

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЗАДОРЖНИЙ ВІТАЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

«ЗМІЩЕННЯ ЗАРЯДІВ У П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ
МЕХАНІЧНО ДЕФОРМОВАНИХ ЗОВНІШНЬОЮ СИЛОЮ»

104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ Задоржний Віталій Миколайович

Науковий керівник – Балабай Руслана Михайлівна,
доктор фізико-математичних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Задорожній В. М. Зміщення зарядів у п'єзоелектричних матеріалах, механічно деформованих зовнішньою силою. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. – Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, 2025.

Виконано теоретичні розрахунки з використанням функціоналу електронної густини, псевдопотенціалу із перших принципів, власного програмного коду щодо встановлення кореляції між атомною будовою різних матеріалів та їх п'єзоелектричними властивостями.

Досліджено п'єзоелектричні ефекти у двовимірних плівках монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe). Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів і кулонівського потенціалу в поперечному напрямку плівок з парною кількістю моношарів (центросиметричних) і з непарною кількістю (нецентросиметричних) при механічній дії. Встановлено, що плівки, що складаються із двох моношарів (бішар), які взаємодіють між собою слабкими силами Ван дер Ваальса та мають сильні ковалентно-іонні взаємодії всередині моношарів, мають рельєф розподілу електричного потенціалу більш крутим у напрямку від області між моно-шарами до зовнішньої сторони плівки. При цьому, значна різниця потенціалів формується, саме, на одному моношарі, але за умови, що він є складовою частиною бішару, тобто в атомній системі, яка має центр симетрії. Тоді як на ізольованих моношарах, що не мають центра інверсії формується потенціал, розподіл якого не призводить до появи помітної різниці потенціалів поперек плівки.

Досліджено п'єзоелектричні ефекти в нескінченній вільно підвішеній плівці HfO_2 та кластері HfO_2 при механічній дії. Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, сили, що діють на окремих атом з боку електронної та іонної підсистем плівки/кластеру, кулонівські потенціали. Встановлено, що в наноплівках HfO_2 спостерігається поляризаційний розподіл зарядів валентних електронів, що призводить до п'єзоелектричних ефектів, тоді як у нанокластерах HfO_2 розподіл зарядів залишається рівномірним як у нестиснутому, так і в стислому стані.

Досліджено п'єзоелектричні ефекти в полімері (L-молочної кислоти) при механічній дії. Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, кулонівські потенціали у різних напрямках фрагмента полімеру PLLA та зарядових станів його окремих атомів. Встановлено, що лише один фрагмент полімерного ланцюга дозволяє визначити характер зарядової поляризації валентних електронів та іонів при механічній деформації.

Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, заряди на окремих атомах і кулонівські потенціали на сусідніх ланцюгах кристалічної α -фази нейлону-11 за механічної дії. Показано, що розподіл поляризаційного заряду валентних електронів, який призводить до п'єзоелектричних ефектів, зосереджено в області міжланцюгової взаємодії полімеру і не руйнується слабкими деформаціями.

Ключові слова: п'єзоелектричні ефекти, плівка моноксидів IV групи, вільно підвішена плівка HfO_2 , кластер HfO_2 , полімер (L-молочної кислоти), полімер нейлон-11, функціонал електронної густини, сили, стиснення, вигин, скручування, псевдопотенціал з перших принципів, просторові розподіли густини валентних електронів, кулонівські потенціали, заряди на окремих атомах.

ABSTRACT

Zadorozhnii V.M. Charge displacement in piezoelectric materials mechanically deformed by an external force. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 Physics and astronomy. – Kryvyi Rih State Pedagogical University, Kryvyi Rih, 2025.

Theoretical calculations were performed using the electron density functional, the pseudopotential from first principles, and our own software code for establishing a correlation between the atomic structure of various materials and their piezoelectric properties.

Piezoelectric effects in two-dimensional films of monochalcogenides of group IV (GeS, GeSe) were studied. The spatial distributions of the valence electron density and the Coulomb potential in the transverse direction of films with an even number of monolayers (centrosymmetric) and with an odd number (noncentrosymmetric) under mechanical action were calculated. It was found that films consisting of two monolayers (bilayers), which interact with each other by weak Van der Waals forces and have strong covalent-ionic interactions inside the monolayers, have a relief of the electric potential distribution steeper in the direction from the region between the monolayers to the outer side of the film. In this case, a significant potential difference is formed, namely, on one monolayer, but provided that it is a component of the bilayer, i.e. in an atomic system that has a center of symmetry. Whereas on isolated monolayers that do not have an inversion center, a potential is formed, the distribution of which does not lead to the appearance of a noticeable potential difference across the film.

Piezoelectric effects in an infinite free-standing HfO_2 film and HfO_2 cluster under mechanical action were investigated. Spatial distributions of valence electron density, forces acting on an individual atom from the electronic and ionic

subsystems of the film/cluster, and Coulomb potentials were calculated. It was found that in HfO_2 nanofilms a polarization distribution of valence electron charges was observed, which leads to piezoelectric effects, while in HfO_2 nanoclusters the charge distribution remained uniform both in the uncompressed and compressed states.

Piezoelectric effects in a polymer (L-lactic acid) under mechanical action were investigated. Spatial distributions of valence electron density, Coulomb potentials in different directions of the PLLA polymer fragment and the charge states of its individual atoms were calculated. It has been established that only one fragment of a polymer chain allows us to determine the nature of the charge polarization of valence electrons and ions during mechanical deformation.

The spatial distributions of the density of valence electrons, charges on individual atoms, and Coulomb potentials on neighboring chains of the crystalline α -phase of nylon-11 under mechanical action have been calculated. It has been shown that the distribution of the polarization charge of valence electrons, which leads to piezoelectric effects, is concentrated in the region of interchain interaction and is not destroyed by weak deformations.

Keywords: piezoelectric effects, IV group monochalcogenides film, free-standing HfO_2 film, HfO_2 cluster, polymer (L-lactic acid), polymer nylon-11, forces, compression, bending, twisting, electron density functional, pseudopotential from first principles, spatial distributions of valence electron density, Coulomb potentials, charges on an individual atoms.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковано основні наукові результати:

1. Balabai R.M., Zadorozhnii V.M. Ab initio study of the piezoelectric effects of the 2D semiconductors of IV group monochalcogenides (GeSe, GeS) // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023, Volume 765, Issue 1, P.97-104. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2215026> (Scopus).
2. Balabai R.M., Zadorozhnii V.M. The piezoelectric activity in the HfO₂ nanoclusters. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2024, VOL. 768, NO. 18, pp. 1254–1265. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2403914> (Scopus).
3. Balabai R.M., Zadorozhnii V.M., Bondarenko O. Piezoelectric response of α -form poly(L-lactic acid) to mechanically stressed state // *Ukrainian Journal of Physics*. 2025, VOL. 70, NO. 2, pp. 109–117. (Scopus). <https://doi.org/10.15407/ujpe70.2.109>

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Balabai R.M., Zadorozhnii V.M. Ab initio study of the piezoelectric effects of the 2D semiconductors of IV group monochalcogenides (GeSe, GeS) // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 25–27 August 2022, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2022. – P. 410. <http://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf>
2. Балабай Р.М., Задорожній В.М, Бондаренко О.О. Пієзоелектричний відгук полі(L-молочної кислоти) α -форми на механічно напружений стан // 9-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Ужгород: Видавець ТОВ "Рік-У", 2023. – с.58-59.

3. Balabai R.M., Zadorozhnii V.M. The piezoelectric activity in the HfO_2 nanoclusters // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 87.

4 Zadorozhnii V.M., Balabai R.M. Triboelectric charge on the crystalline region of α -phase hylon-11. The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024) Abstract Book of participants of the International research and practice conference, Uzhorod, 21–24 August 2024. Kyiv, 2024. P. 172. https://drive.google.com/file/d/1_I2sb5lRxa8SC-TPSjnFYNrr103akqQp/view?usp=sharing

Наукові праці методичного характеру:

1. Zadorozhnii V. and Valko N. The Use of Software and Hardware Arduino for the Students' Formation of Research and Engineering Competencies // In Proceedings of the 1st Symposium on Advances in Educational Technology. 2022 - Volume 1: AET, ISBN 978-989-758-558-6, pages 188-195. DOI: 10.5220/0010922300003364

<https://www.scitepress.org/PublicationsDetail.aspx?ID=A5l67VT/Vjk=&t=1>

2. Medvediev D., Suprun A., Lysenko Y., Zadorozhnii V. and Lavrinenko Y. Development of Meteorological Station using Arduino and Android Application for Data Processing. In Proceedings of the 5th International Scientific Congress Society of Ambient Intelligence - ISC SA. 2022, ISBN 978-989-758-600-2, pages 248-255. DOI: 10.5220/0011351300003350

<https://www.scitepress.org/PublicationsDetail.aspx?ID=sXueij6T6pw=&t=1>

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	4
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	6
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	10
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНЕ ЗБИРАННЯ ЕНЕРГІЇ.....	18
1.1. Вступ до огляду матеріалів п'єзоелектричного збору енергії	18
1.2. Електромеханічний збір енергії.....	22
1.3. П'єзоелектричний механізм перетворення.....	24
1.4. Конструкції пристроїв збору механічної енергії	25
1.5. Фізичні механізми функціонування п'єзоелектричних матеріалів	27
1.6. П'єзоелектричні матеріали	28
1.7. Неорганічні п'єзоелектричні матеріали	31
1.7. Органічні п'єзоелектричні матеріали.....	37
1.9. Композиційні п'єзоелектричні матеріали	39
1.10. Біологічні п'єзоелектричні матеріали.....	42
1.11 Застосування технологій збору механічної енергії	47
1.12. Теоретичні підходи до оцінок п'єзоелектричних властивостей матеріалів.....	49
Висновки до Розділу 1	52
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСОБИ ОЦІНЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ.....	53
2.1. Відтворюваність результатів у розрахунках багаточастинкових систем за теорією функціоналу електронної густини	53
2.2. Сучасний формалізм функціоналу електронної густини та його витоки	55
2.2.1. Вступ	55
2.2.2. Густина як базова змінна.....	57

2.2.3. Практичні методи реалізації ФГ	62
2.2.4. Наближення обмінної дірки та локальної густини	63
2.2.5. Електронна густина та хімічний зв'язок	67
2.2.6. Сучасний формалізм функціоналу густини	68
2.2.7. Одночастинковий опис багатоелектронної системи	70
2.2.8. Обмінно-кореляційна енергія E_{xc}	72
2.2.9. Обмінно-кореляційна дірка та E_{xc}	73
2.3. Основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ	77
Висновки до розділу 2	81
РОЗДІЛ 3. ЗМІЩЕННЯ ЗАРЯДІВ У П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ, МЕХАНІЧНО ДЕФОРМОВАНИХ ЗОВНІШНЬОЮ СИЛОЮ	82
3.1. П'єзоелектричні ефекти у 2D напівпровідниках на основі монохалькогенідів IV групи (GeSe, GeS).....	82
3.2 П'єзоелектрична активність наноструктур на основі HfO_2	91
3.3 П'єзоелектричний відгук полі (L-молочної кислоти) α -форми на механічно напружений стан	106
3.4 Локалізований трибоелектричний заряд кристалічного нейлона-11 α -фази	117
Висновки до Розділу 3	133
ВИСНОВКИ	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

2D – двовимірний

КДПУ – Криворізький державний педагогічний університет

МД – молекулярна динаміка

ОЕП – оптимізований ефективний потенціал

ОС – основний стан

ПЕ – поліетилен

ТФ – Томаса-Фермі метод

ТФГ – теорія функціоналу густини

ХФ – Хартрі-Фока метод

APW – розширених плоских хвильметод

BCZT – $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

BKT – $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$

BNT – $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$

BT – титанат барію

BZT-BCT – $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$

DFT – теорія функціоналу електронної густини density functional theory)

DFPT – теорії збурень функціоналу густини

HF – Hartree-Fock

HK – Коенберг-Кон (Hohenberg-Kohn)

KNN – $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$

KS – Кон-Шем (Kohn-Sham)

LDA – локальної густини наближення (local density approximation)

MPB – морфотропна фазова межа

PA11 – нейлон 11

PDMS – полідиметилсилоксан

PLLA – полімер полі (L-молочної кислоти)

PMN-PT – $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$

PZT – цирконат титанат свинцю

PVDF – полівініліденфторидний полімер (ПВДФ)

SEM – scanning electron microscope (скануючий електронний мікроскоп)

TEM – transmission electron microscope (трансмісійний електронний мікроскоп)

T-R – тетрагонально-ромбобрична межа

VASP – Vienna Ab-initio Simulation Package

WAND – ширококутна нейтронної дифракції

WAXD – ширококутна рентгенівська дифракція

XC – обмінно-кореляційний (exchange-correlation)

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Швидке зростання населення та індустріалізація суспільства значно посилили погіршення екологічної ситуації та енергетичну кризу в усьому світі через споживання та виснаження викопного палива. Викопне паливо створює найбільш значний внесок як загальне джерело енергії, але його обмежені запаси в природі ускладнюють забезпечення ним майбутнього покоління. Тому протягом останніх десятиліть наукове співтовариство докладає зусиль, досліджуючи стійкі, відновлювані та зелені джерела енергії, щоб задовольнити майбутній попит на енергію ефективним і екологічно чистим способом. Окрім цього, з майбутньою епохою Інтернету речей та штучного інтелекту дуже бажаною є розумна електроніка з такими функціональними можливостями як, портативність, гнучкість та мініатюрність. До цього часу більшість енергетичних потреб електронних пристроїв задовольняються батареями, хоча вони мають недоліки через короткий термін служби, тривалу зарядку, коротку розрядку, важку вагу, жорсткість, громіздкість і перегрівальний характер. Оскільки деякі з електронних пристроїв працюють по кілька годин, то потрібні пристрої збору/накопичування енергії з високою густиною енергії та потужністю. Таким чином, електронні пристрої із автономним живленням та енергозбірником, що може поглинати енергію з навколишнього середовища, а також зберігати надлишок енергії задля забезпечення безперервної та стабільної роботи, став необхідною альтернативою громіздким батареям, які потребують частої перезарядки та заміни. Такі технології особливо важливі для медичних застосувань. До цього часу були розроблені різні технології збору енергії для формування систем автономного живлення електронних пристроїв, наприклад, фотоелектричні елементи для використання сонячної енергії, п'єзоелектричний та трибоелектричний наногенератори для використання механічної енергії,

термоелектричний та піроелектричний генератори для використання теплової енергії. Серед цих технологій збору енергії механічний збір має величезне значення через його повсюдність, яка не обмежена погодою, простором і часом, на відміну від збирачів сонячної енергії, продуктивність яких сильно залежить від освітленості та погодних умов, збирачів теплової енергії, недолік яких полягає в малих теплових градієнтах і низькому ККД.

З іншого боку, прогрес у галузі нанонауки та нанотехнологій дозволяє маніпулювати матеріалами на наномасштабі, як наслідок, з'явилися численні двовимірні (2D) матеріали. Серед них двовимірні матеріали на основі дихалькогенідів перехідних металів, чорного фосфору, оксидів перехідних металів, карбідів/карбонітридів перехідних металів, гексагональних нітридів бору тощо, які охоплюють широкий діапазон властивостей від металічних до діелектричних. Товщина цих 2D-матеріалів у декілька атомних шарів забезпечує надзвичайні фізико-хімічні властивості, такі як гнучкість, високе співвідношення поверхні до об'єму, розтяжність, прозорість, біосумісність, що дозволяє виготовляти дуже тонкі електронні пристрої, навіть у складній гетероструктурі. Крім того, сильний ковалентний зв'язок у площині шарів та слабка Ван-дер-Ваальсова взаємодія між шарами у 2D-матеріалах забезпечують високу стабільність у площині, що дозволяє виробляти їх товщиною, рівною параметру одиничної комірки та бути вільно підвішеними. 2D-матеріали пропонують властивості, які значно відрізняються від своїх масивних аналогів.

Таким чином, п'єзоелектрична конвертація є найперспективнішою технологією збору енергії навколишнього середовища, а розгляд фізичних принципів та особливостей її реалізації в наноматеріалах є **актуальним**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Тема дисертації пов'язана із науковою та науково-технічною діяльністю кафедри за науковим напрямом «Математичні науки та Природничі науки», у межах якого Криворізький державний педагогічний університет у 2021 році за результатами експертного оцінювання МОН

України ефективності діяльності закладів вищої освіти отримав кваліфікаційну групу «Б». Номер державної реєстрації 0121U111337.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є встановлення кореляції між атомною будовою різних матеріалів та їх п'єзо властивостями, що дозволить ефективний відбір п'єзоелектричних матеріалів та типів механічних впливів на них.

Основними завданнями є:

- обґрунтувати використання п'єзоелектричних матеріалів, таких як халькогеніди, оксиди, полімери у формі різних наноструктур, із задовільними фізичними властивостями, такими як високий коефіцієнт п'єзоелектрики, гнучкість, здатність до деформації;
- проаналізувати теоретичні положення щодо розрахунку п'єзоелектричних характеристик багаточастинкових систем;
- розробити атомні моделі п'єзоелектричних матеріалів: двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe); наноплівки та нанокластерів на основі HfO_2 ; полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази;
- встановити кореляції між атомною структурою різних матеріалів та їх п'єзоелектричними властивостями, що дозволить з'ясувати їх конкретне застосування на практиці при різних механічних впливах типу стиснення, згинання або скручування.

Об'єкт дослідження: п'єзоелектричні матеріали.

Предмет дослідження: п'єзоелектричні властивості двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe), наноструктур на основі HfO_2 , полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази.

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі:

- отримані нові дані перерозподілу валентних електронів у плівках монохалькогенідів IV групи з парною кількістю моношарів

(центросиметричних) і з непарною кількістю (нецентросиметричних) при механічній дії.

- вперше виконана оцінка інтенсивності п'єзоефекту у наноструктурах у залежності від їх форми. Так, у наноплівках на основі HfO_2 спостерігався перерозподіл валентних електронів, що призводив до п'єзоелектричних ефектів, тоді як у нанокластерах HfO_2 розподіл електронних зарядів залишався рівномірним як у механічно напруженому так і ненапруженому стані, тобто п'єзоефект не спостерігався;

- набуло розвитку розуміння, що лише один фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) типу α виявляє зарядову поляризацію підсистем валентних електронів та іонних остовів при механічних деформаціях, а саме, заряд відступає від звисаючих кінців полімерного фрагмента і втягується в його середину;

- вперше визначено, що вплив згинання та стиснення уздовж вуглецевого скелету полімерного волокна (L-молочної кислоти) типу α індукуює у волокні більший поляризаційний потенціал ніж скручування;

- набуло подальшого розвитку оцінювання поляризаційного перерозподілу заряду валентних електронів кристалічного полімеру нейлону-11 α фази, котрий призводить до п'єзоелектричних ефектів. Підтверджено, що заряд зосереджено в області міжланцюгової взаємодії, яка не руйнується слабкими деформаціями полімера.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці рекомендацій:

- при отриманні відповіді на питання відбору п'єзоелектричних матеріалів та типів ефективних механічних впливів на них;

- при оцінці знаку п'єзоелектричного коефіцієнта у плівках на основі HfO_2 . Вказано, що стиснення плівки HfO_2 вздовж напрямку поляризації призводить до збільшення її полярних спотворень у тому ж напрямку, але з певною немонотонністю;

- при створенні ефективних п'єзоелементів на основі монохалькогенідів IV групи. Вказано, що плівки монохалькогенідів IV групи, що складаються із двох моношарів (бішар, центросиметричний), які взаємодіють між собою слабкими силами Ван дер Ваальса та мають сильні ковалентно-іонні взаємодії між моношарами, мають рельєф розподілу електричного потенціалу більш крутим у напрямку від області між моношарами до зовнішньої сторони плівки. При цьому, значна різниця потенціалів формується, саме, на одному моношарі, але за умови, що він є складовою частиною бішару, тобто в атомній системі, яка має центр симетрії. Тоді як на ізолюваних моношарах, що не мають центра інверсії формується потенціал, розподіл якого не призводить до появи помітної різниці потенціалів поперек плівки;

- при виборі ефективних механічних впливів на полімер (L-молочної кислоти) типу α . Визначено, що вплив згинання та стиснення уздовж вуглецевого скелету полімерного волокна індукує більший поляризаційний п'єзоелектричний потенціал ніж скручування;

- при виборі ефективних механічних впливів на кристалічний полімер нейлону-11 α фази. Встановлено, що поляризаційний перерозподіл заряду валентних електронів, котрий призводить до п'єзоелектричних ефектів, зосереджено в області міжланцюгової взаємодії, який не руйнується слабкими деформаціями полімеру.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі представлено результати наукових досліджень, що проведені автором за його безпосередньої участі. У роботах, що опубліковані в співавторстві, здобувачем зроблено такі внески:

- розробка атомних моделей плівкових, кластерних наноструктур та полімерів з п'єзоелектричними властивостями;

- проведення обчислювальних експериментів, систематизація та аналіз отриманих результатів, оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень,

що представлені в дисертації, доповідалися та обговорювалися на 4-ох конференціях Міжнародного рівня: The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022), 25–27 August 2022, Lviv; 9-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 22–26 травня 2023, Ужгород; The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023), 16-19 August 2023, Bukovel; International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2024), 21–24 серпня 2024, Ужгород.

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів забезпечується достатнім рівнем адекватності розроблених теоретичних моделей реальним об’єктам, застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення електронних властивостей багаточастинокових систем, обґрунтованим вибором чисельних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик з експериментальними й теоретичними даними інших авторів.

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи висвітлено у 7 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних виданнях опубліковано 2 статті, 1 стаття – в українському фаховому виданні, які індексуються наукометричною базою Scopus, 4 тези конференцій. Усі публікації виконані англійською мовою.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 158 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 3 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 118 сторінки. Робота ілюстрована 10 таблицями, 47 рисунками. Список використаних джерел містить 158 найменувань.

РОЗДІЛ 1. П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНЕ ЗБИРАННЯ ЕНЕРГІЇ

Розділ 1 містить огляд сучасного стану збирання п'єзоелектричної енергії. Окреслено принципи п'єзоелектричного перетворення енергії, з'ясовано механізми та режими роботи п'єзоелектричних генераторів. Наведено останні дослідження щодо розробки неорганічних, органічних, композитних та природних п'єзоелектричних матеріалів. Вказано теоретичні підходи до оцінок п'єзоелектричних властивостей матеріалів.

1.1. Вступ до огляду матеріалів п'єзоелектричного збору енергії

Сьогодні мініатюризація, багатофункціональність, портативність, гнучкість, висока обчислювальна потужність і низьке споживання електроенергії стали загальною тенденцією розвитку електронних пристроїв [1-4]. Збір енергії, доступної в навколишньому середовищі, як-от механічні вібрації, тепло, потоки рідини, електромагнітне випромінювання у формі світла та радіохвиль, а також енергії *in vivo* (у живому) може забезпечити чисту енергію для роботи різних електронних пристроїв, таких як бездротові сенсорні мережі, мобільна електроніка, переносні та імплантовані біомедичні пристрої. Ці пристрої традиційно живляться від електрохімічних батарей. Однак термін служби батарей обмежений і часто коротший, ніж термін служби електронних пристроїв. Отже, це приносить додаткові витрати на підзарядку або заміну. У випадку з біомедичними пристроями проводяться додаткові операції для заміни батарей, що підвищує ризик інфікування та захворюваності пацієнтів, а також збільшує економічне навантаження на заклади охорони здоров'я. Іншим недоліком акумуляторів є те, що вони громіздкі та зазвичай переважають за вагою та розміром електроніки, що перешкоджає мініатюризації пристроїв. Враховуючи всі ці недоліки, значні зусилля з досліджень і розробок були спрямовані на вдосконалення

технологій збору енергії як джерела автономного живлення широкого діапазону бездротових електронних пристроїв.

Збір паразитної енергії, доступної в навколишньому середовищі оточення електронного пристрою було б кращою альтернативою впровадження звичайних батарей як джерела живлення [5,6]. Енергія, що виробляється промисловим обладнанням і транспортними засобами під час транспортування, споруд, природних джерел, людської діяльності та руху органів тіла, може бути вловлена та перетворена на корисну електроенергію без впливу на вихідне джерело. Крім того, такий збір енергії дозволить працювати в суворих умовах, що було б неможливо зі звичайними батареями, наприклад температура вище 60 °C. Було запропоновано різні стратегії збору енергії з використанням електромагнітних, електростатичних, п'єзоелектричних, трибоелектричних, термоелектричних і піроелектричних механізмів перетворення на мезо-, мікро- та наномасштабі [7]. Серед них п'єзоелектричні пристрої, що використовують активні матеріали для перетворення механічної напруги в електричну енергію, тоді як електростатичні, трибоелектричні та електромагнітні пристрої генерують електроенергію за рахунок змінної ємності, фрикційної контактної електростатичної індукції та магнітної індукції відповідно. Тепло є ще одним цінним джерелом для збору енергії навколишнього середовища. Термоелектричні та піроелектричні збирачі енергії виробляють електроенергію на основі наявного градієнта температури та теплових коливань відповідно.

Серед усіх джерел навколишньої енергії механічна енергія є найбільш поширеною енергією, яку можна вловити та перетворити на корисну електроенергію [5, 8-11]. Збір п'єзоелектричної енергії є дуже зручним механізмом для захоплення механічної енергії навколишнього середовища та перетворення її в електричну, оскільки п'єзоелектричний ефект ґрунтується виключно на внутрішній поляризації матеріалу і не потребує окремого джерела напруги, магнітного поля або контакту з іншим матеріалом, як у

випадку електростатичного, електромагнітного та трибоелектричного збору енергії відповідно [12,13]. П'єзоелектричні генератори довговічні, надійні, більш чутливі до дрібних деформацій і демонструють приблизно в 3–5 разів вищу густину вихідної потужності та вищу вихідну напругу порівняно з іншими методами збору енергії [14-19]. Крім того, п'єзоелектричні генератори можуть бути виготовлені в невеликих розмірах і компактних конструкціях і легко інтегровані в мікроелектромеханічні системи. Крім того, на них не впливають фактори навколишнього середовища, такі як вологість [1, 8, 20,21]. Таким чином, п'єзоелектрична трансдукція є найперспективнішою технологією збору енергії навколишнього середовища, яка знайшла застосування в багатьох різноманітних галузях, включаючи конструкції, транспорт, бездротову електроніку, мікроелектромеханічні системи, Інтернет речей, переносні та імплантовані біомедичні пристрої тощо [22] .

Ряд п'єзоелектричних матеріалів, таких як монокристали, кераміка, полімери, композити та біологічні матеріали, були підготовлені у вигляді наноструктур, тонких плівок і пакетів шарів для створення п'єзоелектричних генераторів, які будуть розгорнуті в ряді областей. Основною сферою застосування п'єзоелектричних генераторів є бездротові сенсорні мережі. Постійне збільшення кількості сенсорних вузлів, розгорнутих у різноманітних сферах, і значне зменшення розміру вузла та потреби в електроенергії зробили зручним збирати енергію навколишнього середовища для стабільного живлення сенсорних вузлів. Транспорт, авіоніка, оборона, інфраструктура, моніторинг навколишнього середовища, мережі, електроніка, охорона здоров'я та багато інших галузей є потенційною сферою застосування п'єзоелектричних збирачів енергії. Наприклад, тиск у шині можна контролювати за допомогою датчиків бездротового зв'язку, що працюють від п'єзоелектричних збирачів енергії. Snyder [23,24] запатентував використання п'єзоелектричних генераторів, вбудованих у колеса автомобіля, для живлення датчиків тиску в шинах. Генератор живився від

вібрації колеса під час руху, а водієві повідомляли про ненормальний тиск у шинах через малопотужну радіостанцію. Іншим прикладом збору енергії на транспорті є прогнозування виходу з ладу підшипників рейкових коліс за допомогою бездротового зв'язку п'єзоелектричних датчиків, які перетворюють вібрацію рухомого складу в електричну енергію [25].

П'єзоелектричні генератори також можуть використовувати енергію *in vivo*, такі як биття серця, рух легенів, розтягування м'язів і кровотік для живлення біомедичних пристроїв, таких як кардіостимулятор, глибокий стимулятор мозку, слухові апарати або датчики для діагностики частоти серцевих скорочень, артеріального тиску, дихання тощо для ряду захворювань, пов'язаних із серцем, мозком та іншими важливими органами [26-28]. Окрім енергії *in vivo*, генерована біомеханічна енергія від фізичних дій, таких як кроки, помаху руками, постукування пальцями тощо, можна використовувати шляхом розміщення п'єзоелектричних збирачів енергії на взутті, колінах, ліктях, зап'ястях і пальцях для живлення ряду електронних пристроїв, таких як світлодіодні лампи, наручні годинники, мобільні телефони, телефони та імплантовані біомедичні пристрої [29]. Крім того, біомеханічна енергія диких тварин або худоби на фермі може живити електронні пристрої для моніторингу стану їх здоров'я. Механічна енергія навколишнього середовища також використовується для самостійного живлення вузлів датчиків для моніторингу навколишнього середовища, наприклад вологості та пилу, через п'єзоелектричний ефект [30,31].

Останні дослідження та розробки п'єзоелектричних матеріалів і методів виробництва на мікро- та нанорозмірах дозволили розширити сфери застосування п'єзоелектричних технологій. Нещодавно розроблені п'єзоелектричні матеріали, такі як кераміка, полімери, композити та біологічні природні матеріали у формі різних наноструктур і тонких плівок із задовільними фізичними властивостями, такими як високий коефіцієнт п'єзоелектрики, гнучкість, здатність до розтягування та довговічність сприяли їх використанню в нових галузях, включаючи бездротові сенсорні

мережі, Інтернету речей, переносну електроніку та імплантовані біомедичні пристрої. Таким чином, п'єзоелектричний збір енергії викликає зростаючий інтерес у всьому світі. Кількість публікацій у цьому контексті надзвичайно зросла з 1 до 1172 до часу між 2000 і 2019 роками (рис.1.1).

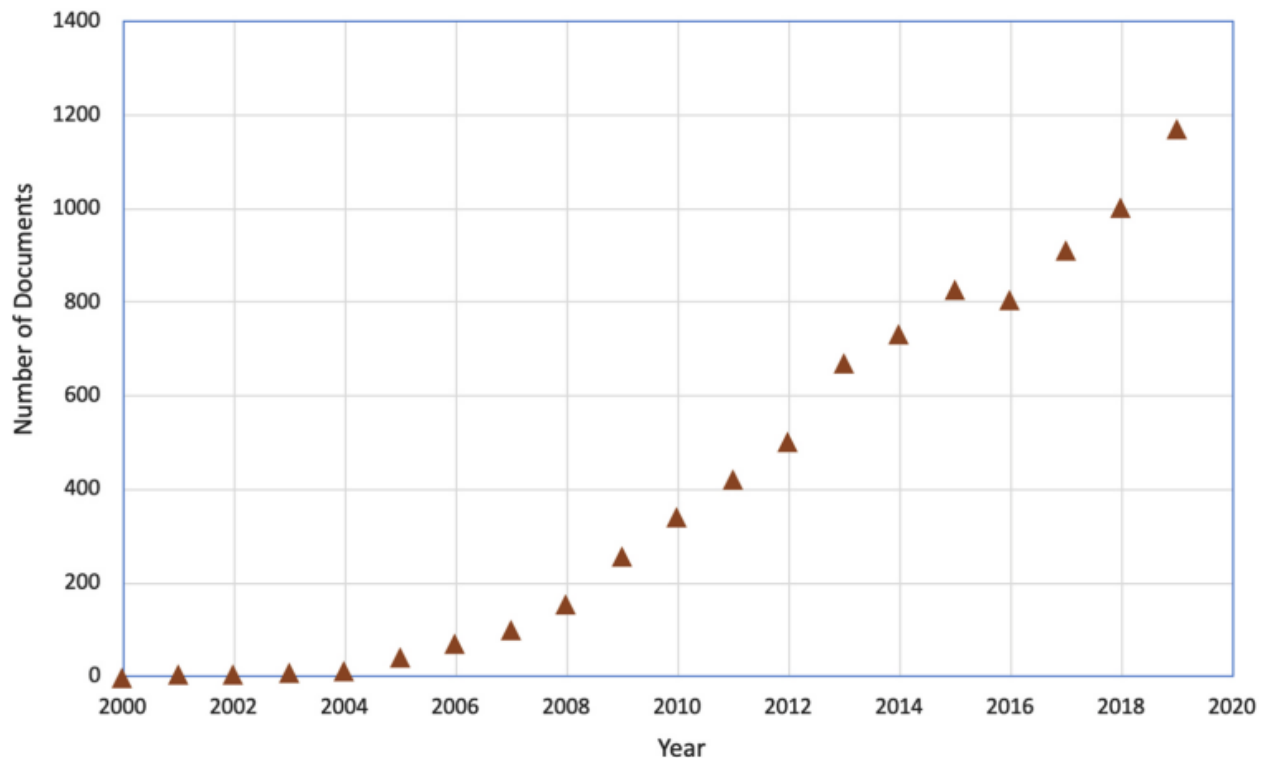


Рис. 1.1. Кількість публікацій щодо «збору п'єзоелектричної енергії» за роками (усі дані Scopus)

Тим часом було опубліковано чудові оглядові статті на основі різних аспектів збирання п'єзоелектричної енергії, таких як матеріали [32-34], архітектура та схеми пристроїв [35,36], джерела енергії [37-39], застосування [35,40] та оптимізації продуктивності [41].

1.2. Електромеханічний збір енергії

Механічна енергія є найбільш поширеною та універсальною енергією, доступною в навколишньому середовищі. Рух, потік і вібрацію джерела можна вловити та перетворити в електричну енергію за допомогою механічного перетворення в електричне [42]. Інерційний збір енергії — це

широко застосовуваний метод електромеханічного збору енергії, який ґрунтується на явищі інерції, тобто опорі маси набуття прискорення. У літературі збирання енергії вібрації широко досліджується шляхом включення базової конфігурації системи демпфування пружини-маси, яка представляє інерційні енергозбирачі [4]. Система складається з тіла масою « m » і пружини з жорсткістю « k ». Коли генератор рухається зі зміщенням « $y(t)$ », в системі маса-пружина виникає вібрація. Маса рухається не в фазі з рамою, що створює відносний рух між масою та рамою; « $z(t)$ » (рис. 1.2).

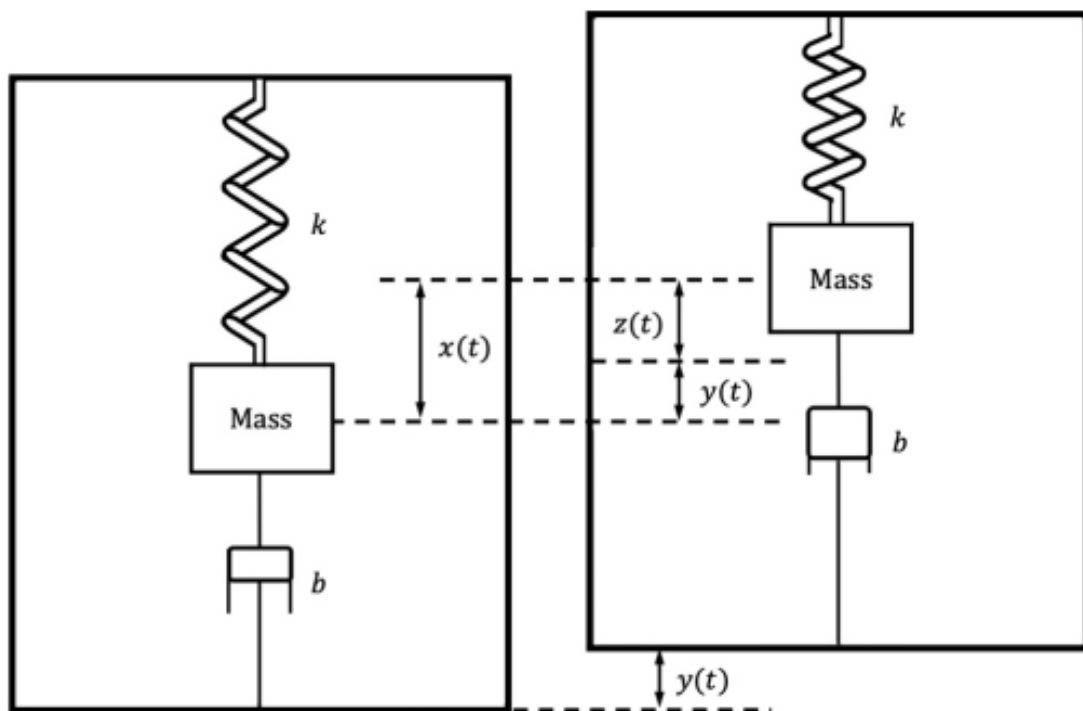


Рис. 1.2. Пружинно-масова система збору механічної енергії [43]

Результуюче синусоїдальне зміщення перетворюється в електричну енергію через п'єзоелектричне перетворення. Кожна інерційна система має певну резонансну частоту яка розроблена відповідно до частоти джерела вібрації. Амплітуда вібрації в системі маса-пружина значно більша, ніж амплітуда рами. Втрати енергії в системі включають паразитні втрати, « b_p », і витягнуту електроенергію за механізмом трансдукції « b_e » представлені коефіцієнтом демпфування « b ». Ці компоненти пов'язані із збудженням інерційної системи синусоїдальними коливаннями у формі $y(t) = Y \sin(\omega t)$, де « Y » - амплітуда, а

" ω " - кутова частота вібрації. Механізм п'єзоелектричної трансдукції генерує електроенергію, використовуючи механічне напруження. Для перетворення деформації в електричну енергію використовуються активні п'єзоелектричні матеріали.

1.3. П'єзоелектричний механізм перетворення

П'єзоелектричний ефект був вперше відкритий братами П'єром і Жаком Кюрі в 1880 році. Він був описаний як асиметричний зсув зарядів або іонів п'єзоелектричних матеріалів при механічному навантаженні. Певні кристалічні матеріали, такі як кварц, титанат барію, топаз, Рошельська сіль (тетрагідрат тартрату калію $[(\text{NaK}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$), турмалін, а також природні органічні матеріали, такі як тростинний цукор, демонструють п'єзоелектрику, яка генерує електрику під впливом прикладеного тиску. Таким чином, досягається прямий п'єзоелектричний ефект. Зворотний п'єзоелектричний ефект досягається, якщо електричний потенціал прикладається до тих самих матеріалів, щоб зазнати механічної деформації, як показано на рис. 1.3.

