для температури переходу між сегнетоелектричною і параелектричною фазами в залежності від радіусів та товщини нанотрубки, екстраполяційної довжини, механічного напруження і коефіцієнтів об'ємної електрострикції:

$$T_{cr}(h, R_i) \approx T_C - \frac{2Q_{12}\mu}{\alpha_T} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_o} \right) - \frac{g_{12}}{\alpha_T} \left(\frac{\pi^2}{h^2} - \frac{\pi/2}{h^2 + 2\pi(h + R_i)R_i} \right). \quad (8)$$

Тут R_i та R_o – внутрішній та зовнішній радіуси сегнетоелектричної нанотрубки, $h = R_o - R_i$ – її товщина, для спрощення виразу покладено $\lambda = 0$.

На рис. 11 наведено типові фазові діаграми, розраховані на основі формули (8). Із рисунка видно, що температура переходу і критичний радіус істотно залежать від товщини нанотрубки: критичний радіус найменший для нанодротів, дещо збільшується для “товстих” нанотрубок і найбільший для “тонких” нанотрубок. Температура переходу T_{cr} прямує до об'ємного значення T_C при $h \rightarrow \infty$, як і повинно бути для об'ємного сегнетоелектричного матеріалу. Покращання поляричних властивостей можливе за умови негативного значення $Q_{12}\mu$.

Як правило, для перевірки передбачень запропонованої теорії необхідні більш детальні експериментальні дослідження впливу механічних напружень на властивості сегнетоелектричних нанотрубок. Вкрай бажано кількісне порівняння експериментальної залежності температури фазового переходу T_{cr} від радіусів і товщини нанодротів або нанотрубок з обчисленою на основі формул (7)–(8).

Оскільки механічні напруження в нанодротах та нанотрубках пропорційні коефіцієнту електрострикції Q_{12} , для вимірювання залежності T_{cr} від розмірів можна досліджувати локальний п'єзоелектричний відгук нанотрубок різного радіуса та товщини за інших рівних умов. Для отримання таких трубок можна було б використовувати шаблони з різними розмірами пор. Маючи набір нанотрубок різних поперечних розмірів, можна виміряти залежність їх п'єзоелектричного відгуку від температури, визначивши залежність критичних розмірів R_i та R_o від температури. Температура фазового переходу об'ємних сегнетоелектричних матеріалів, так

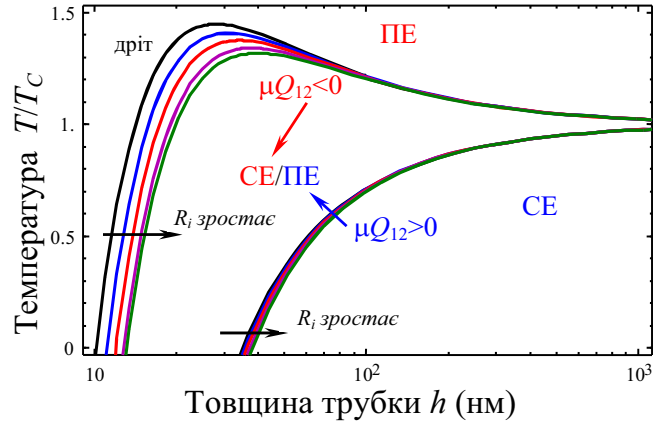


Рис. 11. Залежність температури переходу T_{cr} від товщини нанотрубки для фіксованого внутрішнього радіуса $R_o = 0; 0,2; 1; 5; 25$ нм (криві зліва направо), позитивного добутку $Q_{12}\mu$ та негативного добутку $Q_{12}\mu$ [129]. Значення параметрів матеріалу типові для $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$

само як і її залежність від зовнішнього тиску, як правило, добре відома (температура Кюрі дорівнює 120 °С для $VaTiO_3$, близько 400 °С для твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$). Тому відхилення від об'ємних значень для наночастинок можна однозначно пов'язувати із впливом розмірних ефектів та механічних напружень. Враховуючи технологічні успіхи у створенні різних шаблонів, реалізація подібних експериментів не представляє принципових труднощів.

3.4. Сегнетоелектричний стан в нанодротах віртуальних сегнетоелектриків

У роботі [101] продемонстровано можливість виникнення сегнетоелектричних властивостей в нанодротах віртуальних сегнетоелектриків завдяки розмірним ефектам. Сегнетоелектричний фазовий перехід, відсутній в об'ємних віртуальних сегнетоелектриках, може бути індукований анізотропними механічними напруженнями або розмірними ефектами в нанодроті. Температура такого переходу визначається з умови рівності нулю оберненої сприйнятливості. З урахуванням формули Барретта [70] для залежності $a_1(T)$ від температури, $a_1(T) = \alpha_T (\coth(T_q/2T) T_q/2 - T_0)$, одержано критичну температуру фазового переходу в нанодроті [101]:

$$T_{cr}(R) \approx$$

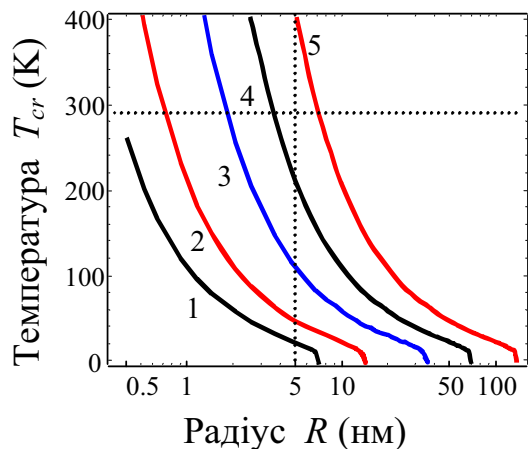


Рис. 12. Залежність температури фазового переходу T_{cr} від радіуса нанодроти R для KTaO_3 , $\lambda \gg R_S$ та різних значень поверхневого напруження μ : 2; 4; 10; 20; 40 Н/м (криві 1, 2, 3, 4, 5) [101]

