



МОРОЗОВСЬКА

Ганна Миколаївна –

доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник відділу фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України

<http://orcid.org/0000-0002-8505-458X>

ПРО СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ФІЗИКИ ФЕРОЇКІВ В УКРАЇНІ

За матеріалами наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 13 грудня 2017 року

Доповідь охоплює широке коло питань, що мають важливе значення для вирішення актуальних проблем розвитку фізики фероїків в Україні. Зазначено, що фероїки є унікальними об'єктами для фундаментальних фізичних досліджень складних нелінійних процесів і явищ, які відбуваються в цих речовинах у мікро- і наномасштабі. Завдяки можливості керування фізичними властивостями фероїків за допомогою розмірних ефектів наноструктури на їх основі є одними з найперспективніших для застосувань у нанoeлектроніці, нанoeлектромеханіці, оптоелектроніці, нелінійній оптиці та інформаційних технологіях. У НАН України сформувалася наукова школа з фізики фероїків, характерною ознакою якої є глибока інтегрованість у міжнародну наукову спільноту. Українські вчені отримали ряд пріоритетних результатів, які мають фундаментальне значення для розуміння нелінійних фізичних процесів у нанофероїках, а також є важливими для їх новітніх застосувань у нанoeлектроніці.

Ключові слова: фероїки, мультифероїки, фазові переходи, розмірні ефекти, наноматеріали.

Стисла історія питання

Використання магнітів в історії Стародавнього світу зазвичай розглядають у контексті компаса або релігійних культів. За одними даними, магнетит, або магнітний залізняк, уперше було відкрито в Китаї за 4 тис. років до н. е. Є згадки про використання магнітів у стародавній Індії і Греції.

Перша згадка про піроелектричний ефект (виникнення електрики при зміні температури), за однією версією, міститься в записках давньогрецького філософа Теофраста, датованих 314 р. до н.е., який помітив, що нагріті кристали турмаліну притягують до себе соломинки і частинки попелу, а за іншою версією, піроелектричний ефект відкрив давньогрецький філософ Фалес ще на початку VI ст. до н.е. Потім, у 1707 р., піроелектричні властивості турмаліну знову відкрив Йоганн

Георг Шмідт. Згідно з сучасними уявленнями, всі фероелектрики є піроелектриками, але не навпаки, і це обмеження пов'язане з симетрією фізичної системи.

У трагічному 1937 р. керівник теоретичного відділу Українського фізико-технічного інституту (УФТІ) в Харкові Л.Д. Ландау, перебуваючи у тюрмі НКВД, започаткував теорію фазових перетворень у речовинах з параметром далекого порядку, яку зараз названо його ім'ям. Зокрема, Ландау припустив, що вільна енергія будь-якої системи має задовольняти дві умови: бути аналітичною функцією і відповідати симетрії гамільтоніана. Тоді в околі критичної температури переходу T_C термодинамічний потенціал Гіббса можна розкласти за ступенями параметра порядку. Згідно з сучасними поглядами, теорія Ландау фазових переходів — це загальна теорія, яка ґрунтується на уявленні про зв'язок фазового переходу зі зміною симетрії фізичної системи, її широко застосовують до опису фазових діаграм фероїків і мультифероїків [1, 2].

У 1957 р. учень Л.Д. Ландау І.Є. Дзялошинський разом зі співавторами відкрив магнітоелектричний ефект. У Державному реєстрі відкриттів СРСР він значиться під № 123 у такому формулюванні: «Встановлено невідоме раніше явище намагнічування ряду речовин в антиферомагнітному стані електричним полем і їх електричної поляризації магнітним полем, зумовлене специфічною симетрією розташування магнітних моментів у кристалічній ґратці речовини». Фактично було відкрито основну властивість мультифероїків — існування кількох параметрів порядку та можливість їх взаємодії через зовнішні поля.

Основні означення

«Класичні» фероїки — це конденсовані речовини, в яких за певних зовнішніх умов (при зміні температури, тиску тощо) відбувається спонтанне зниження симетрії, результатом чого є колективний фазовий перехід елементарної структури у впорядкований стан [3]. У цьому стані виникає векторний (або тензорний) па-

раметр далекого порядку, напрямок (або величину) якого, як правило, можна змінювати між кількома (мета)стабільними станами, прикладаючи фізичне поле, величина якого більша за коерцитивне (явище ферогістерезису). Деякі фероїки у впорядкованому стані спонтанно розбиваються на «домени» — мікроскопічні області з певним напрямком (величиною) параметра порядку. «Класичними» фероїками першого порядку є твердотільні феромагнетики, антиферомагнетики, фероелектрики (або сегнетоелектрики), антифероелектрики, фероеластики, речовини з антиферодисторсією. До фероїків належать магнітні та (сегнето-) фероелектричні релаксори, квантові параелектрики, суперпарамагнетики, суперпараелектрики, фероелектричні рідкі кристали, фероіоніки. За К. Аїзу, який запропонував назву «фероїки» [4, 5], можливість фазового переходу, наведеного зовнішнім полем поблизу T_C , є особливою ознакою фероїків для неупорядкованих систем.

У феромагнетиках параметром порядку є вектор спонтанної намагніченості ґратки $M(T, H)$, який виникає за температури, нижчої від температури Кюрі (T_C), внаслідок впорядкування орієнтації елементарних спінів (фазовий перехід типу «порядок—безпорядок») (рис. 1а) і має гістерезисну поведінку залежно від зовнішнього магнітного поля H (рис. 1б). Нижче T_C існує доменна структура.