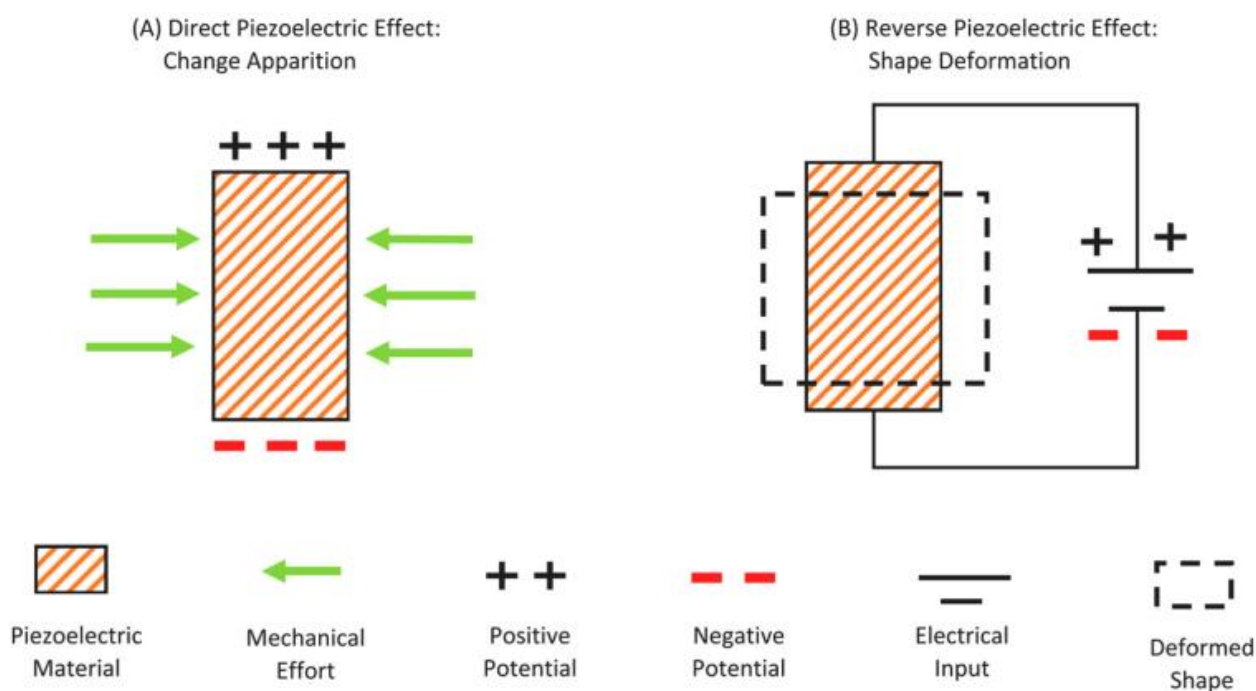


Рис. 1.3. Електромеханічні оборотні п'єзоелектричні явища [22]

Обидва ефекти корисні в різноманітних застосуваннях; зокрема, прямий ефект використовується як датчик і перетворювач енергії, тоді як зворотний ефект використовується як виконавчий механізм [18,44]. Основні рівняння прямого і зворотного п'єзоефекту виглядають наступним чином [45]:

$$D = dT + \varepsilon E \text{ (Direct effect)}$$

$$X = sT + dE \text{ (Converse effect)}$$

де D – електричне зміщення, d п'єзоелектричний коефіцієнт, T напруга, ε діелектрична проникність матеріалу, E електричне поле, X деформація та s механічна жорсткість.

1.4. Конструкції пристроїв збору механічної енергії

Консольна балка з одним або двома шарами п'єзоелектричного матеріалу, що називається уніморфною або біморфною (рис. 1.4), відповідно, є найбільш широко використовуваною структурою пристрою для п'єзоелектричних генераторів енергії (рис. 1.4), оскільки вона може створювати велике механічне напруження під час вібрації. Гравітаційна маса зазвичай прикріплюється до кінця кронштейну, щоб налаштувати резонансну частоту відповідно до доступної частоти середовища, яка зазвичай нижче 100 Гц. Промінь розміщується на джерелі вібрації, який викликає динамічну деформацію в п'єзоелектричних шарах. Таким чином, змінна напруга генерується через електроди, що покривають шари п'єзоелектричного матеріалу [30].

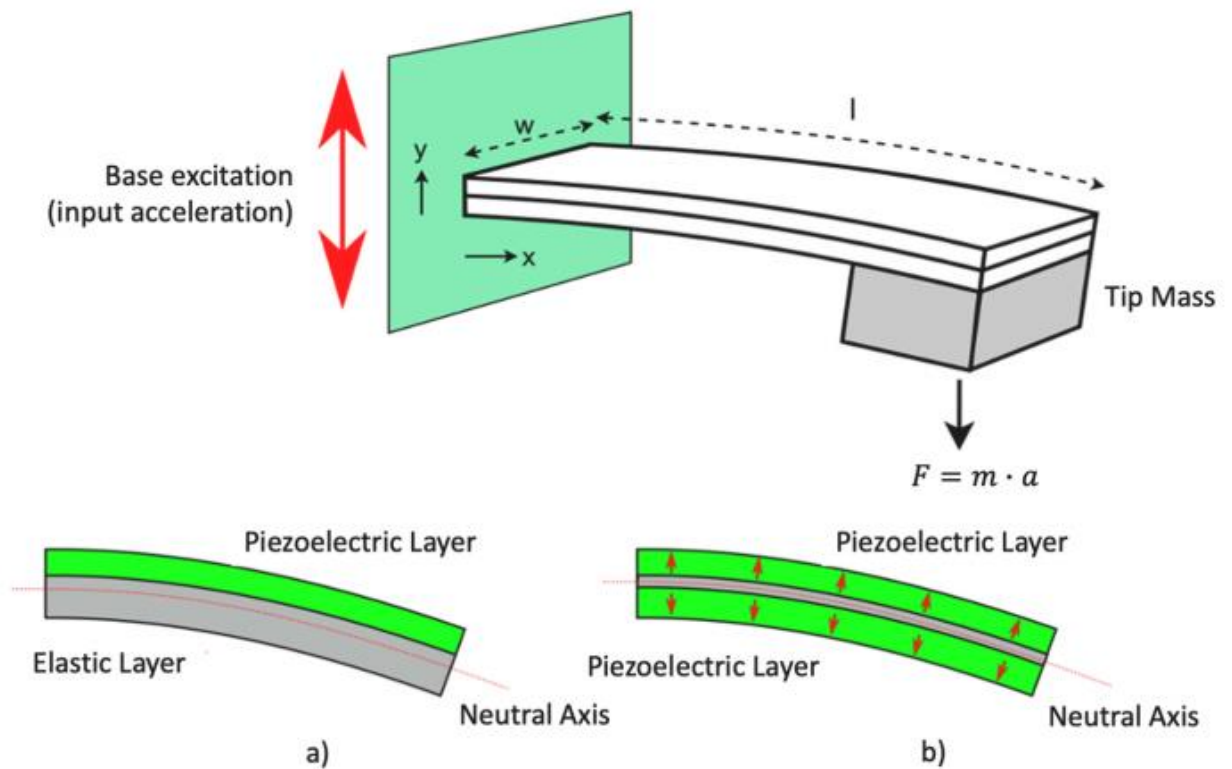


Рис. 1.4. Консольна структура п'єзоелектричних генераторів з уніморфою (а) і біморфою (б), конструкція. Відтворено з дозволу [30]

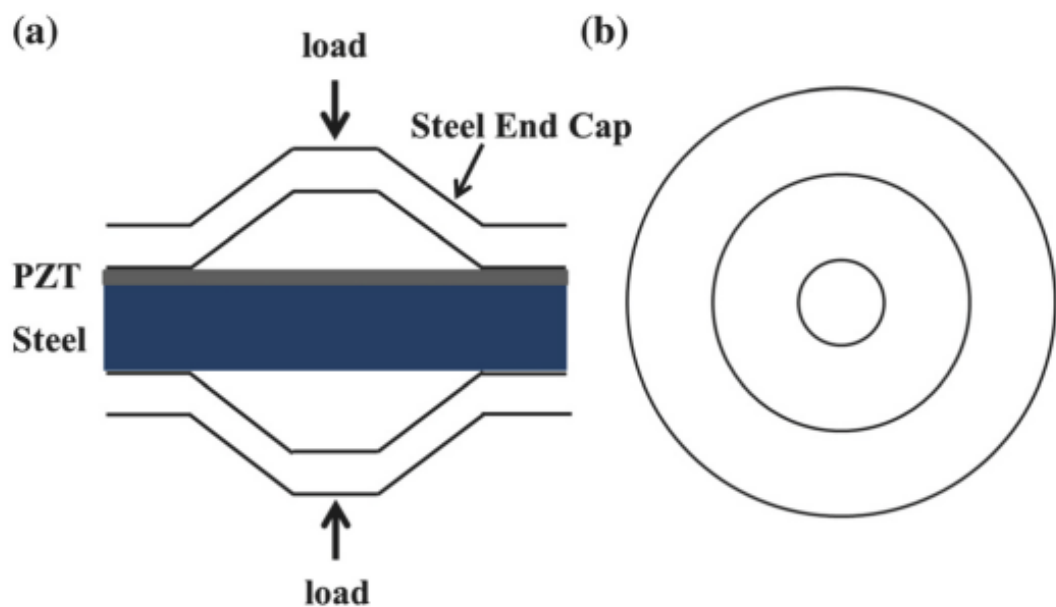


Рис. 1.5. Схематичне зображення конструкції тарілки (а) у поперечному перерізі та (б) вид зверху [46]

Іншою структурою п'єзоелектричного пристрою є структура тарілки, запропонована Newnham та ін. [47]. Він складається з двох металевих наконечників у формі тарілки та п'єзоелектричного диска, розміщеного між ними, як показано на рис. 1.5. Металеві наконечники у формі тарілки збільшують витривалість п'єзоелектричного диска під високими навантаженнями. При наявності порожнини металеві торцеві кришки служать механічним трансформатором. Таким чином, частина падаючої осьової напруги перетворюється на радіальні та дотичні напруги, які підсилюють п'єзоелектричний коефіцієнт d_{31} і d_{33} генератора [48].

Конструкція тарілки може генерувати більшу вихідну потужність (~ 100 мкВт) порівняно з консольною структурою, яка дозволяє збирати механічну енергію високого навантаження. Навпаки, втрата механічної вхідної енергії та висока резонансна частота є недоліками структури тарілок [48].

На додаток до консольних балок і тарілок, велика кількість тонких п'єзоелектричних матеріалів може бути розташована разом уздовж напрямку електричного поля, щоб утворити структуру стека. Таким чином, вихід енергії може бути ефективно покращений. Структура стека є відповідним вибором для додатків із високим навантаженням. Однак складний процес стекування в обмеженому просторі є основною перешкодою конфігурації стека [48]

1.5. Фізичні механізми функціонування п'єзоелектричних матеріалів

П'єзоелектричні матеріали для збирання енергії зазвичай демонструють певну полярну вісь, і напрям прикладеного напруження відносно полярної осі впливає на ефективність збору енергії. Полярна вісь позначається як напрямок «3», а інші напрямки, розташовані під прямим кутом до полярної осі, позначаються як напрямок «1». Напрямок прикладеної напруги може бути або вздовж полярної осі, тобто 3-напрямок, або під

прямим кутом до неї, тобто 1-напрямок, що призводить до 33-модової та 31-модової конфігурацій відповідно. Це два загальні режими, які використовуються в п'єзоелектричному зборі енергії, як показано на рис. 1.6. Прикладена напруга та генерована напруга є в одному напрямку в 33-режимі, тоді як у 31-моді напруга прикладається в осьовому напрямку, але напруга виходить у перпендикулярному напрямку. Напруга холостого ходу V_{oc} п'єзоелектричного матеріалу розраховується за допомогою:

$$V_{oc} = \frac{d_{ij}}{\epsilon_r \epsilon_0} \sigma_{ij} g_e$$

де σ_{ij} – прикладене напруження, d_{ij} – п'єзоелектричний коефіцієнт, g_e – відстань між верхнім і нижнім електродами, ϵ_r – відносна діелектрична проникність, ϵ_0 – діелектрична проникність. Режим роботи впливає на п'єзоелектричний вихід. 33-модовий режим дає вищу вихідну напругу, тоді як 31-модовий режим має кращий вихідний струм [4].

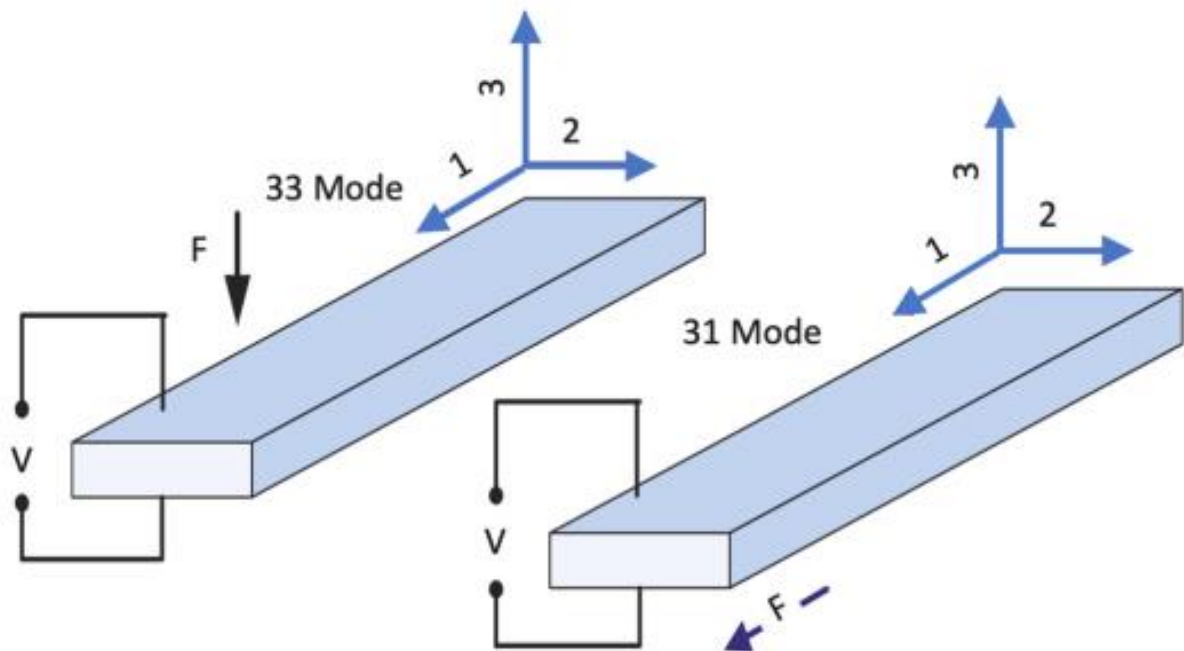


Рис. 1.6. Режими роботи п'єзоелектричного перетворювача

1.6. П'єзоелектричні матеріали

П'єзоелектрика — це зміна поляризації, якої зазнають деякі матеріали, наприклад сегнетоелектрики, піддаючись механічній деформації через наявність кристалічної структури без центру симетрії.

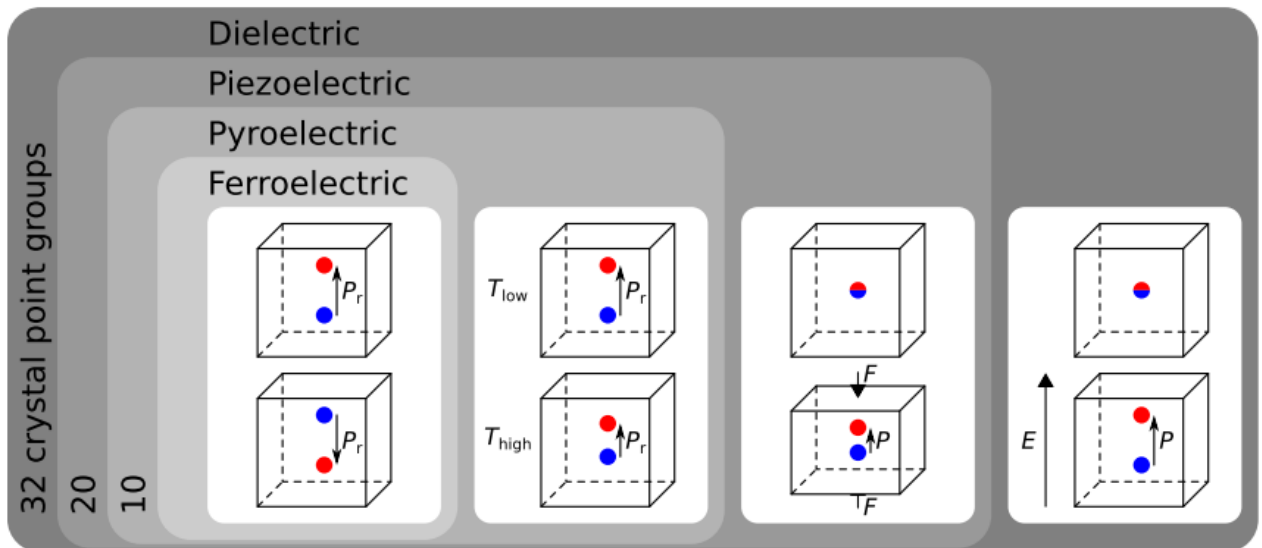


Рис. 1.7. Схема ієрархії властивостей діелектричних матеріалів. Червоні та сині точки представляють центри позитивних та негативних зарядів відповідно

Ця схематична ієрархія властивостей діелектричних матеріалів лежить в основі ієрархії кристалічних точкових груп, як зображено на рис. 1.7. Всього 32 точкові групи. Одинадцять із цих точкових груп містять точкову інверсійну симетрію і називаються центросиметричними, решта 21 точкова група є нецентросиметричними. З цих 21 точкових груп 20 є п'єзоелектричними. Тому матеріали з точковою інверсійною симетрією (центросиметричні) не можуть проявляти п'єзоелектрику. Половина груп п'єзоелектричних точок є полярними, їх також називають піроелектричними. Теоретично кожен матеріал з піроелектричною точковою групою є сегнетоелектриком, однак на практиці сегнетоелектрика обмежена міцністю матеріалу до електричного пробою. Підсумовуючи, всі сегнетоелектричні матеріали є піроелектриками, які, у свою чергу, є п'єзоелектриками.

П'єзоелектричні матеріали - це активні матеріали, які генерують електроенергію у відповідь на малі механічні навантаження. Тип матеріалу, обраного для збирання п'єзоелектричної енергії, має великий вплив на його

продуктивність. Для збору п'єзоелектричної енергії було досліджено широкий спектр матеріалів, включаючи неорганічні, органічні та композитні матеріали. П'єзокераміка характеризується високими діелектричними та п'єзоелектричними коефіцієнтами, коефіцієнтами електромеханічного зв'язку, а також високими коефіцієнтами перетворення енергії. Однак вони дуже крихкі, тому не можуть сприймати великі напруги без пошкодження. Навпаки, п'єзополімери демонструють низький коефіцієнт електромеханічного зв'язку, але вони дуже гнучкі [18]. П'єзоелектричні композити — ще один клас матеріалів, які поєднують переваги кераміки та полімерів, необхідні для певних застосувань.

П'єзоелектричні матеріали, що використовуються для збору енергії, мають кристалічну структуру вюрциту або перовскіту. Матеріали зі структурою перовскіту зазвичай демонструють кращі п'єзоелектричні характеристики, ніж зі структурою вюрциту. Тим не менш, для матеріалів із структурою перовскіту необхідний додатковий процес полірування, щоб індукувати п'єзоелектричні властивості.

П'єзоелектричні генератори зазвичай виготовляють шляхом розміщення підготовлених п'єзоелектричних матеріалів між еластомерними підкладками для забезпечення необхідної гнучкості генератора, а також для захисту п'єзоелектричного шару від факторів навколишнього середовища, таких як вологість. Верхній і нижній електроди з'єднані для збору генерованого електричного заряду і остаточної передачі його зовнішньому навантаженню.

До важливих властивостей п'єзоелектричних матеріалів, призначених для збирання енергії, належать константа п'єзоелектричної деформації « d », індукована поляризація на одиницю прикладеної напруги, константа напруги « g » індукованого електричного поля на одиницю прикладеної напруги, коефіцієнт електромеханічного зв'язку k ; квадратний корінь з ефективності перетворення механічної та електричної енергії, механічний якісний фактор « Q » ступеню демпфування (нижче значення вказує на більш високе

демпфірування) та діелектрична проникність “ ϵ ” - здатність матеріалу зберігати заряд. Значення d , k і ϵ для неорганічних п'єзоелектричних матеріалів зазвичай набагато більші, ніж для п'єзоелектричних полімерів. Константи g полімерів вищі, оскільки вони демонструють набагато нижчу діелектричну проникність порівняно з неорганічними матеріалами.

1.7. Неорганічні п'єзоелектричні матеріали

Незважаючи на те, що природні матеріали, такі як кварц і берлінит, виявляють п'єзоелектрику через свою особливу кристалічну структуру, синтетичні матеріали, такі як цирконат титанат свинцю (PZT) і титанат барію (BT), теж можуть бути піддані процесу поляризації для надання п'єзоелектрики. Найбільш часто досліджуваними системами, що володіють п'єзоелектричним ефектом, є перовскіт, ільменіт, вісмутовий шар і сегнетоелектрики зі структурою вольфрамової бронзи. Серед них перовскіт є п'єзокерамічною кристалічною структурою. Тому матеріали зі структурою перовскіту викликали найбільший інтерес дослідників у всьому світі. У структурі перовскіту високосиметрично розподілені атоми дозволяють легко деформувати елементарну комірку, що призводить до появи різних сегнетоелектрично активних некубічних фаз. Універсальність структури перовскіту частково базується на багатьох різних спотвореннях, які може зазнавати елементарна комірка.

Перша п'єзоелектрична кераміка, BaTiO_3 , скорочена як BT, була виявлена в 1947 році [49]. Це було революційне відкриття, того що полікристалічний матеріал можна зробити постійно п'єзоелектричним після застосування електричного поля, так званого процесу полірування. Встановлено, що BT має найвищу діелектричну проникність $\epsilon_r=1100$ на момент його розробки. BT та інші пізніше розроблені класи синтетичних керамічних матеріалів були названі сегнетоелектриками. П'єзоелектрична

стала (d_{33}) сегнетоелектриків була значно більшою, ніж у природних матеріалів.

Значні зусилля були спрямовані на виготовлення високопродуктивних п'єзоелектричних генераторів на основі ВТ. Було виявлено, що ВТ-кераміка, виготовлена з використанням гідротермальних наночастинок, має більшу діелектричну проникність, ніж кераміка, виготовлена з традиційно синтезованих порошків [50]. Wada та ін. [51] повідомили, що всі пов'язані з п'єзоелектрикою константи монокристалічного ВТ збільшуються зі зменшенням розміру сегнетоелектричного домену. Takahashi та ін. [52] успішно ущільнили гідротермальні наночастинок шляхом мікрохвильового спікання для виготовлення високощільної та нанодоменної ВТ кераміки, яка мала діелектричну постійну 4200, п'єзоелектричну постійну $d_{33} = 350$ пКл/Н і коефіцієнт електромеханічного зв'язку $k_p = 36\%$. Крім того, Polotai та ін. [53] і Wang та ін. [54] повідомили про новий підхід до спікання нанокристалічної ВТ-кераміки, в якому метод двоетапного спікання застосовувався для контролю розміру зерна з метою покращення відносної щільності кераміки.

Дослідження показали, що можна отримати високоефективну п'єзоелектричну кераміку ВТ, контролюючи як розмір зерна, так і щільність шляхом оптимізації умов спікання. Karaki та ін. [55] успішно виготовили п'єзоелектричну кераміку високої щільності ВТ із середнім розміром зерен 1,6 мкм, використовуючи гідротермальні наночастинок за допомогою методу двоетапного спікання. Були отримані чудові п'єзоелектричні характеристики з коефіцієнтом електромеханічного зв'язку 42%, діелектричною проникністю 5000, п'єзоелектричними коефіцієнтами $d_{33} = 460$ пКл/Н і $d_{31} = 185$ пКл/Н. Високий d_{33} кераміки пояснюється високим коефіцієнтом Пуассона та високою діелектричною проникністю.

Було виявлено надвисоку п'єзоелектричність і чудові властивості електромеханічного зв'язку п'єзоелектричних монокристалів титанату свинцю (PbTiO_3 , скорочено РТ). Ці матеріали демонструють сильний п'єзоелектричний ефект; у 3-10 разів більше, ніж у звичайної

п'єзоелектричної кераміки. Було виявлено, що висока п'єзоелектрична константа та коефіцієнти електро механічного зв'язку монокристалів РТ тісно пов'язані з конфігураціями сконструйованих доменів [49]. Більшість досліджень ВТ, отриманих різними способами обробки, виявили перспективні п'єзоелектричні характеристики. Однак діапазон робочих температур ВТ обмежений нижче 120 °С через низьку температуру Кюрі (T_c) (критична температура, вище якої п'єзоелектричні матеріали втрачають свою п'єзоелектричність). Takenaka та Nagata [56] підготували подвійну систему $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{)TiO}_3$ [ВКТ], яка показала підвищене значення T_c 380 °С.

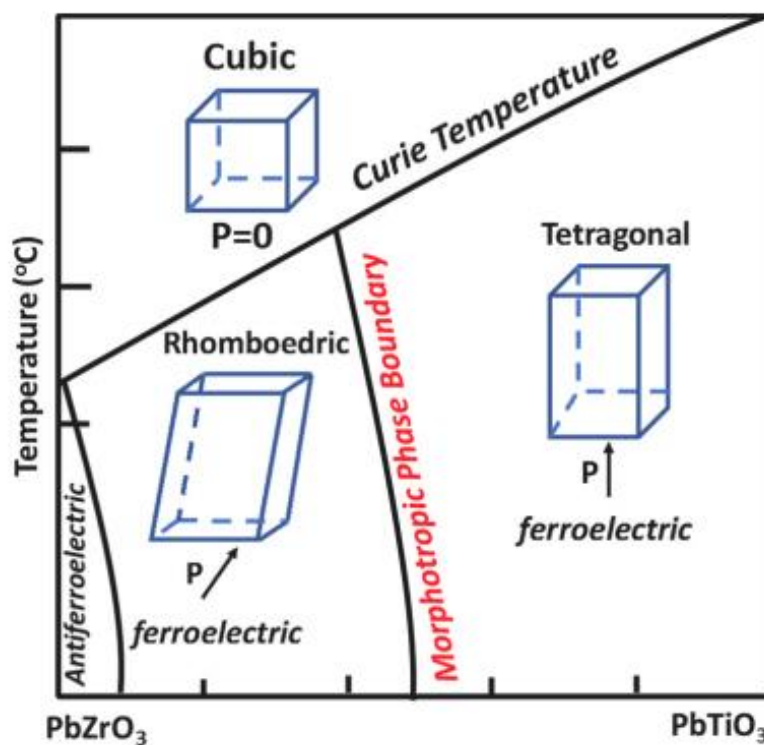


Рис. 1.8. Фазова діаграма сполуки цирконат свинцю-титанат свинцю (PZT), що показує кристалічні структури в різних областях. П'єзоелектричні властивості кераміки є кращими поблизу морфотропної фазової межі (MPB), при складі від 52% цирконата свинцю до 48% титанату свинцю

У 1954 році Бернард Джаффе [57] заявив, що система цирконат свинцю-титанат свинцю (PZT) повинна мати сильний п'єзоелектричний ефект поблизу молярної композиційної суміші 50/50. Помітною особливістю цього матеріалу є наявність морфотропної фазової межі (MPB) (рис. 1.8), яка

призводить до індукованих композицією сегнетоелектричних фазових переходів. Тому композиції, близькі до межі МРВ, демонструють чудові електромеханічні властивості [58]. Модифіковані композиції PZT поблизу тетрагональної сторони тетрагонально-ромбоєдричного (Т-Р) межі зараз є найбільш широко використовуваними п'єзоелектричними матеріалами. PZT поділяє з кварцом понад 90% усіх п'єзоелектричних застосувань [59].

Кераміка PZT має чудові п'єзоелектричні характеристики з високим коефіцієнтом заряду (d_{33}), коефіцієнтом п'єзоелектричної напруги (g_{33}), діелектричною проникністю, коефіцієнтом електромеханічного зв'язку (k_p), чутливістю до заряду та щільністю енергії [60]. Шляхом адаптації вмісту діоксиду цирконію (Zr) і включення допінг-акцепторних (Mn) і донорних (Nb) іонів було створено широкий спектр м'яких (PZT-5Н), напівтвердих (PZT-4) і твердих (PZT-8) матеріалів PZT, розроблених для різних застосувань. Вміст Zr у PZT визначає тетрагональну або ромбоєдричну симетрію кристала, тоді як PZT, отримані з композицією поблизу МРВ цих двох фаз, демонструють найвищу п'єзоелектричну властивість завдяки легкій переорієнтації диполя [61]. Flynn і Sanders [62] наклали фундаментальні обмеження на матеріал PZT і вказали, що межа механічної напруги є ефективним обмеженням для типових матеріалів PZT. Вони повідомили, що робочий цикл з обмеженням механічних навантажень становить 330 Вт/см³ при 100 кГц для PZT-5Н [18].

Для досягнення вищих п'єзоелектричних коефіцієнтів були вивчені різні композиції п'єзоелектричних матеріалів на основі PZT ($d_{33} = 300 - 1000$ пКл/Н), а також різні альтернативні матеріали. Високоєфективний п'єзоелектричний генератор на основі PZT був розроблений Yі та ін. [63]. Об'ємні товсті плівки PZT були встановлені на двох сторонах гнучкої тонкої підкладки з берилієвої бронзи (50 мкм) за допомогою методів склеювання та розрідження, а вольфрамова маса була розміщена на кінці консольної балки. Товщина верхнього шару PZT і нижнього шару PZT була зменшена до 53 мкм і 76 мкм відповідно. Ефективний об'єм отриманого пристрою становив

30,6 мм³. Максимальна вихідна напруга, потужність і питома потужність 53,1 В, 0,98 мВт і 32 мВт/см³ були досягнуті відповідно при силі збудження 3,5g і частоті 77,2 Гц. Генератора було достатньо, щоб запалити двадцять один серійний світлодіод у резонансі з прискоренням 3,0g.

Як відомо, свинець є шкідливим компонентом, який може бути токсичним для навколишнього середовища та організму людини. Тому уряди обмежують його використання у виробництві багатьох продуктів. Таким чином, дослідники доклали великих зусиль для розробки високоефективних безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів, що призвело до реалізації багатьох нових п'єзокерамік, найбільш типовими з яких є ніобат калію натрію [(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃, скорочено KNN] і титанат вісмуту натрію [(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃, скорочено BNT] [49,62]. Kang та ін. [64] досліджували п'єзоелектричні характеристики безсвинцевої (1-х)BNT-хBT кераміки, спеченої при 1100–1200 °C. BT має високу діелектричну проникність і високі енергетичні можливості за рівнянням $E = (1/2) CV^2$. Збільшення як вмісту BT, так і температури спікання покращило ріст зерна та ущільнення, а отже, п'єзоелектричні властивості. Кераміка (1-х)BNT-хBT продемонструвала коефіцієнт п'єзоелектричної напруги $47,03 \times 10^{-3}$ мВ/Н при $x = 0,04$, що вигідно порівняно з керамікою на основі ZT. Піковий коефіцієнт п'єзоелектричного заряду 164 пКл/Н і вихідна напруга 8,95 В були зазначені при $x = 0,06$.

Shin та ін. [65] досліджували можливість використання (1-х)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-х(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ [(1-х)BZT-хBCT] як безсвинцевого матеріалу для п'єзоелектричного збору енергії. Область збіжності фази (1-х)BZT-хBCT була досліджена для досягнення високих п'єзоелектричних властивостей. Максимальний п'єзоелектричний коефіцієнт $d_{33} = 464$ пКл/Н і максимальна щільність енергії 158,5 мкДж/см³ були досягнуті поблизу області фазового переходу між орторомбічною та тетрагональною фазами. Було досягнуто вихідної щільності енергії 158,5 мкДж/см³, що стало найвищим рекордним значенням серед безсвинцевої кераміки. Визначено

оптимальну температуру спікання та оптимальний склад кераміки 1475°C та $x = 0,5$ відповідно.

Сипучі неорганічні матеріали є крихкими та жорсткими. Тому декілька груп створили з них тонкі плівки, мембрани/стрічки або нанодроти для формування більш гнучких систем [66]. Крім того, ці матеріали були сформовані в напівсферичну структуру, вбудовану в полімерну матрицю, яка забезпечує гнучкість і здатність до розтягування, що розширює спектр його застосування. Таким чином, деформація таких конструкцій дозволяє розтягувати систему до 40% деформації без механічного руйнування [67]. Крім нановолокон і тонких плівок PZT і BT, нанодроти ZnO, тонкі плівки $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) і $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT) нанокомпозити та нанопроволки, полідиметилсилоксан (PDMS) використовуються для розробки гнучких систем [68]. Тонкі плівки ZnO можна отримати за допомогою низькотемпературних процесів, на відміну від багатьох сегнетоелектриків, які потребують високотемпературної обробки. Наноплівки ZnO можна інтегрувати на гнучкі органічні підкладки [69]. Крім того, наноструктури є кристалографічно вирівняними та несегнетоелектричними, а тому не вимагають реалізації процесу «полюсу». ZnO має кристалічну структуру вюрциту, яка не має центральної симетрії, що надає матеріалу п'єзоелектричних властивостей [70]. Кінцева тонка плівка є гнучкою та розтяжною, що розширює сфери її застосування. Тим не менш, матеріали на основі PZT все ще мають набагато вищий п'єзоелектричний коефіцієнт і перевершують матеріали ZnO [64,69,71]. Kim та ін. [69] виростили нанострижні ZnO на тканих поліефірних підкладках, покритих Au. Пристрій був завершений шляхом нанесення ще одного поліефірного шару з золотом на поверхню для формування верхнього електрода. Таким чином, нанострижні контактували як на основі, так і на кінчику, щоб п'єзоелектрична поляризація, спричинена натягуванням стрижнів під час згинання тканини, могла ефективно використовуватися для генерування

напруги у зовнішньому ланцюзі. Покращений вихід був досягнутий шляхом розміщення поліетиленової (ПЕ) прокладки товщиною 40 мкм між нанострижнями та верхнім електродом, яка створювала напругу холостого ходу 4 В і щільність струму короткого замикання $0,15 \text{ мкА/см}^2$ при збудженні акустичними коливаннями при 100 дБ.

1.7. Органічні п'єзоелектричні матеріали

У порівнянні з неорганічними п'єзоелектричними матеріалами, п'єзоелектричні полімери є природно гнучкими, міцними та легкими в обробці, тому сприятливі для багатьох застосувань [4,72]. П'єзоелектричний ефект у полівініліденфторидному полімері (PVDF) вперше спостерігав у 1969 році Kawai [73]. Пізніше був відкритий сополімер PVDF з фторетиленом, скорочено P(VDF-TrFE). Хоча величини ефектів у полімерах набагато нижчі, ніж у сегнетоелектричної кераміки, полімери мають низьку діелектричну проникність і низький акустичний опір. Вони доступні у вигляді листів великої площі (тонких плівок), гнучких, легких і відносно недорогих [74]. Вони мають велику пружну жорсткість, тому можуть формуватися на поверхнях криволінійних конструкцій. Повідомлялося, що PVDF зустрічається в α -фазі, β -фазі, γ -фазі та δ -фазі, але лише β -фаза демонструє сприятливу електроактивність (п'єзоелектрику, сегнетоелектрику та піроелектрику), таким чином проявляє спонтанну поляризацію та демонструє п'єзоелектрику [75,76]. Висока концентрація β -фази робить PVDF високою чутливістю до механічних навантажень або деформацій. Досягнення високої концентрації β -фази спрямоване на отримання кінцевого матеріалу, який високо реагує на прикладене напруження/деформацію. Полімерна структура бета-фази PVDF проілюстрована на рис. 1.9. Це вирівнювання може бути досягнуто процесом поляризації шляхом механічного розтягування та подальшого застосування великого статичного електричного поля при підвищених температурах [76].

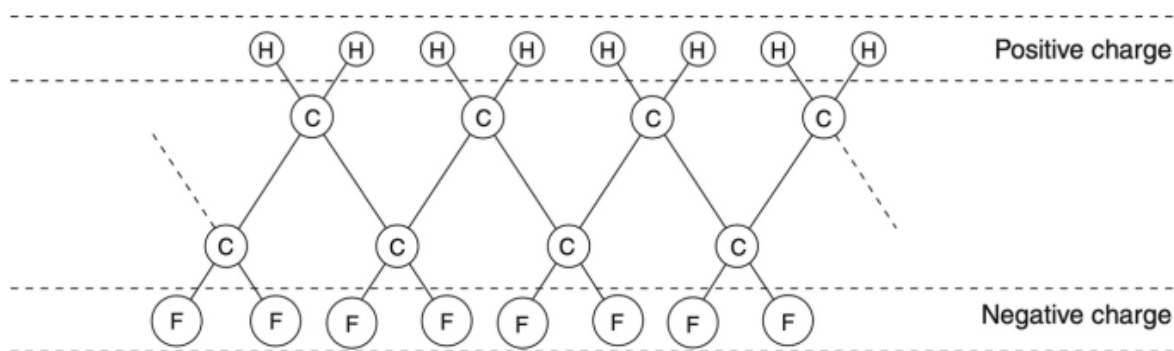


Рис. 1.9. Поляризація полімерного ланцюга в β -PVDF ($[\text{CH}_2\text{CF}_2]_n$) [77]

Електропрядене нановолокно PVDF демонструє високу частку β -фази через застосування високої напруги під час електропрядіння. Процес електроформування може бути ефективно використаний для навантажених полімерів. Застосування високих напруг під час процесу електропрядення по суті призводить до вирівнювання електричних диполів, присутніх у розчині PVDF, при цьому ступінь вирівнювання пропорційний величині прикладеного електричного поля [78]. Спін-покриття також широко використовується для отримання п'єзополімерів, оскільки воно легко призводить до утворення β -фази PVDF і сополімерів [78]. Пі та ін. [79] виготовили гнучкий наногенератор на основі тонкої плівки P(VDF-TrFE), використовуючи метод обертання. Генератор давав напругу холостого ходу та струм короткого замикання 7 В та 58 нА відповідно з густиною струму $0,56 \text{ мкА/см}^2$. Їп та ін. [80] підготували п'єзополімер β -PVDF за допомогою процесу кристалізації розплаву під високим тиском для датчиків прискорення з автономним живленням. Цей процес дозволив отримати β -фазу високої кристалічності та усунув потребу в додатковому процесі полірування. Сприятливий лінійний зв'язок між струмом короткого замикання та прискоренням з чутливістю $2,405 \text{ нА} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{м}^{-1}$ спостерігався від 5 м/с^2 до 30 м/с^2 , сприятливий для датчиків прискорення. Генератор залишався стабільним після 10 000 повторюваних робочих циклів при частоті 4 Гц.

Полімер полі(L-молочної кислоти) (PLLA) - це зелений пластик, отриманий із рослин, і його часто використовують як промислову сировину.