$$\approx \begin{cases} \frac{T_q}{2 \operatorname{arccoth} \left(\frac{2}{T_q} \left(T_0 - \frac{4Q_{12} \mu}{\alpha_T R} - \frac{g_{12}}{\alpha_T} \frac{2}{R \lambda + 2R^2/k_{01}^2} \right) \right)}, & \lambda \geq 0, \\ \frac{T_q}{2 \operatorname{arccoth} \left(\frac{2}{T_q} \left(T_0 - \frac{4Q_{12} \mu}{\alpha_T R} - \frac{g_{12}}{\alpha_T} \left(\frac{2}{R \lambda} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \right) \right)}, & \lambda < 0. \end{cases} \quad (9)$$

Як правило, величина $|T_0|$ становить 10–50 К, тобто є достатньо малою порівняно з температурами Кюрі звичайних сегнетоелектриків. Проте, за умови $T_{cr}/|T_0| \gg 1$ полярні властивості, індуковані розмірними ефектами, можуть виявитися і при кімнатній температурі. Оскільки величина $|T_0|$ порівняно мала, очевидно, що кореляційний радіус $R_S = \sqrt{g_{12}/\alpha_T |T_0|}$ є набагато більшим постійної ґратки, тому область $0 < R < R_S$, в якій сегнетоелектрична фаза індукується поверхневими та розмірними ефектами, може бути досить широкою – аж до десятків і сотень нанометрів.

У віртуальних сегнетоелектриках із структурою перовськіту одно- або двовісне стиснення індукує фазовий перехід, на відміну від однорідного тривісного стиснення (гідростатичного тиску). Наприклад, Юве і Сакудо [128] показали, що одноосьове стиснення тиском, більшим за $5,25 \cdot 10^8$ Па, індукує появу сегнетоелектричної фази в об'ємному KTaO_3 при температурі 2 К. У той же час, гідростатичне стиснення KTaO_3 приводить лише до збільшення оберненої сприйнятливості (див., наприклад, [129]), тобто ста-

більність параелектричної фази збільшується. У нанострижнях поверхневі напруження індукують двоосьове стиснення наночастинки. Використовуючи типові значення тензора поверхневих напружень $\mu = 4 - 40$ Н/м [28, 90], для нанострижнів з радіусом $R = 4 - 40$ нм двоосьове напруження $\sigma = \mu/R$ можна оцінити як $10^8 - 10^{10}$ Па. Очевидно, що в нанострижнях KTaO_3 такі напруження можуть індукувати сегнетоелектричну фазу. Температура переходу T_{cr} в сегнетоелектричну фазу, залежно від радіуса нанодроти R для KTaO_3 , показана на рис. 12.

Передбачення теорії про виникнення сегнетоелектричного стану в нанодротах KTaO_3 з радіусом, меншим за 5–20 нм, індукованого при кімнатній температурі розмірними і поверхневими ефектами, може бути корисним для сучасних застосувань. Аналогічні ефекти повинні існувати і в інших віртуальних сегнетоелектриках, наприклад, SrTiO_3 .

4. Флексоелектричний ефект в нанорозмірних сегнетоелектричних системах

Згідно із загальним визначенням [47, 132, 133] прямий флексоелектричний ефект полягає у виникненні поляризації (електричного поля), спричиненої неоднорідним механічним чинником (градієнтом пружного напруження або деформації). Обернений флексоелектричний ефект полягає у виникненні механічного напруження або деформації спричинених градієнтом поляризації або електричного поля. Слід підкреслити, що флексоелектричний зв'язок між механічними та електричними фізичними величинами буде впливати як на відгук системи на зовнішній чинник, так й на властивості власно системи.

На відміну від сегнетоелектриків, подібний ефект (зв'язок магнітних та механічних величин) в феромагнетиках заборонений з точки зору симетрії, оскільки цей зв'язок є лінійним за магнітними величинами, що суперечить операції симетрії інверсії часу. В той же час, для деяких антиферомагнетиків група симетрії не містить елементів з інверсією часу [132].

Флексоелектричний (ФЕ) ефект був передбачений Машкевичем та Толпиго [46], подальше теоретичне дослідження було проведено Таганцевим [47] для об'ємних систем та для оцінки внеску поверхні до ФЕ ефекту. Експериментальні дослідження ФЕ ефекту було виконано Ма та Кросом [133–135], а також Зубком та ін. [136]. Ці дослідження спричинили виникнення нових робіт, присвячених різним аспектам ФЕ ефекту, наприклад, Каталан та ін. [137, 138] розгля-