У антиферомагнетиках (АФМ) параметром порядку є вектор спонтанної намагніченості окремих підґраток $L(T, H)$, який виникає за температури, нижчої від температури Нееля (T_N). Намагніченість АФМ M має антигістерезисну поведінку залежно від зовнішнього магнітного поля H (рис. 1в).

У фероелектриках параметром порядку є вектор спонтанної поляризації ґратки $P(T, E)$, який виникає нижче від фероелектричної температури Кюрі T_{FE} за рахунок виникнення або впорядкування орієнтації елементарних диполів (фазові переходи типу «зміщення» або «впорядкування—розупорядкування») (рис. 1а) і має гістерезисну поведінку залежно від зовнішнього електричного поля E (рис. 1б). Нижче T_{FE} існує доменна структура.

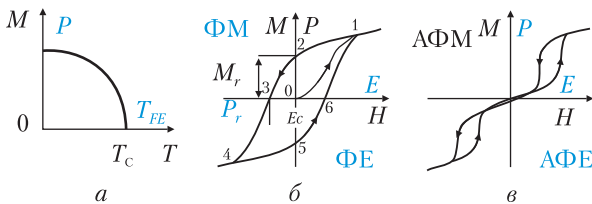


Рис. 1. Параметри порядку у феромагнетиках: *a* – типова температурна залежність параметра порядку у феромагнетиках (ФМ) і фероелектриках (ФЕ); *б* – гістерезисна поведінка параметра порядку залежно від зовнішнього поля за температури, нижчої ніж T_C ; *в* – подвійний гістерезис («антигістерезис») параметра порядку залежно від зовнішнього поля за температури, нижчої ніж T_C , характерний для антиферомагнетиків (АФМ) і антифероелектриків (АФЕ)

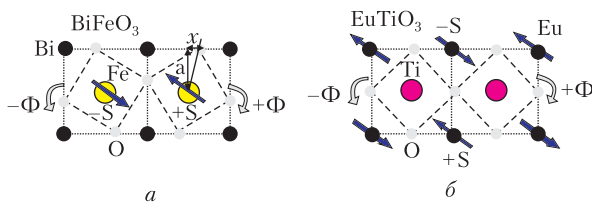


Рис. 2. Структурний АФД-параметр порядку – псевдовектор кута повороту кисневих октаедрів у мультифероїках: *a* – BiFeO_3 ; *б* – EuTiO_3 . Адаптовано з [7]

У антифероелектриках параметром порядку є вектор спонтанної поляризації окремих підґраток $A(T, E)$, який виникає нижче від температури T_{AFE} і має антигістерезисну поведінку залежно від зовнішнього електричного поля E (рис. 1в). Доменна структура не існує в одно-вісних АФЕ.

У фероеластиках параметром порядку є компонента тензора спонтанної деформації ґратки $u(T, p)$, яка має гістерезисну поведінку залежно від зовнішнього тиску p і виникає нижче температури фазового переходу внаслідок спонтанного зниження симетрії елементарної комірки. Іноді фероеластичний фазовий перехід супроводжується появою вторинного параметра порядку – поляризації (що також реєструється експериментально).

У речовинах з антиферодисторсією (АФД) структурним параметром порядку є псевдовектор кута статичного повороту певних кри-

сталографічних груп $\Phi(T, p)$, який виникає спонтанно нижче температури фазового переходу внаслідок спонтанного зниження симетрії (викривлення) в елементарній комірці (рис. 2), при цьому речовина розбивається на «пружні» домени – «двійники», що реєструється експериментально. Статичні повороти кристалографічних груп можна зареєструвати методами сканувальної електронної мікроскопії з надвисокою атомарною і субатомарною роздільною здатністю [6]. Зазначимо, що саме К. Аїзу вперше дав визначення фероеластичності як властивості, що може існувати сама по собі у кристалах, які не є ані фероелектриками, ані феромагнетиками [4, 5].

Фероїки (ФР) об'єднує однакова поведінка основних характерних властивостей – магнітних, електричних і механічних. Речовини, які мають одночасно більш як одну зі згаданих властивостей, називаються мультифероїками (МФР). Отже, мультифероїк – це «складний» фероїк другого (або вищого) порядку, в якому за певних зовнішніх умов співіснують і (головне) взаємодіють два (або більше) параметри порядку різної фізичної природи (наприклад, спонтанна поляризація і намагніченість). При цьому зовнішнє поле, яке індукує гістерезисну поведінку одного з параметрів порядку, індукуватиме гістерезисні зміни іншого через зв'язок між цими параметрами. Сприйнятливості та доменна структура різних типів взаємопов'язані у мультифероїках, що робить їх унікальними об'єктами для фундаментальних і прикладних фізичних досліджень [8].

Вплив температури і зовнішніх полів на фізичні властивості фероїків

У макроскопічних ФР і МФР температура, зовнішні електричні і магнітні поля, тиск (або деформація) є основними інструментами керування їх фазовим станом, величиною сприйнятливості і особливостями доменної структури. На рис. 3 наведено температурну залежність параметрів порядку в мультифероїку BiFeO_3 , з якої видно, що зі зниженням температури у матеріалі виникає спочатку спонтанна поля-

ризація (<1100 К), а потім і антиферомагнітне впорядкування (<650 К). Антиферодисторсійний параметр порядку, який виникає в околі 1400 К, стрибком змінює свою симетрію (вигляд і кількість компонент) за 1100 К і 1300 К.

