

Фероелектричні наночастинки в нанокompозиті

Вплив розподілу за розмірами на температурні залежності піроелектричного і електрокалоричного перетворення

Шевлякова Г. В., ORCID [0000-0001-5380-8394](#)

Свечніков^с Г. С., к.ф.-м.н. доц., ORCID [0000-0001-7164-2148](#)

Національний Технічний Університет України

«Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» ROR [00syn5v21](#)

Київ, Україна

Морозовський^с М. В., д.ф.-м.н. проф., ORCID [0000-0003-2937-4850](#)

Морозовська^с Г. М., д.ф.-м.н. с.н.с., ORCID [0000-0002-8505-458X](#)

Інститут фізики, НАН України ROR [01reqdm50](#)

Київ, Україна

Анотація—З використанням теоретичного підходу Ландау-Гінзбурга-Девоншира для невзаємодіючих фероелектричних монодомених сферичних наночастинок різних розмірів, поміщених в діелектричну матрицю, розраховано температурні залежності спонтанної поляризації, електрокалоричної зміни температури і піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів. Проаналізовано зміни вигляду цих залежностей за різних значень параметрів усиченого нормального розподілу наночастинок за розмірами – найбільш ймовірного радіусу і дисперсії. Показано, що спонтанна поляризація, параметри максимумів піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів і електрокалоричної зміни температури за однакової величини дисперсії сильно залежать від найбільш ймовірного радіусу, а за однакової величини найбільш ймовірного радіусу слабо залежать від дисперсії. Отримані результати відкривають нову можливість керування піроелектричними і електрокалоричними параметрами фероелектричних нанокompозитів через параметри розподілу наночастинок за розмірами, що може бути важливим для застосувань у перетворювачах енергії та мікроохолоджувачах.

Ключові слова — фероелектричні наночастинки; поляризація; електрокалоричне перетворення; піроелектричне перетворення; нормальний розподіл.

I. ВСТУП

Фероелектричні матеріали широко використовуються в різних мікро- та наноелектронних приладах і пристроях, з огляду на властиві їм піроелектричний (ПЕ) і електрокалоричний (ЕК) ефекти. Сутність цих ефектів полягає в перетворенні теплової енергії в електричну і, відповідно, навпаки. Вже багато років ПЕ ефект лежить в основі теплових датчиків, газоаналізаторів та тепловізорних пристроїв [1]–[5]. На відміну від цього, застосування ЕК ефекту, вперше дослідженого Кобеко і Курчатовим [6], довгий час вважалося безперспективним, зважаючи на мале значення ЕК зміни температури [7]–[9].

Здавна і до сьогодні для систем охолодження використовуються цикли типу конденсація-випаровування так званих холодоагентів, зокрема, фреонів. Більшість відомих холодоагентів при попаданні до атмосфери несприятливо впливають на екологічний стан планети, а саме, реагуючи з атмосферним озonom, руйнують природний бар'єр проти

ультрафіолетового випромінювання. Саме тому, пошук альтернативних методів охолодження є актуальним. Зокрема привабливими є твердотільні матеріали, що можуть бути використані для охолодження об'єктів мікроелектроніки [8]–[12]. Після відкриття гігантського ЕК ефекту [10] ЕК матеріали почали широко досліджуватися як перспективні для створення твердотільних охолоджувачів.

З розвитком нанорозмірних технологій та відкриттям розмірних ефектів широкого застосування набули тонкі плівки та нанокompозити, в тому числі і фероелектричні [11], [13], [14]. Тож дослідження та теоретичний опис властивостей фероелектричних нанокompозитів є актуальним. Теоретичні дослідження у цьому напрямі мають ряд труднощів, наприклад у ранніх роботах не враховано вплив поля деполіризації [15], а інші роботи сфокусовано на розрахунках для нанокompозитів зі сталим радіусом наночастинок в межах всього об'єму нанокompозиту [16], [17]. На незрозумілість впливу розподілу розміру



фероелектричних наночастинок на ЕК властивості нанокомпозитів на їх основі було вказано у роботі [4].

Раніше нами було проведено аналіз впливу параметрів нормальної урізаної функції розподілу радіусу наночастинок [18] на ЕК та ПЕ характеристики фероелектричних (ФЕ) нанокомпозитів. Однак у цій роботі не було розглянуто температурні залежності досліджуваних параметрів ФЕ матеріалу.

II. ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕРОЕЛЕКТРИКІВ

A. Вимірювання піроелектричного ефекту

Піроелектричний ефект характеризується ПЕ коефіцієнтом Π , що описує зміну спонтанної поляризації P за зміни температури T певного полярного матеріалу: $\Pi = dP/dT$ [2], [3], [5], [12], [18], [19]. Величину Π , як правило, оцінюють з вимірів ПЕ заряду $Q_p = AP\Delta T$, де A – площа електродів зразка (плоского конденсатора), ΔT – стрибок температури (статичний метод), або з вимірів ПЕ струму $I_p = AP(dT/dt)$, де dT/dt – швидкість зміни температури (квазістатичний метод).

Детальний опис методів ПЕ вимірювань (статичний, квазістатичний, динамічний) і умов вимірювання (сходиноподібна, неперервна, періодична зміна температури), а також відповідного обладнання, подано у монографіях [2], [3], [5], [8].

Для характеристики працездатності ПЕ матеріалу для певних застосувань були введені різні показники якості (Figure of Merit – FoM), що залежать від Π , теплоємності C_p і діелектричної проникності ϵ [2], [3], [18], [19]. Таким чином, визначення температурної залежності поляризації відіграє ключову роль у розробці та вдосконаленні пристроїв на основі ПЕ ефекту.

Модифікованим фотомодуляційним термохвильовим методом [20] можлива реєстрація амплітудно-частотних і фазо-частотних залежностей ПЕ відгуку в режимах ПЕ струму і ПЕ напруги в широкому інтервалі частот модуляції теплового потоку. При цьому можливе оцінювання не тільки ПЕ FoM за струмом, $F_I = \Pi/\rho C_p$, і FoM за напругою, $F_V = \Pi/\rho C_p \epsilon$ (ρ – густина), але й діелектричної проникності $\epsilon = F_I/F_V$ [2], [20].