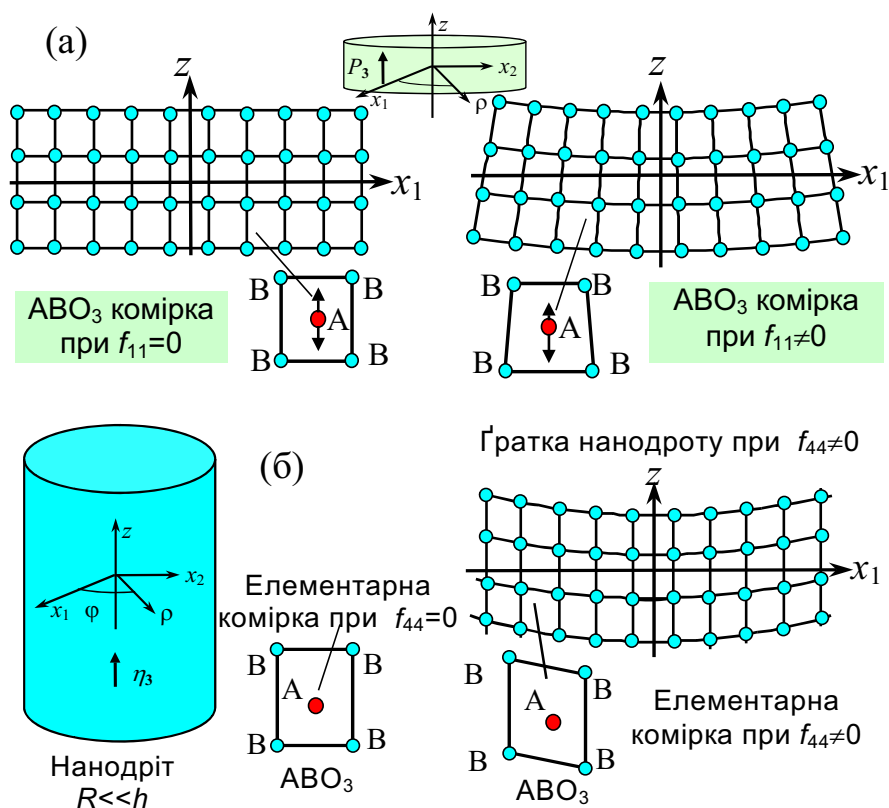


Рис. 13. Схема деформації елементарних комірок структури типу ABO_3 , викликані електрострикцією та ФЕ ефектом в тонких пластинках (а). Система координат нанодроту та деформація елементарних комірок, викликана ФЕ зв'язком (б) [143]

нули вплив ФЕ ефекту на властивості тонких сегнетоелектричних плівок із врахуванням дислокаційної релаксації деформацій невідповідності; нещодавно Маждуб та ін. [139–141] розглянули вплив ФЕ ефекту на відгук тонких нанорозмірних балок; Калінін та Мень'єр [142] ввели уявлення про електронний ФЕ зв'язок в низькорозмірних системах.

Оскільки просторово обмежені системи характеризуються розподіленими фізичними величинами, зв'язок між градієнтами різних величин починає відігравати велику роль при зменшенні розмірів системи. У роботах [137–139, 142] було розглянуто лише відгук системи завдяки ФЕ ефекту під дією неоднорідних механічних напружень (зовнішніх або внутрішніх), тоді як взаємодія між поляризацією та деформацією, що виникає спонтанно, розглянутою не була.

У роботі [143] в термінах феноменологічного підходу ЛГД розглянуто вплив ФЕ на властивості сегнетоелектричних нанорозмірних систем. Було отримано вираз для розподілу вектора механічного зміщення в механічно вільних систем, таких як нанодроту та тонкі диски (або пластинки), із врахуванням

ФЕ зв'язку між деформацією та розподілом поляризації. Оскільки внаслідок поверхневих ефектів поляризація поблизу поверхні частинки відрізняється від її об'ємного значення, завдяки ФЕ зв'язку розподіл поляризації приводить до виникнення антисиметричним чином розподілених внутрішніх сил, пропорційних градієнту поляризації. Під впливом цих сил змінюється симетрія елементарних комірок, що приводить як до зміщення температури фазового переходу, так і до викривлення форми наночастинок. Зокрема, плоскі диски перетворюються на сегменти сфери, поперечні перерізи нанодротів, що були б плоскими за відсутності ФЕ ефекту, будуть мати опукло-ввігнуту форму внаслідок розподіленої поляризації (див. рис. 13, а, б). Це явище принципово відрізняється від типової електрострикції в сегнетоелектриках, коли змінюються лише пропорції системи (розтяг вздовж та стиснення поперек полярної осі). Під дією ФЕ ефекту в більшості випадків (наприклад, для сегнетоелектриків із структурою перовськіту) змінюються не тільки пропорції, але й форма.

Також було показано [143], що ФЕ ефект (а) приводить до виникнення нових лінійних та нелінійних членів у рівнянні стану сегнетоелектрика, перенормування існуючих членів та граничних умов для поляризації; (б) істотно впливає на температуру фазового переходу, величину п'єзоелектричного відгуку та просторовий розподіл параметра порядку. Температура фазового переходу для диска (або пластинки) з товщиною h має вигляд

$$T_{cr}(h, f_{11}) \approx T_C - \frac{1}{\alpha_T} \left(\frac{2g_{11}^*}{(R_z + \lambda^*)h} - \frac{24f^2 R_z}{(R_z + \lambda^*)h^2} \right). \quad (10)$$