Основні наукові напрями в Україні з фізики фероїків

В НАН України сформувалися й успішно розвиваються на світовому рівні напрями з фізики фероїків та мультифероїків. Так, можна відзначити 12 керівників наукових напрямів, які очолюють наукові колективи і займаються теоретичною та експериментальною фізикою об'ємних і нанорозмірних фероїків (фероелектриків, феромагнетиків і магнітоелектриків), а також виготовленням цих складних, переважно неорганічних матеріалів [1, 9–15], зокрема:

1) академік НАН України В.Г. Бар'яhtar (Інститут магнетизму НАН України і МОН України) — створено теорію колективних спектрів магнітопружних хвиль у магнітних матеріалах; розвинено макроскопічну теорію релаксації магнітного моменту у феромагнетиках з урахуванням обмінної взаємодії; запропоновано опис властивостей доменної структури магнетиків і сегнетоелектриків в околах фазових перетворень;

2) академік НАН України А.Г. Білоус (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України) — запропоновано шляхи керування розмірами зерен сегнетоелектричної напівпровідникової кераміки; вивчено умови утворення напівпровідникових фаз у перовскітних сегнетоелектриках і мультифероїках при гетеровалентному заміщенні катіонів рідкісноземельними елементами;

3) член-кореспондент НАН України Ю.М. Височанський (НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету) — розроблено нелінійнооптичні сегнетоелектричні халькогеніди; відкрито релаксорні стани та дипольне скло у шаруватих фосфоровмісних халькогенідах; активно досліджуються халькогенідні матеріали дипольним електричним та магнітним впорядкуванням;

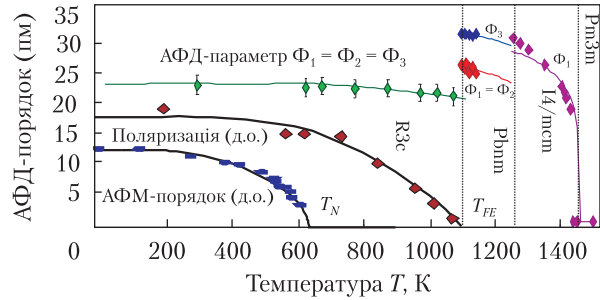


Рис. 3. Температурна залежність параметрів порядку в мультифероїку BiFeO_3 . Адаптовано з [9]. Вертикальними лініями позначено переходи між різними фазами і вказано симетрії (кубічна $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, тетрагональна $\text{I4}/\text{mcm}$, орторомбічна Rbpm , ромбодрічна R3c), які відповідають кожній фазі

4) член-кореспондент НАН України М.Д. Глинчук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України) — створено теорію розмірних ефектів структури та властивостей нових неорганічних фероїків і мультифероїків; розробляється теорія магнітоелектричних, флексоелектричних і флексомагнітних властивостей та аномалій поверхневих станів у наноматеріалах і мультифероїках;

5) член-кореспондент НАН України Б.О. Іванов (Інститут магнетизму НАН України і МОН України) — зроблено вагомий внесок у теорію магнітної доменної структури; досліджується магнітна релаксація і динаміка доменної стінки; проводяться теоретичні дослідження наномангнетиків і макроскопічних квантових ефектів;

6) член-кореспондент НАН України О.А. Кордюк (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України) — проводяться передові теоретичні дослідження в галузі спітроніки; у галузі магнетометрії та магнетотранспорту; теоретичні та експериментальні дослідження левітації;

7) академік НАН України В.М. Локтев (Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України) — створено теорію спінових хвиль та формування магнітопружної щільності у квазідвовимірних антиферомагнетиках; розроблено теорію ефекту Рашби в антиферомагнетиках; запропоновано механізм утворення доменної структури в антиферомагнетиках;

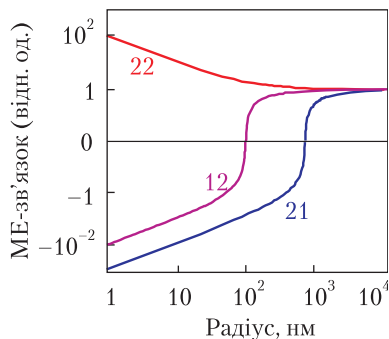


Рис. 4. Залежність основних компонент тензора квадратичного магнітоелектричного (МЕ) зв'язку (12, 21, 22) від радіуса нанострижня мультиферойка BiFeO_3 . Адаптовано з [16]

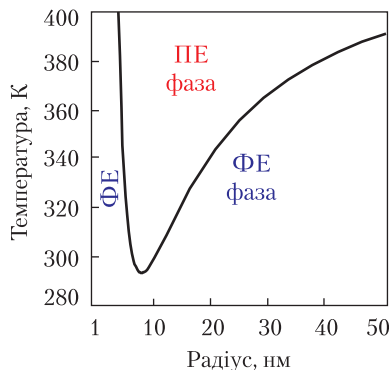


Рис. 5. Фазова діаграма наночастинки BaTiO_3 в координатах $T-R$; ПЕ — неполярна параелектрична фаза, ФЕ — полярна фероелектрична фаза. Адаптовано з [17]

8) член-кореспондент НАН України С.Г. Одулов (Інститут фізики НАН України) — розроблено високоефективні фоторефрактивні сегнетоелектрики для запису динамічних голографічних ґраток, нелінійно-оптичних взаємодій і нелінійного фотоіндукованого розсіяння світла; реалізовано голографічний запис у сегнетоелектрику надкороткими імпульсами світла різного кольору;

9) член-кореспондент НАН України С.М. Рябченко (Інститут фізики НАН України) — зроблено вагомий внесок у фізику магнітних явищ, зокрема в експериментальні і теоретичні дослідження магнітних явищ у твердих тілах, магнітних резонансів, магнітних властивостей