Подальший розвиток термохвильового методу для плівкових структур з використанням резистивних нагрівачів [12] дозволив досягти надійного вимірювання пірострумів ≈ 10 пА і відповідних коливань температури ≈ 2 мК для плівок завтовшки 100 нм з тепловою масою ~ 10 нг.

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

B. Вимірювання електрокалоричного ефекту

Вимірювання електрокалоричного ефекту може бути проведено прямим і непрямим методами [9], [12]. До непрямих в першу чергу відносять методи засновані на вимірюваннях залежності поляризації $P(T, E_{ext})$ від зовнішнього електричного поля E_{ext} за різних температур T для визначення $(dP/dT)_E$, або на розкладанні ентропії S в степеневий ряд по поляризації, для визначення коефіцієнтів якого необхідно проводити додаткові вимірювання [21]. Знаючи $(\partial P/\partial T)_E$ та скориставшись відомим співвідношенням Максвелла $(\partial P/\partial T)_E = (\partial S/\partial E)_T$ і термодинамічним зв'язком $\Delta T = (T/\rho C_p)\Delta S$ зміни температури ΔT і ентропії ΔS , визначають ізотермічну зміну дипольної ентропії $\Delta S_T = \int_{E_1}^{E_2} (\partial P/\partial T)_E dE$ і адиабатичну ЕК зміну температури ΔT_{EC} за зміни електричного поля від E_1 до E_2 [9], [12]:

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

На сьогодні найпоширенішою тепловою технікою, що використовується для дослідження широкого спектру матеріалів, є диференціальна скануюча калориметрія (ДСК, англ. DSC) [8], [9]. ДСК має достатню чутливість до виявлення невеликих змін ентальпії (0,01 Дж/г), дозволяє досліджувати відносно невеликі зразки (від 10 мг) за швидкого процесу роботи з комерційно доступними інструментами та програмним забезпеченням. Труднощі цього методу, головним чином, пов'язані з використанням великих електричних полів (так звана модифікована ДСК, див. [9]). Для більшості приладів мінімальна швидкість сканування складає 0,1 К/хв, тому відносно низькі теплові потоки важко виявити з високою точністю з використанням ДСК [8], [9].

Значно більшої роздільної здатності можна досягти, використовуючи так звані калориметричні методи високої роздільної здатності, такі як динамічна та адиабатична калориметрія, які були розроблені відповідно в 1960-х і 1970-х роках [22], [23]. На відміну від класичних методів вимірювання температури, в вимірюванні ЕК зміни температури є потреба у використанні додаткових елементів: електричних контактів, що доходять до серцевини зразка; високовольтний програмований генератор сигналу; системи запуску вимірювання температури синхронізовану із подачею зовнішнього сигналу [8].

Основною проблемою у вимірюванні ЕК зміни температури в тонких плівках пов'язана у швидкій віддачі тепла до відносно товстої підкладки. Тому було розвинуто два підходи до вирішення цієї проблеми. Перший засновано на вимірюванні температури тонкої плівки з підкладкою за допомогою калориметричного методу високої роздільної здатності. Другий засновано на швидкому вимірюванні температури безпосередньо тонкої плівки, для чого



використовуються більш швидкісні сенсори: тонкоплівкові терморезистори і термопари, інфрачервона (ІЧ) фотометрія, скануюча термічна мікроскопія [8], [9].

С. Дослідження композитів

ПЕ та ЕК властивості нанокompозитів досліджуються дуже активно багатьма науковими групами [15], [24]–[28], включаючи нашу [16], [18], через їх великі перспективи у порівнянні з плівковими структурами (радіше ніж вже реалізовані переваги) та, тим паче, об'ємними матеріалами. Ці перспективи полягають у можливості керування ЕК відгуком композиту шляхом підбору розміру наночастинок з метою досягнення максимального («гігантського») ЕК відгуку при заданій робочій температурі оточуючого середовища. Хоча зміною товщини плівки теж можна досягти збільшення відгуку завдяки розмірному ефекту, у плівках майже неможливо досягти монодоменого стану [29]. Полідоменність плівок у порівнянні із монодоменими наночастинками призводить до істотного зменшення їх ПЕ та ЕК відгуків. Виготовлення наночастинок та нанокompозитів на їх основі є більш дешевим та «технологічним» у порівнянні з виготовленням тонкоплівкових структур необхідної високої якості.

Ефективні параметри композитних матеріалів також можна визначати розглянутими вище методами.

Оскільки властиві фероелектрикам ПЕ і ЕК ефекти є взаємно пов'язаними через ПЕ коефіцієнт (див. (1)), з'ясування поведінки температурної залежності спонтанної поляризації і її похідних за змін параметрів складових полярно активних композитних матеріалів є першочерговою задачею як експериментальних, так і теоретичних досліджень.

III. ОПИС МОДЕЛІ КОМПОЗИТУ

Теоретичне дослідження проводилося для фероелектричних (ФЕ) наночастинок (НЧ) в нанокompозиті, схематично зображеному на Рис. 1. Нанокompозит складається з ФЕНЧ, що занурені в ізотропну діелектричну матрицю з діелектричною проникністю ϵ_e (Рис. 1). Всі ФЕНЧ є однодоменими з єдиною складовою спонтанної поляризації $P_3(r)$, напрямленою вздовж полярної осі. Кожна ФЕНЧ складається з ядра радіусом R з «фоновою» [29]–[31] діелектричною проникністю ϵ_b , оточеного напівпровідниковим шаром (оболонкою), що екранує її ФЕ поляризацію і має діелектричну проникність ϵ_{IF} та товщину, що дорівнює «ефективній» довжині екранування Λ [32].

Нанокompозит містить ФЕНЧ розмірами від мінімального радіуса R_{min} до максимального R_{max} . Розподіл частинок за радіусами підпорядковується

функції розподілу $f(R)$. Вважається, що ступінь екранування не залежить від концентрації ФЕНЧ, а наявність екранування дозволяє нехтувати взаємодією між частинками в нанокompозиті, за невеликої (менше 10%) відносної об'ємної частки ФЕНЧ та їх рівномірного просторового розподілу в об'ємі нанокompозиту. Наближення «розбавленого» композиту широко використовується, оскільки дозволяє не враховувати нелінійні ефекти, пов'язані з міжчастинковою електричною взаємодією. Модельна структура ФЕНЧ з оболонкою відповідає результатам аналізу дифракції синхротронного випромінювання [33] та результатам досліджень скануючою електронною мікроскопією [34].