Перший член у виразі (10) – температура переходу об'ємної системи, перший член в дужках пов'язаний з ефектом поверхні та полем деполяризації (з урахуванням перенормування градієнтного члена та поверхневої енергії завдяки ФЕ ефекту). Другий член в дужках зумовлений лише ФЕ ефектом. Тут введені позначення $f^2 = (f_{12}c_{11} - c_{12}f_{11})^2 / (c_{11}(c_{11}^2 + c_{11}c_{12} - 2c_{12}^2))$. Поздовжній кореляційний радіус $R_z = \sqrt{g_{11}^* \varepsilon_0}$, градієнтний член $g_{11}^* = g_{11} - f_{11}^2/c_{11}$ та екстраполяційна довжина $\lambda^* = (g_{11} - \frac{f_{11}^2}{2c_{11}} - f^2) / a_1^S$ перенормовані за рахунок ФЕ ефекту. Як видно з формули (10), члени в дужках є монотонними функціями товщини h . Оскільки вони мають протилежні знаки, ефект цих доданків також буде протилежним – другий описує зниження, а третій – підвищення температури переходу із зменшенням товщини h . Оскільки показники степеня товщини для цих доданків різні, то залежність температури переходу від товщини буде немонотонною функцією, що має мінімум за певного значення товщини, зокрема, $h_{min} = 24f^2 R_z / g_{11}^*$, якщо $h_{min} \gg R_z$. Поведінка температури переходу при збільшенні товщини визначається другим доданком, що пропорційний $1/h$, тоді як третій доданок, пропорційний $1/h^2$, домінує при малих значеннях товщини для достатньо великих значень ФЕ коефіцієнтів f_{11} .

Температура переходу для сильно витягнутої частинки або нанодроти радіусом R має вигляд [143]:

$$T_{cr}(R, f_{44}) \approx \begin{cases} T_C - \frac{2}{\alpha_T} \left(\frac{g_{12}^*}{R\lambda^*(R) + 2R^2/k_{01}^2} \right), & \lambda^* > 0, \\ T_C - \frac{2}{\alpha_T} \left(g_{12}^* \frac{2\lambda^*(R) - R}{2R\lambda^{*2}} \right), & \lambda^* < 0. \end{cases} \quad (11)$$

Тут введено позначення: $g_{12}^* = g_{12} - f_{44}^2/c_{44}$ та $\lambda^* = \frac{g_{12}}{a_1^S} \left(1 - \frac{f_{44}^2}{2c_{44}g_{12}} \right)$.

Залежність температури фазового переходу від товщини диска h та ФЕ коефіцієнта f_{11} , розрахована на основі формул (10), (11), показана на рис. 14.

Який фізичний зміст підвищення температури переходу в тонких пластинках, індукованого ФЕ ефектом? Завдяки ФЕ ефекту в системі існують внутрішні сили, пропорційні градієнту поляризації. Наприклад, для випадку пластинок густина відповідної сили буде $-f_{11}\partial P_3/\partial z$. Для симетричного розподілу поляризації розподіл сили за товщиною буде антисиметричним (на відміну від внеску електрострикції, що дає симетричний розподіл сил, пропорційний $2q_{11}P_3^2$). Антисиметричний розподіл внутрішніх сил приведе до викривлення частинки таким чином, що її перерізи, перпендикулярні до полярної осі, які б залишались плоскими без врахування ФЕ ефекту, будуть мати форму сферичного сегмента. На мікроскопічному рівні, якщо процес викривлення буде відбуватись за низьких температур (для більшості сегнетоелектриків температура переходу може перевищувати кімнатну на декілька сотень градусів), то можна вважати, що утворення дислокацій не відбувається і екстраполювати макроскопічну деформацію на зміни форми та симетрії елементарної комірки (подібним чином спонтанну деформацію в тетрагональних перовськітах пов'язують з тетрагональністю елементарної комірки). Розрахована таким чином деформація елементарних комірок сегнетоелектрика зі структурою перовськіту ABO_3 зображена на рис. 13. Частина ліворуч – ґратка системи (наночастинки) без урахування ФЕ ефекту, вихідна кубічна елементарна комірка перетворюється в тетрагональну в точці фазового переходу між сегнето- та параелектричною фазами. Частина рис. 13 праворуч – ґратка наночастинки, додатково деформованої за рахунок ФЕ ефекту. Як видно, для таких комірок напрямки зміщення катіонів вздовж та проти полярної осі не є еквівалентними (на відміну від ситуації з тетрагональними та кубічними елементарними комірками). Отже, подібна деформація буде стабілізувати нецентральне положення полярно активних іонів і тому параелектрична фаза буде менш стабільною в такій системі. Таким чином, мікроскопічний механізм підвищення температури фазового переходу в наносистемах за рахунок ФЕ ефекту пов'язаний з індукованою ФЕ силами деформацією елементарної комірки. Слід підкреслити, що на відміну від електрострикційних сил, флексоелектричні сили локалізовані лише в приповерхневій області, тому їх вплив буде істотним лише для наночастинок.