високотемпературних надпровідників, магнітооптики, нанофізики цих матеріалів; досліджуються магнітні властивості магнітних наночастинок і наноструктур;

10) член-кореспондент НАН України М.С. Соєскін (Інститут фізики НАН України) — досліджуються процеси запису динамічних ґраток; створюються ефективні фоторефрактивні сегнетоелектричні матеріали для запису динамічних голограм; засновано напрям «сингулярна оптика» з використанням нелінійно-оптичних фоторефрактивних сегнетоелектриків;

11) член-кореспондент НАН України І.В. Стасюк (Інститут фізики конденсованих систем НАН України) — розроблено мікроскопічну теорію сегнетоелектриків зі складною структурою водневих зв'язків, у рамках якої описано їх динамічні і термодинамічні властивості; запропоновано мікроскопічну теорію оптичних ефектів, породжених зовнішніми полями в діелектричних кристалах;

12) академік НАН України М.Ф. Харченко (Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України) — виявлено і досліджено спін-переорієнтаційні переходи в колінарних феромагнетиках, зумовлені магнітним полем; фазові переходи типу антиферомагнетик—слабкий феромагнетик; виявлено аномальне збільшення індукованих магнітним полем магнітооптичних ефектів у багаточастикових наноплівках.

Характерною ознакою української академічної школи дослідників фізики фероїків є глибока інтегрованість у міжнародну наукову спільноту та ефективна співпраця між науковими групами НАН України. Як наслідок, велика кількість і висока якість публікацій, присвячених фероїкам і мультифероїкам, за участю вчених НАН України в престижних міжнародних журналах, таких як *Nature Materials*, *Nature Nanotechnology*, *Nature Physics*, *Science*, *NanoLetters*.

За кордоном (зокрема, у США, країнах Західної Європи, Австралії, Японії) фахівців з фероїків значно більше, вони мають краще розвинену технологічну базу, зокрема нанотехнології одержання ФР і МФР.

Внесок наукової школи з теорії сегнетоелектриків та наноматеріалів у розвиток фізики фероїків

Засновником наукової школи, до якої належить доповідач, є член-кореспондент НАН України М.Д. Глинчук. Основними напрямками діяльності цієї школи є:

а) розвиток теорії розмірних ефектів фазових діаграм, полярних властивостей і доменної структури фероелектриків і мультифероїків;

б) теоретичні дослідження флексоелектричних, флексохімічних, флексоантиферодисторсійних і флексомагнітоелектричних зв'язків у фероелектриках і мультифероїках;

в) розвиток теорії електрофізичних властивостей фероелектричних нано-гетероструктур.

За останні 10 років представниками цієї наукової школи було встановлено, що товщина напружених плівок, розмір та форма наночастинок фероїків і мультифероїків є унікальними інструментами керування їх фазовими діаграмами, параметрами порядку, величиною сприйнятливості, магнітоелектричним зв'язком і особливостями доменної структури за фіксованої температури [1, 7, 9, 16]. Як приклад на рис. 4 наведено залежність основних компонент тензора магнітоелектричного (МЕ) зв'язку від радіуса нанострижня мультифероїка, з якої видно, що МЕ-зв'язок може зростати у сотні й тисячі разів зі зменшенням радіуса.

Нещодавно ми виявили значний вплив флексохімічного ефекту на температуру фазового переходу, полярні та діелектричні властивості нанофероїків [17, 18], оскільки в наноструктурах існує відкритий М.Д. Глинчук зі співавторами спонтанний флексо ефект [19]. Флексоелектричний ефект — це лінійний зв'язок між градієнтом деформації і поляризацією (прямий флексо ефект) або між градієнтом поляризації і деформацією (зворотний флексо ефект) [20]. Хімічний тиск — це механічні напруження, що виникають у матеріалі внаслідок зміни розмірів кристалічної ґратки навколо пружних дефектів [21]. Як приклад на рис. 5 наведено фазову діаграму наночастинок ВаТіО₃ в координатах температура — радіус

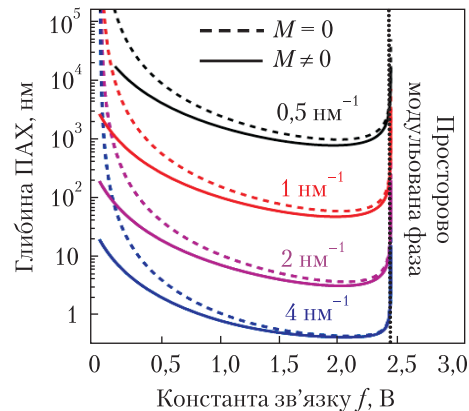


Рис. 6. Залежність глибини проникнення в параелектрику SrTiO₃ поверхневої акустичної хвилі (ПАХ), індукованої флексоелектричним ефектом, від константи статичного флексоелектричного зв'язку f . Кожній парі кривих відповідає певне значення хвильового вектора хвилі, величини яких наведено біля кривих в обернених нанометрах. Адаптовано з [23]

частинки. З діаграми випливає, що неполярна параелектрична (ПЕ) фаза, яка зазвичай стабільна за високих температур і малих радіусів частинки, зі зменшенням радіуса знову переходить у полярну фероелектричну (ФЕ) фазу, відповідно до експерименту, описаного в роботі [22]. Це відбувається завдяки розмірному ефекту флексохімічного зв'язку.