Біологічна сумісність, гнучкість і п'єзоелектричність PLLA привернули інтерес дослідників до збору енергії. Zhu та ін. [81] виготовили п'єзоелектричний пристрій на основі нановолокон PLLA для визначення деформації та збору енергії від руху суглобів людини. Добре впорядковані пористі нановолокна PLLA були сформовані на гребінчастому електроді методом електропрядіння. Електричне поле постійного струму процесу електроформування сприяло поляризації компонента електричного диполя вздовж основного вуглецевого ланцюга нановолокон PLLA. Напруга холостого ходу 0,55 В і струм короткого замикання 230 пА були досягнуті при куті деформації $28,9^{\circ}$. Лінійна залежність між струмом короткого замикання та напругою холостого ходу вказує на можливість використання розробленого п'єзоелектричного пристрою як тензодатчика. Енергія від руху суглобів людини генерувала максимальну електричну потужність 19,5 нВт.

Низьку щільність потужності п'єзополімерів можна подолати шляхом введення пористості в структуру матеріалу, що знижує ефективну діелектричну проникність і збільшує постійну п'єзоелектричної напруги. . Abolhasani та ін. [82] успішно сформували нанопори в нановолокнах P(VDF-TrFE), отриманих електропрядінням, завдяки ефекту розмішування рідкої фази, який був досягнутий шляхом додавання певної кількості води в полімер перед електропрядінням. З використанням пористих нановолокон P(VDF-TrFE) було виготовлено п'єзоелектричний наногенератор, який дає в 500 разів більшу продуктивність при 45% пористості порівняно з непористим наногенератором на основі P(VDF-TrFE).

1.9. Композиційні п'єзоелектричні матеріали

Незважаючи на п'єзоелектричні характеристики кераміки, властива їй крихкість обмежує її застосування в гнучких пристроях, з іншого боку, незважаючи на задовільну гнучкість полімерів, їх погані п'єзоелектричні властивості обмежують їх використання в додатках з високою щільністю

енергії. Ці проблеми можна подолати шляхом розробки композитних п'єзоелектричних матеріалів шляхом диспергування нанорозмірної кераміки в полімерній матриці [83-85]. Розробка нанокомпозитів і гібридних багатомасштабних композитів з нанорозмірним армуванням дозволила одночасно покращити численні структурні функції та ефективність збору енергії п'єзоелектричними генераторами. Різноманітні дослідження показали, що композити PZT/PVDF демонструють гнучкість, порівнянну з природним PVDF з більшим п'єзоелектричним коефіцієнтом, ніж природний PVDF [61,86,87].

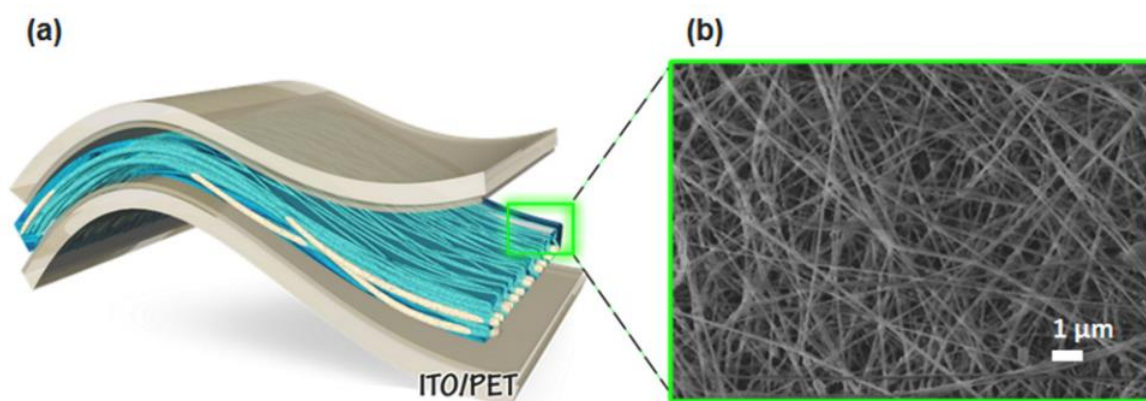


Рис. 1.10. (a) Схема генератора із нанокомпозитних нановолокон. (b) FE-SEM зображення нанокомпозитних нановолокон BT-P(VDF-TrFE) електросформованого 35 мас.% перед покриттям PDMS [88]

Shuai та ін. [89] функціоналізували гідроксильовані наночастинки BT полідопаміном для сприяння рівномірній дисперсії в PVDF каркасах, виготовлених за допомогою селективного лазерного спікання. Функціоналізовані наночастинки BT були рівномірно розподілені через матрицю PVDF, що значно збільшило частку β -фази з 46% до 59% і вихідну напругу приблизно в 3,5 рази. Таким чином, клітинна адгезія, проліферація та диференціювання були значно посилені. В іншому дослідженні Shuai та ін. [90] підготували більш складну структуру, додавши до наночастинки BT, функціоналізовані полідофаміном, наночастинками Ag шляхом зростання *in situ* (рис. 1.11). Потім отримані наночастинки, схожі на полуницю (Ag-pBT),

були введені в PVDF каркас, виготовлений шляхом селективного лазерного спікання. Крім того, що наночастинки Ag надають надзвичайно бажану антибактеріальну властивість каркасу, допомагають посилити напруженість поляризованого електричного поля на ВТ і вирівняти наночастинки ВТ у напрямку прикладеного електричного поля. Розроблений нанокомпозитний каркас на основі PVDF/Ag-pBT продемонстрував максимальний вихідний струм і напругу 142 нА і 10 В відповідно, що на 50% і 40% більше, ніж у каркаса на основі PVDF/pBT. Дослідження клітинної культури *in vitro* показали, що посилений електричний вихід додатково стимулював проліферацію та диференціювання клітин.

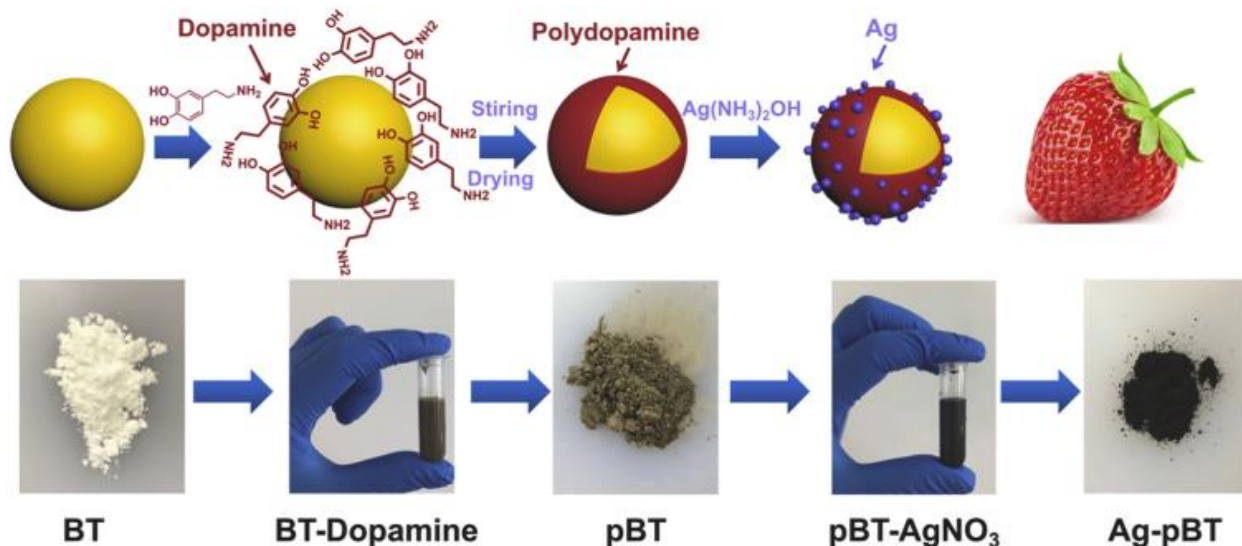


Рис. 1.11. Процес підготовки *in situ* вирощування наночастинок Ag на BaTiO₃ [90]

Про гнучкий генератор повідомили Kim та ін. [91], які виростили нанострижні ZnO на тканих поліефірних підкладках, покритих Au. Пристрій був завершений шляхом нанесення ще одного поліефірного шару з золотом на поверхню для формування верхнього електрода. Таким чином, нанострижні контактували як на основі, так і на кінчику, щоб п'єзоелектрична поляризація, спричинена натягуванням стрижнів під час згинання тканини, могла ефективно використовуватися для генерування напруги у зовнішньому ланцюзі. Покращення виходу було досягнуто шляхом

розміщення поліетиленової (ПЕ) прокладки товщиною 40 мкм між нанострижнями та верхнім електродом (рис. 1.12), яка створювала напругу холостого ходу 4 В та щільність струму короткого замикання 0,15 мА/см² під час збудження. акустичними коливаннями 100 дБ.

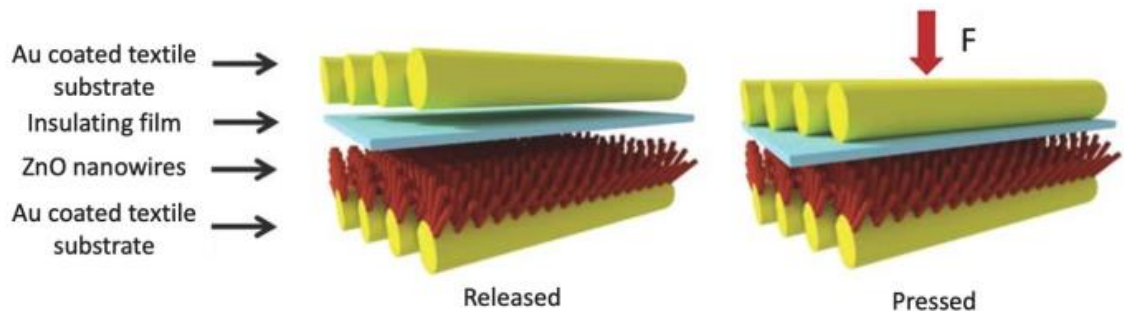


Рис. 1.12. Схема генератора на основі нанострижнів ZnO. Нанострижні ZnO вирощували на полієфірній текстильній підкладці з покриттям Au з поліетиленовою прокладкою та верхнім полієфірним електродом із покриттям Au [91]

1.10. Біологічні п'єзоелектричні матеріали

На додаток до широко досліджених керамічних, полімерних і композитних п'єзоелектричних матеріалів, деякі природні біологічні матеріали, такі як цукрова тростина, целюлоза, пептид, колагенові волокна, кістки, волосся тощо, також демонструють п'єзоелектричні властивості. Завдяки нетоксичній, біологічно розкладаній та біосумісній природі п'єзоелектричні матеріали, створені за біотехнологією, вважаються перспективними матеріалами для збору енергії [92,93].

Одна з найпростіших багатоклітинних живих організмів, морська губка складається з м'яких фібрил (наприклад, спонгін) і твердих скелетів (наприклад, спікул) у тривимірній пористій конфігурації, яка надає губці високу еластичність і міцність. Zhang та ін. [94] повідомили про продуктивність композитного п'єзоелектричного генератора на основі (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ (BCZT) з морської губки та композитного п'єзоелектричного генератора на основі еластомерної матриці (рис. 1.13). На

основі натуральної морської губки була розроблена тривимірна взаємопов'язана пориста каркасна структура. Було продемонстровано, що механічні та п'єзоелектричні характеристики генератора були значно покращені порівняно з аналогічними характеристиками композитного генератора на основі випадково диспергованих частинок. Вихідна напруга, щільність струму та щільність потужності 25 В, 550 нА/см² та 2,6 мВт/см² відповідно були досягнуті генератором при стисненні на 12%. Ця щільність потужності була в 16 разів більшою, ніж у випадково диспергованих композитів на основі частинок. Повідомлялося про високу ефективність напруги при вихідній напрузі 5 В шляхом розтягування.

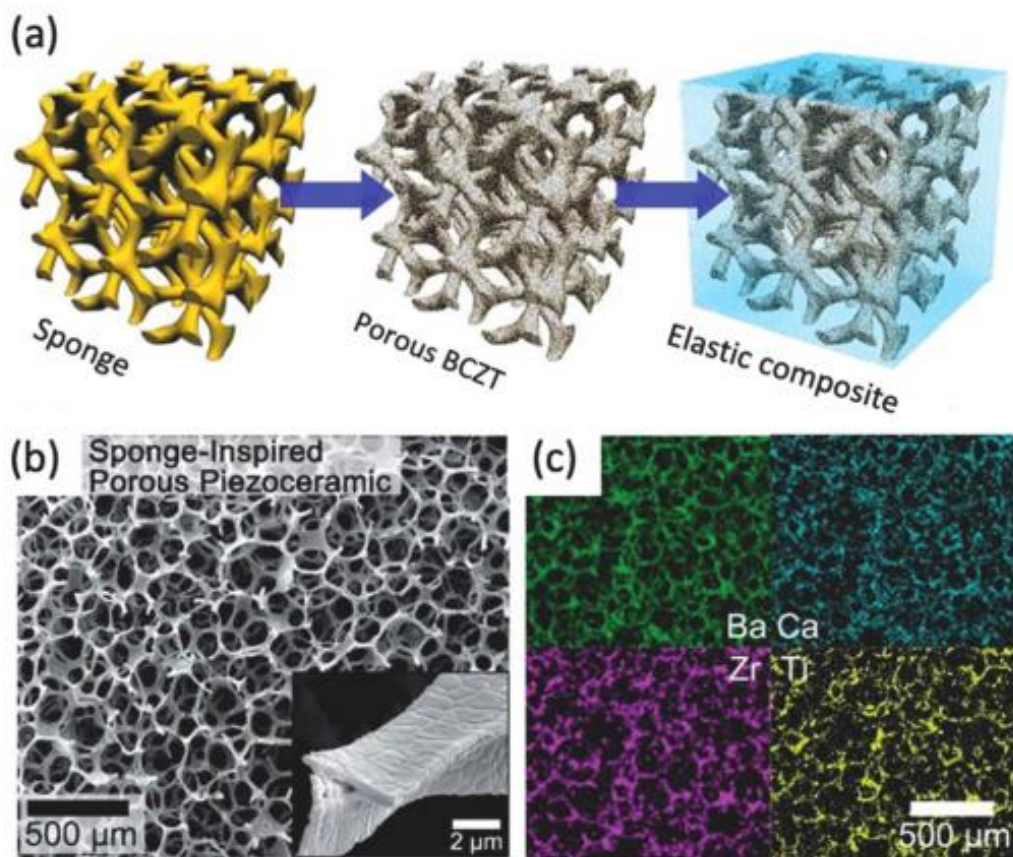


Рис. 1.13. (a) Схематична ілюстрація процесу виготовлення тривимірного п'єзоелектричного композиту на основі морської губки. (b) SEM зображення пористої структури BCZT. Вставка: збільшене SEM зображення, що представляє поперечний переріз пористої гілки BCZT. (c) EDS-картування пористої структури BCZT [94]

Целюлоза є поширеним природним полімером із сприятливими п'єзоелектричними, біосумісними та біорозкладними властивостями. Він демонструє високий п'єзоелектричний коефіцієнт 26 – 60 пКл/Н [95]. Maiti та ін. [96] використовували самовирівнювану целюлозну волокнисту необроблену шкірку цибулі як ефективний самополюсний п'єзоелектричний матеріал з п'єзоелектричним коефіцієнтом 2,8 пКл/Н (рис. 1.14). Виготовлений генератор виробляв вихідну напругу, струм, миттєву густину потужності та високу п'єзоелектричну ефективність перетворення енергії 18 В, 166 нА, 1,7 мкВт/см² та 61,7% відповідно. Генератор зміг запалити 30 зелених світлодіодів під дією багаторазового стискаючого зусилля 34 кПа та частотою 3,0 Гц. При послідовному з'єднанні 6 генераторних блоків була досягнута максимальна вихідна напруга 106 В, яка миттєво засвітила 30 зелених, 25 синіх або 18 червоних світлодіодів.

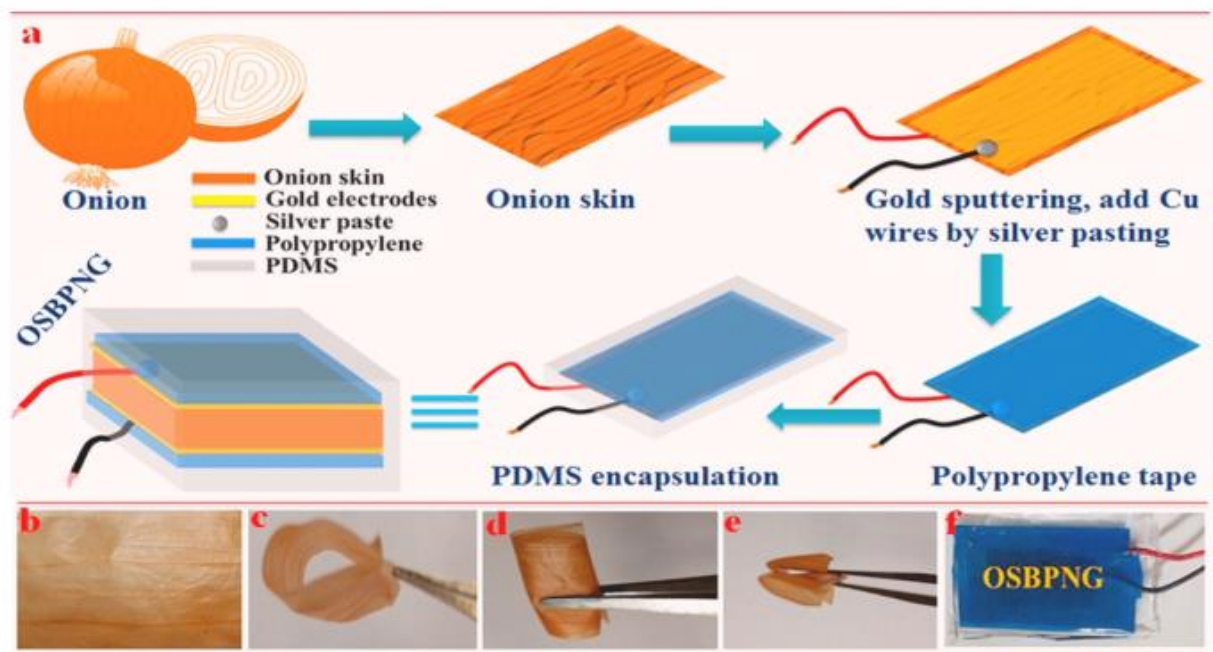


Рис. 1.14. (а) Схема виготовлення п'єзоелектричного наногенератора на основі цибулевої шкірки з розрізом. (b) Фотографія шкірки цибулі. Демонстрація гнучкості шкірки цибулі при (b) згинанні, (d) скочуванні та (e) скручуванні відповідно. (f) Фотографія кінцевого генератора [96]

Ghosh і Mandal [97] розробили п'єзоелектричний наногенератор на основі плавального міхура риби; відходи переробки риби (рис.1.15). Він складається з високовпорядкованих самовирівняних природних колагенових нанофібрил (рис. 1.14d). Розроблений наногенератор міг перетворювати напругу стиску від пальця людини (1,4 МПа) в електрику з напругою холостого ходу, струмом короткого замикання та миттєвою вихідною потужністю 10 В, 51 нА та 4,15 мкВт/см² відповідно, що було достатньо для запаліть 50 комерційних синіх світлодіодів. Карап та ін. [98] досліджували потенціал використання мембрани з яєчної шкаралупи з біовідходів як п'єзоелектричного матеріалу, який демонстрував п'єзоелектричний коефіцієнт 23,7 пКл/Н. Було успішно виготовлено п'єзоелектричний наногенератор на основі мембрани з натуральної яєчної шкаралупи, який дав вихідну напругу 26,4 В, ефективність перетворення енергії 63% і силу струму 1,45 мА з піковою щільністю потужності 238,2 мВт/см³ при навантаженні 81,6 кПа. Крім того, вихідна напруга 131 В була досягнута за допомогою послідовного та паралельного з'єднання п'яти наногенераторів, які запалювали 90 світлодіодів і генерували струм 6 мА відповідно. . Alluri та ін. [99] виготовили гнучкі та прозорі п'єзоелектричні плівки з алое за допомогою методу спінування. Підготовлена плівка мала п'єзоелектричний коефіцієнт d_{33} 6,5 пм/В. Плівка була перевірена на використання відпрацьованої механічної енергії та, як повідомляється, генерувала достатній електричний заряд, щоб діяти як датчик із автономним живленням для моніторингу пальців людини.

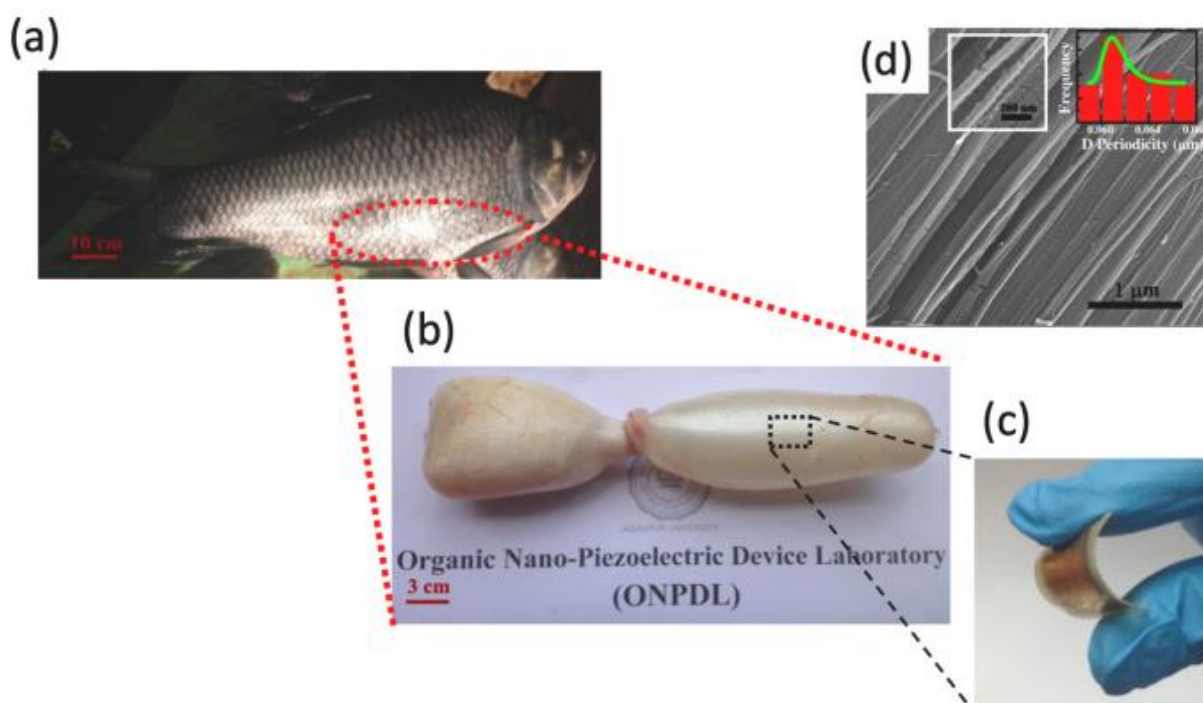


Рис. 1.15. Збір і підготовка FSB для електричних характеристик: (a) Фотографія солодководної риби (*Catla catla*), звідки (b) був зібраний плавальний міхур для використання в цьому дослідженні. (c) Гнучкість плавального міхура риби (FSB) з напиленими Au електродами була продемонстрована пальцем людини. (d) Мікрофотографія FE-SEM з лівою вставкою, що представляє одне колагенове волокно для розрахунку D-періодичності, зазначеної профілем гистограми на правій вставці [97]

Ряд природних біологічних систем, таких як мембрана ясної шкаралупи, риб'ячий плавальний міхур і шкірка цибулі, складаються з п'єзоелектричних матеріалів, включаючи колагенові фібрили, вітаміни, хітин тощо. Ці природні п'єзоелектричні матеріали продемонстрували такі сприятливі властивості матеріалу, як біосумісність, здатність до біологічного розкладу, гнучкість і довговічність, які дуже бажані в більшості застосувань, особливо в регенеративній медицині. Крім того, генератори на основі біоінспірованих природних матеріалів продемонстрували багатообіцяючу п'єзоелектричну продуктивність. Таким чином, природні матеріали, створені за біологічним принципом, можуть значно скоротити кількість не лише

біологічних відходів, але й токсичних електронних відходів, які утворюються внаслідок використання електрохімічних батарей або п'єзоелектричних матеріалів, що містять свинець.

1.11 Застосування технологій збору механічної енергії

Поява нано- та мікромасштабних матеріалів і виробничих процесів уможливила виготовлення сприятливих матеріалів для енергетичних застосувань [100-116]. Було розроблено численні п'єзоелектричні генератори з бажаними властивостями, специфічними для застосування, такими як гнучкість, здатність до розтягування, довговічність, висока п'єзоелектрична продуктивність, біосумісність, здатність до біологічного розкладання тощо. Дослідницькі групи з багатьох різних галузей досліджували потенціал використання генераторів на основі різних матеріалів для збору навколишньої енергії від нано до мезомасштабу.

Наприклад, розробка інтерактивного людино-машинного інтерфейсу, який передає людські наміри машині та збирає зворотний зв'язок від машини, привертає все більшу увагу. Найважливішими компонентами інтерактивного інтерфейсу «людина-машина» є гнучкі датчики для таких програм, як програмна робототехніка та розпізнавання жестів. Deng та ін. [117] виготовили гнучкий п'єзоелектричний датчик із автономним живленням на основі нановолокон PVDF/ZnO зі структурою коров'ячого гороху (рис. 1.16), підготовлених за допомогою процесу електроспінінгу, для вимірювання тиску та моніторингу згинальних рухів. Досягнуто чутливість до натискання та згинання 0,33 В кПа 1 з часом відгуку 16 мс і 4,4 мВ град 1 з часом відгуку 76 мс відповідно. Крім того, ПЕС показав хорошу механічну стійкість до 5000 робочих циклів в обох режимах роботи. Успішно реалізована автономна система керування жестами в режимі реального часу шляхом бездротової передачі імпульсного сигналу від пальців людини до долоні робота на основі розробленого п'єзоелектричного датчика.

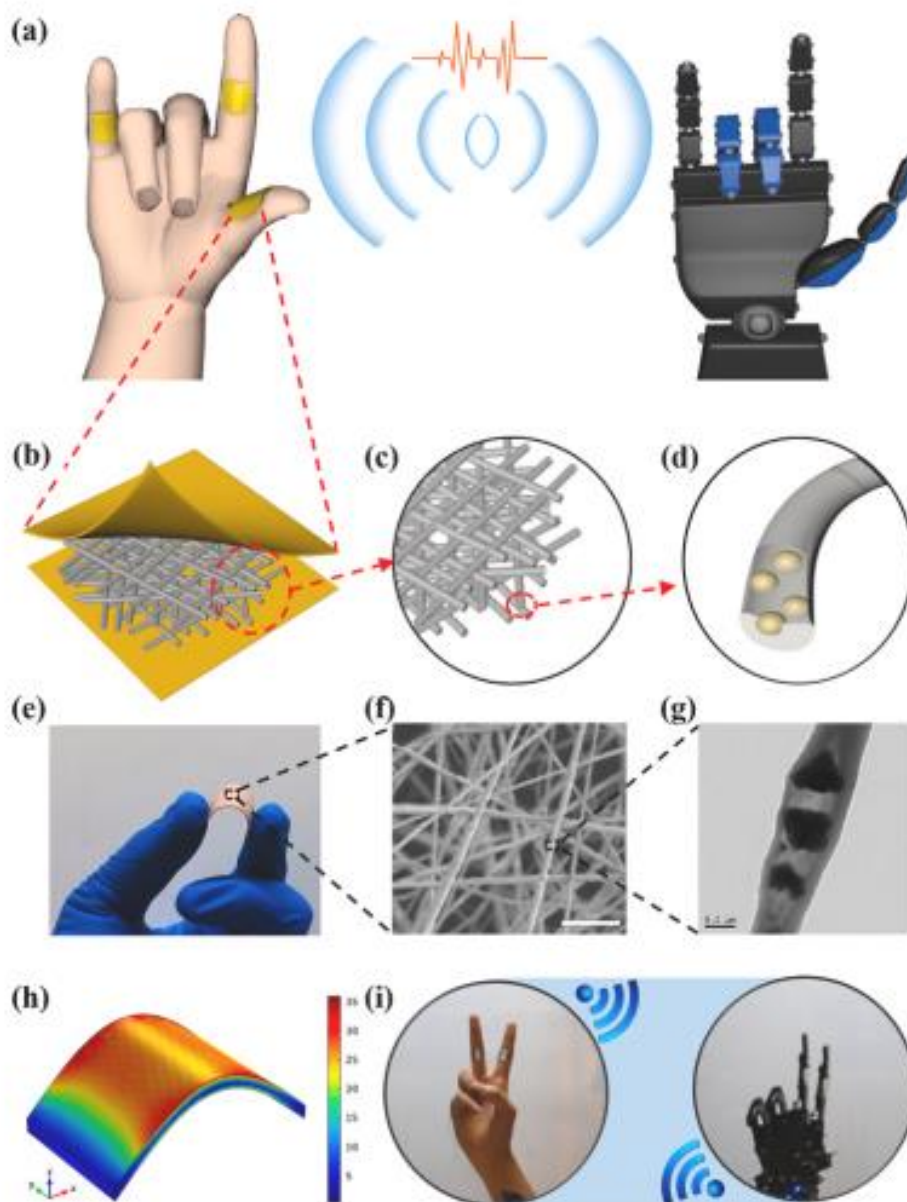


Рис. 1.16. Конструкція датчика з автономним живленням. (а) Принципова діаграма розробленого розумного датчика. Ескіз приладу (б), плівка НФ (в) та одиничний НФ (г). (е) Фотографія виготовленого датчика в режимі згинання. (ф) SEM зображення НФ. (г) TEM-зображення окремого NF. (h) Результат моделювання FEM. (i) Застосування ручного дистанційного керування роботом базується на PES [117]

1.12. Теоретичні підходи до оцінок п'єзоелектричних властивостей матеріалів

Як вказано вище, було багато успішних застосувань п'єзоелектрики для конкретних потреб, але широкого використання її ще не досягнуто через відсутність високоефективних матеріалів. Таким чином, дослідження оптимізації технологій створення п'єзоелектричних матеріалів є активною областю досліджень як в академічних колах, так і в промисловості. Останнім часом у пошуках п'єзоелектричних матеріалів і пристроїв з кращими характеристиками експерти зосередилися, головним чином, на таких питаннях: (i) моделювання п'єзоелектричних генераторів на основі матеріалів низької розмірності, (ii) пошук кращих матеріалів для досягнення найвищої ефективності та (iii) застосування нових стратегій для підвищення ефективності п'єзоелектричних матеріалів.

Для цих матеріалів характерним є зв'язок між механічними та електричними властивостями, який можна оцінити теоретично. У прямому п'єзоелектричному ефекті прикладена механічна напруга σ_j індукуює поляризацію P_i при фіксованому електричному полі E як $d_{ij} = (\partial P_i / \partial \sigma_j)^E$. Тут, d_{ij} – п'єзоелектричні коефіцієнти; $i = \{x, y, z\}$ – напрямки поля (наприклад, за домовленістю полярний напрямок можна встановити як $i = 3 = z$); j – напрямки пружного тензора, що позначені індексами Фойгта від 1 до 6, тобто $j = \{xx, yy, zz, yz, xz, xy\}$. У зворотньому п'єзоелектричному ефекті $d_{ij} = (\partial \varepsilon_i / \partial E_j)$ електричне поле викликає механічну деформацію e . П'єзоелектричні коефіцієнти включають поздовжні та поперечні коефіцієнти, d_{33} , d_{31} , а коефіцієнти зсуву включають d_{15} , d_{24} , d_{16} та форму торцевого зсуву d_{36} , деякі з яких еквівалентні або дорівнюють нулю залежно від симетрії кристала.

П'єзоелектричні властивості є властивостями основного стану, і розрахунок за теорією функціонала електронної густини є інструментом, підходящим для надійного їх прогнозування.

Так, автори роботи [118] представили розраховані сегнетоелектричні та п'єзоелектричні властивості чотирьох класів пластичних іонних молекулярних кристалів (1. Quinuclidinium – сполуки, 2. Dabco – сполуки, 3. (R)-OH-Q – сполуки, 4. C[NH₂]₃ – сполуки). Розрахунки за теорією функціоналу густини вони проводили за допомогою пакета програмного забезпечення VASP з використанням псевдо потенціалів, доповнених проектором хвиль (PAW). Пружні та п'єзоелектричні коефіцієнти були ними оцінені за допомогою теорії збурень функціоналу густини (DFPT). Розрахунки DFPT забезпечили отримання п'єзоелектричних коефіцієнтів e_{ij} , які пов'язують поляризацію та деформацію як: $e_{ij} = -(\partial P_i / \partial \epsilon_j)^E = (\partial \sigma_j / \partial E_i)^E$. П'єзоелектричні коефіцієнти d_{ij} були отримані з рівняння $d_{ij} = c_{jk} e_{ik}$, де c_{jk} – тензор податливості, що обернений до тензора пружної жорсткості Y_{jk} . Спонтанна поляризація була обчислена за допомогою методу фаз Беррі [119].

Подібний теоретичний підхід до оцінки макроскопічних характеристик зв'язку між механічними та електричними властивостями оксиду гафнія був задіяний в роботі [120]. Їх розрахунки виконувалися на основі перших принципів з використанням методу функціоналу електронної густини, реалізованого у пакетах Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) та ABINIT. Автори використовували для обмінно-кореляційного функціоналу формулювання Perdew-Burke-Ernzerhof для твердих речовин узагальненої градієнтної апроксимації. У цих розрахунках атомні остови розглядалися теж в рамках методу проектора доповненої хвилі, що враховували явно такі стани: 5d, 6s, 6p для Pb; 3p, 4s, 3d для Ti; 2s, 2p для O; і 5s, 5p, 6s, 5d для Hf. Для обчислення функцій п'єзоелектричного відгуку вони використовували теорію DFPT.

Крім вище згаданих, ще багато теоретичних робіт досліджували п'єзоелектричні властивості матеріалів за допомогою моделювання на основі теорії функціоналу густини. Залежно від модельованого матеріалу використовувалися різні методи - компаньйони, такі як потенціал, доповнений проектором хвиль, або метод псевдо потенціалу, що зберігає

норму. Для розрахунку п'єзоелектричних коефіцієнтів використовували різні підходи. П'єзоелектричні коефіцієнти часто розраховувалися з використанням фазової апроксимації Беррі або теорії збурень функціоналу густини (DFPT). Метод фазової апроксимації функціоналу електронної густини Беррі дає змогу обчислювати багато властивостей, що виникають через невелику прикладену деформацію або зміщення решітки, тоді як DFPT дає змогу обчислювати ці властивості без обчислень основного стану [121], що полегшувало розрахунки п'єзоелектричних властивостей широкого діапазону матеріалів, які мають слабкі електронні кореляції з високою точністю. Невеликі варіації між різними результатами при оцінці п'єзоелектричних властивостей масивних кристалічних матеріалів з чітко вираженою симетрією, знайденими в літературі, можуть бути пов'язані з різними обчислювальними підходами або відмінностями в значеннях пружних сталей та інших параметрів, які використовуються в моделюванні.

Тоді як більш складні аспекти притаманні обчислювальному моделюванню зв'язків між механічними та електричними характеристиками в 2D п'єзоелектричних матеріалах та полімерних структурах, в яких втрачена частина симетричних властивостей або взагалі вони відсутні. Ці проблеми зменшують ефективність вище згаданих алгоритмів в оцінці п'єзоелектричних властивостей та практичного використання 2D матеріалів та полімерів, і, отже, повинні бути прийняті до уваги.

Нами досліджено п'єзоелектричні ефекти на атомарному рівні у низько симетричних нанорозмірних матеріалах та полімерах методами теорії функціоналу густини та першопринципного псевдопотенціалу, що зберігає норму, за допомогою власного програмного коду. Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів і кулонівського потенціалу в різних напрямках атомарної структури матеріалів, значення електричних зарядів в околі остовів атомів для оцінки перерозподілу валентних електронів під дією механічних впливів різного характеру та напрямку.

Висновки до Розділу 1

У Розділі 1 представлено огляд фізичних механізмів, конфігурацій пристроїв, режимів роботи, розробки матеріалів та застосування п'єзоелектричних генераторів.

Наведено результати досліджень неорганічних, органічних та композиційних п'єзоелектричних матеріалів у наноструктурній, тонкоплівковій та композитній формах. Неорганічні матеріали демонструють чудові п'єзоелектричні характеристики. Однак крихкість і вміст токсичних елементів перешкоджають їх застосуванню. Гнучкість є основною вимогою для інтеграції п'єзоелектричних генераторів у більшості застосувань. Гнучкі п'єзополімерами мають низькі п'єзоелектричні характеристики, але ефективність полімерів можна значно покращити за допомогою ефективних стратегій.

Обговорено, що тенденція розвитку електроніки полягає у зменшенні розмірів пристроїв, зменшенні споживання електроенергії та покращенні гнучкості пристроїв та здатності їх до інтеграції. З іншого боку, розробка нових матеріалів і виробничих процесів дозволяє створювати мікро- та нано-п'єзоелектричні генератори із покращеною гнучкістю, здатністю до інтеграції та щільністю вихідної потужності.

Вказано теоретичні підходи до оцінок п'єзоелектричних властивостей матеріалів.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСОБИ ОЦІНЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ

У другому розділі описано методику розрахунків багаточастинкових систем за теорією функціоналу електронної густини, основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ.

2.1. Відтворюваність результатів у розрахунках багаточастинкових систем за теорією функціоналу електронної густини

Відтворюваність результатів є одним із основних принципів науки. Результати спостереження можуть бути прийнятими науковою спільнотою лише тоді, коли вони можуть бути підтверджені незалежними дослідженнями. Однак відтворюваність не дається легко, викриваються випадки, коли попередні висновки не підтверджуються. Насьогодні наукове співтовариство звернулося до досліджень із застосуванням комп'ютерних програм, виявивши, що відтворюваність більше залежить від реалізації, ніж прийнято вважати. Ці проблеми особливо актуальні для передбачення властивостей кристалів і молекул, які залежать від точних комп'ютерних реалізацій фундаментальних рівнянь квантової фізики.

Наша робота зосереджена на використанні теорії функціоналу густини (ТФГ), особливо популярному квантовому методі як для академічних (авторських), так і для промислових (комерційних) застосувань. Щороку публікується понад 15 000 статей по ТФГ, ця теорія тепер все частіше використовується в автоматизованому режимі для створення великих баз даних або застосування багатомасштабних методів з обмеженим наглядом людини. Таким чином, відтворюваність результатів ТФГ лежить в основі

наукової достовірності значної частини поточних робіт у природничих та технічних науках. Доступно безліч комп'ютерних кодів ТФГ, багато з них значно відрізняються деталями реалізації, і кожен забезпечує певну «точність» відносно інших кодів. Як визначити для кількох простих випадків, який код передбачає правильний результат, а який ні?