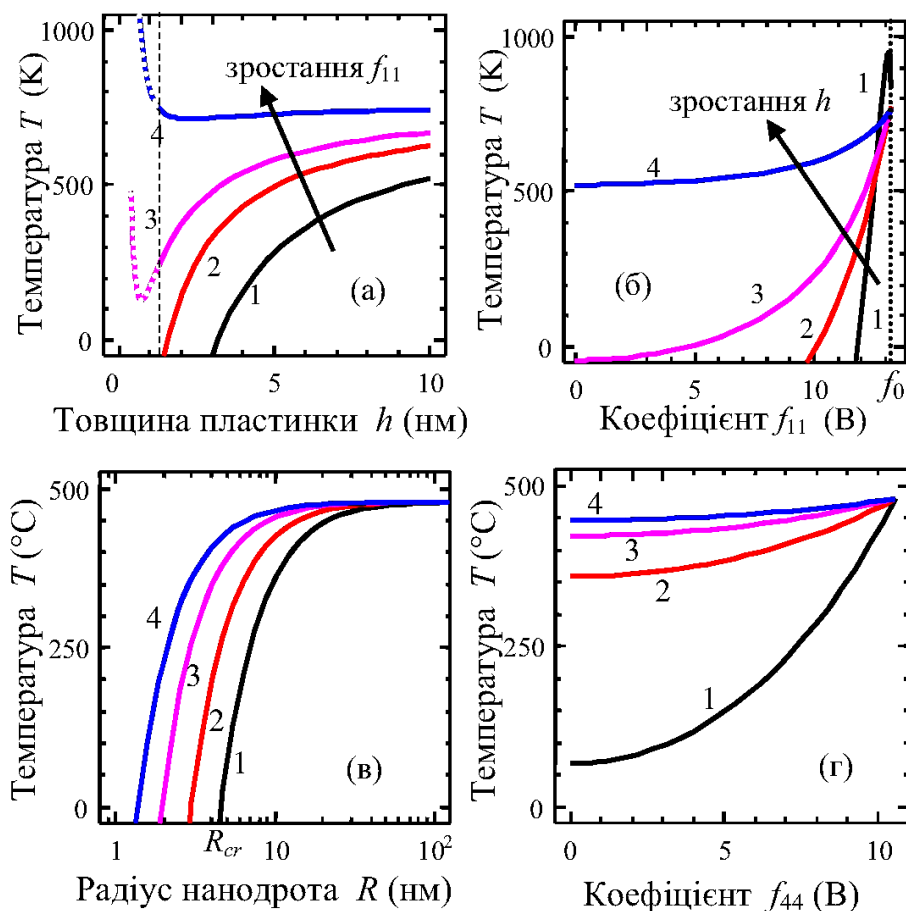


Рис. 14. Залежність температури переходу T_{cr} (а) від товщини диска h для різних значень ФЕ коефіцієнта $f_{11} = 0, 11, 12, 13$ В (криві 1, 2, 3, 4); та (б) від ФЕ коефіцієнта для різних значень товщини $h = 0, 8, 2, 3, 10$ нм (криві 1, 2, 3, 4); залежність температури переходу T_{cr} (в) від радіуса нанодроту R для різних значень ФЕ коефіцієнта $f_{44} = 0; 8; 9,5; 10$ В (криві 1, 2, 3, 4); та (г) від ФЕ коефіцієнта для різних значень радіуса дроту $R = 5, 10, 15, 20$ нм (криві 1, 2, 3, 4). Вихідна екстраполяційна довжина $\lambda = 1$ нм, інші параметри відповідають сегнетоелектрику PbTiO_3 [143]

5. Висновки

Розглянуто фундаментальні проблеми побудови теорії впливу розмірних і кореляційних ефектів на полярні властивості та фазові діаграми сегнетоелектриків. Продемонстровано можливості аналітичної теорії при розв'язанні проблеми створення нових сегнетоелектричних наноматеріалів із необхідними полярними та діелектричними властивостями.

Показано, що форма нанооб'єктів, поле деполяризації, поверхневі ефекти й механічні напруження суттєво впливають на фазовий стан і фізичні властивості тонких плівок та наночастинок. Зокрема:

- У надтонких плівках виникає можливість керування температурою фазового переходу та фізичними властивостями плівки, шляхом вибору підкладки та

товщини плівки. Передбачено виникнення електретоподібної полярної фази в плівках з товщиною, меншою за критичну та наведення сегнетоелектричної фази в тонких плівках віртуальних сегнетоелектриків.

- У сферичних сегнетоелектричних наночастинках та нанокомпозитах на їх основі розмірний ефект відкриває можливість керування температурою фазового переходу і величиною діелектричної проникності, шляхом вибору радіуса частинок та оточуючого середовища. За сприятливих умов в системах наночастинок може виникати суперпараелектричний стан.

- Розмірні та поверхневі ефекти можуть індукувати в нанодротах та наноплівках віртуальних сегнетоелектриків полярні властивості при високих температурах аж до кімнатної. Встановлено, що роз-

гляд поверхневого натягу, деформації невідповідності, градієнта поляризації та поля деполіризації є важливим для передбачення та кількісного опису розмірних ефектів, які приводять до покращання сегнетоелектричних властивостей звичайних наносегнетоелектриків та появи сегнетоелектричного стану в віртуальних наносегнетоелектриках.

– Радіальні механічні напруження та зменшення поля деполіризації у довгих сегнетоелектричних нанострижнях та нанотрубках приводять до збереження та покращання їх поляричних властивостей.

– Оскільки для сегнетоелектриків електрострикційний зв'язок параметра порядку (поляризації) з деформацією в більшості випадків є досить сильним, то підсилення флексоелектричного зв'язку між цими величинами в нанорозмірних системах приводить до істотного перенормування температури фазового переходу і пов'язаних з цим властивостей.

Дослідження були підтримані Національною академією наук України (NASU N 17-Ukr_a; RFBR N 08-02-90434) та Міністерством освіти та науки України (UU30/004, DMR-0908718).