IV. БАЗОВІ АНАЛІТИЧНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Розподіл наночастинок у композиті за радіусами відповідає нормальній усіченій функції розподілу:

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

де σ – стандартне відхилення; $R_{min} \leq R \leq R_{max}$ – найбільш ймовірний радіус; σ_R – нормуючий коефіцієнт. Оскільки розподіл наночастинок за радіусом знаходиться в межах від R_{min} до R_{max} , слід провести нормування, виходячи з умови:

$$\int_{R_{min}}^{R_{max}} f(R) dR = 1. \quad (3)$$

Отже нормуючий коефіцієнт σ_R дорівнює:

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \left[\operatorname{erf}\left(\frac{R_m - R_{min}}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{R_m - R_{max}}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right], \quad (4)$$

де $\operatorname{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x \exp(-z^2) dz$ – функція похибки.

Залежність функції $f(R)$ від параметрів R_m та σ показано на Рис. 2а та Рис. 2б відповідно.

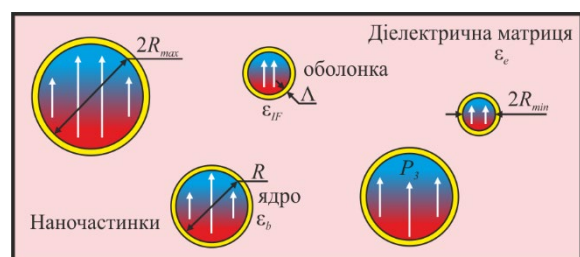


Рис. 1 Сферичні фероелектричні наночастинок різних радіусів, вкриті тонкою напівпровідниковою оболонкою, розташовані в ізотропному діелектричному полімері. Передрук з [18].

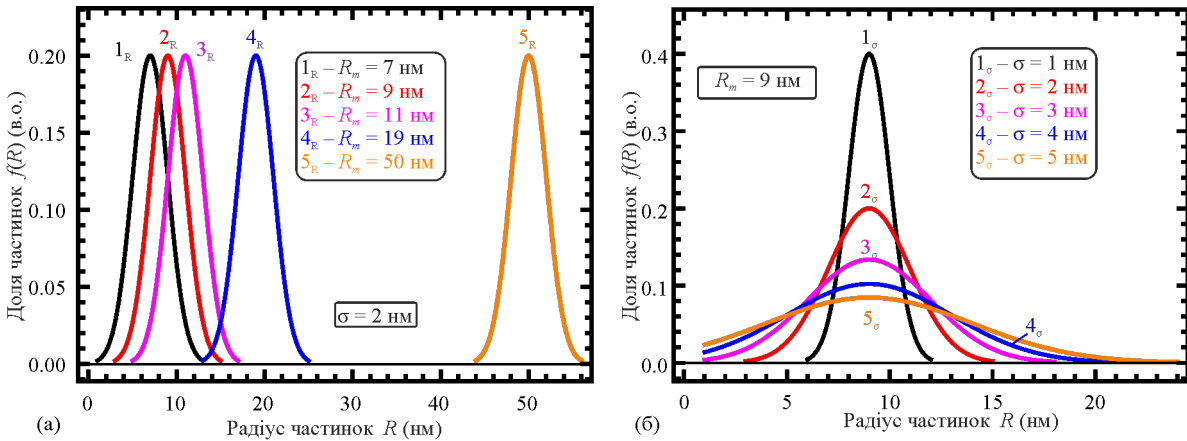


Рис. 2 Залежність функції розподілу частинок від параметрів R_m (а) та σ (б).

В попередніх роботах нами було проаналізовано параметри ПЕ та ЕК перетворення від зовнішнього електричного поля, температури та радіусу ФЕНЧ [16], використовуючи феноменологічну теорію Ландау-Гінзбурга-Девоншира (ЛГД) у наближенні ефективного середовища. Для застосування об'ємних коефіцієнтів ЛГД до наночастинок використовувалось нормування за розмірними ефектами [16], [32]. Внесок деформації, градієнту поляризації та ефект екранування враховувалися за допомогою наступного коефіцієнту [16]:

$$\eta(R, \Lambda) = 3\epsilon_e / [\epsilon_b + 2\epsilon_e + \epsilon_{IF}(R/\Lambda)]. \quad (5)$$

Вираз для критичної температури T_{cr} переходу ФЕНЧ з однодомного фероелектричного стану до параелектричного [16]:

$$T_{cr}(R, \Lambda) = T_C^* - \eta(R, \Lambda) / (3\alpha_T \epsilon_0 \epsilon_e), \quad (6)$$

де T_C^* – температура Кюрі; α_T – обернена стала Кюрі-Вейса.

Поляризація P підпорядковується залежному від часу рівнянню ЛГД:

$$\Gamma \partial P / \partial t + \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - g_{44} \times (\partial^2 / \partial x_1^2 + \partial^2 / \partial x_2^2) P - g_{11} \partial^2 / \partial x_3^2 = \eta E_{ext}, \quad (7)$$

де Γ – кінетичний коефіцієнт Халатнікова; $\alpha = \alpha_T (T - T_{cr})$, β , γ – коефіцієнти ЛГД; g_{11} і g_{44} – коефіцієнти градієнту.