Точність реалізації ТФГ можна визначити навіть за відсутності одного абсолютного еталонного коду, хоча це було не так 10-15 років. Тепер виявлено, що більшість кодів і методів, які зазвичай використовуються, передбачають практично ідентичні результати. Встановлена точність кодів ТФГ не тільки забезпечує відтворюваність прогнозів ТФГ, але й ставить на більш міцну основу кілька минулих і майбутніх розробок. Високоточні обчислення ТФГ є важливими для розробки вдосконалень методології ТФГ, таких як нові функціонали густини, які можуть додатково збільшити прогностичну силу моделювання.

Останні методи DFT дають відтворювані результати. У той час як старіші реалізації DFT передбачають різні значення (червоні дротики), коди тепер еволюціонували до взаємної згоди (зелені дротики) (Рис. 2.1).

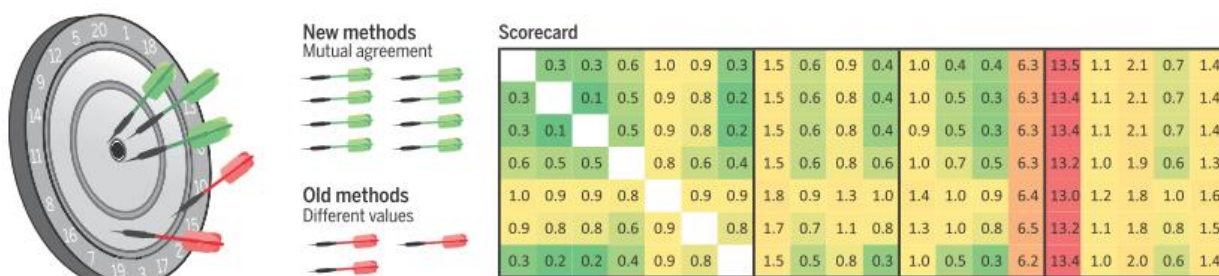


Рис. 2.1. Таблиця ілюструє різні псевдопотенціальні реалізацій ТФГ (горизонтальний напрямок) та результати для все електронних розрахунків (вертикальний напрямок). Кожне число відображає середню різницю між рівняннями стану для даної пари методів, при цьому колірна схема від зеленого до червоного показує діапазон від найкращої до найгіршої відповідності [122]

2.2. Сучасний формалізм функціоналу електронної густини та його ВИТОКИ

2.2.1. Вступ

Формалізм функціоналу густини (ФГ) стверджує, що основний стан (ОС) та інші властивості системи електронів у зовнішньому полі можна визначити, знаючи лише розподіл електронної густини $n(\mathbf{r})$. Фермі (Fermi, 1927, 1928) і Томас (Thomas, 1927) визнали основну природу електронної густини і застосували її до атомів, а Дірак (Dirac, 1930) показав, як обмінні ефекти можуть бути включені в цю картину. У далекоглядному та здебільшого забутому спостереженні Дірак (1930) також писав, що «функція густини» – сьогодні вона відома як одночастинкова матриця густини – повністю визначає весь стан атома за наближенням Хартрі-Фоком (ХФ), тобто немає необхідності вказувати окремі тривимірні хвильові функції.

Автор роботи [123] акцентує на величині, для якої розрахунки ФГ особливо цінні в хімії та матеріалознавстві - повній енергії E системи електронів у присутності іонів, розташованих у позиціях $\mathbf{R}_I$. Точні розрахунки всієї енергетичної поверхні $E(\mathbf{R}_I)$ можливі за допомогою традиційних методів (на основі хвильової функції) лише для систем з кількома атомами, а $E(\mathbf{R}_I)$ зазвичай має величезну кількість максимумів і мінімумів у невідомих місцях. Найнижча енергія, однак, відповідає структурі основного стану, і шляхи між мінімумами є важливими для вивчення хімічних реакцій, включаючи їх енергію активації. Спостереження Френсіса Кріка в його автобіографії (Crick, 1990, стор. 150): «Якщо ви хочете вивчати функцію, вивчайте структуру» може бути самоочевидним для будь-кого, хто цікавиться біологією чи молекулами загалом, але це вірно для інших областей. Підхід ФГ дозволяє обчислити $E(\mathbf{R}_I)$ і, отже, структуру та багато пов'язаних властивостей, без використання експериментальних даних.

Розрахунки функціоналу густини зараз добре запроваджені у фізиці та хімії конденсованого середовища, але вони не знайшли спочатку загального визнання. Вибір 1990 року як стартової точки збігається з публікацією огляду Джонса та Гуннарссона (Jones, Gunnarsson, 1989), книги Парра та Янга (Parr, Yang, 1989) та статті Джонеса (Jones, 1991), які підтримували розрахунки ФГ для молекул, особливо в поєднанні з молекулярною динамікою (МД) (Car i Parrinello, 1985). Рис. 2.2 (Mavropoulos, 2015) показує різке збільшення кількості публікацій на теми «функціонал густини» та теорія функціоналу густини за останні роки. Відносно невелика кількість публікацій до 1990 року жодним чином не означає, що важлива робота не проводилася. Багато додатків, які сьогодні можна було б позначити як «функціонал густини», використовували інші позначення.

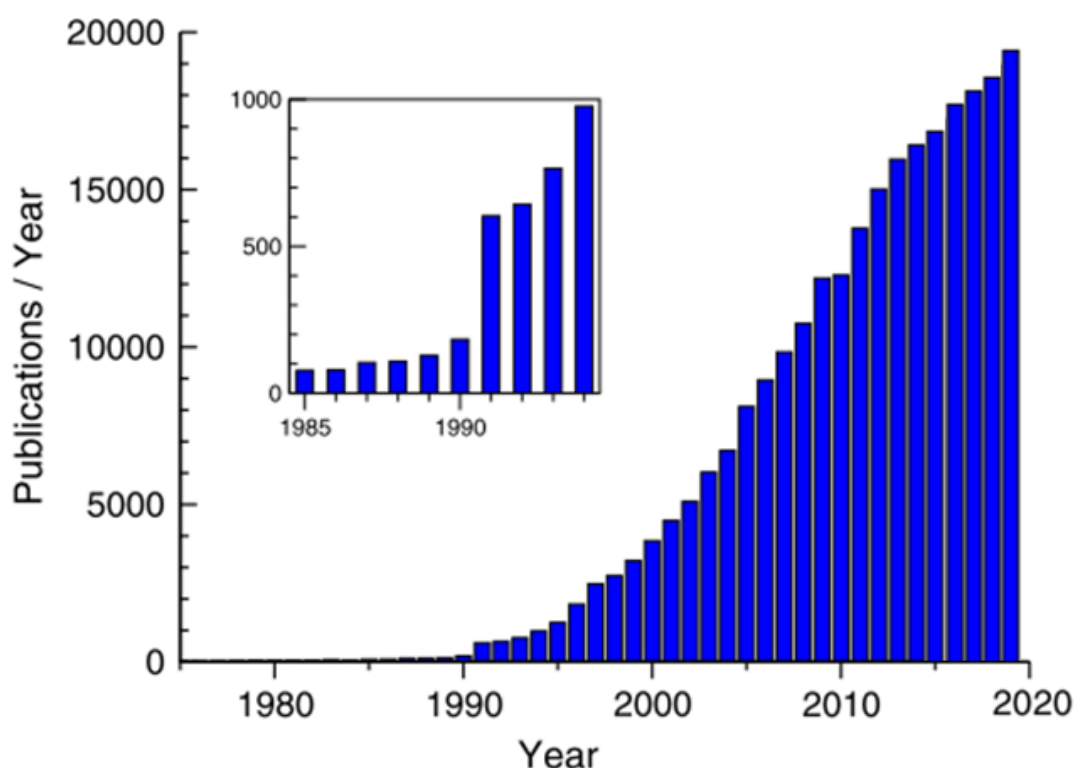


Рис. 2.2. Кількість публікацій за роки з 1975 по 2020 на тему «функціонал електронної густини», згідно з Web of Science Core Collection. На вставці показані дані в районі 1990 року в розширеному масштабі

Перспективи теорії функціоналу густини були викладені Берком (Burke, 2012) та Беке (Beke, 2014), і набагато більш детальна інформація доступна в цитованих там монографіях і оглядових статтях. Нещодавній номер *Journal of Chemical Physics* відсвяткував 50-річчя сучасної теорії функціоналу густини, і статті охоплюють багато актуальних тем (Yang, 2014). Огляд твердотільних застосувань теорії ФГ представлено Hasnir et al. (2014) і Зангвілл (2014) обговорювали життя і творчість Вальтера Кона, зокрема в цьому контексті. Значне зростання літератури щодо ФГ можливе лише за наявності багатьох нещодавно прибулих у цій галузі.

2.2.2. Густина як базова змінна

Книги Сегре (Segre, 2007) і Фармело (Farmelo, 2009) дають захоплюючі звіти про розвиток квантової механіки після 1926 року. Методи пошуку наближених розв'язків рівняння Шредінгера з'явилися відразу після публікації рівнянь і мали глибокий вплив на хімію та фізику конденсованих систем. Метод для обчислення хвильової функції атома був розроблений Хартрі (Hartree, 1928), який представив ідею «самозгодженого поля» з особливим посиленням на валентні електрони та групи остовних електронів. У цьому підході хвильова функція електрона ψ_i визначається з полів ядра та інших електронів самоузгодженим способом. Починається з приблизного поля, наприклад, отриманого з використанням наближення Томаса-Фермі, яке обговорюється пізніше, і повторюється, доки вхідні та вихідні поля для всіх електронів не стануть однаковими.

Хвильову функцію N -електронної системи можна апроксимувати добутком N одночастинкових функцій,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

де кожна $\psi(\mathbf{r})$ задовольняє одноелектронному рівнянню Шредінгера з потенціальним членом, що виникає із середнього поля інших електронів. Рівняння (2.1) часто називають «наближенням Хартрі», але воно не

згадується ні в одній із цитованих раніше статей Хартрі. Фок (Fock, 1930) і Слетер (Slater, 1930) визнали, що добуток хвильових функцій (2.1) у поєднанні з варіаційним принципом привів до узагальнення методу, який буде застосовуватися до систем, складніших за атоми. Фок (1930) і Слетер (1930) також показали, що заміна рівняння (2.1) детермінантом таких функцій призвело до рівнянь, які були лише трохи складнішими, але задовольняли принцип виключення Паулі. Ці детермінанти функцій, які використовувалися в обговореннях атомів (Слетер, 1929) і феромагнетизму (Bloch, 1929), сьогодні відомі як «детермінанти Слетера», а отримані «рівняння Хартрі-Фока» лягли в основу більшості розрахунків атомної та молекулярної будови з тих пір.

Лише через три роки після виведення рівняння Шредінгера Дірак (Dirac, 1929) написав: «Загальна теорія квантової механіки зараз майже завершена.... Основні фізичні закони, необхідні для математичної теорії значної частини фізики та всієї хімії, таким чином, повністю відомі, і складність полягає лише в тому, що точне застосування цих законів призводить до рівнянь, надто складних, щоб бути розв'язними. Тому стає бажаним, щоб були розроблені наближені практичні методи застосування квантової механіки, які могли б привести до пояснення основних особливостей складних атомних систем без зайвих обчислень. »

Дірак підкреслює складність вирішення рівнянь квантової механіки та бажаність розробки «наближених практичних методів застосування квантової механіки» для пояснення складних систем - і це мотивація становлення теорії функціоналу густини.

Першу «теорію функціоналу густини» для електронних систем дали Томас (Thomas, 1927) і Фермі (Fermi, 1927, 1928), які описали модель для обчислення атомних властивостей, засновану виключно на електронній густині $n(\mathbf{r})$. Вони припустили, що електрони утворюють газ, який задовольняє статистику Фермі, з енергією електрон-електронної взаємодії, визначеною з класичного потенціалу Кулона. Для кінетичної енергії вони

прийняли наближення локальної густини, де внесок від точки $\mathbf{r}$ [де густина рівна $n(\mathbf{r})$] визначається з кінетичної енергії однорідного електронного газу з такою ж густиною. Рівняння Томаса-Фермі для густини таке:

$$\frac{5}{3} C_k n(\mathbf{r})^{2/3} + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \lambda = 0 \quad (2.2)$$

де $C_k = 3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}/(10m)$, V_{ext} – зовнішній потенціал, а λ – множник Лагранжа, пов'язаний з обмеженням на постійне число частинок.

Метод Томаса-Фермі (ТФ) та його розширення приблизно описують густину заряду, електростатичний потенціал і зміну повної енергії з атомним номером Z , а його математичні властивості привернули значну увагу (Schwinger, 1980; Lieb, 1981; Spruch, 1991).). Хоча густина заряду в області ядер є нескінченною, провідний член у розкладі енергії як функції атомного номера Z є точним для атомів і періодичних твердих тіл у межах великих Z (Lieb and Simon, 1973). Ця межа описує області «внутрішнього ядра» і «мантиї» атома, обидві з яких зменшуються (як $Z^{-1} = 3$) зі збільшенням Z (Lieb and Simon, 1973). Ці властивості підходу ТФ при великих Z означають, що він застосовувався до зіркової та іншої матерії при надзвичайно високих тисках і густинах. Тим не менш, теорія ТФ має серйозні недоліки через поганий опис зовнішніх областей атома. Густина заряду спадає як r^{-6} далеко від ядра, а не експоненціально, як мала б. Теллер (1962) також показав, що теорія ТФ не зв'язує нейтральні атоми або (з деякими обмеженнями) іони з утворенням молекул або твердих речовин, що виключає її використання в хімії чи матеріалознавстві за нормальних температур і тисків. Наближення локальної густини для кінетичної енергії означає, що в «атомі ТФ» також немає оболонкової структури, тому періодичну зміну багатьох властивостей із зміною атомного номера Z неможливо відтворити. Крім того, найнижча енергія системи має нульовий спін, тому феромагнетизм не може виникнути (Jones and Gunnarsson, 1989). Нордхольм (Nordholm, 1987) простежив нездатність підходу ТФ описати зв'язок із припущенням ергодичності, тобто, що густина електронів здатна заповнити весь доступний фазовий простір аж

до енергії Фермі, незалежно від того, чи є ці частини фазового простору динамічно пов'язаними чи ні. Це припущення обмежує динамічні процеси в атомах і молекулах.

Дірак (1930a) відзначив необхідність включення явищ «обміну» в «атом Томаса», і він зробив це, переформулювавши теорію Хартрі-Фока в термінах «функції густини» без посилання на одностермінантну багатеелектронну хвильову функція. У контексті теорії Томаса-Фермі ця функція призводить до поправки до енергії, отриманої від енергії обміну для однорідного електронного газу густини n . Відповідний потенціал є:

$$V_x^{Dirac} = - \left(\frac{1}{\pi} \right) [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

Модифіковане рівняння ТФ часто називають рівнянням Томаса-Фермі-Дірака.

Багато прихильників методу ФГ протягом багатьох років наголошували на одному пункті, зробленому Діраком (1930a), навіть якщо ми не знали його слів понад 80 років тому: «Кожна тривимірна хвильова функція призведе до певної електричної густини. Ця електрична густина насправді є матрицею, як і всі динамічні змінні в квантовій теорії. Додаючи електричні густини всіх хвильових функцій, ми можемо отримати загальну електричну густина для атома. Якщо ми приймаємо рівняння самоузгодженого поля з поправками для обміну, то ця повна електрична густина (матриця) має одну важливу властивість, а саме, якщо задано значення повної електричної густини в будь-який момент часу, то її значення при будь-який пізніший час визначається рівняннями руху. Це означає, що *весь стан атома повністю визначається цією електричною густиною; немає необхідності вказувати окремі тривимірні хвильові функції, які складають загальну електричну густина*. Таким чином, можна мати справу з будь-якою кількістю електронів, працюючи лише з однією матричною функцією густини матриці».

Текст курсивом як в оригіналі. Термін «функція густини» неоднозначний, але Дірак визначив тут те, що сьогодні відома як

одночастинкова редуцирована матриця густини $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, що пов'язана з густиною $n(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}$. Спостереження про те, що густина відповідає рівнянням руху, багато в чому відповідає духу теореми Еренфеста (Ehrenfest, 1927), який довів те, що було названо «теоремою Гельмана-Фейнмана, що залежить від часу» Хейз і Парр (Hayes, Parr, 1965), а саме, що прискорення квантового хвильового пакета, який не поширюється, задовольняє рівняння руху Ньютона.

Центральна роль, яку відіграє електронна густина, означає, що важливо мати чітке уявлення про її природу в реальних системах. На рис. 2.3 показано сферично усереднену густину в основному стані атома вуглецю. Густина монотонно спадає від ядра і не показує радіальних коливань, які виникають, якщо побудувати $r^2n(r)$. Густина заряду в малих молекулах також без особливостей, з максимумами в ядрах, сідловими точками вздовж зв'язків і, як правило, монотонним спадом від ядер. Електронна густина в твердих тілах також показує відносно невеликі відхилення від густин атомів - складових, що перекриваються. Енергетичні відмінності, включаючи енергію зв'язку, іонізації та когезію - знаходяться в центрі уваги багатьох робіт ФГ і є результатом тонких змін у відносно невиразних розподілах густини. Справді дивно, що цих розподілів достатньо для визначення властивостей основного стану та, в принципі, властивостей збудженого стану.

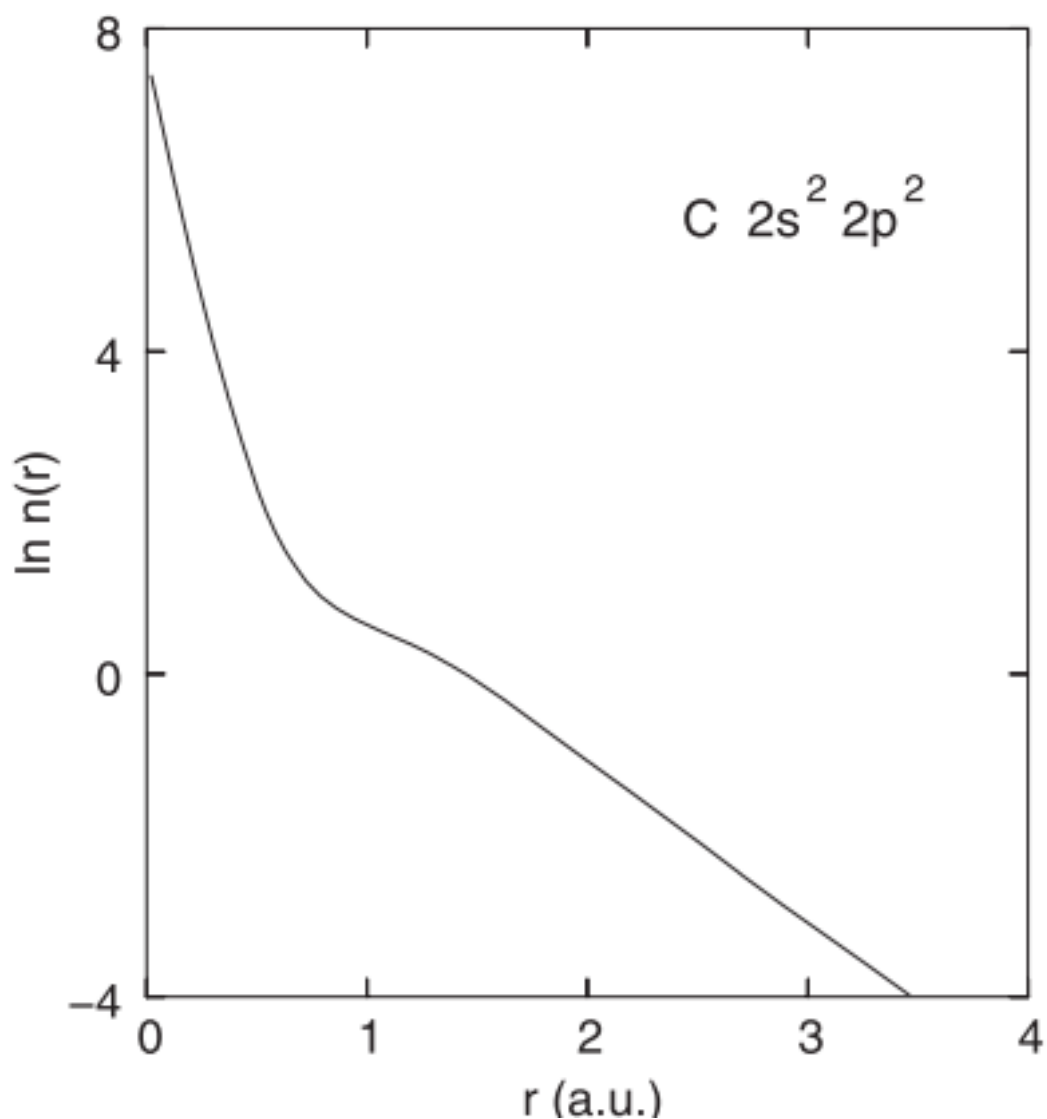


Рис. 2.3. Логарифм сферично усередненої густини в основному стані атома С як функція відстані від ядра (атомні одиниці). Від Джонса і Гуннарссона (Jones, Gunnarsson), 1989

2.2.3. Практичні методи реалізації ФГ

Основи квантової теорії атомів, молекул і твердих тіл були закладені на початку 1930-х років. Лінійні комбінації атомних орбіталей утворюють молекулярні орбіталі, з яких можна побудувати детермінантні функції, а лінійні комбінації детермінантів («конфігураційна взаємодія») забезпечать наближення до повної хвильової функції. Однак Дірак уже зазначив, що цю процедуру неможливо реалізувати на практиці, тому наближення є

важливими. Крім того, необхідно було розробити чисельні методи розв'язання рівняння Шредінгера у великих системах.

2.2.4. Наближення обмінної дірки та локальної густини

Вігнер і Зейтц (Wigner, Seitz, 1933, 1934) розробили метод розгляду хвильової функції в кристалах, а конструкція «комірки Вігнер-Зейтца» відома всім фізикам конденсованого середовища. Перше застосування до металевого натрію замінило електрони ядра та остову на ефективний (псевдо)потенціал, і розрахунки сталої ґратки, енергії зв'язку та стисливості дали задовільні результати. Особливий інтерес представляло обчислення ймовірності знаходження електронів із паралельними компонентами спіну на відстані r один від одного (рис. 2.4). Ця функція отримує своє половинне значення для $r=1.79d'$ або $0.460 d$ для об'ємоцентрованої кубічної решітки з ребром куба d , який близький до радіуса сфери, об'єм якої є середнім об'ємом на атом твердої речовини («сфера Вігнера-Зейтца»), $(3/8)\pi^{1/3}d=0.492 d$. Таким чином, принцип виключення означає, що два електрони з паралельними спінами зазвичай асоціюються з різними іонами (Вігнер і Зейтц, 1933). Відповідні криві для електронів зі спіном вгору та зі спіном вниз, а також для обох спинів разом обговорювалися Слетером (1934). Подібні погляди на електрони в металах висловили Бриллюен (Brillouin, 1934) і Вігнер (1934).

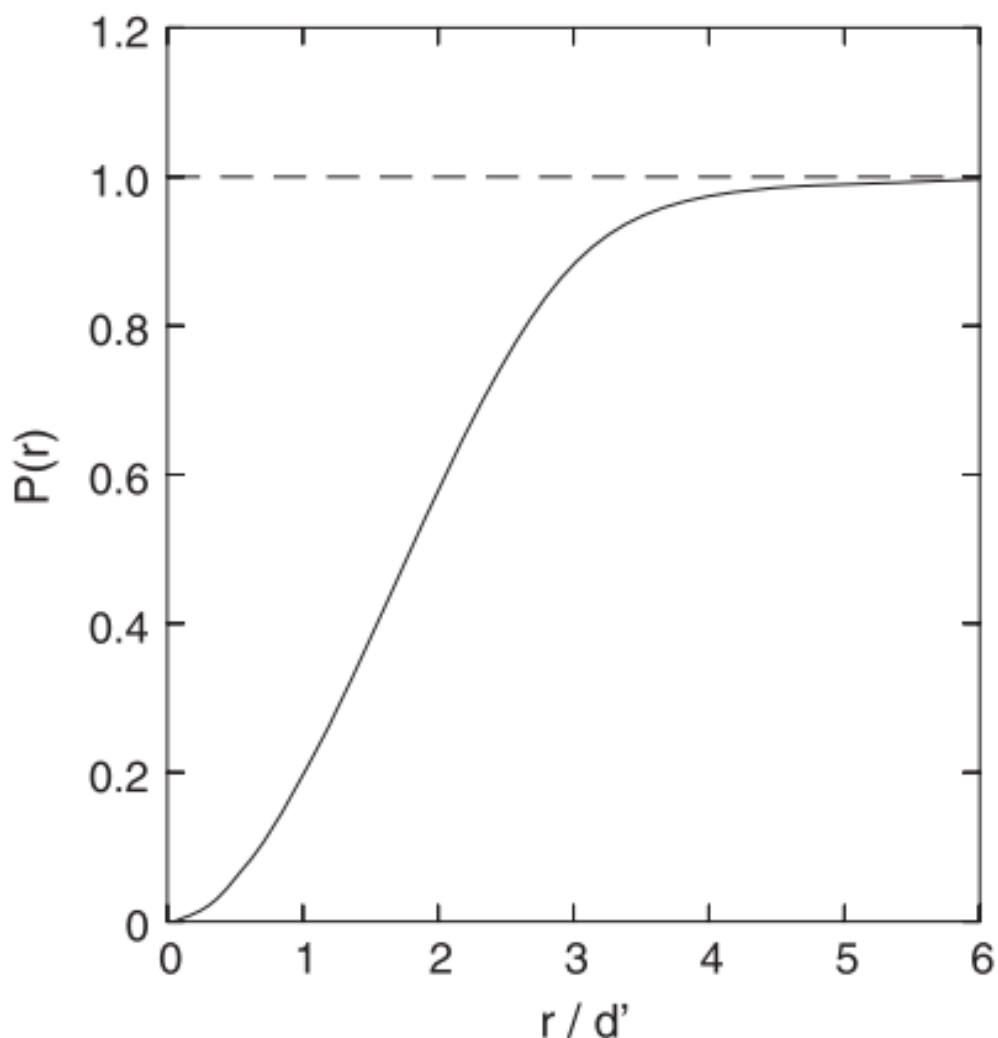


Рис.2.4. Імовірність того, що електрони з паралельними спінами знаходяться на відстані r/d' у металі Na ($d'^3=V_0/3\pi^2$, V_0 – атомний об'єм). Адаптовано з Wigner and Seitz, 1933

Отримана картина проста і приваблива: принцип виключення означає, що електрон із заданим спіном створює навколишню область, де є дефіцит заряду того самого спіну. Ця область містить одиничний заряд і називається Фермі (Wigner and Seitz, 1933) або обмінною діркою (Slater, 1951). Ця дірка має вирішальне значення для теорії ФГ і відіграє центральну роль у подальшій дискусії. У схемі Хартрі-Фока обмінна дірка є різною для кожної електронної функції, але Слетер (1951) розробив спрощений «обмінний потенціал», який залежав лише від густини:

$$V_x^{Slater} = -\left(\frac{3}{2\pi}\right)[3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (2.4)$$

Слетер писав у цій статті: «Обговорення Вігнера та Зейтца було одним із перших, що продемонструвало належне розуміння основних моментів, розглянутих у цій статті, які слід розуміти як узагальнення та розширення раніше запропонованих ідей, ніж абсолютно новий підхід. Дивіться також Бриллюена (1934) з обговоренням, подібного до нинішнього».

Шарп і Хортон (Sharp, Horton, 1953) також відзначили переваги ефективного потенціалу, однакового для всіх електронів. Вони побудували «оптимізований ефективний потенціал» (ОЕП), змінюючи потенціал у гамільтоніані одного тіла для створення орбіталей для детермінанта Слетера, який мінімізує очікуване значення багатоелектронного гамільтоніана. Талман і Шедвік (Talman, Shadwick, 1976) показали, що цей ефективний потенціал має правильну асимптоту далеко від атома. ОЕП часто обговорюється в контексті розрахунків ФГ, але спочатку це була незалежна розробка.

Наближення Слетера (рівняння (2.4)) було запропоновано в той час, коли електронні комп'ютери стали доступними для розрахунків електронної структури, і виявилось дуже корисним на практиці. Приблизно в цей час були розроблені методи розв'язання рівняння Шредінгера, включно з розширеною плоскою хвилею (APW) (Слетер, 1937) і підходами Коррінга-Кона-Ростокера (Korringa, 1947; Kohn, Rostoker, 1954).

Обмінний потенціал Слетера в $3/2$ рази перевищував потенціал, отриманий Блохом (1929) і Діраком (1930а) для однорідного електронного газу (рівняння (2.3)), але Слетер (1968) зазначив, що ефективний потенціал, пропорційний кубічному кореню з густини, можна отримати за допомогою аргументів, заснованих на обмінній дірці, які не залежать від аргументів однорідного електронного газу, використаного в оригінальному виведенні (Слетер, 1951). Обмінна дірка, яка розглядається для електрона зі спіном вгору, містить один електрон. Якщо припустити, що дірку можна апроксимувати сферою радіуса $R_{\uparrow}$, то:

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)R_{\uparrow}^3n_{\uparrow} = 1, \quad R_{\uparrow} = \left(\frac{3}{4\pi n_{\uparrow}}\right)^{1/3} \quad (2.5)$$

де $n_{\uparrow}$ - густина електронів зі спіном вгору. Оскільки електростатичний потенціал у центрі такого сферичного заряду пропорційний $1/R_{\uparrow}$, то обмінний потенціал буде пропорційний $n_{\uparrow}^{1/3}$. Цей аргумент був використаний Слетером (1972), щоб протистояти (все ще широко поширеному) помилковому уявленню про те, що локальні апроксимації густини дійсні, лише якщо густина електронів є майже однорідною.

Гаспар (Gaspar, 1954) поставив під сумнів множник потенціалу ефективного обміну (рівняння (2.4)). Якщо змінювати спінові орбіталі, щоб мінімізувати загальну енергію у формі Томаса-Фермі-Дірака, то отримаємо коефіцієнт, рівний лише $2/3$. Гаспар застосував це наближення до іону Cu^+ і знайшов гарну згоду з власними функціями Хартрі-Фока та власними значеннями. Слетер зазначив, що метод Гаспара був «розумнішим, ніж мій» (Slater, 1974), і він прийняв цю процедуру у своїй пізнішій роботі (Slater, 1972): «У процедурі Гаспара-Кона-Шема є важливі переваги використання статистичного виразу для повної енергії та варіювання орбіталі для мінімізації енергії, і відтепер ми будемо застосовувати цей підхід».

Однак оригінальний код APW і його ранні програми використовували потенціал Слетера, який був модифікований за допомогою регульованого параметра α ($\alpha = 2/3$) дає обмінну енергію однорідного електронного газу, і це наближення стало відомим як метод « X_{α} » (див. Розділ IV.B). Під час дискусії на конференції Кон (1971) зазначив: «Кореляційна корекція має зовсім іншу залежність від густини (від обміну), і раціональний спосіб впоратися з нею — зробити це правильно. У дуже високій межі густини він стає незначним порівняно з обміном. Це не відповідає тій самій потужності густини, тому, безперечно, спосіб не впоратися з цим — це просто поставити константу попереду та сказати, що вона знаходиться десь між $2/3$ і 1 ».

2.2.5. Електронна густина та хімічний зв'язок

Слетер і Гаспар не були єдиними, хто зосередився на густині. «Теорема Хеллмана-Фейнмана» (Hellmann, 1933, 1937; Feynman, 1939) розглядала сили в молекулах, а Берлін (Berlin, 1951) розвинув цю картину, щоб розділити простір біля двоатомної молекули на області «зв'язування» та «антизв'язування» відповідно до знака електростатичної взаємодії між ядрами та локального розподілу заряду електронів. Рівняння Гелмана-Фейнмана є точними лише для точної хвильової функції системи. Однак у своєму «електростатичному методі» Херлі (Hurley, 1954) показав, що обчислення сили можна виконувати з наближеними хвильовими функціями, якщо всі змінні параметри хвильової функції для молекули були обрані варіаційно. Процедура спрощена для «плаваючих функцій», де параметри не залежать від ядерних конфігурацій. Цей підхід виявився плідним у багатьох контекстах, включаючи дисперсійні взаємодії (Strømsheim та ін., 2011). Приблизно в цей час Бадер (Bader, 1990) почав свої дослідження топології розподілу густини, якими він займався протягом багатьох років.

Електростатичні аргументи часто представляють як основну причину хімічного зв'язку: молекула має нижчу потенціальну енергію, ніж атоми, що входять до її складу, оскільки підвищена електронна густина в міжатомній області збільшує ефективне міжядерне притягання. Теорема віріала також говорить нам, що зниження потенціальної енергії при переміщенні двох атомів від нескінченної відстані до рівноважної відстані вдвічі більше, ніж збільшення кінетичної енергії. Чи справді хімічний зв'язок можна розглядати в таких чисто класичних термінах?

Ранній аргумент проти цієї картини був наведений в оригінальній статті Хеллмана (1933), який зазначив, що делокалізація хвильових функцій валентного електрона знизить кінетичну енергію. Цей аргумент був розширений Рюденбергом (Ruedenberg, 1962), який підкреслив, що розподіл електронів (делокалізація) також знижує потенціальну енергію. Розрахунки

H_2^+ і H_2 (Ruedenberg, 1962; Kutzelnigg і Schwarz, 1982; Bacskay і Nordholm, 2013) дозволили виділити різні компоненти зв'язку та показали, що утворення зв'язку також супроводжується орбітальним скороченням. Рюденберг розглядав утворення ковалентного зв'язку як двоетапний процес: (1) скорочення атомної густини перед зв'язуванням і (2) зниження кінетичної енергії, коли атоми доведені до рівноважного розділення. Kutzelnigg (1973) змінив порядок цих кроків у обговоренні H_2^+ , де останній є значно важливішим, ніж остаточне скорочення атомних густин, яке просто регулює баланс між кінетичною та потенціальною енергіями, щоб задовольнити віріальну теорему. Цю картину фізичного походження хімічного зв'язку приймають багато хіміків-теоретиків, але її можна знайти в небагатьох підручниках хімії.

Варіант теореми Гельмана-Фейнмана зі змінним зарядом ядра Z був використаний Вільсоном (Wilson, 1962), щоб показати, що енергію основного стану системи електронів у полі системи фіксованих ядер можна обчислити, якщо відома електронна густина досить точно як функція просторових координат x, y, z і параметра Z від 0 (невзаємодіюча система) до 1 (фізична система). Вільсон висловив таке: «Залишається важливим питання: чи існує якась процедура для обчислення (густини) n , яка повністю уникає використання $3N$ -вимірного простору? Така процедура може відкрити шлях до величезного спрощення молекулярних розрахунків. Наприклад, було б надзвичайно простіше розширити чотиривимірну функцію, ніж $3N$ -вимірну хвильову функцію». Йому не довелося довго чекати відповіді.

2.2.6. Сучасний формалізм функціоналу густини

Варіаційний принцип енергії був основою формулювання формалізму точного функціоналу густини, наданого Коенбергом і Коном (Hohenberg, Kohn, 1964) (НК). Спочатку вони показали, що існує однозначний зв'язок між зовнішнім потенціалом $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ і (невиродженою) хвильовою функцією

основного стану Ψ , а також те, що існує однозначний зв'язок між Ψ і густиною основного стану $n(\mathbf{r})$ N-електронної системи,

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.6)$$

де координати спіну не показані явно. Знання густини тоді визначає зовнішній потенціал з точністю до константи, так що всі члени гамільтоніану відомі. Зв'язок між електронною густиною та $\Psi^*\Psi$ вперше обговорив Шредінгер (1926). Незабаром після цього Борн (1926) ввів поняття «ймовірності» в контексті розсіювання електрона на атомі.

Оскільки оператор Гамільтона повністю визначає всі стани системи, то $n(\mathbf{r})$ визначає збуджені стани, а також основний стан. На конференції в 1965 році Е. Б. Вілсон зазначив (Handy, 2009): «Якщо ми знаємо розподіл густини, ми можемо визначити за умовою електронно-ядерного взаємодії (Kato, 1957) розташування ядер і їх атомні номери. Інтегрування по електронній густині дає загальний заряд, так що ми маємо всі члени гамільтоніану. Цей нерелятивістський аргумент застосовний для системи з кулонівськими взаємодіями та передбачає наявність точкових ядер і наближення Борна-Опенгеймера».

Ці ідеї можна застосувати до повної енергії за допомогою варіаційного принципу. Для цього Кон та Шем визначили функціонал $F[n(\mathbf{r})]$, який є «універсальним» у тому сенсі, що він дійсний для будь-якого зовнішнього потенціалу V_{ext} ,

$$F[n] = \langle \Psi_n | T + V_{ee} | \Psi_n \rangle \quad (2.7)$$

і показали, що функціонал енергії $E[n, V_{\text{ext}}]$ задовольняє варіаційному принципу:

$$E_{GS} = \min_{n(\mathbf{r})} E[n, V_{\text{ext}}] \quad (2.8)$$

де

$$E[n, V_{\text{ext}}] = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (2.9)$$

Мінімізація виконується за ствердженнями Кона та Шема над усіма невідродженими густинами, які можуть бути отримані з основного стану деякого зовнішнього потенціалу (V -репрезентабельного).

2.2.7. Одночастинковий опис багатоелектронної системи

Задача пошуку хороших наближень до функціоналу енергії $E[n, V_{\text{ext}}(\mathbf{r})]$ значно спрощується, якщо використовувати розкладення, введене Коном і Шемом (1965):

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (2.10)$$

T_s - кінетична енергія, яку мала б система з густиною n за відсутності електрон-електронної взаємодії, Φ - класичний кулонівський потенціал для електронів, а E_{xc} визначає обмінно-кореляційну (xc) енергію, рівняння записано в атомних одиницях Хартрі. У термінах хвильових функцій «кореляційна енергія» визначається як різниця між точною енергією та енергією Хартрі-Фока (варіаційно оптимізований єдиний визначник Слетера). T_s не є справжньою кінетичною енергією T , але вона має порівняну величину і тут розглядається без наближення. Це усуває багато недоліків підходу Томаса-Фермі, наприклад відсутність оболонкової структури атомів або відсутність хімічних зв'язків у молекулах і твердих тілах. Усі доданки в рівнянні (2.10), окрім обмінно-кореляційної енергії E_{xc} , можна точно оцінити, так що наближення для цього члена є вирішальним у застосуваннях функціоналу густини.

Варіаційний принцип, застосований до рівняння (2.10) дає:

$$\frac{\delta E[n, V_{\text{ext}}]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.11)$$

де μ - множник Лагранжа, пов'язаний з вимогою збереження постійним число частинок. Якщо порівняти це з відповідним рівнянням для системи з

такою ж густиною у зовнішньому потенціалі $V(\mathbf{r})$, але без електрон-електронних взаємодій,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \mu \quad (2.12)$$

то видно, що математичні задачі ідентичні за умови, що:

$$V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

Рішення рівняння (2.12) можна знайти, розв'язавши рівняння Шредінгера для невзаємодіючих частинок,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

що приводить до:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

Функції ϕ_i є орбіталями Кона-Шема (KS), а числа заповнення f_i є нецілими при нульовій температурі, коли орбіталі вироджені на рівні Фермі та зайняті згідно ймовірності Фермі-Дірака при ненульових температурах. Умова (2.13) може бути виконана в самоузгодженій процедурі.