- J.F. Scott, *Ferroelectrics* **314**, 207 (2005).
- T. Tybell, C.H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1454 (1998).
- J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, *Science* **246**, 1400 (1989).
- M.E. Лайнс, А.М. Гласс, *Сегнетоелектрики и родственные им материалы* (Мир, Москва, 1981); [M.E. Lines, and A.M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).]
- Ф. Иона, Д. Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы* (Мир, Москва, 1965); [F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Pergamon Press, Oxford and London, 1962).]
- Р. Блинц, Б. Жекш, *Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики* (Мир, Москва, 1975); [R. Blinc and B. Zeks, *Soft Mode in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford, 1974).]
- M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, and A.N. Morozovskaya, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **1**, 329 (2003).
- J. Zhang, Zh.Yin, M.-Sh. Zhang, and J.F. Scott, *Solid State Communications* **118**, 241 (2001).
- D.R. Tilley, *Ferroelectric Thin Films*, ed. C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Teylor (Gordon and Breach, Amsterdam, 1996).
- M.H. Frey and D.A. Payne, *Phys. Rev. B* **54**, 3158 (1996).
- K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada, *Phys. Rev. B* **37**, 5852 (1988).
- K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1555 (1989).
- S.K. Mishra and D. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9287 (1995).
- D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, and C. Thompson, *Science* **304**, 1650 (2004).
- Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, and P. Nanni, *Phys. Rev. B* **70**, 024107 (2004).
- E. Erdem, H.-Ch. Semmelhack, R. Bottcher, H. Rumpf, J. Banys, A. Matthes, H.-J. Glasel, D. Hirsch, and E. Hartmann, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3861 (2006).
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Физматгиз, Москва, 1959).
- R. Kretschmer and K. Binder, *Phys. Rev. B* **20**, 1065 (1979).
- M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, and V.A. Stephanovich, *Physica B* **332**, 356 (2002).
- M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, and R. Fahri, *J. Appl. Phys.* **93**, 1150 (2003).
- O. Auciello, *J. Appl. Phys.* **100**, 051614 (2006).
- N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, and A.K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
- N.A. Pertsev, A.K. Tagantsev, and N. Setter, *Phys. Rev. B* **61**, R825 (2000).
- M.D. Glinchuk and A.N. Morozovska, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 3517 (2004).
- M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, and E.A. Eliseev, *Ferroelectrics* **314**, 85 (2005).
- M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, *Ferroelectrics* **335**, 257 (2006).
- M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, and E.A. Eliseev, *Integrated Ferroelectrics* **64**, 17 (2004).
- V.A. Shchukin and D. Bimberg, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
- В.И. Марченко, А.Я. Паршин, *ЖЭТФ* **79**, 257 (1980).

30. Y.G. Wang, W.-L. Zhong, and P.-L. Zhang, *Phys. Rev. B* **53**, 11439 (1996).
31. B.-D. Qu, W.-L. Zhong, and R.H. Prince, *Phys. Rev. B* **55**, 11218 (1997).
32. X.-G. Wang, S.-H. Pan, and G.-Z. Yang, *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 6581 (1999).
33. E.A. Eliseev and M. D. Glinchuk, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, R52 (2004).
34. E.A. Eliseev and M. D. Glinchuk, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 3495 (2004).
35. В.Г. Вакс, *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков* (Наука, Москва, 1973).
36. T.M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, and P.C. McIntyre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 263 (2000).
37. S. Ducharme, V.M. Fridkin, A.V. Bune, S.P. Palto, L.M. Blinov, N.N. Petukhova, and S.G. Yudin, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 175 (2000).
38. G. Vzdrik, S. Ducharme, V. Fridkin, and S. Yudin, *Phys. Rev. B* **68**, 094113 (2003).
39. C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, J. Junquera, and P. Ghosez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047603 (2005).
40. Ph. Ghoses and K.M. Rabe, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2767 (2000).
41. B. Meyer and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **63**, 205426 (2001).
42. J. Junquera and Ph. Ghosez, *Nature* **422**, 506 (2003).
43. E.A. Eliseev and A.N. Morozovska, *Journal of Materials Science* **44**, 5149 (2009).
44. A.N. Morozovska and E.A. Eliseev, *Strain-induced disorder in ferroic nanocomposites. Handbook of Nanophysics*. Editor D. Klaus Sattler (Taylor & Francis, London, 2009).
45. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости* (Наука, Москва, 1987).
46. В.С. Машкевич, К.Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **31**, 520 (1957).
47. А.К. Tagantsev, *Phys. Rev. B* **34**, 5883 (1986).
48. С. П.Тимошенко, Дж. Гудьер, *Теория упругости* (Наука, Москва, 1975). [S.P. Timoshenko, J.N. Goodier, *Theory of Elasticity* (McGraw-Hill, New-York, 1970).]
49. G.E. Pike, W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V.G. Keramidas, and J.T. Evans, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 484 (1995).
50. I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1378 (1997).
51. G. Suchaneck, Th. Sander, R. Kohler, and G. Gerlach, *Integr. Ferroelectrics* **27**, 127 (1999).
52. A.M. Bratkovsky and A.P. Levanyuk, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107601 (2005).
53. M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, and E.A. Eliseev, *J. Appl. Phys.* **99**, 114102 (2006).
54. B. Hilcher, J. Malecki, *Electrets* (Elsevier, Amsterdam-Oxford-New-York-Tokyo) (1986).
55. A. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Whatmore, and N.D. Mathur, *Science* **311**, 1270 (2006).
56. V.M. Ishchuk, Z.A. Samoilenko, and V.L. Sobolev, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 11371 (2006).
57. S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar, M.S. Multani, S.P. Pai, S.C. Pai, S.C. Purandare, and R. Pinto, *J. Appl. Phys.* **83**, 7808 (1998).
58. P. Ayyub, S. Chattopadhyay, R. Pinto, and M. Multani, *Phys. Rev. B* **57**, R5559 (1998).
59. Jiwei Zhai, Xi Yao, Zhengkui Xu, and Haydn Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1811 (2007).
60. C. Kittel, *Phys. Rev.* **82**, 729 (1951).
61. K. Okada, *J. Phys. Soc. Jap.* **27**, 420 (1969).
62. K. Okada, *J. Phys. Soc. Jap.* **37**, 1226 (1974).
63. M.J. Haun, T.J. Harvin, M.T. Lanagan, Z.Q. Zhuang, S.J. Jang, and L.E. Cross, *J. Appl. Phys.* **65**, 3173 (1989).
64. E.V. Charnaya, O.S. Pogorelova, and C. Tien, *Physica B* **305**, 97 (2001).
65. E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, and A.N. Morozovska, *Phase Transitions* **80**, 47 (2007).
66. E.A. Eliseev and M.D. Glinchuk, *Physica B* **400**, 106 (2007).
67. J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S.B. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, and D.G. Schlom, *Nature* **430**, 758 (2004).
68. Y.L. Li, S. Choudhury, J.H. Haeni, M.D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H.Z. Ma, J. Levy, Venkatarman Gopalan, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, Q.X. Jia, and L.Q. Chen, *Phys. Rev. B* **73**, 184112 (2006).
69. E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, and A.N. Morozovska, *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 3660 (2007).
70. J.H. Barrett, *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).