Аналітичний вираз ПЕ коефіцієнта виглядає [16]:

$$\Pi(R, \Lambda) = \frac{\alpha_T P + \beta_T P^3 + \gamma_T P^5}{\alpha_T [T - T_{cr}(R, \Lambda)] + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4}. \quad (8)$$

У випадку фероелектрика з лінійною температурною залежністю коефіцієнту α зміна електрокалоричної температури може бути отримана у наступному вигляді [16]:

$$\Delta T_{EC} \approx \frac{T}{\eta \rho C_p} \left(\frac{\alpha_T}{2} \cdot [P^2(E) - P^2(0)] + \frac{\beta_T}{4} \times [P^4(E) - P^4(0)] + \frac{\gamma_T}{6} \cdot [P^6(E) - P^6(0)] \right). \quad (9)$$

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

$$\Sigma = d\Delta T_{EC} / dE_{ext}. \quad (10)$$

З огляду на те, що ФЕНЧ мають розміри, що підпорядковуються функції розподілу (2), всі параметри композиту слід усереднити за допомогою функції розподілу:

$$F_{compos} = \int_{R_{min}}^{R_{max}} F_{NP}(R) \cdot f(R) dR, \quad (11)$$

де F_{compos} – той чи інший параметр нанокompозиту; $F_{NP}(R)$ – залежність цього параметра від радіусу ФЕНЧ у відповідності до співвідношень (5)-(9).

Макроскопічним феноменологічним підходом в рамках континуального середовища можна користатися допоки розмір наночастинок значно перевищує сталу ґратки [16]. Ця умова виконується для наночастинок титанату барію з розміром не менше 4 нм.

V. ПАРАМЕТРИ КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК ТИТАНАТУ БАРІЮ

A. Вихідні данні

Чисельні розрахунки проводилися для наночастинок титанату барію (BaTiO_3). Коефіцієнти α , β і γ для BaTiO_3 мають лінійну залежність від температури: $\alpha = \alpha_T (T - T_\alpha)$, $\beta = \beta_T (T - T_\beta)$ і $\gamma = \gamma_T (T - T_\gamma)$. Коефіцієнт β від'ємний у розглянутому випадку фероелектричного (ФЕ) фазового переходу (ФП) першого роду. Коефіцієнти g_{11} і g_{44} вважаються досить малими, або нормованими на T_C^* , що дозволяє ігнорувати останні два доданки у рівнянні (7). Чисельні значення коефіцієнтів рівняння ЛГД для BaTiO_3 наведені у Таблиця 1.



ТАБЛИЦЯ 1. КОЕФІЦІЕНТИ ЛГД ДЛЯ ОБ'ЄМНОГО ВАТІО₃ [35]

Позначення та одиниці виміру	Значення
ϵ_b^a	7
α_T (C ⁻² ·m J/K)	6.68×10^5
T_C (K)	381
β (C ⁻⁴ ·m ⁵ J)	$\beta_T(T-393) - 8.08 \times 10^8$, $\beta_T = 18.76 \times 10^6$
γ (C ⁻⁶ ·m ⁹ J)	$\gamma_T(T-393) + 16.56 \times 10^9$, $\gamma_T = -33.12 \times 10^7$

^a ϵ_b відповідає «фоновій» сприйнятливості, яка не пов'язана із виникненням у титанаті бар'я м'якої фероелектричної моди. Повна проникність фероелектрика є сумою цього «фону» та внеску від м'якої моди, який значно перевищує цей фон.

^b $\rho = 6.02 \cdot 10^3$ кг/м³, $c_p^0 = 4.6 \cdot 10^2$ Дж/(кг·К), то ж $C_p^0 = \rho \cdot c_p^0$ у Дж/(м³·К) за кімнатної температури.

^c Параметри в цій таблиці дійсні, поки $\gamma > 0$, тобто за $T < 445$ К.

В. Результати розрахунків, їх аналіз і обговорення

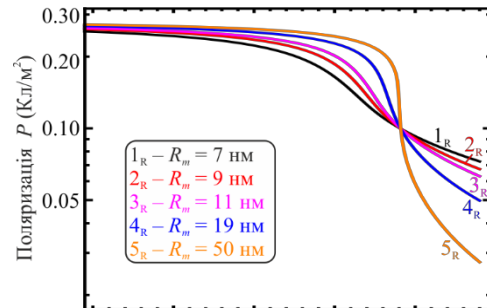
Температурні залежності поляризації $P(T)$, ЕК зміни температури $\Delta T_{EC}(T)$ та ПЕ $\Pi(T)$ і ЕК $\Sigma(T)$ коефіцієнтів за різних R_m і σ наведені на Рис. 3а-г і Рис. 4а-г, відповідно. Ці залежності побудовані для наноккомпозитів з розподілом ФЕНЧ за радіусами, наведеним на Рис. 2а і Рис. 2б, відповідно.

На Рис. 3 згладжування залежності $P(T)$ (Рис. 3а) і зменшення максимумів $\Delta T_{EC}(T)$, $\Pi(T)$ і $\Sigma(T)$ в околі T_{cr} та зниження T_{cr} із зменшенням R_m (Рис. 3а-г) відповідають розмиттю ФЕ ФП і його зсуву в бік низьких температур. Це є наслідком зсуву функції розподілу ФЕНЧ в бік менших R_m (див. Рис. 2а) за наближення R_m до критичного радіусу $R_{cr} = 8$ нм [16]. Зменшення dP/dT в точці перегину $P(T)$ (Рис. 3а) і зниження $T_{cr}(R, \Lambda)$ мають наслідком зменшення максимумів $\Delta T_{EC}(T)$, $\Pi(T)$ і $\Sigma(T)$ у відповідності до (1), (8) - (10).

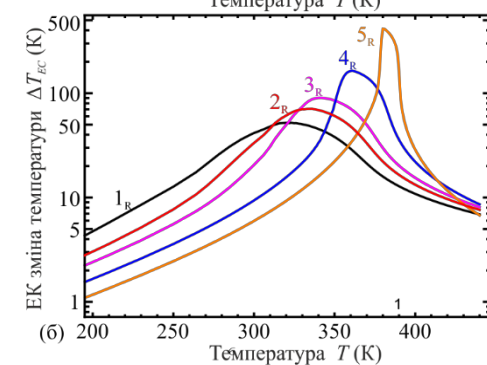
На Рис. 4, на відміну від зміни R_m (Рис. 3), зміна σ для $R_m = 9$ нм, близького до критичного радіусу $R_{cr} = 8$ нм [16], лише незначною мірою впливає на залежності $P(T)$, $\Delta T_{EC}(T)$, $\Pi(T)$ і $\Sigma(T)$. Помітний зсув температури T_{cr} максимумів $\Delta T_{EC}(T)$, $\Pi(T)$ і $\Sigma(T)$ в бік низьких температур за зменшення σ відповідає збільшенню долі ФЕНЧ із $R_m \approx R_{cr}$, і отже зменшенню долі ФЕНЧ із $R_m > R_{cr}$ (див. Рис. 2б). Незначне збільшення максимумів $\Delta T_{EC}(T)$, $\Pi(T)$ і $\Sigma(T)$ за зменшення σ , на відміну від впливу зменшення R_m (порівн. Рис. 3б,в,г і Рис. 4б,в,г), є наслідком незначного збільшення $\partial P/\partial T$ в точці перегину $P(T)$ (Рис. 4а), і є у відповідності до (1), (8) - (10).