Розв'язок цієї системи рівнянь призводить до енергії та густини найнижчого стану та всіх величин, які можна вивести з них. Формалізм може бути узагальнений до найнижчого стану із заданою симетрією (Gunnarsson and Lundqvist, 1976) або іншими обмеженнями (Dederichs et al., 1984). Замість того, щоб шукати ці величини шляхом визначення хвильової функції системи взаємодіючих електронів, метод ФГ зводить задачу до розв'язання одночастинкового рівняння форми Хартрі. На відміну від нелокального потенціалу Хартрі-Фока,

$$V_{HF}\Psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' V_{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \quad (2.16)$$

ефективний потенціал $V(\mathbf{r})$ є локальним (мультиплікативним) оператором.

Чисельні переваги рішення рівнянь Кона-Шема (Kohn, Sham, 1965) очевидні. Існують ефективні методи розв'язування (самозгоджених) одночастинкових рівнянь Шредінгера з локальним ефективним потенціалом, і немає обмежень для малих систем. З локальним наближенням до E_{xc} рівняння можна розв'язати так само легко, як і рівняння Хартрі. На відміну від методу Томаса-Фермі, де великий член кінетичної енергії обчислюється безпосередньо з густини, цей член обчислюється точно з орбіталей ϕ_i в рівнянні (2.14). Ядро-електронні та електрон-електронні електростатичні взаємодії можна оцінити безпосередньо, але E_{xc} – це різниця між точною енергією та членами, які не можна точно оцінити, і наближення неминучі.

2.2.8. Обмінно-кореляційна енергія E_{xc}

Кон і Шем (1965) запропонували використовувати наближення локальної густини (LD),

$$E_{xc}^{LD} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

де $\varepsilon_{xc}[n]$ є обмінною та кореляційною енергією, що приходить на одну частинку однорідного електронного газу з густиною n . Це гарне наближення, якщо густина майже постійна (Hohenberg and Kohn, 1964), а також при високій густині, де кінетична енергія домінує над членами обміну та кореляції (Kohn and Sham, 1965). Вони відзначили, що це наближення «не діє» на «поверхневі» атоми і в областях перекриття молекул, і дійшли висновку (Kohn and Sham, 1965): «Ми не очікуємо точного опису хімічного зв'язку». Застосовність цього коментаря залежить від визначення «точного», але цю точку зору поділяло багато людей і, безперечно, відстрочило хімічні застосування теорії ФГ на кілька років. Це було спадщиною походження наближення LD в однорідному електронному газі та ігнорування аргументу обмінної дірки Слетера, зазначеного вище.

Узагальнення для спін-поляризованих систем дали фон Барт і Гедін (von Barth, Hedin, 1972) і Раджагопал і Каллавей (Rajagopal, Callaway 1973) та записали наближення локальної спінової густини (LSD):

$$E_{xc}^{LSD} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

де $\varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ – це обмінна та кореляційна енергія на частинку однорідного, спін-поляризованого електронного газу густиною зі спіном вгору та спіном вниз $n_{\uparrow}$ та $n_{\downarrow}$ відповідно (фон Барт та Хедин, 1972).

Наближення X_{α} :

$$E_x^{X_{\alpha}} = -\frac{3}{2}\alpha C \int d\mathbf{r} \{[n_{\uparrow}(\mathbf{r})]^{4/3} + [n_{\downarrow}(\mathbf{r})]^{4/3}\} \quad (2.19)$$

де $C=3(3/4\pi)^{1/3}$, використовувалося в чисельних розрахунках наприкінці 1960-х і 1970-х років. Залежність від α різниці енергій для даного атома або молекули є слабкою для значень поблизу 2/3 (значення Блоха (1929), Дірака (1930а), Гаспара (1954) і Кона та Шема (1965)).

Як правило, густина електронів у молекулах і твердих тілах, далека від густини однорідного електронного газу, і це приводило до того, що достовірність розрахунків, заснованих на властивостях газу постійної густини, часто ставилася під сумнів. Але обговорення деяких загальних властивостей E_{xc} , використовуючи аргументи, що тісно пов'язані з картиною «обмінної діри» Вігнера та Зейтца (1933) та Слетера (1934, 1951, 1968), спростовує сумнів.

2.2.9. Обмінно-кореляційна дірка та E_{xc}

Вирішальним спрощенням у схемі функціоналу густини є співвідношення між взаємодіючою системою, енергію, густиною, яку шукають, та штучною (іноді її називають фіктивною), невзаємодіючою системою, для якої розв'язуються рівняння (2.14) і (2.15). Це можна дослідити, розглядаючи співвідношення $\lambda/|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|$ і змінюючи λ від 0

(невзаємодіюча система) до 1 (фізична система). Два способи зробити це виявилися корисними в контексті ФГ. Перший (Harris and Jones, 1974) розглядав гамільтоніан:

$$H_{\lambda} = T + V + \lambda(V_{ee} + V_{ext} - V) \quad (2.20)$$

де V — (залежний від густини) ефективний потенціал Кона-Шема (рівняння (2.13)), V_{ee} — електрон-електронна взаємодія. Густина для $\lambda=0$ обмежена густиною фізичної системи, а якісна різниця між власними функціями для $\lambda = 0$ і $\lambda = 1$ зменшується. Ця конструкція призводить до виразу для повної енергії E та її компонентів, включаючи обмінну та кореляційну енергії, в термінах інтегралів по λ . Ця конструкція може бути пов'язана з енергією через флуктуації густини в системі та функцією відгуку густини системи електронів, описаної H_{λ} . При цьому всі члени були оцінені для моделі обмеженого електронного газу (Harris and Jones, 1974). Цей розрахунок був частково мотивований очікуваннями, що наближення LD буде добре описувати поверхневу енергію обмеженого електронного газу. Оцінки внесків обміну та кореляції індивідуально відрізнялися від результатів LD, але сума двох компонентів була подібною для значень об'ємної густини, яку розраховували. Цей несподіваний успіх апроксимації LD (для обміну та кореляції) запропонував фізикам спробувати зрозуміти, що стоїть за цим. Розрахунки квантового методу Монте-Карло підтвердили результати LD через багато років (Вуд та ін., 2007).

Цей підхід, у якому густина обмежена як фізична густина системи для $\lambda = 0$ і 1, але не для проміжних значень, може бути реалізований у стандартних програмах для обчислення хвильових функцій і надає детальну інформацію про функціонал густини в невеликих системи (Savin, Colonna, and Teuler, 1998). Однак можна прийняти зовнішній потенціал V_{λ} так, щоб основний стан гамільтоніана H_{λ} мав густину $n(\mathbf{r})$ для всіх λ (Лангрет і Пердью, 1975; Гуннарссон і Лундквіст, 1976). Обмінно-кореляційна енергія взаємодіючої системи може бути виражена як інтеграл по константі зв'язку λ (Langreth and Perdew, 1975; Gunnarsson and Lundqvist, 1976):

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{r}'|} n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (2.21)$$

3

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1] \quad (2.22)$$

Форма цього виразу, де фізична густина $n(\mathbf{r})$ зустрічається як член, що інтегрований по всьому простору, є зручною в контексті ФГ (порівняй рівняння (2.17) і (2.18)) і ширше використовується.

Функція $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ – парно-кореляційна функція системи з густиною $n(\mathbf{r})$ і кулонівською взаємодією λV_{ee} . Обмінно-кореляційна дірка n_{xc} описує той факт, що електрон у точці $\mathbf{r}$ зменшує ймовірність знайти його в $\mathbf{r}'$, а E_{xc} — це просто енергія, що виникає в результаті взаємодії між електроном і його обмінно-кореляційною діркою. Це пряме узагальнення роботи Wigner і Seitz (1933, 1934) і Slater (1934, 1951). Було показано (Колонна та Савін, 1999), що результати для атомів серії Не та Ве при використанні двох схем є подібними.

По-друге, ізотропна природа кулонівської взаємодії V_{ee} має важливі наслідки. Заміна змінної $\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ у рівнянні (2.21) дає:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int_0^\infty dR R^2 \frac{1}{R} \int d\Omega n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.23)$$

Рівняння (2.23) показує, що обмінно-кореляційна енергія залежить лише від сферичного середнього $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, так що наближення для E_{xc} , які добре описують це середнє значення, можуть дати точне значення обмінно-кореляційної енергії. По-третє, визначення функції парної кореляції призводить до правила суми, яке вимагає, щоб обмінно-кореляційна дірка відповідала видаленню одного електрона, тобто для всіх $\mathbf{r}$:

$$\int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1 \quad (2.24)$$

Якщо пов'язувати обмін із межею $\lambda=0$, окремі правила суми на обмінній n_x і кореляційній дірці n_c призведуть до -1 та 0 відповідно. Обмінна

дірка $n_x(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ завжди має бути ≤ 0 . Це означає, що можна вважати $-n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}'-\mathbf{r})$ як нормалізований ваговий коефіцієнт, і визначити радіус обмінно-кореляційної дірки локально для певного значення $\mathbf{r}$:

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\mathbf{r}} = - \int d\mathbf{R} \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{R}|} \quad (2.25)$$

Це приводить до:

$$E_{xc} = - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.26)$$

Уведене рівняння (2.24) виконується, E_{xc} визначається і не залежить від несферичних частин n_{xc} (Gunnarsson and Lundqvist, 1976). Це наближення E_{xc} призводить до хороших повних енергій (і структур) для розподілу густини далеко від областей очевидної дійсності. Що і показано на рис. 2.5, де обмінна дірка в атомі азоту показана для репрезентативного значення $\mathbf{r}$ як для локальної густини, так і для точного випадку (Хартрі-Фока). Дірки якісно відрізняються: дірка LD є сферично симетричною та зосереджена на електроні, тоді як точна дірка має велику вагу в ядрі та є асиметричною. Тим не менш, сферичні середні подібні, і це вірно для інших значень $\mathbf{r}$. Обмінні енергії, знайдені за рівнянням (2.26) відрізняються трохи більше ніж на 10% (LSD: $-11,79$ Ry, точне: $-13,19$ Ry) (Gunnarsson, Jonson, and Lundqvist, 1979).

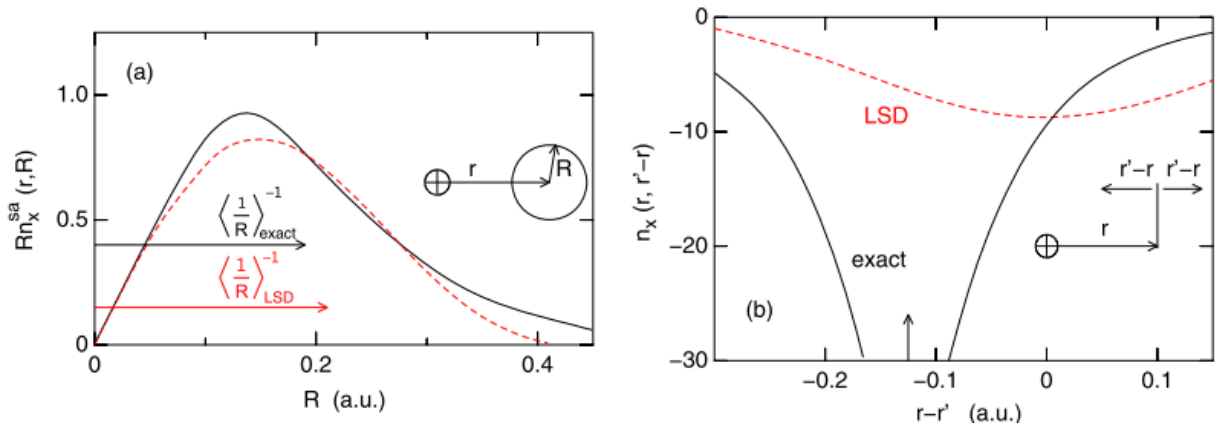


Рис. 2.5. Величини точних (суцільні) та LSD (штрихові) обмінних дірок $n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}'-\mathbf{r})$ для електрона зі спіном вгору в атомі азоту для $\mathbf{r}=0.13$ а.у. Зліва: дірка вздовж лінії, що проходить через ядро (стрілка) та електрон ($\mathbf{r}'-\mathbf{r}=0$).

Справа: Сферичні середні значення дірок і $\langle l=\mathbf{R} \rangle$ (рівняння (2.25). Від Джонса і Гуннарссона, 1989

Слід обережно інтерпретувати зміну кількості посилань на теорію функціоналу густини та пов'язані з нею теми (рис. 2.2). Різке зростання після 1990 року приховує той факт, що багато статей, які ми сьогодні асоціюємо з функціоналом густини (Хартрі-Фока-Слейтера, X_α , електронна смугова структура), не згадували про це. Здається, приблизно в цей час багато хто зрозумів, що вони весь час проводили розрахунки за функціоналом густини. Проте до 1990 року вже була проведена теоретична та обчислювальна робота, яка виявилася вирішальною для остаточного визнання методу функціоналу електронної густини.

2.3. Основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосовані в програмному коді КДПУ

Алгоритм коду, за допомогою якого отримані всі результати даного дослідження, базується на теоретичних положеннях, які обговорені раніше, і не враховує спіні. У всіх виразах використовуються атомні одиниці.

Усі розрахунки виконано з використанням програмного коду КДПУ [-].

Основні стани електронно-ядерних систем були виявлені за допомогою самоузгодженого розв'язку одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\delta U}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Під час розв'язання цих рівнянь використовувався формалізм псевдопотенціалу, згідно з яким тверде тіло розглядається як сукупність валентних електронів й іонних остовів. Нами використовується *ab initio* псевдопотенціал Бечелета-Хемена-Шльотера. Повний кристалічний потенціал будується, як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами (ядро + остовні електрони),

розташованими в положеннях $\mathbf{R}_s$, які періодично повторюються для кристалів:

$$V_{crystal}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_p \sum_s V_s^{PS}(\mathbf{r} - \mathbf{p} - \mathbf{R}_s) \quad (2.28)$$

Для неперіодичних систем, таких як тонка плівка або кластер, проблему відсутності періодичності можна обійти за допомогою методу суперрешітки. Наприклад, кластер періодично повторюється в просторі, але відстань між кожним кластером і його періодичними зображеннями настільки велика, що їх взаємодія незначна. Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) решітки створює періодичний потенціал і, отже, накладає таку саму періодичність на густину. Потенціал Кона-Шема періодичної системи демонструє таку ж періодичність, як і решітка, а орбіталі Кона-Шема можна записати у формі Блоха:

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.29)$$

де $\mathbf{k}$ є вектором із першої зони Бриллюена суперрешітки. Функція $u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ має періодичність у просторі суперрешітки. Індекс «j» проходить по всіх станах. Оскільки плоскі хвилі утворюють повний і ортонормований набір функцій, їх можна використовувати для розкладення орбіталей:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

де $\mathbf{G}$ - вектор в оберненому просторі, Ω – об'єм одиничних комірок, з яких складається періодичний кристал або штучна суперрешітка під час відтворення неперіодичних об'єктів.

Рівняння (2.27) після перетворення Фур'є у обернений простір має вигляд:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right] = 0 \quad (2.31)$$

де V_{KS} є потенціалом Кона-Шема:

$$V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{ps}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.32)$$

де V_{xc} є обмінно-кореляційним потенціалом. Для його розрахунку ми використали наближення Сіперлі-Олде, яке було параметризовано Пердью та Зунге.

Основним значенням у формалізмі функціонала електронної густини є густина заряду. Вона оцінюється із самоузгодженого розв'язку рівнянь (2.31), який необхідно виконати в усіх точках неприводимої частини зони Бриллюена:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\mathbf{G}'} b_j^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}' + \alpha \mathbf{G}) b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (2.33)$$

де індекс j проходить по всім зайнятим станам, $\mathbf{k}$ є вектором із першої зони Бриллюена суперрешітки, N_T є числом операторів α в точковій групі T атомного базису, а фактор 2 враховує спінове виродження.

Оціночне зусилля можна зменшити, якщо інтеграл по зоні Бриллюена апроксимувати підсумовуванням по особливим точкам зони Бриллюена. Можна із задовільною точністю замінити підсумовування за кінцевим числом спеціальних точок однією Γ -точкою із зони Бриллюена, особливо це стосується штучних періодичних систем.

Кулонівський потенціал вздовж заданого напрямку розраховували за формулою, яка в оберненому просторі має вигляд:

$$V_h(\mathbf{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (2.34)$$

де $\rho(\mathbf{G})$ – фур'є-компонента електронної густини (2.33).

Наші розрахунки проводились за таких умов: підсумовування по зоні Бриллюена була змінена розрахунком в одній точці зони Бриллюена (Γ -точка). Ітерації самоузгодження припинялися, якщо результати розрахунку поточної ітерації збігалися з попередньою із заданою похибкою. Їх кількість змінювалася залежно від об'єкта, що обчислюється, але, зазвичай, наші результати збігалися після 5-6 ітерацій. Кількість плоских хвиль у розкладі хвильової функції була урізана за допомогою пробних розрахунків та

оцінювання фізичності отриманих результатів (просторового розподілу електронної густини, величин зарядів в околі певних атомів, загальних уявлень про змодельовану наноструктуру) або оцінювання отриманих результатів у порівнянні з результатами, отриманими іншими авторами. Із досвіду кількість плоских хвиль вибирали приблизно 20-25 хвиль, що приходяться на один атом базису. Атомний базис не оптимізувався.

Для оцінювання перерозподілу заряду електронів між атомами розраховувався вираз в околі атома α в об'ємі V :

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}} n(\mathbf{r}) d^3 \quad (2.34)$$

Сили, що діють на атом s , розраховуються як похідна із знаком мінус від повної енергії за базисним вектором $\mathbf{r}_s$, згідно з теоремою Гелмана-Фейнмана. Складові сил від електронної та іонної підсистем визначаються:

$$\mathbf{F}^s = \mathbf{F}_e^s + \mathbf{F}_c^s \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_e^s &= i\Omega_c \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) \mathbf{G} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_s} v_s(\mathbf{G}) - \\ &- \sum_{i, \mathbf{G}, \mathbf{G}', l} n_i \Psi_i^*(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) (\mathbf{G} - \mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}_{s,l}} v_{s,l}(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}, \mathbf{k}_i + \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_c^s &= 2Z_s \sum_{s' \neq s} Z_{s'} \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{G}} \left(\frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|^2} \sin(\mathbf{G}(\mathbf{T}_s - \mathbf{r}_{s'})) e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}} \right) + \\ &+ 2Z_s \sum_{s' \neq s} Z_{s'} \sum_l \left(\frac{\mathbf{x} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{x}|)}{|\mathbf{x}|^3} + \frac{2\eta\mathbf{x}}{\sqrt{\pi}|\mathbf{x}|^2} e^{-|\mathbf{x}|^2} \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Тут, $\mathbf{x} = \mathbf{l} + \mathbf{r}_s + \mathbf{r}_s$, Ω_c – об'єм одиничної комірки, $\mathbf{r}_s$ – базисний вектор атому s , Z_s – заряд остову, $\mathbf{l}$ – вектор просторової решітки, η – параметр збіжності функції Евальду $erfc$.

У досліджуваних атомних системах штучну трансляційну симетрію було введено шляхом побудови суперрешітки з примітивною тетрагональною коміркою й атомним базисом, який містив повну інформацію про досліджувану систему. Комірка транлювалася в трьох ортогональних напрямках.

Висновки до розділу 2

Вказано, що на сьогодні теорія функціоналу густини використовується успішно як для молекул так і матеріалів у твердому стані.

Описано кроки становлення теорії функціоналу електронної густини.

Обговорено ідею обмінно-кореляційної дірки.

Вказано, що більшість кодів відрізняються деталями реалізації, але вони дуже добре узгоджуються між собою і забезпечують відтворюваність прогнозів теорії функціоналу густини.

РОЗДІЛ 3. ЗМІЩЕННЯ ЗАРЯДІВ У П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ, МЕХАНІЧНО ДЕФОРМОВАНИХ ЗОВНІШНЬОЮ СИЛОЮ

Третій розділ ґрунтується на результатах робіт [Д1-Д7] і в ньому представлені розрахункові дані щодо вивчення деталей кореляції між п'єзовластивостями та атомною структурою двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe); наноструктур на основі HfO_2 ; полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази.

3.1. П'єзоелектричні ефекти у 2D напівпровідниках на основі монохалькогенідів IV групи (GeSe, GeS)

П'єзоелектричний ефект в наноструктурованих напівпровідниках привертає значну увагу в останні роки. У 2006 році група Zhong Lin Wang спостерігала п'єзоелектричну генерацію в нанодротах ZnO і ввела новий термін – п'єзотроніка [124, 125]. П'єзотроніка досліджує властивості зв'язку п'єзоелектричних та інших характеристик напівпровідників. Швидкий розвиток п'єзоелектричних застосувань, включаючи портативну електроніку та взаємодію «людина-машина», висуває нові вимоги до п'єзоелектричних матеріалів, які мають бути дуже гнучкими та тонкими. Звичайні п'єзоелектричні матеріали, такі як п'єзоелектрична кераміка та п'єзоелектричні напівпровідники, страждають від крихкості та значних розмірів, тоді як, 2D матеріали з товщиною в декілька атомних шарів та механічною гнучкістю розглядаються як нове покоління п'єзоелектричних матеріалів. Існуючі 2D матеріали є п'єзоелектричними, якщо вони задовольняють двом критеріям: вони повинні мати несиметричну кристалічну структуру та бути неметалевими [126]. Сімейство двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи не є п'єзоелектричними в об'ємній фазі, оскільки вони є центросиметричними.

Однак центр інверсії зникає у моношарах, що призводить до появи п'єзоелектрики [127]. Сильний ковалентний зв'язок у площині та слабка Ван-дер-Ваальсова взаємодія між шарами в цих 2D матеріалах забезпечують високу стабільність у площині, що дозволяє виробляти їх вільно підвішеними. Принципово цікавим є дослідження п'єзоелектрики на атомарному рівні.

Нами досліджено п'єзоелектричні ефекти двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe) методами теорії функціоналу густини та першопринципного псевдопотенціалу на основі власного програмного коду [128,129]. Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів і кулонівського потенціалу в поперечному напрямку, значення електричних зарядів в околі остовів поверхневих атомів. Обговорено перерозподіл валентних електронів у плівках з парною кількістю моношарів (центросиметричних) і з непарною кількістю (нецентросиметричних) при механічній дії.

У досліджуваних атомних системах штучну трансляційну симетрію було введено шляхом побудови суперґратки з примітивною тетрагональною коміркою та атомним базисом, який містить повну інформацію про досліджувану систему. Комірка транслюється в трьох ортогональних напрямках. Для розрахунків були розроблені такі об'єкти:

Об'єкт 1: нескінченна вільно підвішена плівка GeS з двох моношарів (бішар) (центросиметрична плівка). Об'єм GeS має орторомбічну структуру з вісьмома атомами на примітивну комірку, по чотири кожного виду, у координатних позиціях $\pm\left(u, \frac{1}{4}, \omega\right); \pm\left(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+\omega\right)$ [130]. Примітивна комірка містить два бішари, складені один на одного. Кожен атом ковалентно зв'язаний з трьома сусідами іншого сорту, утворюючи зигзагоподібні ряди елементів, що чергуються. Таким чином, у кожному атомі є неспарений електрон та три зв'язки тетраедричної координації, як і в чорному фосфорі,

що призводить до його характерної хвилястої структури. Параметри решітки та дробові позиції атомів: $u(\text{Ge}) = 0,127a$, $w(\text{Ge}) = 0,122c$, $u(\text{S}) = 0,499a$, $w(\text{S}) = -0,151c$, $a=4,30 \text{ \AA}$, $b=3,64 \text{ \AA}$, $c=10,47 \text{ \AA}$. Одиночна комірка суперґратки мала параметри $a=4,30 \text{ \AA}$, $b=3,64 \text{ \AA}$, $c=12,17 \text{ \AA}$; базис складався з 8 атомів (чотирьох атомів Ge і чотирьох атомів S, радіус атома S – $0.8 \text{ \AA}$), як на рис. 3.1 (ліворуч).

Об'єкт 2: нескінченна вільно підвішена плівка GeS з одним моношаром (нецентросиметрична). При цьому одинична комірка суперґратки ($a=4,30 \text{ \AA}$, $b=3,64 \text{ \AA}$, $c=18,52 \text{ \AA}$) містить все ж таки два моношари, які віддалені вакуумним проміжком, що унеможливорює взаємодію між електронною та іонною підсистемами моношарів (мінімальна відстань між моношарами, при якій не спостерігалася взаємодія складала $5 \text{ \AA}$; ознакою відсутності взаємодії було нульове значення густини розподілу валентних електронів в області між моношарами) .

Об'єкт 3: нескінченна вільно підвішена плівка GeSe з двох моношарів (бішар) (центросиметрична плівка). Об'єм GeSe має орторомбічну структуру з вісьмома атомами на примітивну комірку, по чотири кожного виду, у координатних позиціях $\pm\left(u, \frac{1}{4}, \omega\right); \pm\left(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}+\omega\right)$ [130]. Параметри решітки та дробові позиції атомів: $u(\text{Ge}) = 0,127a$, $w(\text{Ge}) = 0,122c$, $u(\text{Se}) = 0,499a$, $w(\text{Se}) = -0,151c$, $a=4,388 \text{ \AA}$, $b=3,833 \text{ \AA}$, $c=10,82 \text{ \AA}$. Одиночна комірка суперґратки мала параметри $a=4,388 \text{ \AA}$, $b=3,833 \text{ \AA}$, $c=12,7 \text{ \AA}$, радіус атома Se – $1.4 \text{ \AA}$.

Об'єкт 4: нескінченна вільно підвішена плівка GeSe з одним моношаром (нецентросиметрична). Одинична комірка суперґратки ($a=4,388 \text{ \AA}$, $b=3,833 \text{ \AA}$, $c=18,52 \text{ \AA}$) містить два моношари, які віддалені на відстань у $5 \text{ \AA}$ та не взаємодіють один з одним, як на рис. 3.1 (праворуч).

Моделювання механічних впливів типу статичного стиснення проводилось шляхом зміни відповідних координат атомів у напрямку сили стиснення: для плівки з вільними поверхнями (001) сила стиснення діяла в

напрямку $[001]$, що спряжене з декартовим напрямком Z , і, відповідно, Z -координати атомів зменшувалися до 9% від початкових з кроком 1%.

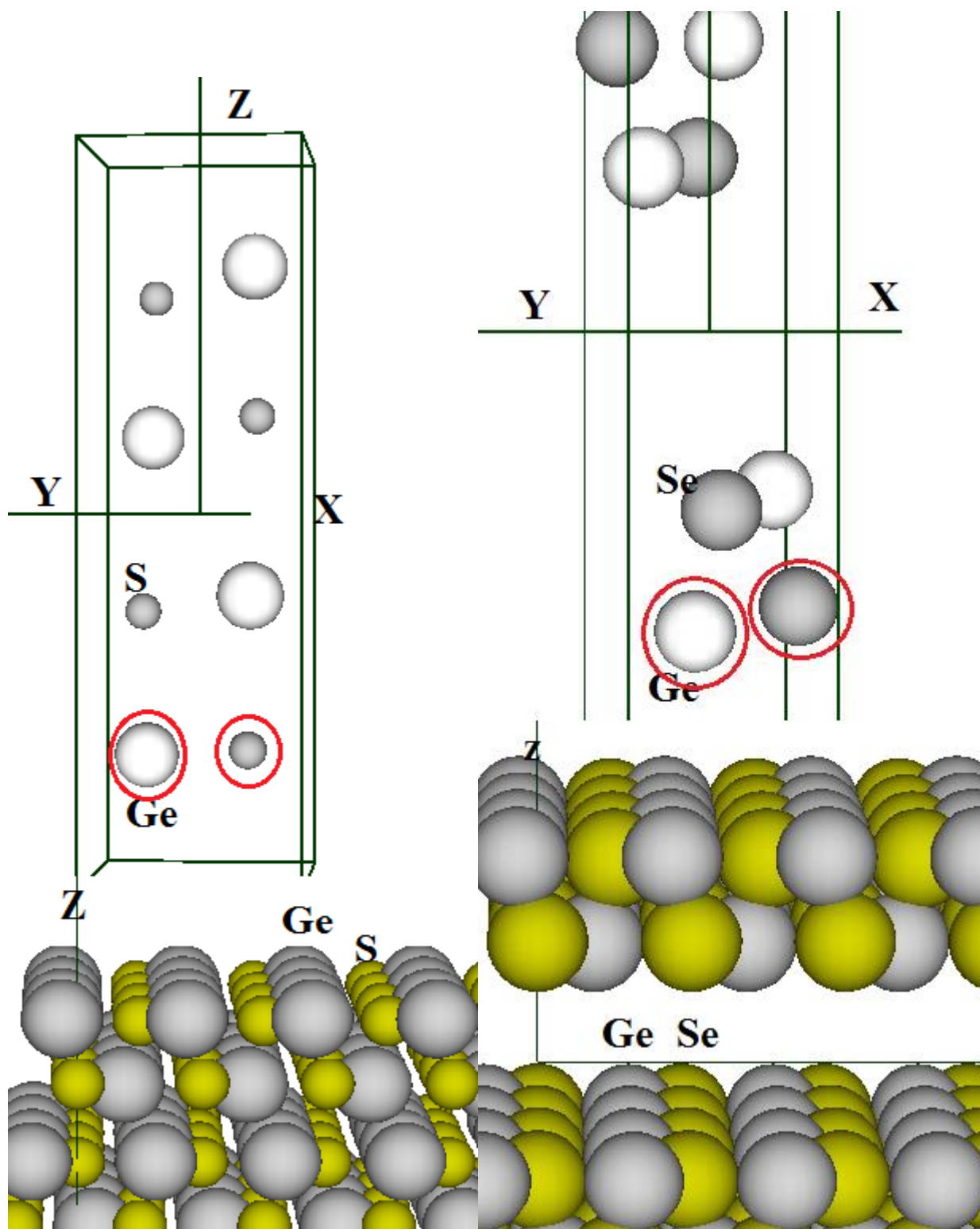


Рис. 3.1. Одиничні комірки штучної суперґратки з атомними базисами для різних об'єктів обчислення: об'єкт 1, одна нескінченна вільно підвішена плівка GeS з двох моношарів (бішар) (центросиметрична плівка)(ліворуч);

об'єкт 3, дві нескінченні вільно підвішені плівки з одним моношаром (нецентросиметричні) GeSe (праворуч)

Аналізуючи зміни розподілу валентних електронів в області плівок з парною та непарною кількістю моношарів, ми оцінювали ступінь впливу внутрішніх механічних напружень та наявність центру симетрії в атомній структурі плівок, в залежності від величини внутрішнього електричного потенціалу плівки.

Результати розрахунків наведені в таблицях 3.1, 3.2 та на рис. 3.2 – 3.3.

У таблиці 3.1 наведені значення електричних зарядів на остовах атомів Ge, S, Se об'єктів 1 – 4, які оцінені за формулою (2.35) в сферичному об'ємі з радіусом 1.3 Å (атоми, для яких обчислювався заряд, виділені на рис. 3.1 колом) в залежності від рівня вертикального стиснення плівок. Електричні заряди обчислювалися в атомній системі одиниць, в якій заряд електрона дорівнює одиниці.

Таблиця 3.1.

Значення електричних зарядів в околі остовів поверхневих атомів Ge, S або Se об'єктів 1 – 4 в залежності від стиснення плівок від 0 % до 9 %

Атом	Об'єкт 1, GeS, бішар	Об'єкт 2, GeS, моношар	Об'єкт 3, GeSe, бішар	Об'єкт 4, GeSe, моношар
Ge	3,0145	1,4087	1,0414	2,9757
	2,9845	1,4096	1,0136	2,8503
	2,9438	1,5255	0,9837	2,4302
	2,8777	1,5086	0,9516	2,1960
	2,8375	1,4919	0,9178	1,5933
	2,8047	1,4782	0,8827	1,1707
	2,7927	1,4681	1,3035	1,0977
	2,7742	1,4601	1,3874	0,7955

	2,7389	1,4523	1,3604	0,5049
	2,6800	1,4381	1,3235	0,2841
S (Se)	-1,4000	-2,3170	-1,5072	3,7593
	-1,2078	-2,2674	-1,5048	3,483
	-1,0119	-1,8812	-1,5001	2,1069
	-0,4443	-1,8138	-1,4931	1,455
	0,1103	-1,7585	-1,4835	0,4487
	0,2247	-1,7021	-1,4716	0,0678
	0,3047	-1,6391	-1,2786	0,1918
	0,3424	-1,5696	-1,3268	0,0054
	0,3637	-1,4973	-1,3029	-0,1893
	0,3340	-1,4286	-1,2818	-0,3159

Перерозподіл заряду під час стиснення між атомами Ge та атомами S (або Se) у бі-шарах GeS та GeSe, більш суттєвий ніж у моношарах. З іншого боку перерозподіл заряду під час стиснення між атомами Ge та атомами S у моно- та бішарах GeS, більш суттєвий ніж у моно- та бішарах GeSe. Останнє пов'язано з деякою різницею в електронегативності атомів Se та S. Електронегативність цих елементів за шкалою Полінга: Ge=2.0, S=2.6, Se=2.5, їх атомні радіуси такі: Ge=1.3 Å, S=0.8 Å, Se=1.4 Å. При різниці електронегативностей двох атомів, атом із більшою електронегативністю здійснює електростатичний вплив на оточення, внаслідок чого в іншому атомі відбувається зміщення електронних оболонок, тобто проявляється більша поляризація зв'язку пари Ge-S ніж пари Ge-Se. Частка іонності ковалентного зв'язку зумовлена появою ефективного заряду в поляризованих ковалентних парах (дивись Табл. 3.1 та Рис. 3.2).

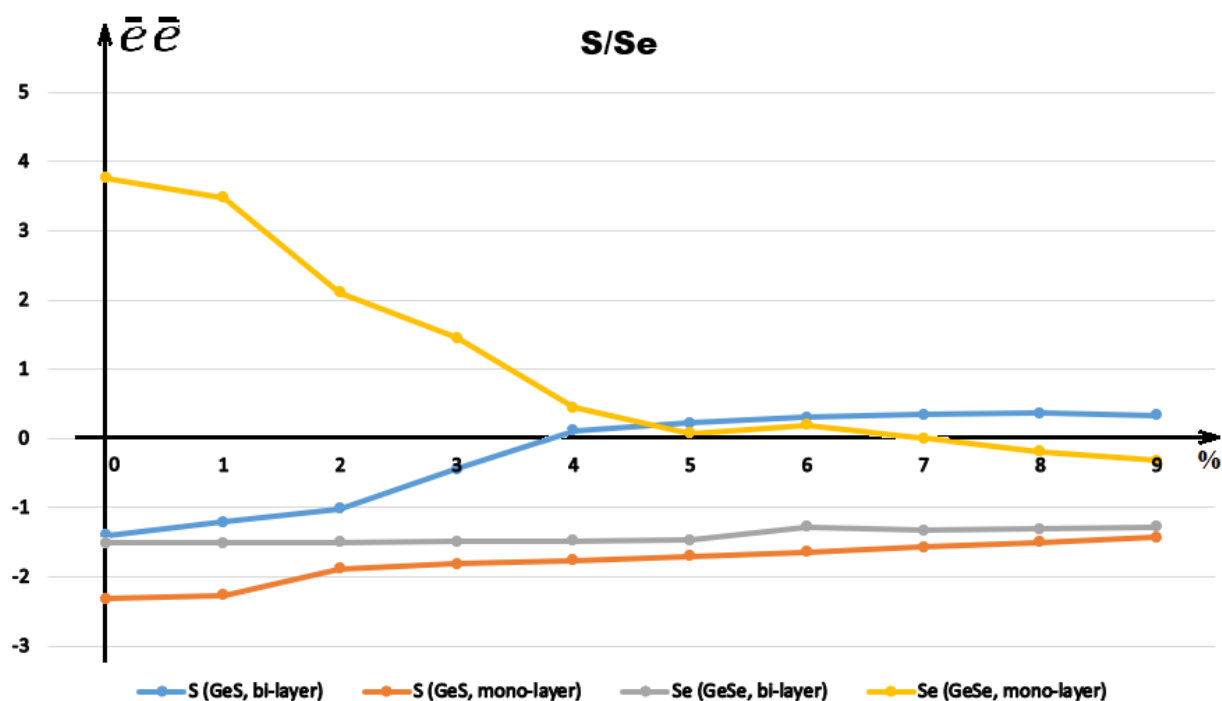
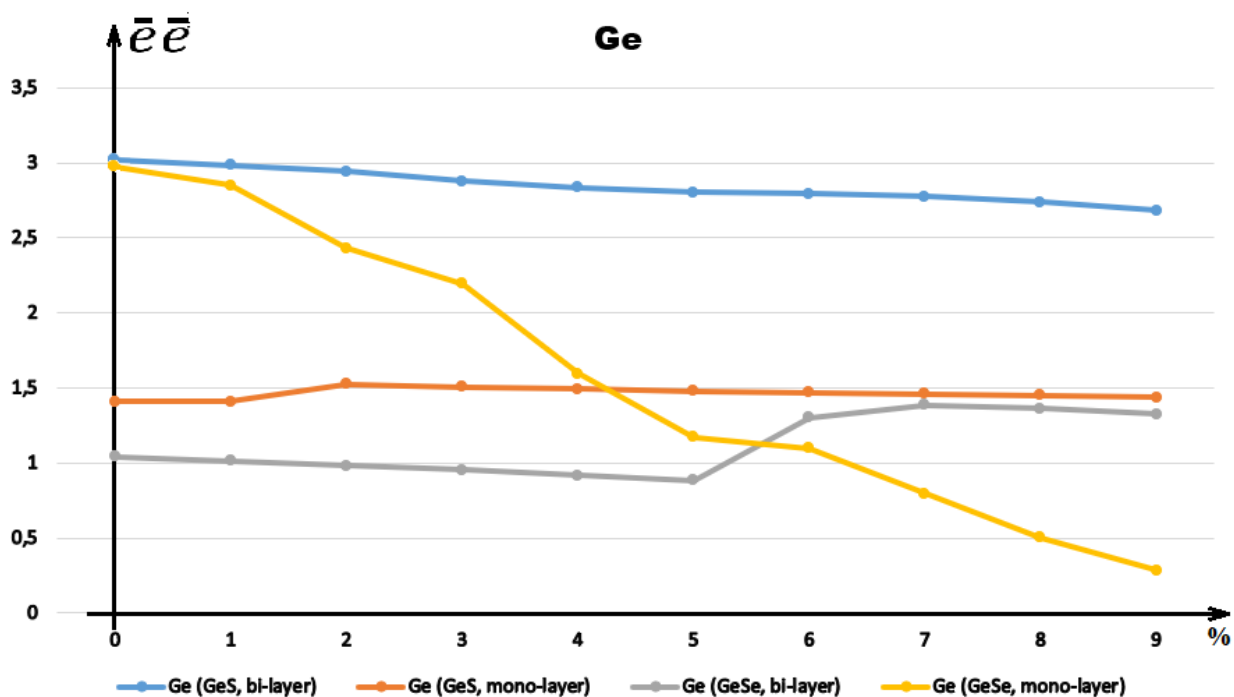


Рис. 3.2. Значення електричних зарядів в околі остовів поверхневих атомів Ge, S та Se для об'єктів 1–4 залежно від стиснення плівок від 0% до 9%

Що стосується просторових розподілів густини валентних електронів для плівок, що зображені на рис. 3.3, то вони підтверджують більш значну

перебудову електронної густини при стисненні в бі-шарових плівках як GeS так GeSe, але більш значну в плівках GeS.