71. V. Bornard and S. Trolier-McKinstry, *J. Appl. Phys.* **87**, 3958 (2000).
72. V. Bornard, S. Trolier-McKinstry, K. Takemura, and C.A. Randal, *J. Appl. Phys.* **87**, 3965 (2000).
73. Z. Kighelman, D. Damjanovic, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **89**, 1393 (2001).
74. М. Тунина, J. Levoska, and S. Leppavuori, *J. Appl. Phys.* **91**, 9277 (2002).
75. М. Тунина, J. Levoska, K. Kundzish, and V. Zauls, *Phys. Rev. B* **69**, 224101 (2004).
76. М. Тунина, and J. Levoska, *Phys. Rev. B* **70**, 132105 (2004).
77. М. Тунина, and J. Levoska, *Phys. Rev. B* **74**, 104112 (2006).
78. A. Dixit, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, and A.S. Bhalla, *J. Mater. Sc.* **41**, 87 (2006).
79. S. Kamba, M. Kempa, V. Bovtun, J. Petzelt, K. Brinkman, and N. Setter, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3965 (2005).
80. Z.Q. Wu, W.H. Duan, J. Wu, B.-L. Gu, and X.-W. Zhang, *J. Appl. Phys.* **98**, 094105 (2005).
81. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, and L. Jastrabik, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4808 (2002).
82. E.A. Eliseev and M.D. Glinchuk, *Ferroelectrics* **316**, 167 (2005).
83. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, and V.A. Stephanovich, *Ferroelectrics* **298**, 69 (2004).
84. M.D. Glinchuk and E.A. Eliseev, *J. Appl. Phys.* **102**, 104110 (2007).
85. M.D. Glinchuk and R. Farhi, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6985 (1996).
86. G. Burns and F.H. Dacol, *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
87. В.И. Марченко, *ЖЭТФ* **81**, 1141 (1981).
88. В.И. Марченко, *Письма в ЖЭТФ* **33**, 397 (1981).
89. G. Burns and B.A. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167 (1970); *Phys. Rev. B* **7**, 3088 (1970).
90. W. Ma, M. Zhang, and Z. Lu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **166**, 811 (1998).
91. P. Perriat, J.C. Niepce, and G. Gaboche, *J. Thermal Anal.* **41**, 635 (1994).
92. P. Perriat and J.C. Niepce, *High. Temp. Chem. Processes* **3**, 585 (1994).
93. C.L. Wang and S.R.P. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7163 (1995).
94. I. Rychetsky and O. Hudak, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 4955 (1997).
95. W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, and D.B. Qu, *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
96. H. Huang, C.Q. Sun, Tianshu Zh., and P. Hing, *Phys. Rev. B* **63**, 184112 (2001).
97. M.D. Glinchuk and A.N. Morozovska, *Phys. Stat. Sol. (b)* **238**, 81 (2003).
98. M.D. Glinchuk and A.N. Morozovska, *Ferroelectrics* **288**, 199 (2003).
99. М.Д. Глинчук, А.Н. Морозовская, *ФТТ* **45**, 1510 (2003).
100. M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, A.M. Slipenyuk, and I.P. Bykov, *Applied Magnetic Resonance* **24**, 333 (2003).
101. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, and E.A. Eliseev, *Phys. Rev. B* **76**, 014102 (2007).
102. V.K. Wadhawan, *Introduction to Ferroic Materials* (Gordon and Breach, New York, 2000).
103. E. Roduner, *Nanoscopic Materials: Size-dependent Phenomena* (RSC, Cambridge, 2006).
104. K. Binder and A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
105. F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, and J. Kotzler, *Phys. Rev. B* **67**, 224416 (2003).
106. Y. Kumzerov, and S. Vakhrushev, *Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology*, edited by H.S. Halwa, **10**, 1 (2003).
107. L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
108. Sh. Li, J.A. Eastman, R.E. Newnham, and L.E. Cross, *Phys. Rev. B* **55**, 12067 (1997).
109. A.E. Glazunov, A.J. Bell, and A.K. Tagantsev, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 4145 (1995).
110. H. Kohlstedt, Y. Mustafa, A. Gerber, A. Petraru, M. Fitisilis, R. Meyer, U. Bottger, and R. Waser, *Microelectronic Engineering* **80**, 296 (2005).
111. A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5231 (2002).
112. R. Tiruvalam, A. Kundu, A. Soukhojak, S. Jesse and S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112901 (2006).
113. M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, and A.N. Morozovska, *Phys. Rev. B* **78**, 134107 (2008).
114. D. Yadlovker and S. Berger, *Phys. Rev. B* **71**, 184112 (2005).
115. R. Poyato, B.D. Huey, and N.P. Padture, *J. Mater. Res.* **21**, 547 (2006).