На основі температурних залежностей, подібних до наведених на Рис. 3б-г і Рис. 4б-г, було побудовано залежності $T_{cr}(R_m)$ і $T_{cr}(\sigma)$ – температури

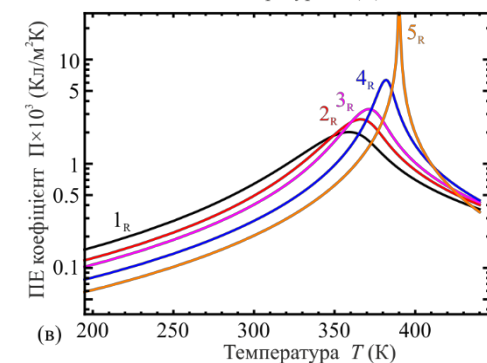
максимумів T_{cr} від найбільш ймовірного радіуса R_m і стандартного відхилення σ – для ЕК зміни температури ΔT_{EC} і ЕК Σ та ПЕ Π коефіцієнтів. Ці залежності показано на Рис. 5а і Рис. 5б. Похибка визначення T_{cr} дорівнює ± 0.5 К.



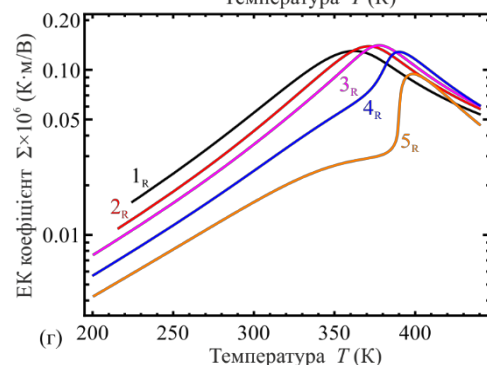
(а) 200 250 300 350 400



(б) 200 250 300 350 400



(в) 200 250 300 350 400



(г) 200 250 300 350 400

Рис. 3 Температурні залежності поляризації (а), ЕК зміни температури (б), ПЕ (в) та ЕК (г) коефіцієнтів в напівлогарифмічному масштабі для ансамблю незваємодіючих наночастинок ВаТіО₃, радіуси яких розподілені відповідно до Рис. 2а. Розрахунки проведені за $R_m = 8, 9, 11, 19, 50$ (відповідно криві 1_R – 5_R) та $\sigma = 2$ нм. Інші параметри: $E_{ext} = 2.5 \cdot 10^8$ В/м, $T = 293$ К, $\epsilon_{IF} = 300$, $\Lambda = 2$ нм, $\epsilon_e = 15$, $\Gamma = 10^2$ Ом/м, $\omega = 1.5 \cdot 10^4$ с⁻¹. Параметри ВаТіО₃ наведені в Таблиця 1.



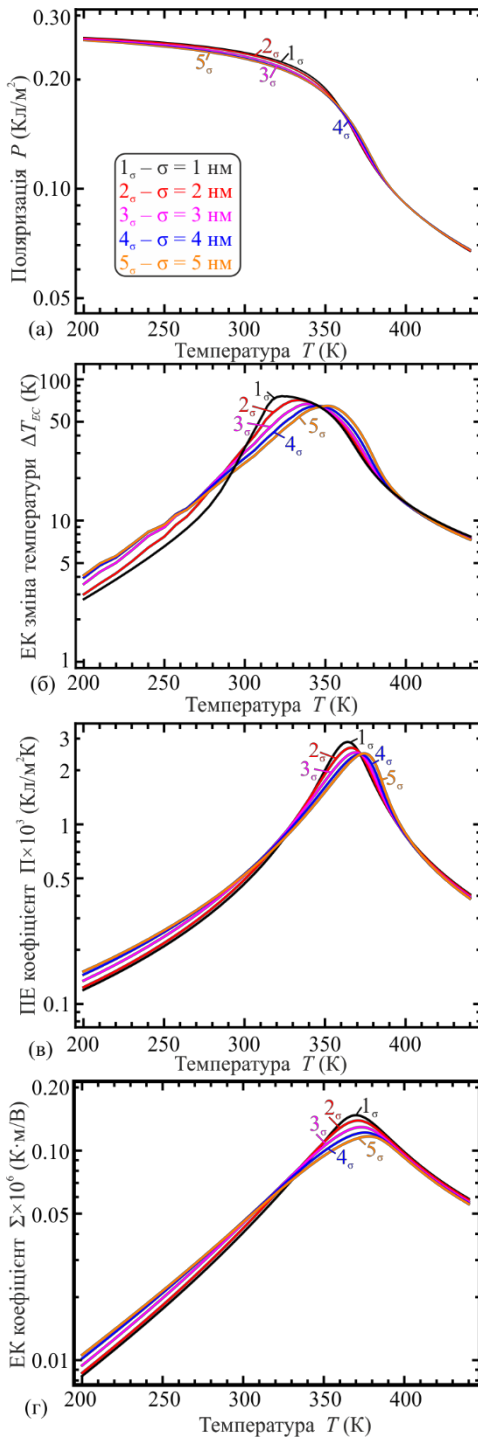


Рис. 4. Температурні залежності поляризації (а), ЕК зміни температури (б), ПЕ (в) та ЕК (г) коефіцієнтів в напівлогарифмічному масштабі для ансамблю незв'язаних наночастинок ВаТіО₃, радіуси яких розподілені так, як показано на Рис. 2 (б). Розрахунки проведені для $\sigma = 1, 2, 3, 4, 5$ нм (відповідно криві 1 $\sigma - 5\sigma$) та $R_m = 9$ нм. Інші параметри такі ж, як на Рис. 3.