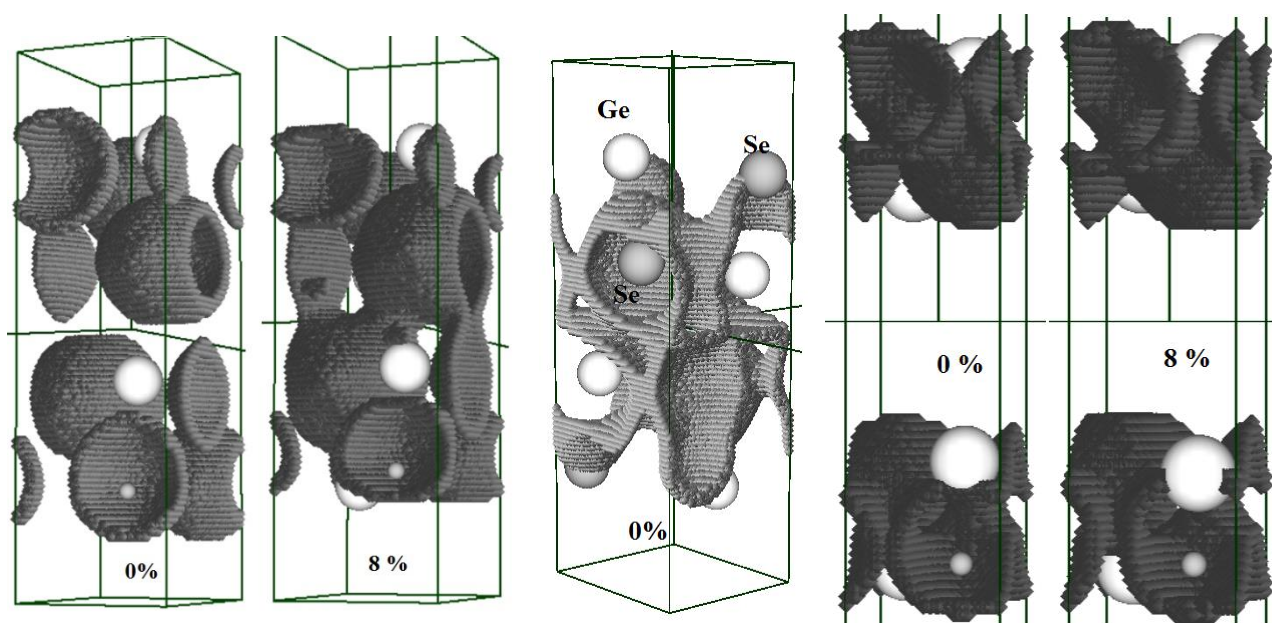


Рис. 3.3. Просторові розподіли густини валентних електронів в інтервалі 0,2-0,1 від максимального значення у плівці GeS (бішар, об'єкт 1 – зліва), у плівці GeSe (бішар, об'єкт 3 – у посередині), у плівці GeS (моношар, об'єкт 2 – справа)

Отже, вертикальне стиснення плівок призводить до перерозподілу заряду, що спричиняє перебудову поперек плівок внутрішніх електричних полів з потенціалами, форма розподілу і значення яких наводяться в таблиці 3.2 та на рис. 3.4.

Таблиця 3.2

Максимальні значення в розподілах потенціалів поперечних електричних полів в об'єктах 1 – 4 в залежності від стиснення плівок від 0 % до 9 %

Об'єкт 1, GeS, бішар	Об'єкт 2, GeS, моношар	Об'єкт 3, GeSe, бішар	Об'єкт 4, GeSe, моношар
3,939	3,806	2,256	4,832

4,14	3,856	2,343	4,819
4,332	4,032	2,435	4,525
4,73	4,109	2,531	4,434
5,263	4,186	2,63	4,217
5,473	4,267	2,734	4,175
5,677	4,356	3,059	4,254
5,855	4,454	3,173	4,26
6,022	4,56	3,295	4,272
6,134	4,673	3,415	4,302

Рельєфи розподілів кулонівського потенціалу поперек плівки, що складається із двох моношарів (бішар), які взаємодіють між собою слабкими силами Ван-дер-Ваальса, та мають сильні ковалентно-іонні взаємодії всередині моно-шарів, відбивають своєю формою вказані взаємодії (Рис. 3.4, верхній). Стиснення бішару плівки робить рельєф розподілу кулонівського потенціалу більш крутим у напрямку від області між моношарами до зовнішньої сторони плівки. При цьому, «робоча» різниця потенціалів формується, саме, на одному моношарі, але при умові, що він є складовою частиною бішару, тобто в атомній системі, яка має центр симетрії. Тоді як на ізольованих моношарах, що не мають центра інверсії формується потенціал, розподіл якого не приводить до ненульової різниці потенціалів поперек плівки.

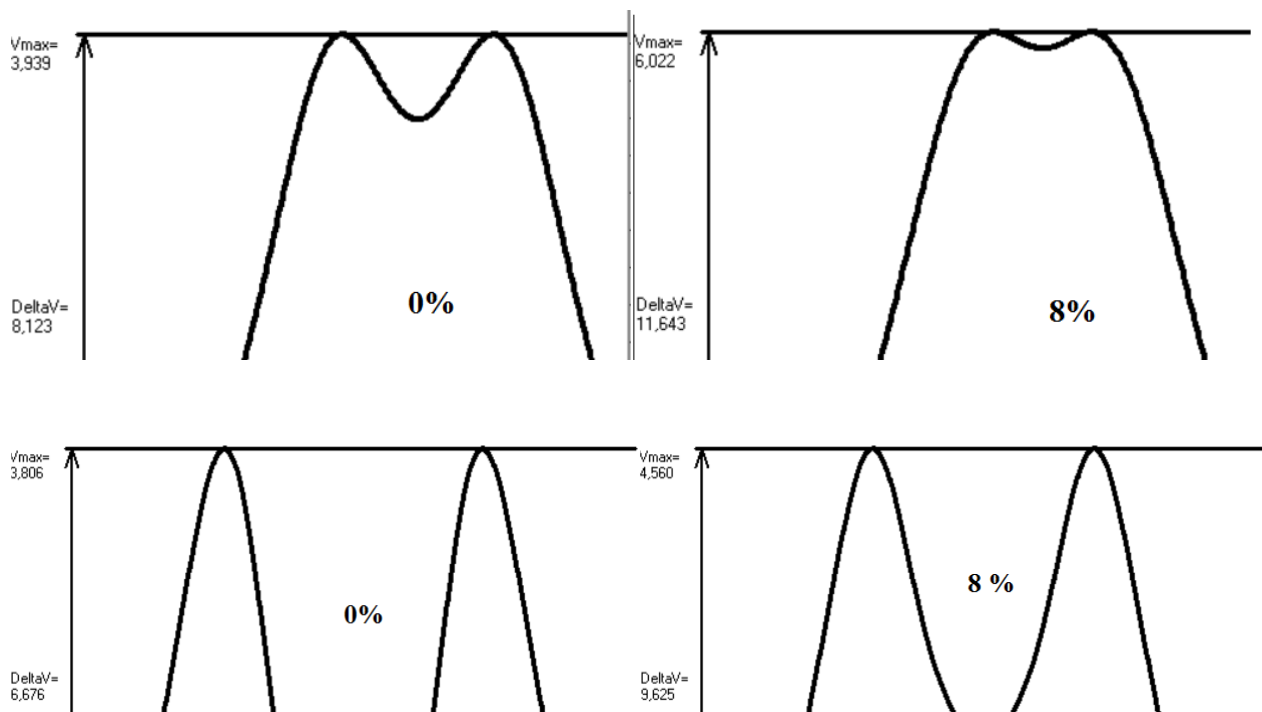


Рис. 3.4. Розподіли кулонівських потенціалів поперек (напрямок Z) плівки GeS (бішар, об'єкт 1 - зверху) та плівки GeS (моношар, об'єкт 2 - знизу)

3.2 П'єзоелектрична активність наноструктур на основі HfO_2

Важливо знати, чи мають знаки п'єзоелектричного коефіцієнта в п'єзоелектричних матеріалах тільки позитивні чи негативні значення, чи суміш локальних негативних і позитивних відгуків. Більшість п'єзоелектричних матеріалів демонструють позитивну поздовжню п'єзоелектрику, у якій поляризація зростає із зовнішньою деформацією розтягу уздовж полярного напрямку і призводить до позитивного п'єзоелектричного коефіцієнта. Навпаки, рідко повідомляють про матеріали з негативною поздовжньою п'єзоелектрикою, де поляризація зменшується з деформацією розтягу в полярному напрямку, демонструючи негативну поздовжню п'єзоелектрику. Наприклад, нещодавно було передбачено на підставі перших принципів, що звичайна сегнетоелектрична фаза HfO_2 (орторомбічна з просторовою групою Pca2_1) представляє негативний

поздовжній п'єзоефект, проте існуючі експериментальні вимірювання п'єзоефекту оксиду гафнію свідчать про перовскітоподібну поведінку (тобто позитивний поздовжній ефект) [131]. Для з'ясування фізичних механізмів, що керують цими явищами, необхідні дослідження на атомному рівні.

Нами досліджено п'єзоелектричні ефекти наноплівок та нанокластерів HfO_2 методами теорії функціоналу густини та першопринципного псевдопотенціалу на основі власного програмного коду [132, 133]. Розраховано та обговорено просторові розподіли густини валентних електронів, кулонівські потенціали, локальні силові реакції електронної підсистеми, катіонної, аніонної підґраток оксиду гафнію на деформації.

Для розрахунків був розроблений такі об'єкти:

- нескінченна вільно підвішена плівка із шести моношарів нецентросиметричного орторомбічного HfO_2 з просторовою групою Rca2_1 (ця фаза широко визнана як найбільш відповідальною за сегнетоелектричну поведінку [134]. Кристал з просторовою групою Rca2_1 має орторомбічну структуру з 12-ю атомами на одиничну комірку. Позиції Уайкова (Wyckoff) центрів базисних атомів, що складають цю структуру, індекси, що позначають кратність позиції і числові значення вільних координат цих позицій в одиничній комірці для атомів Hf та O є 4a та:

(1) x, y, z ; (2) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$; (3) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$; (4) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$;

Hf1: $x=0.0337a$; $y=0.2670b$; $z=0.4989c$;

O1: $x=0.3654a$; $y=0.0701b$; $z=0.6444c$;

O2: $x=0.7320a$; $y=0.4511b$; $z=0.7498c$;

$a=5.291 \text{ \AA}$, $b=5.063 \text{ \AA}$, $c=5.093 \text{ \AA}$.

Одиночна комірка штучної суперґратки була з параметрами $a=5,291 \text{ \AA}$, $b=5,063 \text{ \AA}$, $c=10 \text{ \AA}$; атомний базис складалася з 12 атомів (чотири атомів Hf та вісім атомів O). Одиночна комірка кристала і одиночна комірка суперґратки мали однакові параметри в кристалографічних напрямках **a** і **b**, які сполучені з Декартовими осями X і Y, і різні в напрямку **c** (Z). Такі значення параметрів одиничної комірки суперґратки моделювали

нескінченну плівку в напрямках X , Y , але кінцевих розмірів з вільною поверхнею (001) та товщиною 4,54 ангстрема в напрямку Z за рахунок введення вакуумних проміжків у комірку, як на рис. 3.5;

- 12 атомний кластер HfO_2 , ізолюваність якого забезпечувалася введенням вакуумних проміжків у напрямках X , Y та Z .

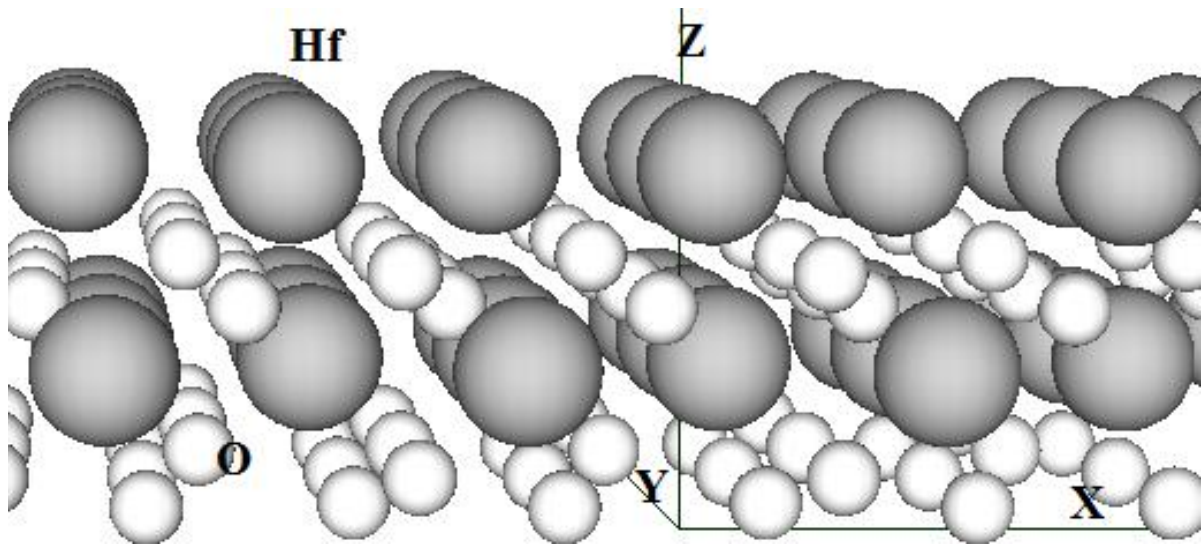


Рис. 3.5. Нескінченна вільно підвішена плівка HfO_2 із шістьма моношарами (нецентросиметрична)

Результати аналізу змін розподілу валентних електронів у товщі плівки та кластеру, сил, які діють на окремий атом з боку електронної та іонної підсистем плівки (кластеру), рельєфів розподілу кулонівського потенціалу по атомних шарах плівки (кластеру) під впливом механічного стиснення наведені в таблицях і на рисунках.

Для окремих кристалів матеріалів з іонною складовою хімічного зв'язку зі структурою, позбавленою центральної симетрії, існує певний тип поверхневих орієнтацій, які називаються полярними поверхнями. Формальне визначення для цих поверхонь можна отримати, розглянувши проекцію дипольного моменту, пов'язаного з елементарною коміркою (яка відмінна від нуля, оскільки немає центральної симетрії) на нормаль до поверхні. Якщо ця проекція відмінна від нуля для заданої орієнтації поверхні, використовується

термін «полярна поверхня». У випадку HfO_2 дипольний момент елементарної комірки спрямований уздовж кристалографічного напрямку $[001]$ [134,135,136]. Наявність відмінного від нуля дипольного моменту на елементарну комірку для полярних поверхонь призводить до виникнення електростатичного поля. Аналізуючи зміни розподілу електричних потенціалів у площині поверхонь, можна оцінити ступінь впливу механічного стиснення на загальний розподіл електронної густини, оскільки саме він визначає розподіл потенціалу. Для стиснутих плівок спостерігається перехід електронного заряду від поверхні, вистеленої атомами гафнію, до протилежної поверхні, вистеленої атомами кисню.

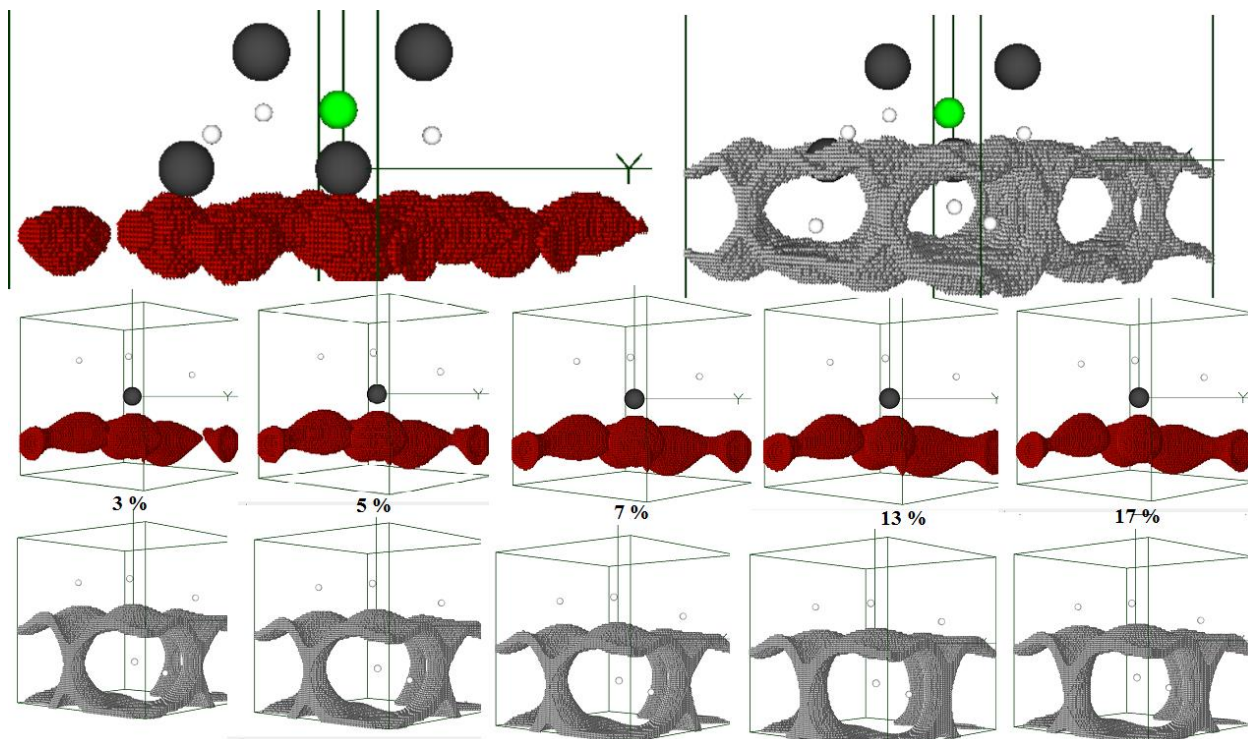


Рис. 3.6. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень: в інтервалі 0,8-0,7 від максимального значення в нестиснутій плівці HfO_2 (верхній ряд, ліворуч); в інтервалі 0,2-0,1 від максимального значення в нестиснутій плівці HfO_2 (верхній ряд, праворуч). Середній і нижній рядки показують розподіли для вище вказаних ізозначень, але під впливом механічного стиснення

На картах просторового розподілу густини валентних електронів у плівці фіксується різка поляризація, а саме, заряд валентних електронів групується на кисневій поверхні плівки, залишаючи позитивно заряджені іонні остови гафнію на протилежній поверхні плівки неекранованими. Такий розподіл зарядів валентних електронів фіксується в плівці без механічної дії; за наявності стиснення поляризація в розподілі заряду стає більш інтенсивною (рис. 3.6). А саме, дивлячись на розподіли густини валентних електронів для ізозначень в межах 0,8-0,7 від максимального значення в нестиснутій плівці HfO_2 , а потім у стиснутій, можна побачити, що «хмара електронної густини» на поверхні кисню спочатку виглядає несучільною, має розриви, а потім, при стисненні плівки, стає суцільною і збільшується в об'ємі. Таке ж збільшення об'єму розподілу густини валентних електронів, що припадає на кисневу поверхню, спостерігається і для ізозначень в межах 0,2-0,1.

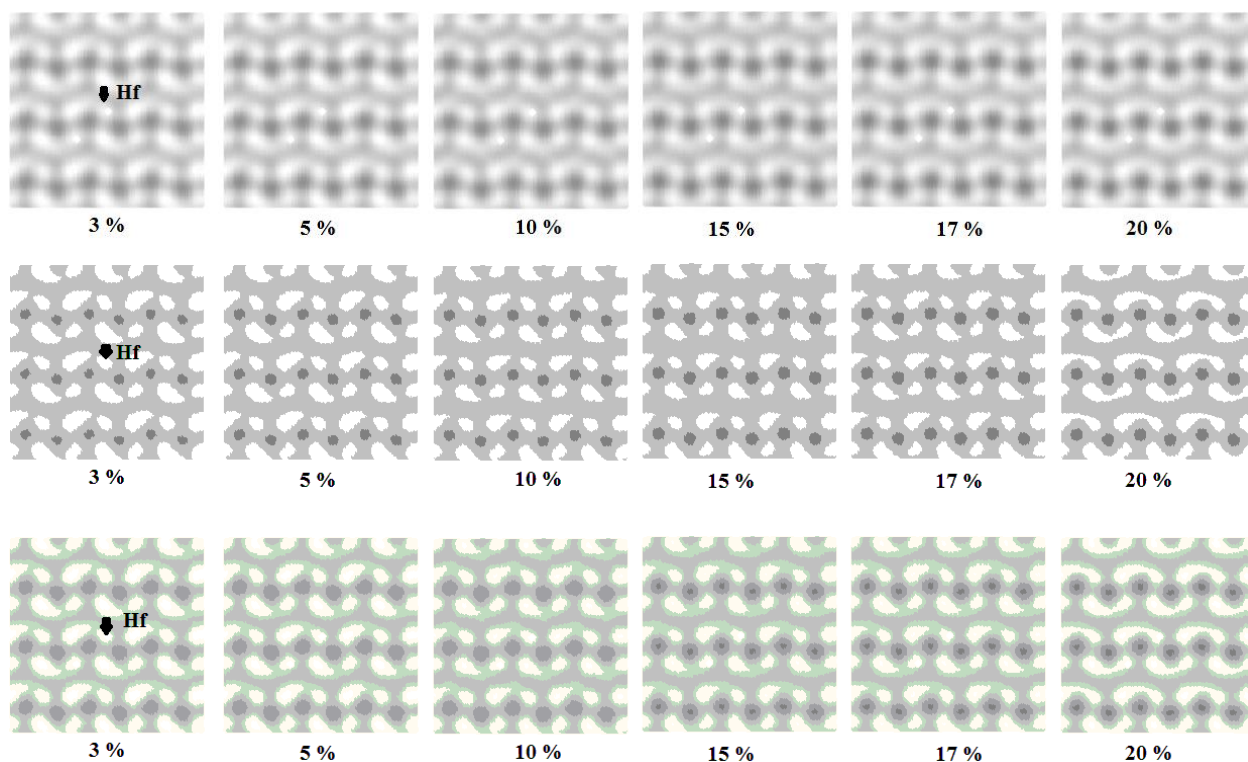


Рис. 3.7. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у нескінченній плівці HfO_2 з вільними поверхнями (001) при

різних ступенях механічного стиснення плівки від 3 до 20%. (Надано різні формати графічних файлів, щоб можна було вловити відмінності у розподілі)

На рис. 3.7 показані перерізи просторового розподілу заряду валентних електронів нескінченної плівки. На цих рисунках видні зміни у формі перенесення заряду від атомів гафнію до атомів кисню) при різних ступенях механічного стиснення.

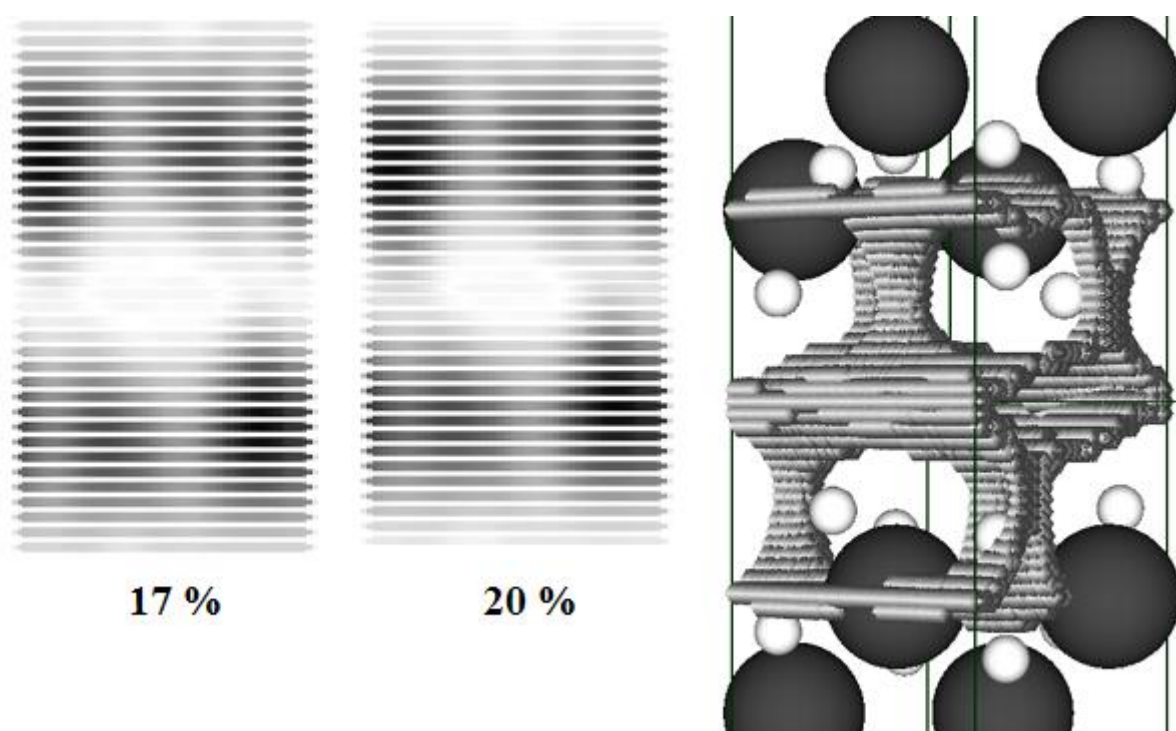


Рис. 3.8. Перерізи площиною (110) просторових розподілів густини валентних електронів у двох нескінченних близько розташованих плівках HfO_2 (на відстані $7.5 \text{ \AA}$ одна від одної) з вільними поверхнями (001) при різних ступенях механічного стиснення плівки від 17 до 20% (ліворуч); просторовий розподіл густини валентних електронів в інтервалі 0,2-0,1 від максимального значення в 20 % стиснених плівках HfO_2 (праворуч)

Електронний заряд «виштовхується» з кисневої поверхні плівки зі збільшенням рівня її стиснення. Цей ефект видно на рис. 3.8, де показано розподіл електронної густини на кисневих поверхнях двох близько

розташованих плівок (на відстані 7.5 Å одна від одної). На рис. 3.8 видно відсутність електронної густини в міжплівковому просторі при стисненні кожної із плівок до 17% і заповнення цього простору при стисненні їх до 20%, при цьому відстань між плівками не змінювалася.

Щодо кластеру HfO_2 , то на картах просторового розподілу густини валентних електронів у товщі кластеру зарядова поляризація не фіксується (рис. 3.9). На рис. 3.9 показана та ж група атомів, що і для плівки. Стиснення кластеру не призвело до полярного перерозподілу заряду.

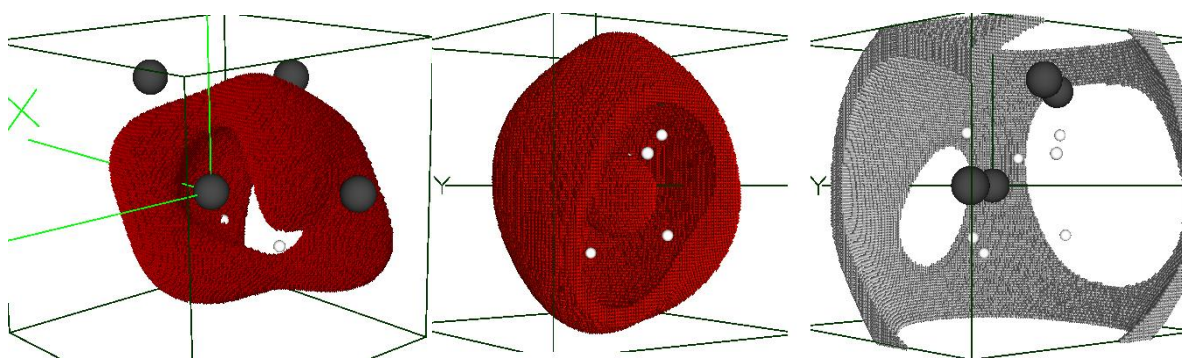


Рис. 3.9. Просторові розподіли густини валентних електронів в нестисненому кластері HfO_2 для ізозначень: в інтервалі 1,0-0,9 від максимального значення (ліворуч), в інтервалі 0,8-0,7 від максимального значення (посередині), в інтервалі 0,2-0,1 від максимального значення (праворуч)

У таблиці 3.3 наведено рельєфи розподілу кулонівських потенціалів, розрахованих за формулою (2.34), вздовж напрямків у різних шарах плівки, які вказані на рис. 3.10.

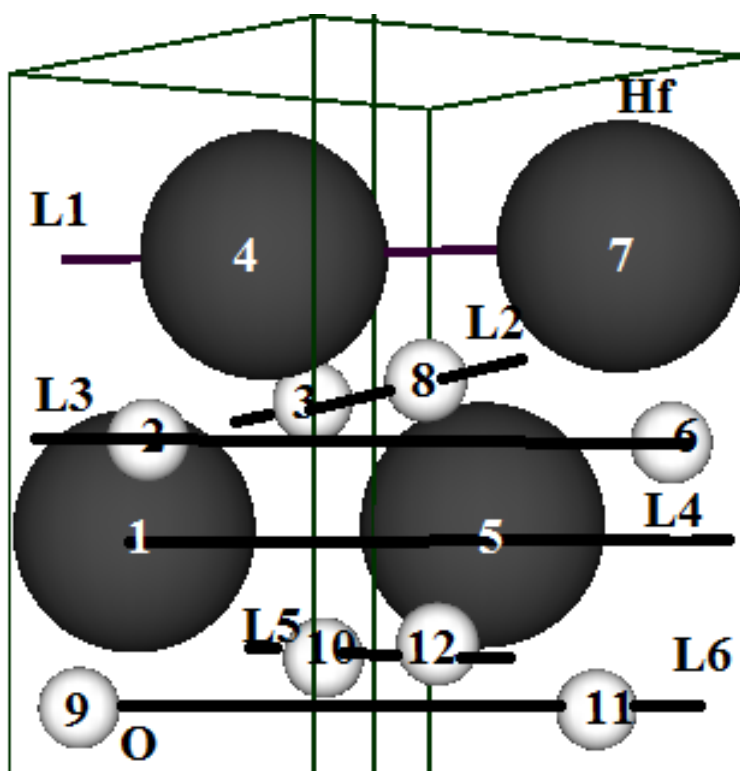
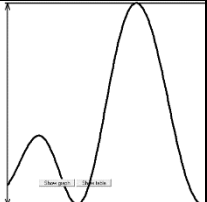
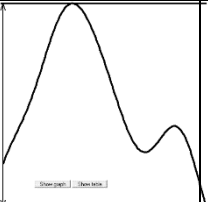
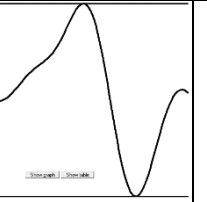
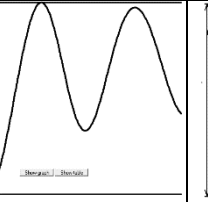
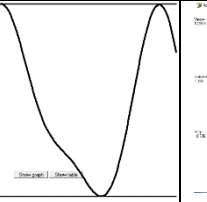
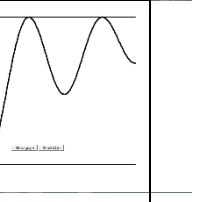
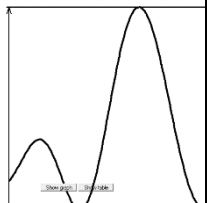
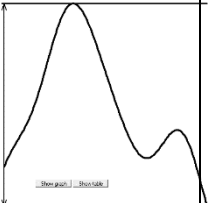
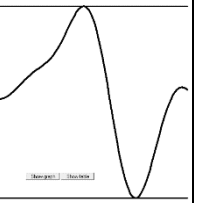
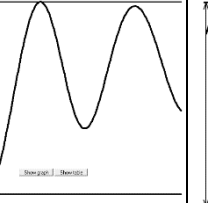
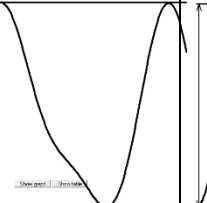
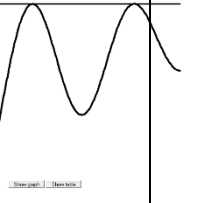
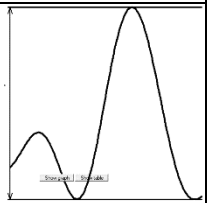
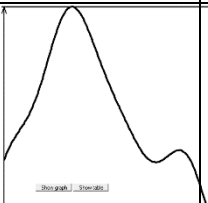
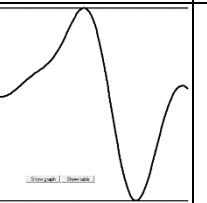
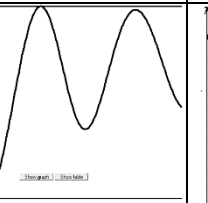
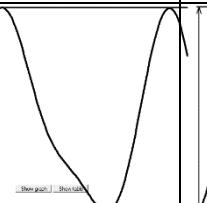
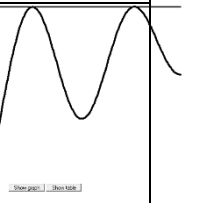
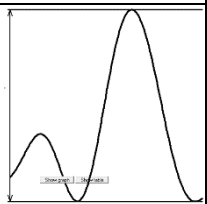
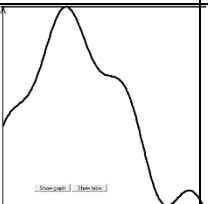
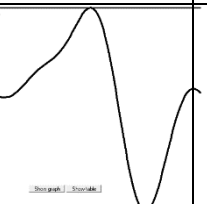
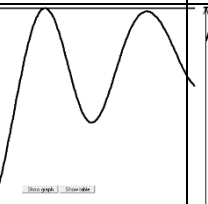
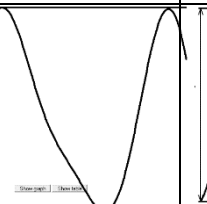
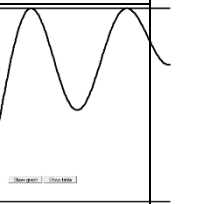
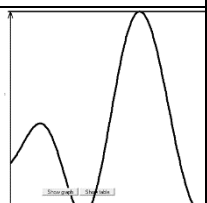
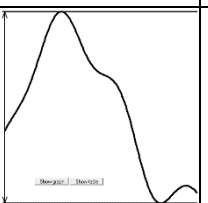
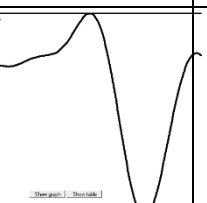
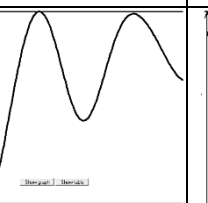
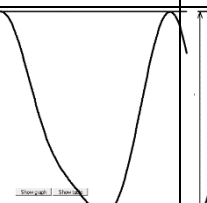
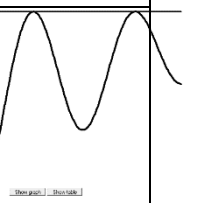
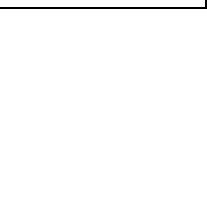
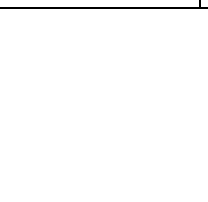
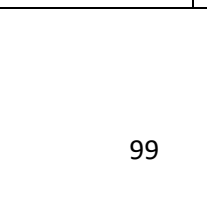
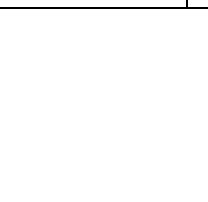
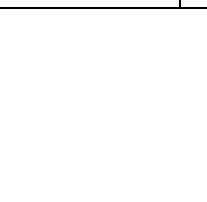
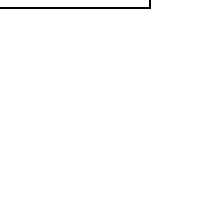


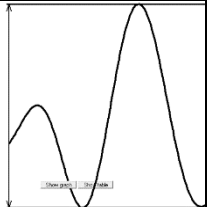
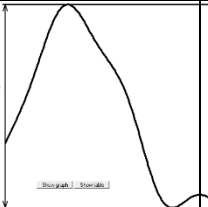
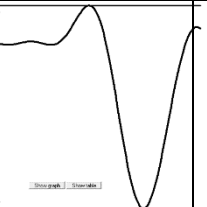
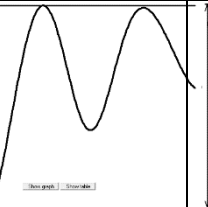
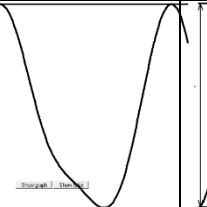
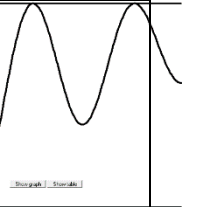
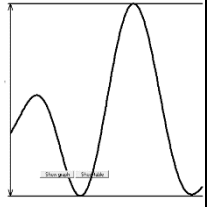
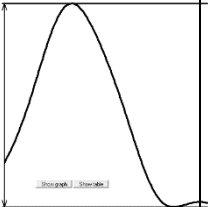
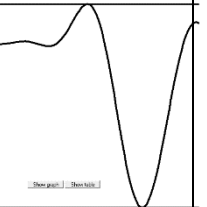
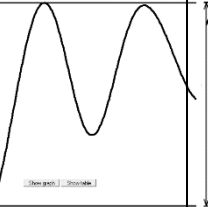
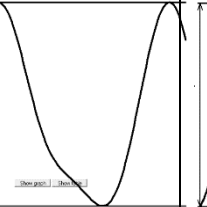
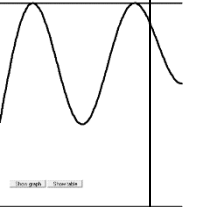
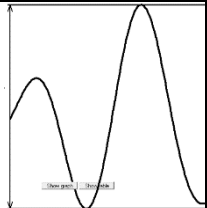
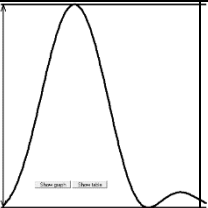
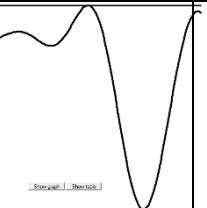
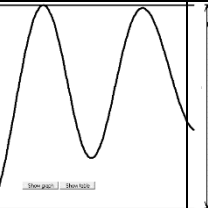
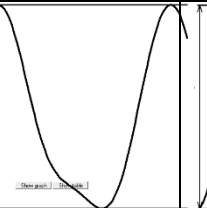
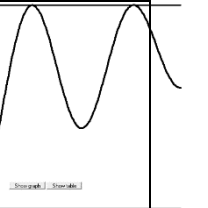
Рис. 3.10. Нумерація атомів в атомних шарах з номерами (L1-L6) відповідає нумерації в таблицях 3.3-3.5. Показано одну комірку з атомним базисом, трансляція якої створювала нескінченну плівку в площині XY. Лінії вказують напрямки вздовж яких розраховувалися кулонівські потенціали

Таблиця 3.3.