116. Z.H. Zhou, X.S. Gao, J. Wang, K. Fujihara, S. Ramakrishna, and V. Nagarajan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052902 (2007).
117. B.A. Hernandez, K.-S. Chang, E.R. Fisher, and P.K. Dorhout, *Chem. Mater* **14**, 480 (2002).
118. Е.Д. Мишина, К.А. Воротилов, В.А. Васильев, А.С. Сигов, N. Ohta, S. Nakabayashi, *ЖЭТФ* **122**, 582 (2002).
119. Y. Luo, I. Szafraniak, N.D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart, R.B. Wehrspohn, J.H. Wendroff, R. Ramesh, and M. Alexe, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 440 (2003).
120. F.D. Morrison, L. Ramsay, and J.F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L527 (2003).
121. Е.Д. Мишина, Н.Э. Шерстюк, В.О. Вальднер, А.В. Мишина, К.А. Воротилов, В.А. Васильев, А.С. Сигов, М.П. де Санто, Е. Каззанелли, Р. Барбери, Т. Разинг, *ФТТ* **48**, 1140 (2006).
122. F.D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R.B. Wehrspohn, M. Steinhart, J.H. Wendroff, N.D. Zakharov, E.D. Mishina, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, S. Nakabayashi, M. Alexe, R. Ramesh, and J.F. Scott, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 114 (2003).
123. G. Geneste, E. Bousquest, J. Junquera, and P. Chosey, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112906 (2006).
124. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, and M.D. Glinchuk, *Phys. Rev. B* **73**, 214106 (2006).
125. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, and M.D. Glinchuk, *Physica B* **387**, 358 (2007).
126. A.N. Morozovska and M.D. Glinchuk, *cond-matt/0608595* (2006).
127. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, and E.A. Eliseev, *Phase Transitions* **80**, 71 (2007).
128. H. Uwe and T. Sakudo, *Phys. Rev. B* **15**, 337 (1977).
129. W.R. Abel, *Phys. Rev. B* **4**, 2696 (1971).
130. Ш.М. Коган, *ФТТ* **5**, 2829 (1963).
131. А.К. Tagantsev, *Phase Transitions* **35** 119 (1991)
132. Б.А. Тавгер, В.М. Зайцев, *ЖЭТФ* **30**, 564 (1956).
133. W. Ma and L.E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4420 (2001).
134. W. Ma and L.E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3440 (2002).
135. W. Ma and L.E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3293 (2003).
136. P. Zubko, G. Catalan, A. Buckley, P.R.L. Welche, and J.F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167601 (2007).
137. G. Catalan, L.J. Sinnamon, and J.M. Gregg, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 2253 (2004).
138. G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L.J. Sinnamon, and J.M. Gregg, *Phys. Rev. B* **72**, 020102(R) (2005).
139. M.S. Majdoub, P. Sharma, and T. Cagin, *Phys. Rev. B* **78**, 121407(R) (2008).
140. M.S. Majdoub, P. Sharma, and T. Cagin, *Phys. Rev. B* **77**, 125424 (2008).
141. M.S. Majdoub, R. Maranganti, and P. Sharma, *Phys. Rev. B* **79**, 115412 (2009).
142. S.V. Kalinin, and V. Meunier, *Phys. Rev. B* **77**, 033403 (2008).
143. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, and R. Blinc, *Phys. Rev. B* **79**, 165433 (2009).

Одержано 30.04.09

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеєв, А.М. Морозовська

Резюме

Приведены и проанализированы результаты современных теоретических и экспериментальных исследований сегнетоэлектрических наноматериалов. Продемонстрировано существенное влияние размерных и поверхностных эффектов на полярные и диэлектрические свойства пространственно-ограниченных сегнетоэлектрических систем различной природы, в частности сегнетоэлектриков типа смещения и порядок – беспорядок, релаксационных сегнетоэлектриков, виртуальных сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков. Показано, что при уменьшении размеров сегнетоэлектрических объектов, например, изготовленных в виде нанопорошков, нанокерамик, нанокompозитов или тонких пленок, возможно как подавление, так и усиление их сегнетоэлектрических свойств, а также появление сегнетоэлектричества в виртуальных сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках. Продемонстрировано, что флексоэлектрическая связь между градиентами поляризации и деформации приводит к возникновению качественно новых эффектов в сегнетоэлектрических наносистемах.

SIZE EFFECTS IN FERROELECTRIC NANOMATERIALS

*M.D. Glinchuk¹, E.A. Eliseev¹, A.N. Morozovska²*¹I.M. Frantsevych Institute of Materials Science Problems Nat. Acad. of Sci. of Ukraine*(3, Krjivanius'kyi Str., Kyiv 03680, Ukraine),*²V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics Nat. Acad. of Sci. of Ukraine*(41, Prosp. Nauky, Kyiv 03680, Ukraine)*

Summary

The results of modern theoretical and experimental studies of ferroelectric nanomaterials are reviewed and analyzed. The essential influence of size and surface effects on polar and dielectric properties of spatially confined ferroelectric systems of various kinds, including ferroelectrics of the displacement and order-

disorder types, relaxor ferroelectrics, virtual ferroelectrics, and antiferroelectrics, is demonstrated. With decrease in a size, the properties of a ferroelectric nanosystem can be either enhanced or depressed, so that even the appearance of ferroelectricity in vi-

rtual ferroelectric and antiferroelectric nanosystems is possible. It is shown that the flexoelectric coupling between the polarization and strain gradients can induce qualitatively novel phenomena in heterogeneous ferroelectric systems.