Залежності $T_{cr}(R_m)$ (Рис. 5а), як для ΔT_{EC} і Σ , так і для Π , ясно відображають вплив розмірного ефекту поблизу критичного радіусу $R_{cr} = 8$ нм [16] – насичення залежностей $T_{cr}(R_m)$ із збільшенням R_m , коли $R_m \gg R_{cr}$ і значне зниження величин T_{cr} із зменшенням R_m , коли $R_m < R_{cr}$.

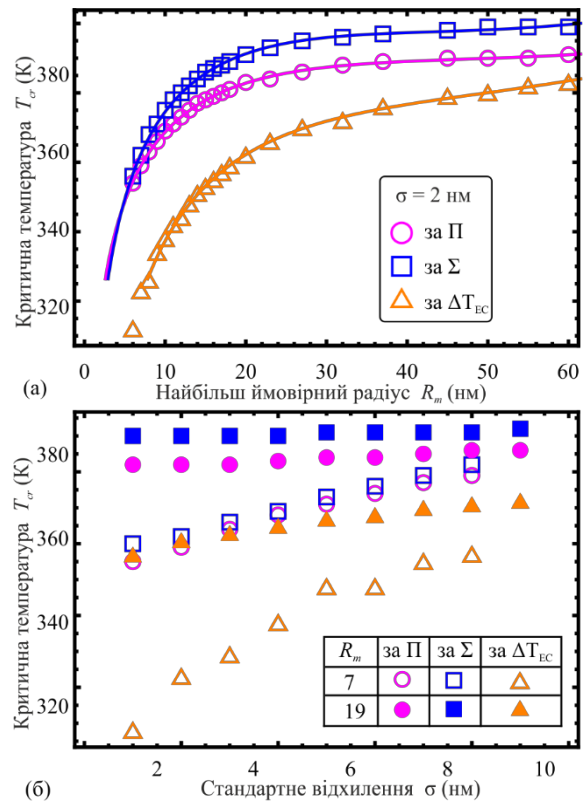


Рис. 5 Залежності температури максимумів T_{cr} піроелектричного Π (круглі маркери) і електрокалоричного Σ (квадратні маркери) та ЕК зміни температури ΔT_{EC} (трикутні маркери) від найбільш ймовірного радіуса R_m за $\sigma = 2$ нм (а) і стандартного відхилення σ (б) за $R_m = 7, 19$ нм (не зафарбовані і зафарбовані маркери відповідно). Параметри розрахунку такі ж, як на Рис. 3.

Зсув функції розподілу ФЕНЧ (Рис. 2а) через зміну відношення R/Λ викликає зміну коефіцієнту $\eta(R, \Lambda)$ (5) і отже змінює $T_{cr}(R, \Lambda)$ у відповідності до (6).

Залежності $T_{cr}(\sigma)$ (Рис. 5б), як для ΔT_{EC} і Σ , так і для Π , відображають вплив зміни ширини розподілу в околі критичного радіусу $R_{cr} = 8$ нм [16]: за більших σ , коли доля ФЕНЧ із $R_m > R_{cr}$ ще є відносно великою, – незначне зниження $T_{cr}(\sigma)$ із зменшенням σ , а за малих σ , коли доля ФЕНЧ із $R_m \approx R_{cr}$, стає переважною, – помітне зниження T_{cr} із зменшенням σ .

Зміна ширини розподілу ФЕНЧ (Рис. 2б) через зміну σ впливає на відношення R/Λ лише незначним чином через зміну співвідношення долі ФЕНЧ із $R_m \approx R_{cr}$, і із $R_m > R_{cr}$ (див. Рис. 2б) і характеристики усереднення (див. (2)-(4) і (11)). Це веде до порівняно незначного збільшення в (6) коефіцієнту $\eta(R, \Lambda)$ (5) і отже до незначного зниження $T_{cr}(R, \Lambda)$ у порівнянні із впливом зміни R_m .

Зауважимо, що діелектрична проникність наночастинок залежить від їх розміру. Саме максимум цієї характеристики при фіксованій температурі



й визначає «критичний» розмір частинки R_{cr} , нижче якого зникає фероелектрика. Цей ефект досліджувався, причому дуже давно та детально. Залежності повної (фон + фероелектрична частина) діелектричної проникності титанату барія в оболонці наведені та проаналізовані у наших попередніх роботах [16, 18]. При чисельних розрахунках залежність проникності від радіусу наночастинки та всіх параметрів функції розподілу наночастинок враховувалася належним чином, так само як це робилося нами у попередніх роботах [16, 18].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Коротко розглянуто особливості методів і вибрані результати піроелектричних та електрокалоричних вимірювань. Показано, що з'ясування поведінки температурної залежності поляризації за зміни параметрів фероелектричних наночастинок у композити є важливою задачею як експериментальних, так і теоретичних досліджень.

З використанням теоретичного підходу Ландау-Гінзбурга-Девоншира розраховано температурні залежності спонтанної поляризації, електрокалоричної зміни температури і піроелектричного та електрокалоричного коефіцієнтів за зміни параметрів нормального (гаусівського) розподілу за розмірами для сферичних монодомених сегнетоелектричних наночастинок у складі діелектричного нанокомпозиту.

Розрахунки виконано на прикладі сегнетоелектричних наночастинок BaTiO_3 , вкритих напівпровідниковою оболонкою, вміщених у діелектричний полімер.

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

На практиці це дозволяє вибирати такі параметри розподілу сегнетоелектричних наночастинок за розмірами, за яких температурний інтервал і ефективність піроелектричного і електрокалоричного перетворення будуть оптимальними для певних умов застосування.

Отримані результати відкривають нову можливість керованої зміни піроелектричних і електрокалоричних властивості сегнетоелектричних нанокомпозитів, що може бути важливим для поширення їх застосування у піроелектричних перетворювачах енергії та мікроохолоджувальних системах.