Розподіли електричних потенціалів вздовж різних шарів плівки HfO_2

%	Шар 4 (Hf) (зовнішній) Атоми 1, 5	Шар 1 (Hf) (внутрішній) Атоми 4, 7	Шар 3 (O) (внутрішній) Атоми 2, 6	Шар 2 (O) (внутрішній) Атоми 3, 8	Шар 6 (O) (зовнішній) Атоми 9, 11	Шар 5 (O) (зовнішній) Атоми 10, 12
0						
	$U_{\max}=7,901$ $U_{\min}=7,416$	$U_{\max}=-10,841$ $U_{\min}=-10,871$	$U_{\max}=1,424$ $U_{\min}=1,240$	$U_{\max}=-2,670$ $U_{\min}=-2,732$	$U_{\max}=19,024$ $U_{\min}=17,924$	$U_{\max}=17,212$ $U_{\min}=16,038$

3						
	$U_{\max}=8,535$ $U_{\min}=8,034$	$U_{\max}=-10,338$ $U_{\min}=-10,371$	$U_{\max}=2,043$ $U_{\min}=1,835$	$U_{\max}=-2,047$ $U_{\min}=-2,114$	$U_{\max}=20,118$ $U_{\min}=18,887$	$U_{\max}=17,980$ $U_{\min}=16,796$
						
	$U_{\max}=9,010$ $U_{\min}=8,529$	$U_{\max}=-9,907$ $U_{\min}=-9,937$	$U_{\max}=2,518$ $U_{\min}=2,301$	$U_{\max}=-1,566$ $U_{\min}=-1,637$	$U_{\max}=20,771$ $U_{\min}=19,510$	$U_{\max}=18,847$ $U_{\min}=17,279$
						
	$U_{\max}=9,497$ $U_{\min}=9,016$	$U_{\max}=-9,446$ $U_{\min}=-9,474$	$U_{\max}=3,005$ $U_{\min}=2,787$	$U_{\max}=-1,073$ $U_{\min}=-1,147$	$U_{\max}=21,444$ $U_{\min}=20,178$	$U_{\max}=19,021$ $U_{\min}=17,811$
1 0						
	$U_{\max}=10,228$ $U_{\min}=9,772$	$U_{\max}=-8,708$ $U_{\min}=-$	$U_{\max}=3,755$ $U_{\min}=3,545$	$U_{\max}=-0,323$ $U_{\min}=-0,397$	$U_{\max}=22,518$ $U_{\min}=21,272$	$U_{\max}=19,860$ $U_{\min}=18,684$
						
	$U_{\max}=11,406$ $U_{\min}=10,611$	$U_{\max}=-7,805$ $U_{\min}=-7,844$	$U_{\max}=4,637$ $U_{\min}=4,446$	$U_{\max}=0,563$ $U_{\min}=0,493$	$U_{\max}=23,499$ $U_{\min}=22,161$	$U_{\max}=20,593$ $U_{\min}=19,379$
						
	$U_{\max}=11,406$ $U_{\min}=10,611$	$U_{\max}=-7,805$ $U_{\min}=-7,844$	$U_{\max}=4,637$ $U_{\min}=4,446$	$U_{\max}=0,563$ $U_{\min}=0,493$	$U_{\max}=23,499$ $U_{\min}=22,161$	$U_{\max}=20,593$ $U_{\min}=19,379$

1 5						
	$U_{\max}=11,629$ $U_{\min}=11,178$	$U_{\max}=-7,165$ $U_{\min}=-7,211$	$U_{\max}=5,263$ $U_{\min}=5,079$	$U_{\max}=1,201$ $U_{\min}=1,125$	$U_{\max}=24,166$ $U_{\min}=22,791$	$U_{\max}=21,123$ $U_{\min}=19,924$
1 7						
	$U_{\max}=12,236$ $U_{\min}=11,776$	$U_{\max}=-6,486$ $U_{\min}=-6,538$	$U_{\max}=5,928$ $U_{\min}=5,740$	$U_{\max}=1,879$ $U_{\min}=1,800$	$U_{\max}=24,819$ $U_{\min}=23,434$	$U_{\max}=21,647$ $U_{\min}=20,478$
2 0						
	$U_{\max}=13,158$ $U_{\min}=12,702$	$U_{\max}=-5,399$ $U_{\min}=-5,499$	$U_{\max}=6,971$ $U_{\min}=6,786$	$U_{\max}=2,960$ $U_{\min}=2,879$	$U_{\max}=25,839$ $U_{\min}=24,376$	$U_{\max}=22,47$ $U_{\min}=21,278$

Аналізуючи чисельні значення розрахованих потенціалів, можна зробити висновки, які підтверджують додаткову перебудову електронної підсистеми під час стиснення плівки порівняно з вихідним уже поляризованим станом. А саме: 1) абсолютні значення потенціалів зовнішніх атомних шарів плівки великі порівняно з внутрішніми шарами; 2) значення потенціалу зовнішніх шарів зростають при рівні стиснення плівки 20 %, майже в 2 рази; 3) рівні потенціальних значень на внутрішніх шарах, навпаки, впали.

У таблицях 3.4, 3.5 та на рисунках 3.11, 3.12 наведено значення сил, що діють на певний атом плівки з боку електронної, іонної підсистем та з сумарним врахуванням цих впливів залежно від рівня стиснення плівки.

Таблиця 3.4

Проекції сил, що діють на певний атом Hf плівки з боку електронної, іонної підсистем та з сумарним врахуванням цих впливів. Нумерація атомів, атомних шарів відповідає нумерації на рис. 3.10.

% стиснення		Шар 4 (внутрішній)						Шар 1 (зовнішній)					
		атом 1 (Hf)			атом 5 (Hf)			атом 4 (Hf)			аом 7 (Hf)		
		F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)
0	el	0,242	-2,602	11,315	0,244	2,604	11,364	0,183	-0,086	0,353	0,181	0,076	0,351
	ion	-0,638	-0,436	4,030	-0,034	0,366	4,027	-0,082	-0,826	11,429	0,529	0,760	11,431
	sum	-0,396	-3,038	15,345	0,210	2,970	15,391	0,101	-0,911	11,782	0,710	0,836	11,783
3	el	1,428	-2,480	12,360	1,432	2,488	12,405	0,125	-0,116	0,241	0,119	0,109	0,239
	ion	-0,644	-0,450	4,448	-0,041	0,380	4,446	-0,074	-0,822	11,970	0,536	0,756	11,972
	sum	0,784	-2,930	16,808	1,392	2,868	16,851	0,051	-0,938	12,211	0,655	0,865	12,211
5	el	2,626	-2,423	12,727	2,630	2,432	12,769	0,072	-0,125	0,135	0,068	0,119	0,133
	ion	-0,649	-0,458	4,729	-0,046	0,388	4,727	-0,068	-0,819	12,329	0,542	0,753	12,332
	sum	1,976	-2,881	17,456	2,584	2,820	17,495	0,004	-0,943	12,464	0,610	0,872	12,464
7	el	3,767	-2,719	12,061	3,767	2,730	12,109	0,018	-0,080	0,106	0,017	0,077	0,104
	ion	-0,655	-0,465	5,011	-0,052	0,396	5,009	-0,061	-0,814	12,687	0,548	0,748	12,690
	sum	3,111	-3,184	17,072	3,714	3,126	17,118	-0,043	-0,893	12,793	0,565	0,825	12,794
10	el	4,863	-2,610	11,215	4,875	2,626	11,282	-0,026	0,108	0,219	-0,027	-0,107	0,224
	ion	-0,666	-0,474	5,437	-0,063	0,405	5,434	-0,049	-0,804	13,222	0,559	0,739	13,224
	sum	4,197	-3,084	16,652	4,812	3,030	16,716	-0,075	-0,696	13,441	0,533	0,632	13,448
13	el	6,617	-3,148	14,550	6,606	3,168	14,604	-0,060	0,224	0,258	-0,056	-0,220	0,263
	ion	-0,678	-0,480	5,865	-0,076	0,411	5,862	-0,035	-0,791	13,753	0,573	0,726	13,755
	sum	5,939	-3,628	20,415	6,530	3,579	20,466	-0,095	-0,567	14,011	0,516	0,506	14,018
15	el	6,290	-3,124	15,278	6,281	3,147	15,337	-0,100	0,266	0,214	-0,093	-0,262	0,217
	ion	-0,688	-0,483	6,152	-0,086	0,414	6,150	-0,024	-0,781	14,104	0,583	0,716	14,106
	sum	5,602	-3,607	21,430	6,195	3,561	21,486	-0,124	-0,514	14,318	0,490	0,453	14,324
17	el	6,037	-3,267	15,517	6,034	3,292	15,584	-0,129	0,341	0,190	-0,123	-0,339	0,197
	ion	-0,699	-0,483	6,440	-0,097	0,415	6,438	-0,012	-0,769	14,453	0,595	0,704	14,455

	sum	5,339	-3,750	21,958	5,937	3,706	22,022	-0,141	-0,427	14,644	0,472	0,365	14,652
20	el	4,014	-4,583	16,001	4,023	4,613	16,081	-0,187	0,469	0,251	-0,182	-0,464	0,261
	ion	-0,717	-0,481	6,875	-0,116	0,413	6,873	0,008	-0,747	14,973	0,614	0,682	14,975
	sum	3,297	-5,064	22,876	3,907	5,026	22,953	-0,179	-0,278	15,224	0,433	0,218	15,236

Таблиця 3.5

Проекції сил, які діють на певний атом О плівки з боку електронної, іонної підсистем та з сумарним врахуванням цих впливів. Нумерація атомів, атомних шарів відповідає нумерації на рис. 3.10.

		Шар 3 (внутрішній)						Layer 2 (внутрішній)					
% стиснення		Атом 2 (O)			Атом 6 (O)			Атом 3(O)			Атом 8(O)		
		F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)
0	el	2,580	-5,540	24,631	2,587	5,551	24,762	-2,229	-3,305	1,881	-2,241	3,324	1,903
	ion	-0,156	-1,144	9,723	0,755	1,046	9,723	0,524	-0,536	12,453	-0,379	0,436	12,452
	sum	2,424	-6,684	34,354	3,342	6,596	34,485	-1,705	-3,842	14,333	-2,620	3,761	14,355
3	el	0,662	-2,301	13,118	0,662	2,292	13,188	-1,508	-3,047	1,762	-1,514	3,069	1,778
	ion	-0,163	-1,174	10,330	0,747	1,076	10,330	0,526	-0,548	13,141	-0,376	0,448	13,141
	sum	0,499	-3,475	23,449	1,409	3,368	23,518	-0,982	-3,595	14,903	-1,889	3,517	14,919
5	el	1,123	-1,839	13,261	1,126	1,823	13,327	-0,906	-3,126	1,269	-0,909	3,151	1,278
	ion	-0,168	-1,196	10,735	0,742	1,098	10,735	0,528	-0,556	13,604	-0,374	0,456	13,603
	sum	0,955	-3,035	23,996	1,868	2,921	24,061	-0,378	-3,682	14,872	-1,283	3,608	14,882
7	el	2,437	-2,801	12,440	2,446	2,788	12,498	-0,321	-3,437	0,511	-0,323	3,467	0,518
	ion	-0,173	-1,219	11,139	0,736	1,121	11,138	0,529	-0,564	14,069	-0,372	0,465	14,068
	sum	2,263	-4,020	23,579	3,182	3,908	23,637	0,207	-4,001	14,580	-0,696	3,932	14,586
10	el	4,226	-5,561	9,741	4,247	5,552	9,799	0,264	-3,154	1,190	0,262	3,185	1,204
	ion	-0,182	-1,255	11,743	0,727	1,158	11,743	0,529	-0,576	14,771	-0,371	0,477	14,771
	sum	4,044	-6,816	21,485	4,974	6,710	21,542	0,793	-3,730	15,961	-0,108	3,662	15,975
13	el	2,813	-6,296	9,628	2,832	6,294	9,663	0,245	-2,015	2,058	0,244	2,038	2,087
	ion	-0,191	-1,295	12,347	0,717	1,198	12,347	0,529	-0,589	15,481	-0,370	0,490	15,481
	sum	2,623	-7,591	21,975	3,549	7,492	22,010	0,774	-2,603	17,539	-0,127	2,528	17,567
15	el	2,449	-6,371	10,108	2,468	6,371	10,148	0,454	-1,840	2,437	0,455	1,861	2,471

	ion	-0,197	-1,324	12,749	0,710	1,227	12,749	0,528	-0,597	15,959	-0,371	0,499	15,959
	sum	2,252	-7,694	22,857	3,178	7,598	22,898	0,981	-2,438	18,396	0,085	2,360	18,429
17	el	2,677	-5,831	11,318	2,695	5,834	11,364	0,709	-2,232	2,650	0,714	2,255	2,688
	ion	-0,204	-1,354	13,151	0,703	1,257	13,150	0,526	-0,606	16,441	-0,372	0,508	16,441
	sum	2,473	-7,185	24,469	3,398	7,091	24,515	1,234	-2,838	19,092	0,342	2,763	19,129
20	el	5,063	-4,221	12,220	5,081	4,232	12,273	1,858	-2,659	2,519	1,877	2,681	2,553
	ion	-0,214	-1,402	13,752	0,692	1,305	13,752	0,521	-0,619	17,174	-0,376	0,521	17,173
	sum	4,849	-5,623	25,972	5,773	5,537	26,025	2,379	-3,279	19,692	1,500	3,202	19,726

Продовження таблиці 3.5.

% compressed		Layer 6 (external)						Layer 5 (external)					
		Atom 9 (O)			Atom 11 (O)			Atom 10 (O)			Atom 12 (O)		
		F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)	F(x)	F(y)	F(z)
0	el	-1,903	-3,980	7,018	-1,895	3,973	7,029	1,196	-1,777	3,741	1,195	1,792	3,756
	ion	-0,520	-1,346	-2,484	0,384	1,243	-2,486	0,265	-0,270	-1,038	-0,631	0,172	-1,038
	sum	-2,423	-5,326	4,533	-1,511	5,215	4,543	1,461	-2,047	2,704	0,565	1,964	2,717
3	el	-1,977	-4,136	7,392	-1,978	4,131	7,412	2,174	-1,180	3,091	2,170	1,193	3,113
	ion	-0,509	-1,376	-2,148	0,394	1,274	-2,150	0,258	-0,272	-0,681	-0,637	0,175	-0,682
	sum	-2,486	-5,513	5,244	-1,584	5,405	5,262	2,433	-1,452	2,410	1,533	1,368	2,431
5	el	-1,690	-4,927	5,751	-1,690	4,923	5,769	2,111	-1,029	1,874	2,104	1,041	1,901
	ion	-0,502	-1,398	-1,923	0,401	1,296	-1,924	0,254	-0,273	-0,444	-0,641	0,176	-0,445
	sum	-2,192	-6,325	3,829	-1,289	6,219	3,844	2,365	-1,302	1,430	1,462	1,217	1,456
7	el	-1,479	-5,924	4,905	-1,479	5,918	4,919	1,654	-0,623	1,054	1,644	0,635	1,079
	ion	-0,495	-1,421	-1,697	0,408	1,319	-1,698	0,249	-0,275	-0,208	-0,645	0,178	-0,209
	sum	-1,974	-7,346	3,209	-1,072	7,237	3,221	1,904	-0,897	0,846	0,999	0,813	0,870
10	el	-0,902	-7,328	5,772	-0,909	7,319	5,788	0,472	-1,216	6,175	0,459	1,222	6,210
	ion	-0,484	-1,458	-1,355	0,419	1,356	-1,357	0,244	-0,278	0,145	-0,650	0,181	0,144
	sum	-1,386	-8,786	4,417	-0,490	8,675	4,431	0,716	-1,494	6,320	-0,191	1,403	6,355
13	el	-0,331	-7,163	7,288	-0,330	7,162	7,300	-0,271	-0,459	8,051	-0,287	0,470	8,095
	ion	-0,472	-1,498	-1,011	0,430	1,396	-1,012	0,240	-0,281	0,495	-0,654	0,185	0,494
	sum	0,803	8,661	6,277	0,100	8,558	6,288	-0,031	-0,741	8,546	-0,941	0,654	8,589
15	el	0,078	-6,581	5,261	0,078	6,584	5,274	-0,885	-0,303	7,493	-0,901	0,311	7,530

	ion	-0,464	-1,527	-0,779	0,437	1,425	-0,781	0,238	-0,284	0,726	-0,655	0,188	0,725
	sum	-0,386	-8,108	4,482	0,516	8,009	4,494	-0,647	-0,587	8,219	-1,556	0,498	8,255
17	el	0,944	-6,220	2,709	0,947	6,224	2,723	-1,861	-0,318	7,902	-1,877	0,325	7,934
	ion	-0,456	-1,557	-0,546	0,445	1,455	-0,547	0,237	-0,287	0,955	-0,656	0,191	0,954
	sum	0,488	-7,776	2,164	1,392	7,679	2,176	-1,624	-0,605	8,856	-2,532	0,515	8,888
20	el	0,658	-5,972	1,208	0,661	5,975	1,221	-3,764	0,007	9,713	-3,781	0,005	9,743
	ion	-0,445	-1,605	-0,191	0,456	1,503	-0,193	0,238	-0,292	1,292	-0,655	0,196	1,292
	sum	0,213	-7,576	1,017	1,116	7,478	1,028	-3,526	-0,285	11,005	-4,435	0,201	11,035

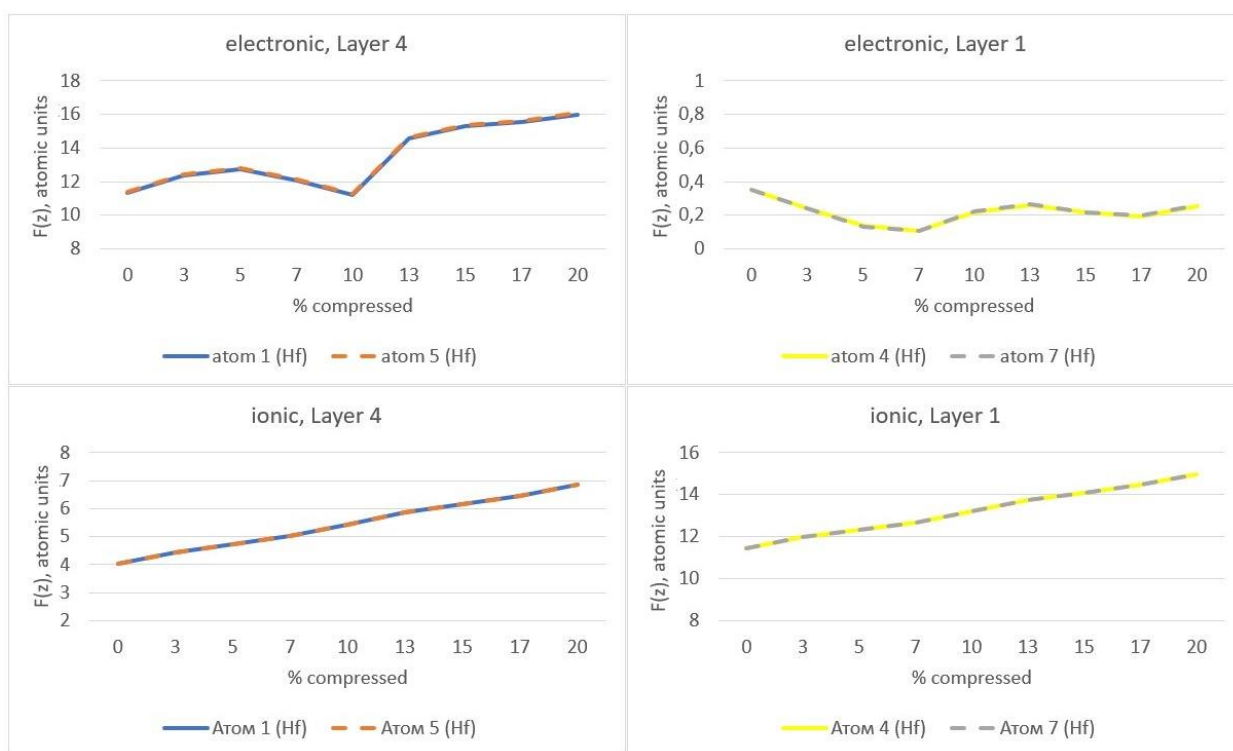


Рис. 3.11. Проекції сил, які діють на певний атом Hf плівки з боку електронної та іонної підсистем

Аналізуючи сили, які діють на окремий атом плівки з боку електронної та іонної (іоні остови) підсистем решти плівки, можна зробити такі висновки:

- 1) проекції сил на напрямок [100] (на вісь Z декартової системи координат - напрямок, вздовж якого стискалася плівка) мали найбільші значення, приблизно на порядок більші за значення проекцій на вісі X і Y;

2) знаки проекцій сил на вісь Z були однаковими для всіх атомів і всіх рівнів стиснення, крім атомів кисню із зовнішнього підшару зовнішнього шару;

3) величина проекцій сил на вісь Z, що виникла внаслідок класичної іонної взаємодії, монотонно зростала зі збільшенням рівня стиснення плівки для всіх атомів. Тоді як значення проекцій сил на вісь Z, які впливають із взаємодії електронів з урахуванням квантової обмінно-кореляційної взаємодії електронів між собою, зі збільшенням рівня стиснення плівки поведилися немонотонно.

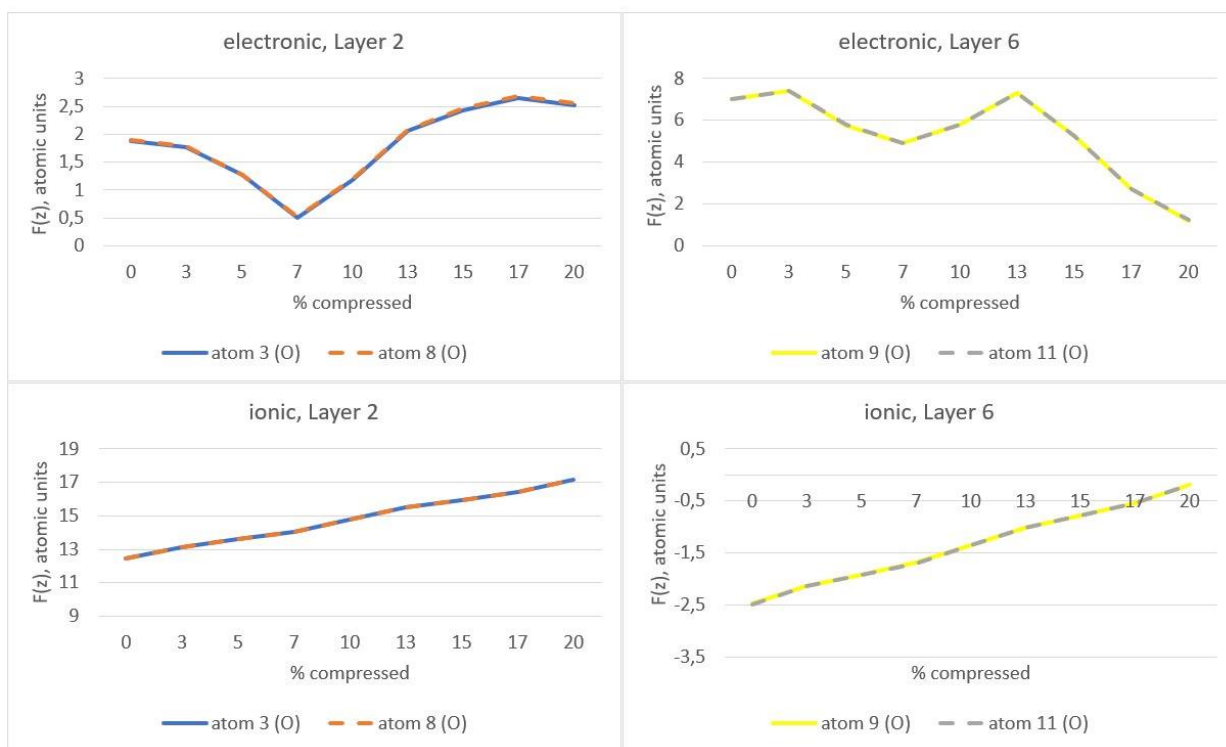


Рис. 3.12. Проекції сил, що діють на певний атом O плівки з боку електронної та іонної підсистем

Дослідження показало, що стиснення плівки вздовж напрямку поляризації призвело до збільшення її полярних спотворень, але з певною немонотонністю.

3.3 П'єзоелектричний відгук полі (L-молочної кислоти) α -форми на механічно напружений стан

Щодо накопичення п'єзоелектричної енергії було досліджено широкий спектр матеріалів, включаючи неорганічні, органічні та композитні матеріали [6]. П'єзоелектричні полімери є природними гнучкими, міцними та легкими в обробці, тому сприятливі для багатьох застосувань [137]. П'єзоелектричні полімери, серед яких нейлон-11 [138], отриманий з касторової олії; полімер, армований вуглецевим волокном, [139] та інші можуть успішно замінити неорганічні керамічні п'єзоелектрики, які зазвичай є крихкими, негнучкими та часто містять токсичні важкі метали – фактори, які перешкоджають їх застосуванню в медицині [140]. П'єзоелектричні полімери можна знайти в природі. Наприклад, деревина є п'єзоелектричним матеріалом через наявність целюлози в його структурі [21]. Полі(L-молочна кислота) (PLLA) є одним із синтетичних біорозкладних п'єзоелектричних полімерів, синтезованих полімеризацією мономерів L-молочної кислоти. П'єзоелектрична функціональність PLLA продемонстрована як датчика сили в літературі [22]. Незважаючи на те, що ці біорозкладані п'єзоелектричні матеріали мають нижчу п'єзоелектричність, ніж керамічні, можна застосувати кілька підходів для підвищення їхньої п'єзоелектричної здатності, наприклад, шляхом модифікації їхніх кристалічних структур. Чжу та інші [102] виготовили п'єзоелектричний пристрій на основі нановолокон PLLA для вимірювання деформації та збору п'єзоелектричної енергії.

Полі(L-молочна кислота) (PLLA, $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}-\text{O}-]_n -$) є екологічно чистим полімером, який використовується в різних застосуваннях. PLLA демонструє кілька типів кристалічних модифікацій – α , α' , β та γ фази і стереокомплекс між PLLA та PDLA (poly(D-lactide)), при цьому α -форма вважається найбільш стабільною кристалічною формою [141]. Проте PLLA все ще має деякі недоліки щодо фізичних властивостей порівняно з іншими видами синтетичних полімерів, такими як поліетилен,

поліпропілен тощо. Наприклад, модуль Юнга об'ємного зразка PLLA становить 8 ГПа, а плівковий зразок легко розривається приблизно при 0,5 ГПа. До яких максимальних значень можна збільшити механічні властивості цього полімеру чи підвищити його п'єзоелектричні здатності? Ця інформація важлива як керівний принцип для розробки зразків PLLA з покращеними властивостями. Для прогнозних, теоретичних оцінок механічних, п'єзоелектричних, інших властивостей зразків PLLA потрібні знання щодо точних позицій атомів у кристалічній решітці, а також внутрішні та міжмолекулярні взаємодії. Кристалічна структура полі(L-молочної кислоти) (PLLA) α -форми була детально проаналізована в роботі [141] за допомогою 2-вимірного ширококутного рентгенівського випромінювання (WAXD) і даних нейтронної дифракції (WAND), виміряних на витягнутому зразку. Дані WAXD були зібрані за допомогою високоенергетичного рентгенівського променя синхротронного джерела з довжиною хвилі 0,328 Å на SPring-8 (Японія), а дані WAND були виміряні з використанням пучка нейтронів з довжиною хвилі 1,510 Å за допомогою камери з циліндричною пластиною BIX-3 в Японському агентстві з атомної енергії. За результатами досліджень авторами роботи [141] була визначена просторова група кристалічної структури PLLA α -формії - $P2_12_12_1$ та отримана модель структури полімерного ланцюга, в якій вказані дробові координати атомів скелетного ланцюга та атоми їх бічних груп.

У нашій роботі теоретично досліджено п'єзоелектричні ефекти в полімері (L-молочної кислоти) методами теорії функціоналу густини та першопринципного псевдопотенціалу на основі власного програмного коду Криворізького державного педагогічного університету [142,143]. Розраховано просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, кулонівські потенціали в різних напрямках фрагменту полімеру та зарядові стани окремих атомів. Обговорено перерозподіли валентних електронів на ділянці одного ланцюга PLLA при різних механічних впливах типу стиснення, згинання або скручування.

У досліджуваних атомних системах штучну трансляційну симетрію було введено шляхом побудови суперґратки з примітивною тетрагональною коміркою та атомним базисом, який містить повну інформацію про досліджувану систему. Для розрахунків були розроблені такі об'єкти:

Об'єкт 1: один ізольований фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) α форми, що складався із 45 атомів, та був орієнтований в межах Лабораторної Декартової системи координат, що діє у програмному комплексі, своєю найдовшою стороною – вуглецевим каркасом – вздовж напрямку Z. До фрагмента застосовувалося моделювання механічного впливу типу статичного стиснення шляхом зміни відповідних координат атомів у напрямку дії сили стиснення, що спряжений з декартовим напрямком Z, тобто, зменшувалися Z-координати атомів до 9% від вихідних із кроком 2%.

Об'єкт 2: один ізольований фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) α форми, до якого застосовувалося моделювання механічного впливу типу скручування шляхом дії на координати атомів матриці перетворення скручування навколо вісі Z, що залежить від погонного кута, пропорційного віддаленню точки об'єкта від нерухомої точки, котра вибиралася у найнижньому атомі полімерного фрагмента ($\text{кут} = \text{кут} * z_i$).

Об'єкт 3: один ізольований фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) α форми, до якого застосовувалося моделювання механічного впливу типу згинання шляхом дії на координати атомів матриці перетворення згинання навколо вісі X. На відміну від скручування, при деформації згинання кут повороту точки навколо вісі згинання є пропорційним її віддаленню. Згинання здійснювалося відносно нерухомої точки, котра вибиралася у центрі полімерного фрагмента.

Аналізували зміни обчислених розподілів валентних електронів в різних областях ізольованого фрагменту полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) α в залежності від механічних деформацій. На рис.3.13 - рис. 3.15 наведено просторові розподіли густини валентних електронів у межах усього

ізолюваного фрагмента PLLA при різних типах та рівнях механічних деформацій.

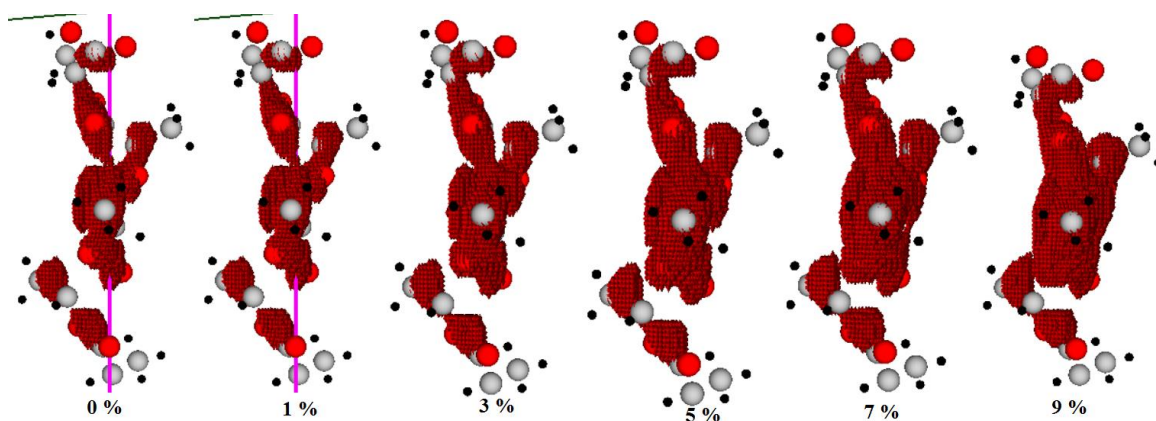


Рис. 3.13. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,9 - 1,0 від максимального в межах одного ланцюга PLLA при різних механічних рівнях стиснення

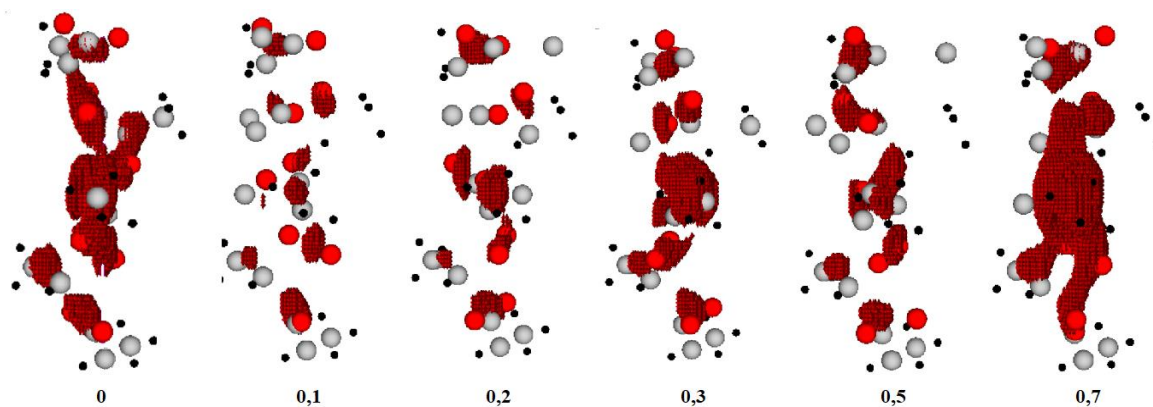


Рис. 3.14. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,9 - 1,0 від максимального в межах одного ланцюга PLLA при різних механічних рівнях кручення

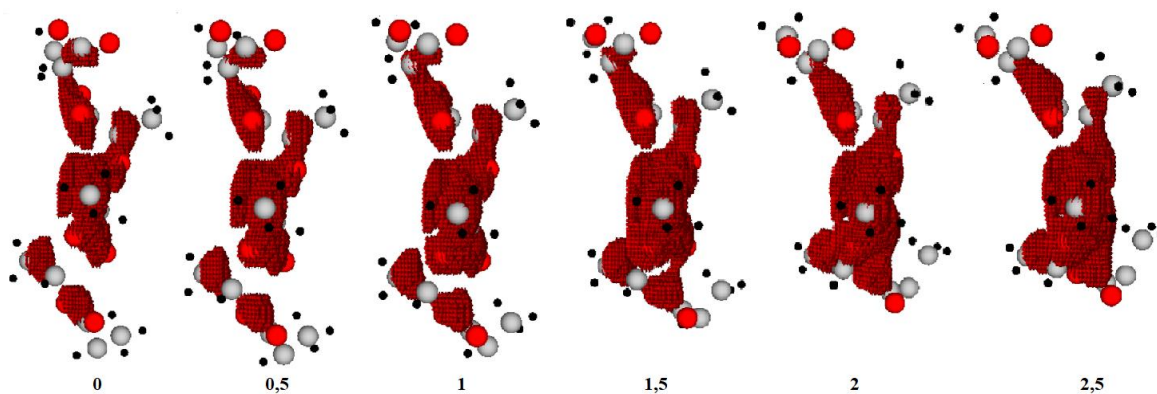


Рис. 3.15. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначення 0,9 - 1,0 від максимального в межах одного ланцюга PLLA при різних механічних рівнях згинанню

Аналіз лише одного фрагменту полімерного ланцюга вже дозволяє визначити зарядову поляризацію валентних електронів. Видно, що заряд відступає від звисаючих кінців полімерного ланцюга та втягується всередину ланцюга (див. рис.3.13 – рис.3.15). Механічні деформації викликали додаткову поляризацію дипольних компонентів, що виникають, як уздовж основного вуглецевого ланцюга PLLA, так і впоперек.

Був виконаний більш деталізований аналіз перерозподілу густини валентних електронів у полімері при деформаціях. Так, у таблиці 3.6, для прикладу, наведені значення електричних зарядів на основах атомів С, О, Н об'єкту 3, які оцінені за формулою (2.35) в сферичному об'ємі з радіусом 1.323 Å в залежності від рівня стиснення, скручування, згинання відповідно. Атоми, для яких обчислювався заряд, виділені на рис. 3.16 підписом. Електричні заряди обчислювалися в атомній системі одиниць, в якій заряд електрона дорівнює одиниці.