Встановлено, що флексоелектричний зв'язок може індукувати зсувні поверхневі акустичні хвилі (ПАХ) у неп'єзоелектричних матеріалах [23], причому глибина проникнення такої хвилі визначається не лише величиною статичного флексоелектричного зв'язку (константою зв'язку f), а й величиною динамічного флексо ефекту, тобто поляризаційною реакцією на прискорений рух середовища (константою зв'язку M). За величини $f = M = 0$ поверхневих зсувних хвиль у речовинах без центру інверсії (неп'єзоелектриках) не існує. За f , вищого за критичне значення, виникає просторово-модульована фаза (рис. 6).

Спільно з Ужгородським національним університетом (Ю.М. Височанський) ми встановили, що флексоелектричний зв'язок може індукувати м'яку акустичну моду і неспівмірні просторово-модульовані фази у фероелектри-

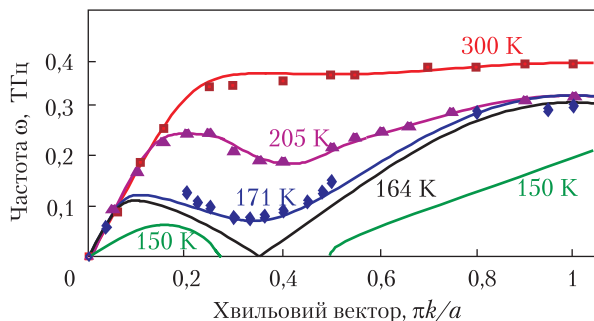


Рис. 7. Дисперсійна залежність частоти акустичної моди від величини її хвильового вектора (у сталих оберненої ґратки π/a). Символи — експериментальні дані [27], виміряні в органічному сегнетоелектрику $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за температур від 300 до 171 К. Суцільні криві розраховані за температур від 300 до 150 К. Адаптовано з [26]

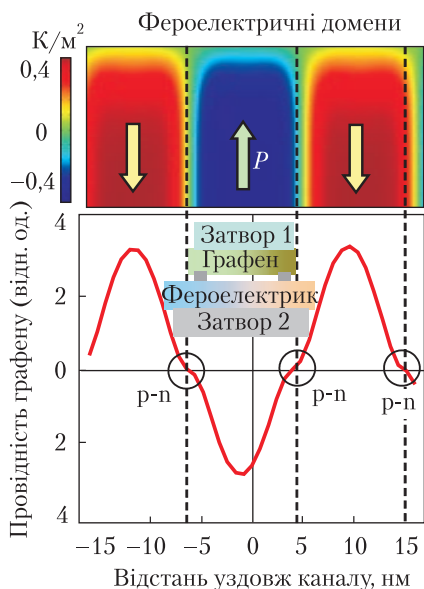


Рис. 8. Виникнення p - n -переходів у графеновому каналі на сегнетоелектричній підкладці, утворених 180-градусною сегнетоелектричною доменною структурою. Наведено схематичне зображення нанорозмірного польового транзистора на основі графену-на-фероелектрику. Адаптовано з [29]

ках [24–26], причому зі зростанням константи флексоелектричного зв'язку вище від критичного значення виникає м'яка акустична мода, на спектрі якої з'являється щілина. Одночасно зі щілиною виникає просторово-модульована фаза (рис. 7). Цей факт дає змогу зрозуміти по-

ведінку і кількісно описувати діелектричну сприйнятливість та спектри м'яких фононів у різних фероелектриках, у тому числі з неспівмірними фазами, для яких існування і тип м'якої моди залишалися невідомими до появи роботи [26]. Результат має важливе значення для фундаментально-наукового розуміння природи м'яких акустичних мод та виникнення неспівмірних фаз у фероелектриках і може бути використаний для прогнозування їх фазових діаграм, полярних та електромеханічних властивостей, визначення констант флексозв'язку з фононних спектрів.

Спільно з Інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (М.В. Стріха, А.І. Курчак) встановлено істотний вплив доменної структури фероелектричної підкладки на провідність графенового каналу в польовому транзисторі на основі графену-на-фероелектрику [28–30]. Розвинуто теорію провідності p - n -переходів у графеновому каналі на сегнетоелектричній підкладці, утворених 180-градусною фероелектричною доменною структурою, причому розглянуто випадки різних режимів струму, від балістичного до дифузійного. На рис. 8 показано, як доменна стінка створює p - n -перехід у графеновому каналі. Встановлено вплив розмірних ефектів (зокрема, довжини каналу) в таких системах, руху доменних стінок та п'єзоелектричного ефекту у фероелектрику на провідність графенового каналу. Отримані результати є потенційно корисними для вдосконалення характеристик польових транзисторів з графеновим каналом на мультифероїках, енергонезалежної FeRAM та мініатюризації різних пристроїв функціональної наноелектроніки [31, 32].

Спільно з Окридзькою національною лабораторією (S.V. Kalinin et al.) та Інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України встановлено вплив розмірних ефектів на полярні властивості та фазові діаграми систем типу «тонка сегнетоелектрична плівка, вкрита шаром поверхневого заряду електрохімічної природи (іонів, вакансій)» [33–35]. Продемонстровано, що у плівці виникає вбудоване електричне поле, створене

шаром заряду, яке обернено пропорційне товщині плівки і нелінійно, складним чином залежить від густини заряду і прикладеної напруги. Завдяки вбудованому полю у плівці можуть існувати чотири фази: нефероелектрична, «нові» змішані фероїонна та антифероїонна фази, фероелектрична фаза. Причому перехід між нефероелектричною та змішаними фазами є розмитим, а перехід між фероелектричною та змішаними фазами — чітким, на відміну від випадку плівки без поверхневого заряду, коли існує тільки два стани — фероелектричний і параелектричний з чітким фазовим переходом між ними. При екрануванні іонами стани з різними напрямками спонтанної поляризації не є фізично еквівалентними, причому виникає від 2 до 4 метастабільних станів поляризації. Одержані результати мають фундаментальне значення для розуміння нелінійних фізичних процесів, які відбуваються у нанофероїках, для інтерпретації і обробки експериментальних результатів сканувальної зондової та тунельної електронної мікроскопії, а також є корисними для створення нових елементів пам'яті.