ВНЕСОК АВТОРІВ

Морозовська Г. М. згенерувала дослідницьку ідею і сформулювала проблему. Шевлякова Г. В. виконувала числові розрахунки та разом з Морозовським М. В. написали рукописний проєкт. Свечніков Г. С. працював над обговоренням результатів та вдосконаленням рукопису.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] J. F. S. Haitao Huang, *Ferroelectric Materials for Energy Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, ISBN: 9783527807505.
- [2] L. S. Kremenchugskiy, *Segnetoelektricheskiye priyemniki izucheniya [Ferroelectric study receivers]*. Kyiv: Naukova dumka, 1971.
- [3] S. Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity*. Gordon and Breach Science Publishers, 1974, ISBN: 9780677015804.
- [4] R. Herchig, C.-M. Chang, B. Mani, and I. Ponomareva, "Electrocaloric effect in ferroelectric nanowires from atomistic simulations," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 17294, 2015, DOI: [10.1038/srep17294](https://doi.org/10.1038/srep17294).
- [5] L. S. Kremenchugskiy and O. V. Roytsina, *Piroelektricheskiye priyemniki izlucheniya [Pyroelectric radiation detectors]*. Kyiv: Naukova dumka, 1979.
- [6] P. Kobeko and J. Kurtschatov, "Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkrystalle," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 66, no. 3–4, pp. 192–205, Mar. 1930, DOI: [10.1007/BF01392900](https://doi.org/10.1007/BF01392900).
- [7] G. G. Wiseman and J. K. Kuebler, "Electrocaloric Effect in Ferroelectric Rochelle Salt," *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 5, pp. 2023–2027, Sep. 1963, DOI: [10.1103/PhysRev.131.2023](https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.2023).
- [8] T. Correia and Q. Zhang, Eds., *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*, vol. 34. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, ISBN: 978-3-642-40263-0.
- [9] Y. Liu, J. F. Scott, and B. Dkhil, "Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: Recent developments and perspectives," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, no. 3, p. 031102, Sep. 2016, DOI: [10.1063/1.4958327](https://doi.org/10.1063/1.4958327).
- [10] A. S. Mischenko, Zhang Q, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, "Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$," *Science (80-)*, vol. 311, no. 5765, pp. 1270–1271, 2006, DOI: [10.1126/science.1123811](https://doi.org/10.1126/science.1123811).
- [11] J. Ouyang, Ed., *Nanostructures in Ferroelectric Films for Energy Applications: Domains, Grains, Interfaces and Engineering Methods*. Elsevier, 2019, ISBN: 9780128138564.
- [12] S. Pandya *et al.*, "Direct Measurement of Pyroelectric and Electrocaloric Effects in Thin Films," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 7, no. 3, p. 034025, Mar. 2017, DOI: [10.1103/PhysRevApplied.7.034025](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034025).
- [13] M. Dietze and M. Es-Souni, "Dielectric and pyroelectric properties of thick and thin film relaxor-ceramic/PVDF-TrFE composites," *Funct. Compos. Struct.*, vol. 1, no. 3, p. 035005, 2019, DOI: [10.1088/2631-6331/ab3d7a](https://doi.org/10.1088/2631-6331/ab3d7a).
- [14] H. Huang *et al.*, "Size effects of electrocaloric cooling in ferroelectric nanowires," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 4, pp. 1566–1575, 2018, DOI: [10.1111/jace.15304](https://doi.org/10.1111/jace.15304).
- [15] X. Chen and C. Fang, "Study of electrocaloric effect in barium titanate nanoparticle with core-shell model," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 415, pp. 14–17, 2013, DOI: [10.1016/j.physb.2013.01.033](https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.033).
- [16] A. Morozovska *et al.*, "Analytical description of the size effect on pyroelectric and electrocaloric properties of ferroelectric nanoparticles," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 10, p. 104414, 2019, DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.3.104414](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.104414).
- [17] H.-H. H. Wu, J. Zhu, and T.-Y. Y. Zhang, "Size-dependent ultrahigh electrocaloric effect near pseudo-first-order phase transition temperature in barium titanate nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37476–37484, 2015, DOI: [10.1039/C5RA05008A](https://doi.org/10.1039/C5RA05008A).
- [18] H. V. Shevliakova, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, G. S. Svechnikov, and V. V. Shvartsman, "The influence of the distribution function of ferroelectric nanoparticles sizes on their electrocaloric and pyroelectric properties," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, pp. 1–1, 2020, DOI: [10.1109/TUFFC.2020.3004740](https://doi.org/10.1109/TUFFC.2020.3004740).
- [19] C. Bowen, J. Taylor, E. Le Boulbar, D. Zabek, and V. Topolov, "A modified figure of merit for pyroelectric energy harvesting," *Mater. Lett.*, vol. 138, pp. 243–246, 2015, DOI: [10.1016/j.matlet.2014.10.004](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.004).
- [20] S. L. Bravina, N. V. Morozovsky, and A. A. Strokach, "Pyroelectricity: some new research and application aspects," in *Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics*, 1997, vol. 3182, pp. 85–99, DOI: [10.1117/12.280409](https://doi.org/10.1117/12.280409).



- [21] S. Jachalke *et al.*, “How to measure the pyroelectric coefficient?,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 2, p. 021303, Jun. 2017, DOI: [10.1063/1.4983118](https://doi.org/10.1063/1.4983118).
- [22] J. D. Baloga and C. W. Garland, “ac calorimetry at high pressure,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 48, no. 2, pp. 105–110, Feb. 1977, DOI: [10.1063/1.1134987](https://doi.org/10.1063/1.1134987).
- [23] YA. A. Kraftmakher, “Modulyatsionnyy metod izmereniya teployemkosti [Modulation method for measuring the heat capacity],” *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, no. 5, pp. 176–180, 1962, URL: sibran.ru/journals/issue.php?ID=159921&ARTICLE_ID=160137.
- [24] B. Li, J. B. Wang, X. L. Zhong, F. Wang, Y. K. Zeng, and Y. C. Zhou, “Giant electrocaloric effects in ferroelectric nanostructures with vortex domain structures,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 21, pp. 7928–7932, 2013, DOI: [10.1039/C3RA41252K](https://doi.org/10.1039/C3RA41252K).
- [25] Y. K. Zeng *et al.*, “Influence of vortex domain switching on the electrocaloric property of a ferroelectric nanoparticle,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 57, pp. 30211–30214, 2014, DOI: [10.1039/C4RA02878C](https://doi.org/10.1039/C4RA02878C).
- [26] Z. Y. Chen, Y. X. Su, Z. D. Zhou, L. S. Lei, and C. P. Yang, “The influence of the electrical boundary condition on domain structures and electrocaloric effect of PbTiO₃ nanostructures,” *AIP Adv.*, vol. 6, no. 5, p. 055207, May 2016, DOI: [10.1063/1.4950695](https://doi.org/10.1063/1.4950695).
- [27] F. Wang, L. F. Liu, B. Li, Y. Ou, L. Tian, and W. Wang, “Inhomogeneous electric-field-induced negative/positive electrocaloric effects in ferroelectric nanoparticles,” *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 117, no. 5, p. 57002, Mar. 2017, DOI: [10.1209/0295-5075/117/57002](https://doi.org/10.1209/0295-5075/117/57002).
- [28] C. Ye, J. B. Wang, B. Li, and X. L. Zhong, “Giant electrocaloric effect in a wide temperature range in PbTiO₃ nanoparticle with double-vortex domain structure,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 293, Dec. 2018, DOI: [10.1038/s41598-017-18275-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-18275-0).
- [29] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. New York, NY: Springer New York, 2010, ISBN: 978-1-4419-1416-3.
- [30] A. K. Tagantsev and G. Gerra, “Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, p. 051607, Sep. 2006, DOI: [10.1063/1.2337009](https://doi.org/10.1063/1.2337009).
- [31] S. V. Kalinin, Y. Kim, D. D. Fong, and A. N. Morozovska, “Surface-screening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 81, no. 3, p. 036502, Mar. 2018, DOI: [10.1088/1361-6633/aa915a](https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa915a).
- [32] A. N. Morozovska, Y. M. Fomichov, P. Maksymovych, Y. M. Vysochanskii, and E. A. Eliseev, “Analytical description of domain morphology and phase diagrams of ferroelectric nanoparticles,” *Acta Mater.*, vol. 160, pp. 109–120, Nov. 2018, DOI: [10.1016/j.actamat.2018.08.051](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.051).
- [33] S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji, and T. Atake, “Size effect on crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO₃ nanopowder,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 81, no. 3, pp. 627–630, 2005, DOI: [10.1007/s10973-005-0834-z](https://doi.org/10.1007/s10973-005-0834-z).
- [34] M. Aoki, Y. Sato, R. Teranishi, and K. Kaneko, “Measurement of Barium Ion Displacement Near Surface in a Barium Titanate Nanoparticle by Scanning Transmission Electron Microscopy,” *Appl. Microsc.*, vol. 48, no. 1, pp. 27–32, 2018, DOI: [10.9729/AM.2018.48.1.27](https://doi.org/10.9729/AM.2018.48.1.27).
- [35] W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, and B. D. Qu, “Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 2, pp. 698–703, Jul. 1994, DOI: [10.1103/PhysRevB.50.698](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.698).

Надійшла до редакції 31 липня 2020 року



Ferroelectric Nanoparticles in a Nanocomposite

Influence of Size Distribution on Temperature Dependences of Pyroelectric and Electrocaloric Transformation

H. V. Shevliakova, ORCID [0000-0001-5380-8394](https://orcid.org/0000-0001-5380-8394)

H. S. Sviechnikov^s, PhD Assoc.Prof., ORCID [0000-0001-7164-2148](https://orcid.org/0000-0001-7164-2148)

National technical university of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute" ROR [00syn5v21](https://ror.org/00syn5v21)
Kyiv. Ukraine

M. V. Morozovkyi^s, Dr.Sc.(Phys.-Math.) Prof., ORCID [0000-0003-2937-4850](https://orcid.org/0000-0003-2937-4850)

H. M. Morozovska^s, Dr.Sc.(Phys.-Math.) Senior Researcher, ORCID [0000-0002-8505-458X](https://orcid.org/0000-0002-8505-458X)

Institute of Physics. NAS of Ukraine ROR [01reqdm50](https://ror.org/01reqdm50)
Kyiv. Ukraine

Abstract—Ferroelectric materials are widely used in small micro- and nanoelectronic devices and systems, allowing for the pyroelectric and electrocaloric effects inherent to them. After the development of nanotechnology and the finding of finite-size effects, thin layers and nanocomposites, including ferroelectric, were developed and became widespread. Similarly, the theoretical studies and description of the ferroelectric nanocomposites are highly relevant. However, Theoretical studies in this direction have a number of difficulties, for example, in early works the influence of the depolarization field was not taken into account, and other works focused on calculations for nanocomposites with a constant radius of nanoparticles within the entire nanocomposite volume. Earlier, we analyzed the influence of the parameters of the truncated normal distribution function of the nanoparticle radius on the electrocaloric and pyroelectric characteristics of ferroelectric nanocomposites. However, the temperature dependences of the ferroelectric material parameters were not considered in this work. Since the pyroelectric and electrocaloric effects, which are inherent to ferroelectrics, are interrelated through the pyroelectric coefficient, elucidating the behavior of the temperature dependence of spontaneous polarization and its derivatives with changes in the parameters of polar-active composite materials is a priority for both experimental and theoretical studies.

Using the Landau-Ginzburg-Devonshire theoretical approach for noninteracting ferroelectric single-domain spherical nanoparticles of different sizes placed in a dielectric matrix, the temperature dependences of spontaneous polarization, electrocaloric temperature change, pyroelectric and electrocaloric properties were calculated. Changes in the form of these dependences at different values of the parameters of the truncated normal distribution of nanoparticles by size - the most probable radius and dispersion - are analyzed.

It is shown that the spontaneous polarization, parameters of maxima of pyroelectric and electrocaloric coefficients, and electrocaloric temperature change at the same value of their dispersion strongly depend on the most probable radius, and at the same value of the most probable radius weakly depend on the dispersion. The obtained results open a new possibility of controlling pyroelectric and electrocaloric parameters of ferroelectric nanocomposites through the nanoparticle size distribution parameters, which can be important for applications in energy converters and microcoolers.

Keywords — *ferroelectric nanoparticles; polarization; electrocaloric transformation; pyroelectric transformation; normal distribution.*