Застосування фероїків та мультифероїків

Фероїки широко застосовують у нелінійній оптиці як фоторефрактивні матеріали для спонтанного і індукованого двоприменезаломлення, генератори другої гармоніки для оптичного узгодження фаз, оптичні затвори, модулятори, дефлектори, світловодні системи. В оптоелектроніці і сенсориці фероелектрики використовують як фотогальванічні перетворювачі, піроелектричні датчики і приймачі випромінювання (від γ -випромінювання через УФ і ІЧ до НВЧ). В інформаційних технологіях фероїки та мультифероїки є незамінними магніто- і електрокерованими елементами енергонезалежної пам'яті; польовими транзисторами з фероелектричним затвором. У мікроелектроніці — як надвисокочастотні вариконди, тобто електрокеровані конденсатори змінної ємності. Кінцеві перетворювачі — мікронанопереміщувачі і актуатори на основі

п'єзоелектричного ефекту використовують у мікроелектромеханіці.

В останні роки значно зріс інтерес учених та інженерів до фероїків на основі релаксорів, які вже давно успішно використовують в ультразвуковій діагностиці та п'єзотехніці. Це стимулювало розроблення методів керування їх властивостями і зумовило суттєве вдосконалення цих фероїків та розширення сфери їх використання, зокрема як ефективних накопичувачів енергії.

Сьогодні мультифероїки впевнено вийшли на ринки найбільш розвинених країн світу. Наприклад, використання в приладах електронної техніки мультифероїків з великим магнітоелектричним ефектом дозволяє підвищити їх чутливість до дуже малих електричних і магнітних полів, зокрема до біополів людини, і перевершити характеристики наявних на ринку приладів, побудованих на використанні ефекту Холла та гігантського магнітоопору. До того ж прилади на МЕ-ефекті значно дешевші за доступні аналоги. Вже сьогодні є у продажу такі медичні пристрої, як магнітокардіографи і магнітоенцефалографи, де використовуються мультифероїки зі значним МЕ-ефектом [8].

Окремим надзвичайно важливим застосуванням є магніти, магнетотранспорт і спінтроніка, проте це виходить за межі цієї доповіді. Є деякі потенційні перспективи застосування нанорозмірних фероїків і мультифероїків в інформаційних нанотехнологіях, як новітніх елементів енергонезалежної пам'яті на основі величезного магнітоелектричного зв'язку в наномultiфероїках, польових транзисторів (FET) з антифероелектричним затвором та FET на основі графену-на-фероелектрику. Мережа «Інтернет речей» очікує на нейроморфні комп'ютерні платформи (нейростори) з інтегрованими фероелектриками; фероелектричні мемристори та радикально нові спінтронні прилади на основі фероелектричних напівпровідників з ефектом Рашби (FERSC). Наноактуатори на основі гігантського флексоелектрохімічного ефекту в нанорозмірних параелектриках, п'єзо- і піроелектричні наногенератори електричної енергії на базі впорядко-

ваних масивів фероелектричних наночастинок можуть стати корисними в наноелектромеханіці. Нещодавно було відкрито і описано [17] так звану *reentrant фазу*, яка дає можливість зберегти корисні властивості наночастинок аж до розмірів кількох нанометрів, що відкрило шлях до створення багатшарових керамічних конденсаторів великої ємності за малої маси і малих розмірів. Важливість таких конденсаторів для конденсаторної індустрії очевидна.

Висновки

Фероїки і мультифероїки є унікальними об'єктами для фундаментальних фізичних досліджень складних нелінійних процесів і явищ, що відбуваються в цих речовинах у мікро- і наномасштабі. Завдяки можливості керування фізичними властивостями фероїків і мультифероїків за допомогою розмірних ефектів наноматеріали на їх основі є одними з найперспективніших для новітніх застосувань у наноелектроніці, наноелектромеханіці, інформаційних технологіях, нелінійній оптиці.

Світова наукова спільнота виявляє до фізичних досліджень фероїків і мультифероїків великий інтерес, тому і в Україні варто активізувати такі дослідження. Особливу увагу слід приділити створенню і розвитку експериментальної бази і нанотехнологій для новітніх застосувань і комерціалізації фероїків і мультифероїків, вироблених в Україні.

В НАН України сформувався достатня кількість наукових колективів, які на світовому рівні займаються фізикою фероїків, успішно вирішуючи актуальні фундаментальні проблеми в цій галузі. Українські вчені отримали низку пріоритетних результатів, які вивели українську школу з фізики фероїків на

передові позиції у світі. За останні роки було встановлено, що товщина напружених плівок, розмір та форма наночастинок фероїків і мультифероїків є унікальними інструментами керування їх фазовими діаграмами, параметрами порядку, величиною сприйнятливості, магнітоелектричним зв'язком і особливостями доменної структури за фіксованої температури. Виявлено значний вплив флексохімічного ефекту на температуру фазового переходу, полярні та діелектричні властивості наночастинок фероїків. Встановлено, що флексоелектричний зв'язок може індукувати м'яку акустичну моду і неспівмірні просторово-модульовані фази у фероелектриках. Отримані результати мають фундаментальне значення для розуміння нелінійних фізичних процесів, які відбуваються у наночастинках, для інтерпретації і обробки експериментальних результатів, а також для застосувань у наноелектроніці.

Характерними ознаками української академічної школи дослідників фізики фероїків є глибока інтегрованість у міжнародну наукову спільноту та ефективне співробітництво між науковими групами НАН України. Науково-практичні розробки вчених Академії в галузі фізики нанорозмірних фероїків потребують активного продовження, але істотно гальмуються недостатньою для розвитку досліджень матеріальною базою, зокрема відсутністю сучасного високотехнологічного обладнання, а також браком молодих кваліфікованих фахівців у галузі фізики твердого тіла зі спеціалізованою підготовкою.

Автор висловлює щирі подяки членам-кореспондентам НАН України М.Д. Глинчук і С.М. Рябченку за цінні поради та допомогу в підготовці доповіді.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

- Glinchuk M.D., Ragulya A.V. *Nanoferroics*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2010). [Глинчук М.Д., Рагуля А.В. *Наноферроїки*. К.: Наук. думка, 2010.]
- Glinchuk M.D., Ragulya A.V., Stephanovich V.A. *Nanoferroics*. Springer Series in Materials Science. (Dordrecht: Springer, 2013). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5992-3>
- Ferroics. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferroics>

4. Aizu K. Possible species of “ferroelastic” crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1969. **27**(2): 387. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.387>
5. Aizu K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Phys. Rev. B.* 1970. **2**(3): 754. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.754>
6. Kim Y.-M., Kumar A., Hatt A., Morozovska A.N., Tselev A., Biegalski M.D., Ivanov I., Eliseev E.A., Pennycook S.J., Rondinelli J.M., Kalinin S.V., Borisevich A.Y. Interplay of octahedral tilts and polar order in BiFeO₃ films. *Adv. Mater.* 2013. **25**(17): 2497. <https://doi.org/1002/adma.201204584>
7. Morozovska A.N., Khist V.V., Glinchuk M.D., Gopalan V., Eliseev E.A. Linear antiferrodistortive-antiferromagnetic effect in multiferroics: physical manifestations. *Phys. Rev. B.* 2015. **92**(5): 054421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.054421>
8. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnetoelectric and multiferroic media. *Physics-Uspokhi.* 2012. **55**(6): 557. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
9. Karpinsky D.V., Eliseev E.A., Xue F., Silibin M.V., Franz A., Glinchuk M.D., Troyanchuk I.O., Gavrilov S.A., Gopalan V., Chen L.-Q., Morozovska A.N. Thermodynamic potential and phase diagram for multiferroic bismuth ferrite (BiFeO₃). *npj Comput. Mater.* 2017. **3**: 20 <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0021-3>
10. Baryakhtar V.G., Gorobets Yu.I. *Cylindrical magnetic domains and their lattices.* (Kyiv: Naukova Dumka, 1988). [Барьяхтар В.Г., Горобец Ю.И. *Цилиндрические магнитные домены и их решетки.* К.: Наук. думка, 1988.]
11. Vysochanskii Yu.M., Sliyka V.Yu. *Ferroelectrics of Sn₂P₂S₆ family. Properties in the Lifshitz point vicinity.* (Lviv, 1994).
12. Odulov S.G., Soskin M.S., Khizhnyak A.I. *Lasers by Dynamic Gratings.* (Moscow: Nauka, 1990). [Одулов С.Г., Соскин М.С., Хижняк А.И. *Лазеры на динамических решетках.* М.: Наука, 1990.]
13. Stasyuk I.V., Levitsky R.R., Saban A.Ya. In: *Problems of Modern Statistical Physics.* (Kyiv: Naukova Dumka, 1985). P. 274–285. [Стасюк И.В., Левицкий Р.Р., Сабан А.Я. Теория индуцированных внешними полями эффектов и релаксационных явлений в кристаллах со структурными и сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. В кн.: *Проблемы современной статистической физики.* К.: Наук. думка, 1985. С. 274–285.]
14. Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.-Q., Rodriguez B.J. Local polarization dynamics in ferroelectric materials (author review). *Rep. Prog. Phys.* 2010. **73**(5): 056502. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/73/5/056502>
15. Kalinin S.V., Kim Yu., Fong D., Morozovska A.N. Surface screening mechanisms in ferroelectric thin films and its effect on polarization dynamics and domain structures (author review). *Rev. Prog. Phys.* 2017. <https://arxiv.org/abs/1612.08266>
16. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N., Blinc R. Giant magnetoelectric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods. *Phys. Rev. B.* 2008. **77**(2): 024106. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024106>
17. Morozovska A.N., Glinchuk M.D. Reentrant phase in nanoferroics induced by the flexoelectric and Vegard effects. *J. Appl. Phys.* 2016. **119**(9): 094109. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4942859>
18. Eliseev E.A., Vorotiahin I.S., Fomichov Y.M., Glinchuk M.D., Kalinin S.V., Genenko Yu.A., Morozovska A.N. Defect driven flexo-chemical coupling in thin ferroelectric films. (Accepted to Physical Review B). <https://arxiv.org/abs/1708.00904>
19. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Blinc R. Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics. *Phys. Rev. B.* 2009. **79**(16): 165433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165433>
20. Zubko P., Catalan G., Tagantsev A.K. Flexoelectric Effect in Solids. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2013. **43**(1): 387. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121634>
21. Freedman D.A., Roundy D., Arias T.A. Elastic effects of vacancies in strontium titanate: Short- and long-range strain fields, elastic dipole tensors, and chemical strain. *Phys. Rev. B.* 2009. **80**(6): 064108. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.064108>
22. Zhu J., Han W., Zhang H., Yuan Z., Wang X., Li L., Jin Ch. Phase coexistence evolution of nano BaTiO₃ as function of particle sizes and temperatures. *J. Appl. Phys.* 2012. **112**(6): 064110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4751332>
23. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Kalinin S.V. Missed surface waves in non-piezoelectric solids. *Phys. Rev. B.* 2017. **96**(4): 045411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.045411>
24. Morozovska A.N., Vysochanskii Yu.M., Varenik O.V., Silibin M.V., Kalinin S.V., Eliseev E.A. Flexocoupling impact on the generalized susceptibility and soft phonon modes in the ordered phase of ferroics. *Phys. Rev. B.* 2015. **92**(9): 094308. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.094308>
25. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Scherbakov C.M., Vysochanskii Yu.M. The influence of elastic strain gradient on the upper limit of flexocoupling strength, spatially-modulated phases and soft phonon dispersion in ferroics. *Phys. Rev. B.* 2016. **94**(17): 174112. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.174112>

26. Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Vysochanskii Yu.M. Flexocoupling-induced soft acoustic mode and the spatially modulated phases in ferroelectrics. *Phys. Rev. B*. 2017. **96**(9): 094111. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.094111>
27. Hlinka J., Quilichini M., Currat R., Legrand J.F. Dynamical properties of the normal phase of betaine calcium chloride dihydrate. I. Experimental results. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1996. **8**(43): 8207. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/8/43/016>
28. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Strikha M.V. Ballistic conductivity of graphene channel with p-n junction on ferroelectric domain wall. *Appl. Phys. Lett.* 2016. **108**(23): 232902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4953226>
29. Kurchak A.I., Eliseev E.A., Kalinin S.V., Strikha M.V., Morozovska A.N. P-N junctions dynamics in graphene channel induced by ferroelectric domains motion. *Phys. Rev. Appl.* 2017. **8**(2): 024027. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024027>
30. Morozovska A.N., Kurchak A.I., Strikha M.V. Graphene exfoliation at ferroelectric domain wall induced by piezoeffect: impact on the conduction of graphene channel. *Phys. Rev. Appl.* 2017. **8**(5): 054004 <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.054004>
31. Jung I., Son J.Y. A nonvolatile memory device made of a graphene nanoribbon and a multiferroic BiFeO₃ gate dielectric layer. *Carbon*. 2012. **50**(10): 3854. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.027>
32. Kim W.Y., Kim H.-D., Kim T.-T., Park H.-S., Lee K.H., Choi H.J., Lee S.H., Son J.-H., Park N.-K., Min B.K. Graphene-ferroelectric metadevices for nonvolatile memory and reconfigurable logic-gate operations. *Nat. Commun.* 2016. **7**: 10429. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms10429>
33. Yang S.M., Morozovska A.N., Kumar R., Eliseev E.A., Cao Y., Mazet L., Balke N., Jesse S., Vasudevan R., Dubourdieu C., Kalinin S.V. Mixed electrochemical-ferroelectric states in nanoscale ferroelectrics. *Nat. Phys.* 2017. **13**(8): 812. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys4103>
34. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Morozovsky N.V., Kalinin S.V. Ferroionic states in ferroelectric thin films. *Phys. Rev. B*. 2017. **95**(19): 195413. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.195413>
35. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Kurchak A.I., Morozovsky N.V., Vasudevan R.K., Strikha M.V., Kalinin S.V. Effect of surface ionic screening on polarization reversal scenario in ferroelectric thin films: crossover from ferroionic to antiferroionic states. *Phys. Rev. B*. 2017. **96**(24): 245405. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.245405>

A.N. Morozovska

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

ABOUT THE STATE AND PROSPECTS OF FERROIC PHYSICS IN UKRAINE

According to the materials of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, December 13, 2017

The report covers a wide range of important issues concerning the state-of-art of ferroics physics in Ukraine. It is noted that ferroics are substances with a long-range order parameter - spontaneous magnetization (ferromagnetics), polarization (ferroelectrics) or strain (ferroelastics), which arise as a consequence of phase transition taking place with the temperature decrease. Substances having more than one of the interacting long-range orders are called multiferroics. Ferroics and multiferroics are unique objects for fundamental physical research of complex nonlinear processes and phenomena, which occur in them on the micro and nano-scale. Due to the possibility of controlling the physical properties of ferroics with the help of size effects, nanostructures on their basis are among the most promising for applications in nanoelectronics, nanoelectromechanics, optoelectronics, nonlinear optics and information technologies. The National Academy of Sciences of Ukraine has formed the world-recognized school of ferroics, and its characteristic features are deep integration into the international scientific community and effective collaboration between the scientific groups of the National Academy of Sciences of Ukraine. Ukrainian scholars received a number of priority results that brought the Ukrainian school of ferroics to the forefront of the world. Over the past 10 years, it has been found that the thickness of the strained films, the size and shape of the ferroic and multiferroic nanoparticles are unique tools for controlling their phase diagrams, long-range order parameters, magnitude of susceptibility, magnetoelectric coupling and domain structure characteristics at fixed temperature. Significant influence of the flexo-chemical effect on the phase transition temperature, polar and dielectric properties of nanoparticles is revealed. It is established that the flexocoupling can induce a soft acoustic mode and incommensurate spatially-modulated phases in ferroelectrics. Obtained results are important for understanding of the nonlinear physical processes in nanoferroics, for the interpretation of the scanning probe and tunneling electron microscopy results, as well as for the advanced applications in nanoelectronics.

Keywords: ferroics, multiferroics, phase transitions, size effects, nanomaterials.