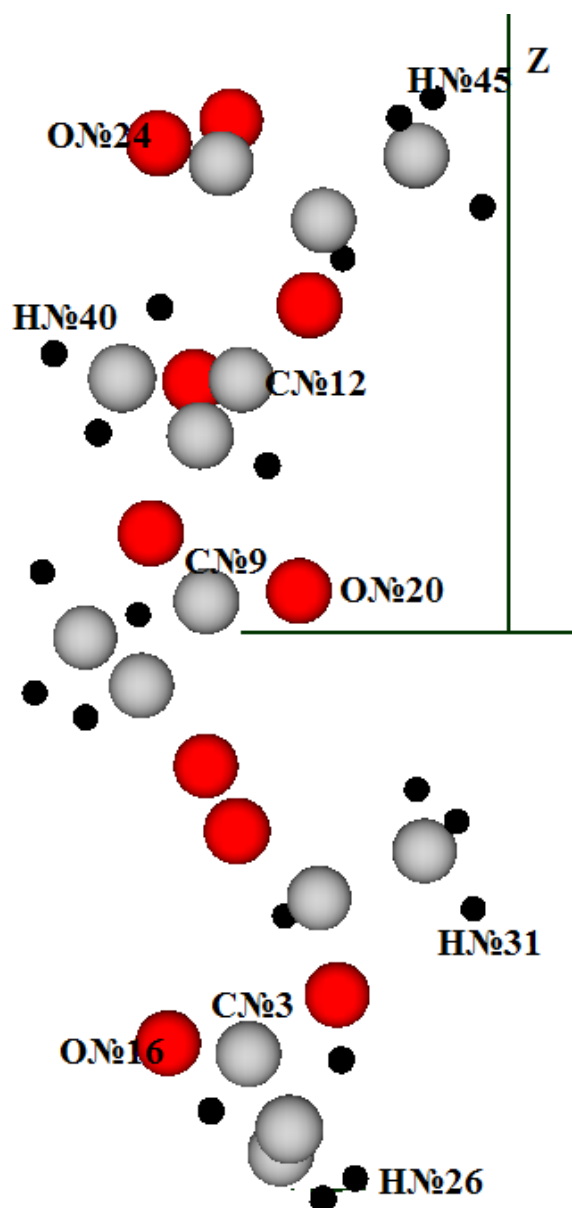
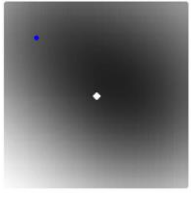
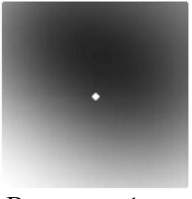
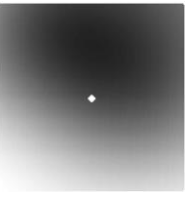
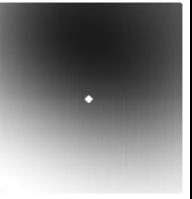
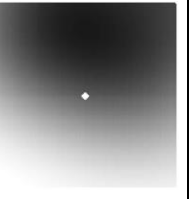
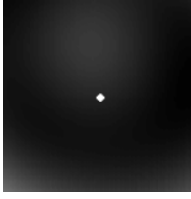
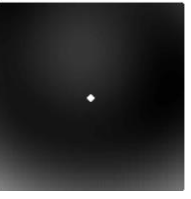
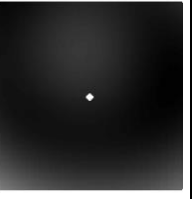
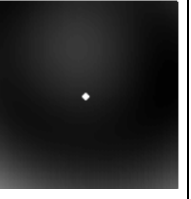
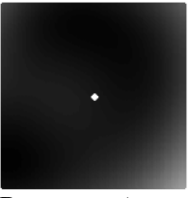
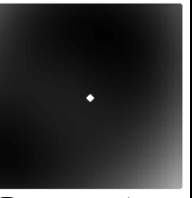
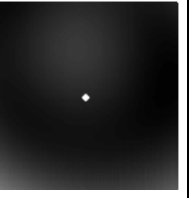
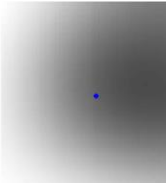
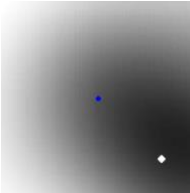
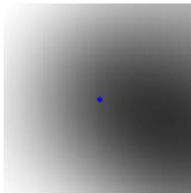
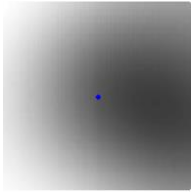
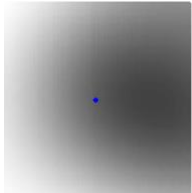
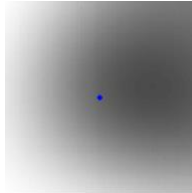
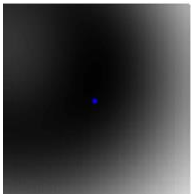
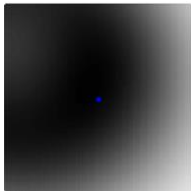
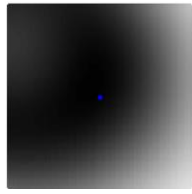
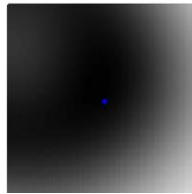
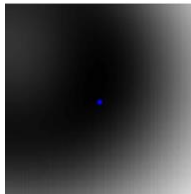
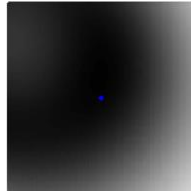
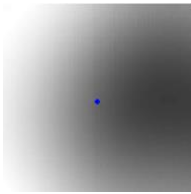
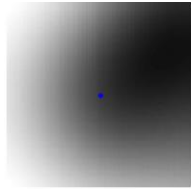
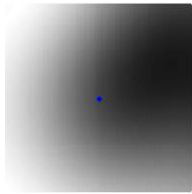
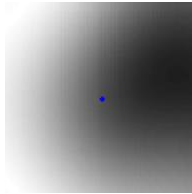
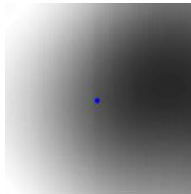
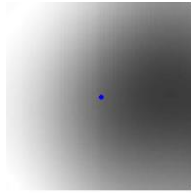
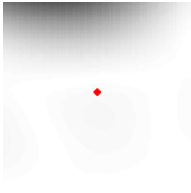
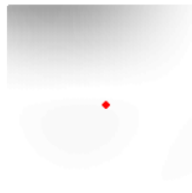
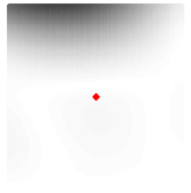
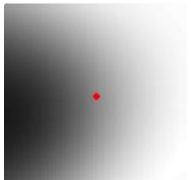
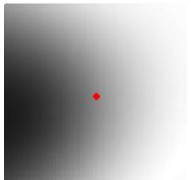
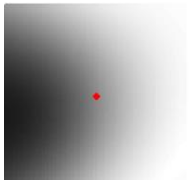
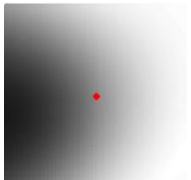
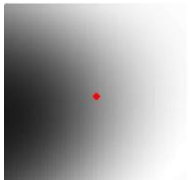
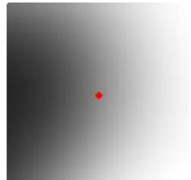


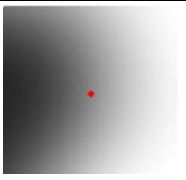
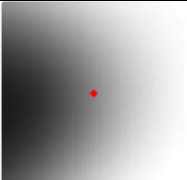
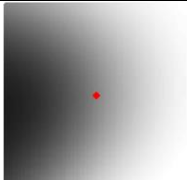
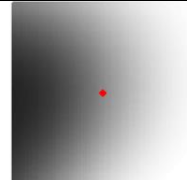
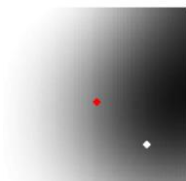
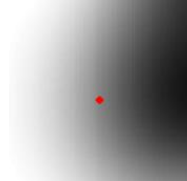
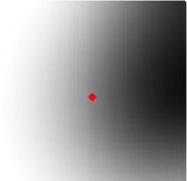
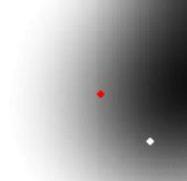
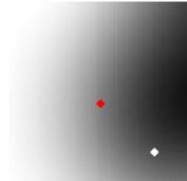
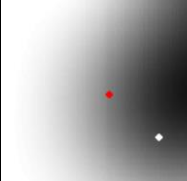
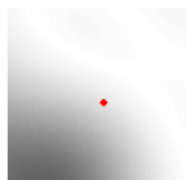
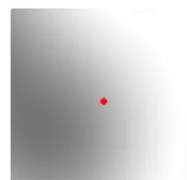
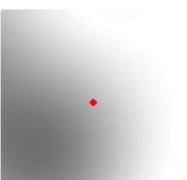
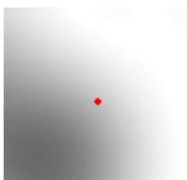
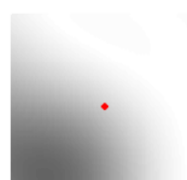
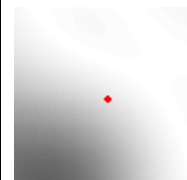
Рис.3.16. Ізольований фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) α форми, що складався із 45 атомів, орієнтований своєю найдовшою стороною – вуглецевим каркасом – вздовж напрямку Z Лабораторної Декартової системи координат, що діє у програмному комплексі. Позначені атоми, в околі яких обчислювалися електричні заряди

Таблиця 3.6.

Значення електричних зарядів в околі остовів атомів C, O, H в залежності від кута згинання полімеру

№ та тип атома в центрі околу радіусом 1.323 Å Кількість та сорт атомів, що потрапили в оکیل без деформації. Заряд в околі, еє.	Деформація. Згинання 0,5 градусів	Деформація. Згинання 1 градусів	Деформація. Згинання 1,5 градусів	Деформація. Згинання 2 градусів	Деформація. Згинання 2,5 градусів
Вуглець №3  Вуглець – 1, Кисень – 1 2,2110	Вуглець №3  Вуглець – 1, Кисень – 1 2,7567	Вуглець №3  Вуглець – 1, Кисень – 1 3,2217	Вуглець №3  Вуглець – 1, Кисень – 1 3,5569	Вуглець №3  Вуглець – 1, Кисень – 1 3,8242	Вуглець №3  Вуглець – 1 -2,0043
Вуглець №9  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,8203	Вуглець №9  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,8176	Вуглець №9  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,8117	Вуглець №9  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,8377	Вуглець №9  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,8885	Вуглець №9  Вуглець – 1, Кисень - 1 -1,9211
Вуглець №12  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,623	Вуглець №12  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,5677	Вуглець №12  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,5086	Вуглець №12  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,424	Вуглець №12  Вуглець – 1, Кисень - 2 -1,3532	Вуглець №12  Вуглець – 1, Кисень - 1 -1,2808

Кисень №16  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,2634	Кисень №16  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,405	Кисень №16  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,468	Кисень №16  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,6377	Кисень №16  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,8323	Кисень №16  Кисень - 1 0,9557
Кисень №20  Вуглець – 1, Кисень - 1 -0,1385	Кисень №20  Вуглець – 1, Кисень - 1 -0,1884	Кисень №20  Вуглець – 1, Кисень - 1 -0,197	Кисень №20  Вуглець – 1, Кисень - 1 -0,2842	Кисень №20  Вуглець – 1, Кисень - 1 -0,3998	Кисень №20  Вуглець – 1, Кисень - 1 -0,5027
Кисень №24  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,0345	Кисень №24  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,2975	Кисень №24  Вуглець – 1, Кисень - 1 4,685	Кисень №24  Вуглець – 1, Кисень - 1 5,0168	Кисень №24  Вуглець – 1, Кисень - 1 5,4178	Кисень №24  Вуглець – 1, Кисень - 1 5,8538
Водень №26  Вуглець -1, Водень - 1 2,9998	Водень №26  Вуглець - 1, Водень - 1 3,6799	Водень №26  Вуглець -1, Водень - 1 4,1329	Водень №26  Вуглець - 1, Водень - 1 4,3107	Водень №26  Вуглець - 1, Водень-1 4,4771	Водень №26  Вуглець – 1, Водень - 1 4,5744
Водень №31 	Водень №31 	Водень №31 	Водень №31 	Водень №31 	Водень №31 

	Вуглець – 2, Водень - 1 4,2829				Вуглець – 2, Водень - 1 4,1675
Вуглець – 2, Водень - 1 4,3965		Вуглець – 2, Водень - 1 4,1905	Вуглець – 2, Водень - 1 4,1871	Вуглець – 2, Водень - 1 4,2328	
					
Водень №40 Вуглець – 1, Водень - 1 0,6936	Водень №40 Вуглець – 1, Водень - 1 0,6675	Водень №40 Вуглець – 1, Водень - 1 0,7053	Водень №40 Вуглець – 1, Водень - 1 0,7362	Водень №40 Вуглець – 1, Водень - 1 0,7717	Водень №40 Вуглець – 1, Водень - 1 0,7987
					
Водень №45 Вуглець – 1, Водень - 1 2,1289	Водень №45 Вуглець – 1, Водень - 1 2,132	Водень №45 Вуглець – 1, Водень - 1 2,2322	Водень №45 Вуглець – 1, Водень - 1 2,463	Водень №45 Вуглець – 1, Водень - 1 2,8868	Водень №45 Водень - 1 -0,6509

Периферійні області полімерного ланцюга, які представлялися в таблиці атомами: Н№45, О№24, Н№26, Н№31 та їх околами радіусом 1.323 Å, мали знак сумарного заряду (від'ємний заряд від валентних електронів та позитивний заряд іонних остовів) «плюс». Серединні області полімерного ланцюга, які представлялися в Таблиці 3.6 атомами: Н№40, О№20, С№12, С№9, О№16, С№3 та їх околами, мали знак сумарного заряду «мінус». Така поляризація в розподілі зарядів підсилювалася із збільшенням рівня деформації усіх досліджених типів. При цьому вплив згинання та стиснення уздовж вуглецевого скелету полімерного волокна виявилися ефективнішими ніж скручування.

Були обчислені за формулою (2.34) розподіли кулонівських потенціалів за напрямками вздовж та поперек полімеру, які позначені на рис. 3.17. лініями.

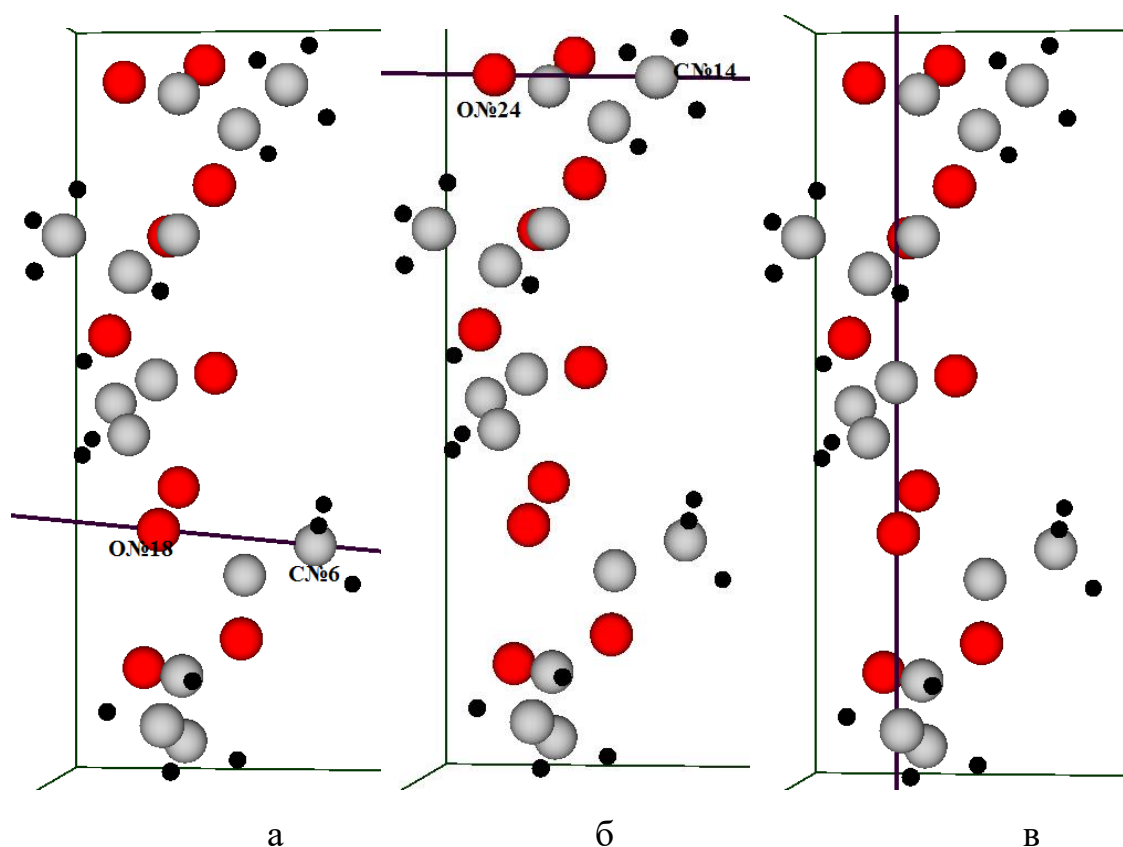
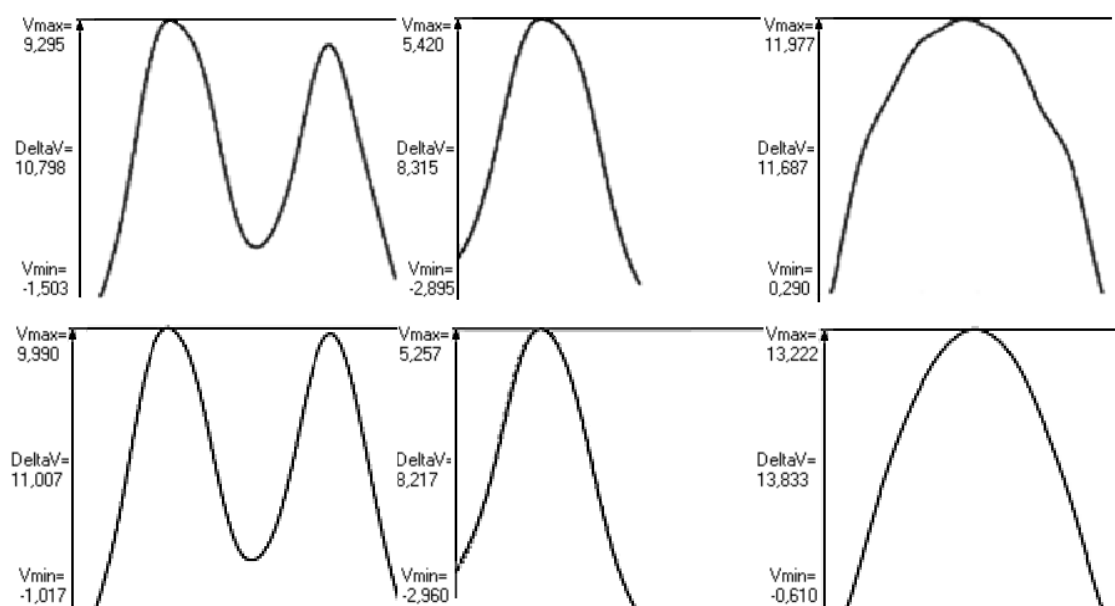


Рис.3.17. Напрямки поперек (а, б) та вздовж (в) полімеру для обчислення розподілів кулонівських потенціалів



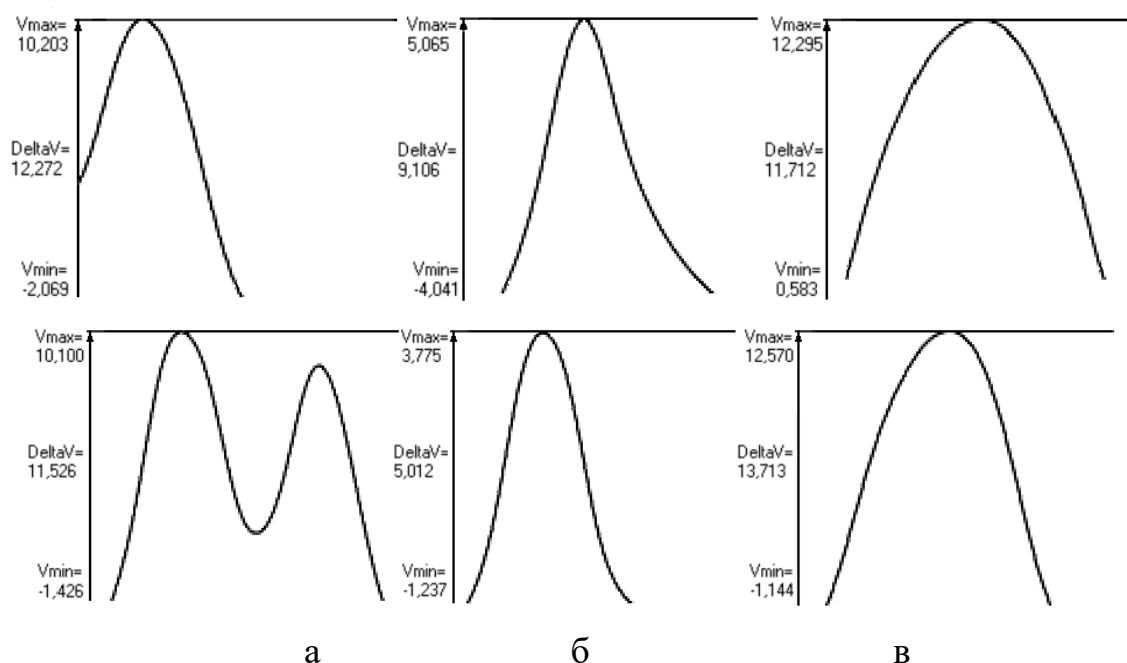


Рис.3.18. Розподіли кулонівських потенціалів у напрямках поперек (а, б) та вздовж (в) полімеру зверху вниз: без деформації, із деформацією стиснення 9%, кручення на кут 0.7, згинання на кут 2.5

Чисельні значення екстремумів у розподілах кулонівських потенціалів наведено у Таблиці 3.7.

Таблиця 3.7.

Значення мінімальних та максимальних величин у розподілах кулонівських потенціалів в залежності від деформації полімеру та напрямку його обчислення

		Стиснення 0%	Стиснення 1%	Стиснення 3%	Стиснення 5%	Стиснення 7%	Стиснення 9%
Напрямок (а) між атомами C№6 та O№18	min	-1,426	-1,381	-1,278	-1,178	-1,096	-1,017
	max	9,128	9,219	9,428	9,629	9,812	9,99
Напрямок (б) між атомами C№14 та O№24	min	-3,039	-3,037	-3,034	-3,02	-2,994	-2,96
	max	5,494	5,446	5,300	5,241	5,238	5,257
Напрямок (в) вздовж	min	0,689	0,509	0,152	-0,163	-0,4	-0,61

полімеру	max	12,006	12,151	12,484	12,784	13,014	13,222
		Кручення 0%	Кручення 0,1	Кручення 0,2	Кручення 0,3	Кручення 0,5	Кручення 0,7
Напрямок (а) між атомами С№6 та О№18	min	-1,426	0,456	-2,156	-3,202	-0,871	-2,069
	max	9,128	9,996	10,185	9,913	9,028	10,203
Напрямок (б) між атомами С№14 та О№24	min	-3,039	-3,561	-1,842	-3,612	-3,057	-4,041
	max	5,494	4,972	5,293	5,05	6,191	5,065
Напрямок (в) вздовж полімеру	min	0,689	0,893	0,788	0,622	0,652	0,583
	max	12,006	11,326	11,906	12,218	11,702	12,295
		Згинання 0	Згинання 0,5	Згинання 1	Згинання 1,5	Згинання 2	Згинання 2,5
Напрямок (а) між атомами С№6 та О№18	min	-1,426	-1,503	-1,494	-1,48	-1,443	- 1,426
	max	9,128	9,438	9,57	9,698	9,886	10,1
Напрямок (б) між атомами С№14 та О№24	min	-2,895	-2,662	-2,304	-1,87	-1,468	- 1,237
	max	5,420	5,330	5,158	4,886	4,397	3,775
Напрямок (в) вздовж полімеру	min	0,290	0,087	-0,147	-0,45	-0,814	- 1,144
	max	11,977	12,046	12,125	12,237	12,414	12,57

Встановлено, що більш різкий рельєф кулонівських потенціалів валентних електронів має місце в напрямку вуглецевого скелета полімеру, тобто уздовж ланцюга полімеру.

3.4 Локалізований трибоелектричний заряд кристалічного нейлона-11 α -фази

Виготовлення полімерів із сильною залишковою поляризацією, що необхідна для високопродуктивних збирачів енергії, є складним завданням. У

сегнетоелектричних полімерах залишкова поляризація може бути створена молекулярним вирівнюванням (тобто організацією переважної орієнтації у кристалі) [144]. Полімери з водневими зв'язками потенційно можуть мати ці властивості, а нейлон з непарними номерами, особливо нейлон-11, є добре відомим сегнетоелектричним полімером з водневими зв'язками (рис. 3.19). Водневі зв'язки організовані в чітко визначених напрямках, які утримують ланцюги разом завдяки Ван-дер-Вваальсовій взаємодії з амідними групами сусідніх ланцюгів. У результаті дипольний момент, перпендикулярний осі ланцюга, спрямований в одну сторону. Такі односпрямовані дипольні моменти обмежені локалізованою кристалічною областю.

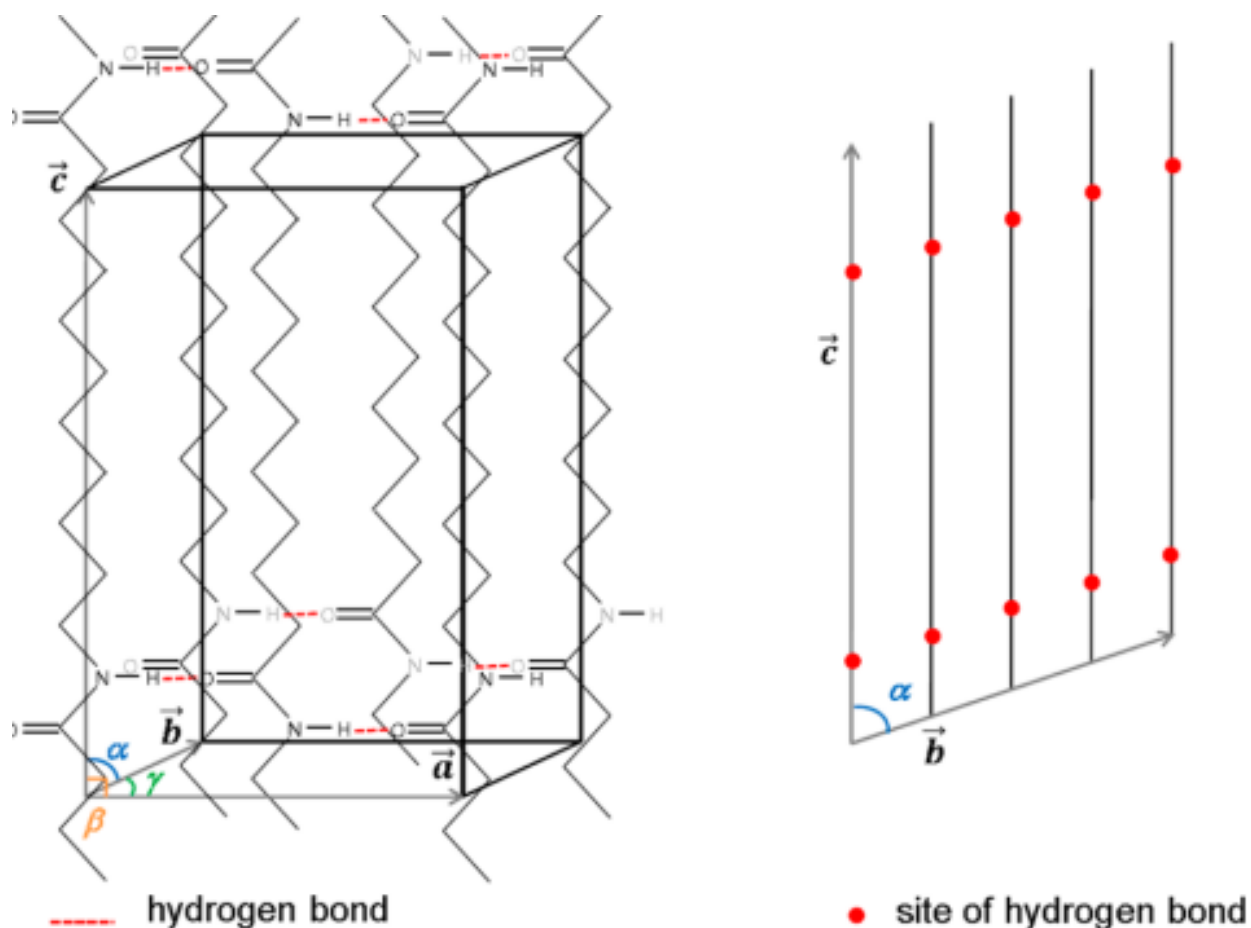
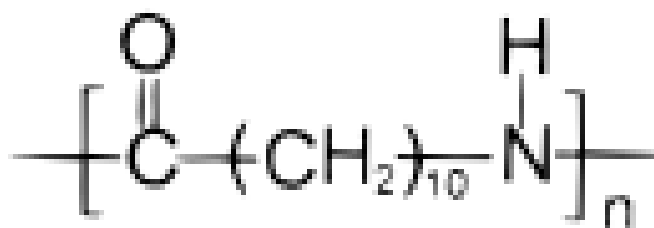


Рис. 3.19. Триклінна одинична комірка нейлона 11 з Н-зв'язками між антипаралельними ланцюгами (ліворуч) та упаковкою листів водневих зв'язків із накопичувальним зсувом у кристалографічному напрямку c (праворуч) [145]

Нейлон 11 – різновид напівкристалічного високоефективного інженерного термопластики – володіє чудовими п'єзоелектричними та механічним властивостям. Насьогодні достатньо повно досліджено ізотермічну та неізотермічну кінетику кристалізації, кристалічну структуру, морфологію та п'єзоелектрику нейлону 11 [146-150]. Зразки нейлону 11 були синтезовані Чанчуньським інститутом прикладної хімії з касторової олії, який має наступну хімічну повторювану одиницю:



У літературі запропоновано багато можливих варіантів триклінних одиничних комірок нейлона 11 (PA11-α) [146,151–156]. Їхньою спільною рисою є організація у чітко визначені листи з водневими зв'язками з амідними групами сусідніх ланцюгів. Послідовні воднево-зв'язані листи утримуються разом та розташовані приблизно на однаковій відстані вздовж осі ланцюга. Що стосується конформації ланцюга, деякі літературні описи стосуються повністю розвернутих молекул, тоді як інші вказують на скручування зигзагоподібного вуглецевого ланцюга навколо одинарного зв'язку, таким чином, відступаючи від планарної конформації. У літературі згадуються випадки виникнення водневих зв'язків між паралельними чи антипаралельними ланцюгами, що погоджується з тим фактом, що непарні поліаміди теоретично однаково легко утворюють водневі зв'язки в обох конфігураціях. Проте більшість досліджень показали, що водневі зв'язки скоріше утворюються між антипаралельними ланцюгами у фазі PA11-α [156].

Кілька варіантів параметрів одиничних комірок було запропоновано в літературі, які підсумовано в таблиці 3.8 Ці комірки, як зображено на рис. 3.19, істотно відрізняються кристалографічним кутом α. Площини воднево-

зв'язаних листів, що складаються з антипаралельних ланцюгів, поступово зміщуються в напрямку c , як показано на рис. 3. 19 (праворуч).

Таблиця 3.8

Параметри кристалічної структури триклінної фази PA11- α , що запропоновані різними авторами

Параметри одиничної комірки						
a(Å)	b(Å)	c(Å)	α (deg)	β (deg)	γ (deg)	ref
9.6	4.2	15.0	72	90	63.5	[145]
9.81	4.65	14.45	68.5	90	66	
9.8	5.25	14.90	50.5	90	72	
9.52	5.35	14.90	48.5	90	74.7	

Наша робота присвячена найбільш термодинамічно стабільній формі нейлона - PA11- α . У роботі ми вирішували, до якої міри зміниться поляризація в області між полімерними листами, коли полімерні ланцюги в об'ємі α -фази будуть вирівняні по-різному. Для цього за допомогою теорії функціоналу густини та псевдо потенціалів із перших принципів розраховувалися просторові розподіли густини валентних електронів, заряди на атомах і кулонівські потенціали на сусідніх ланцюгах α -фази нейлону-11 при зміні розташування полімерних ланцюгів один відносно одного [157].

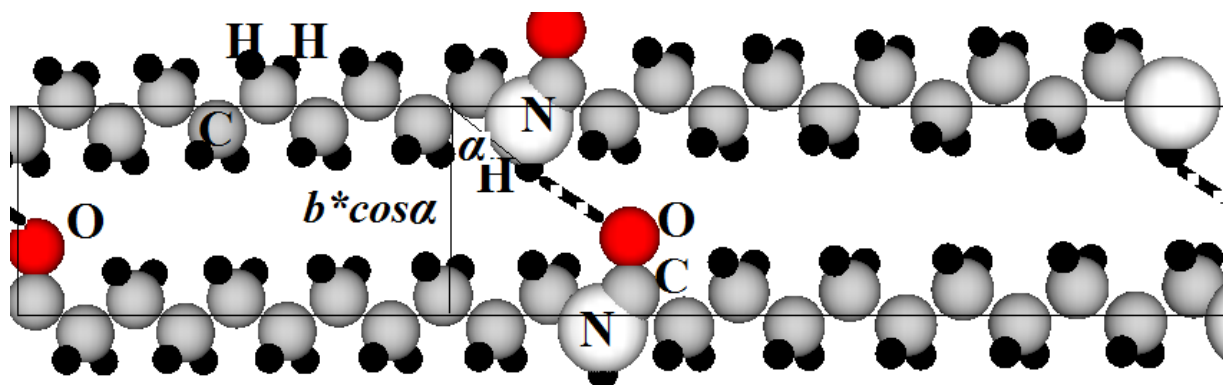


Рис. 3.20. Фрагмент кристалічної структури нейлону-11 α -фази. Пунктирні лінії вказують на напрямки зв'язків між амідними групами ланцюгів у сусідніх листах

У наших розрахунках були використані параметри кристалічної структури α -фази нейлону-11, що наведені авторами [153,154]. Кристалічні параметри b та a визначали відстані та кути, що позначені на рисунках 3.19 та 3. 20.

Результати аналізу змін у розподілах валентних електронів у зоні зв'язку між амідними групами сусідніх полімерних листів, зарядів на окремих атомах, рельєфів розподілу кулонівського потенціалу в міжлистовій області кристалічного полімеру під впливом механічної деформації нейлону – наведені в таблицях та на рисунках.

Як вихідну інформацію, до застосування деформаційних впливів, спочатку було визначено зарядові характеристики одного ізольованого нескінченного полімерного ланцюга та фрагмента кристалічної структури полімеру, що складався з двох ланцюгів кінцевих розмірів. Фрагмент включав атоми, що важливі для встановлення зв'язку між ланцюгами в сусідніх листах полімера (рис.3.20).

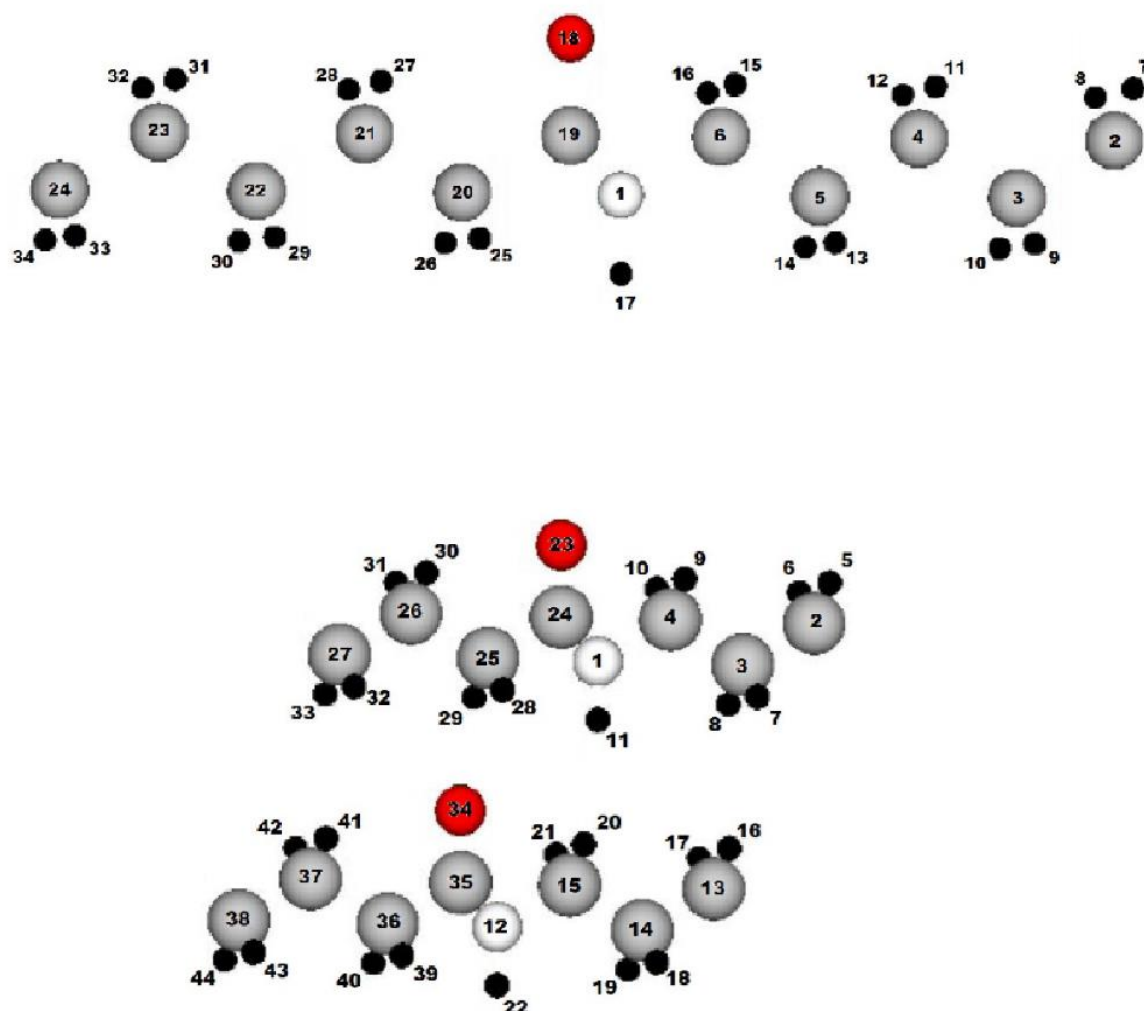


Рис. 3.21. Фрагмент поодинокого (ізолюваного) нескінченного ланцюга (зверху) та фрагмента кристалічної структури полімеру α -фази нейлону 11 (знизу). На фрагментах зазначені номери атомів, заряди яких наведені в таблиці 3.9

Для розрахунків були розроблені такі об'єкти (рис.3.21):

Об'єкт 1: один ізолюваний нескінченний полімерний ланцюг нейлону 11.

Об'єкт 2: фрагмент кристалічної структури полімеру нейлону 11 α -фази, що складається з двох ланцюгів кінцевих розмірів. Фрагмент включає атоми, що важливі для встановлення зв'язку між ланцюгами.

Слід зазначити, що в межах даного дослідження нами були виконані тестові розрахунки, направлені на перевірку рівня достовірності даних, що отримуються нами за допомогою авторського програмного коду. У цій перевірці ми спиралися на результати, отримані американськими науковцями для зарядових станів атомів у ланцюгу нейлонового полімеру 11 (рис. 3.22). Їх квантово-механічні розрахунки із перших принципів були зроблені з використанням набору програм Gaussian92, квантово-хімічних програм MP2/6-31G** та HF/6-31G**, програми PolyGraf, модифікованої в Каліфорнійському технологічному інституті.

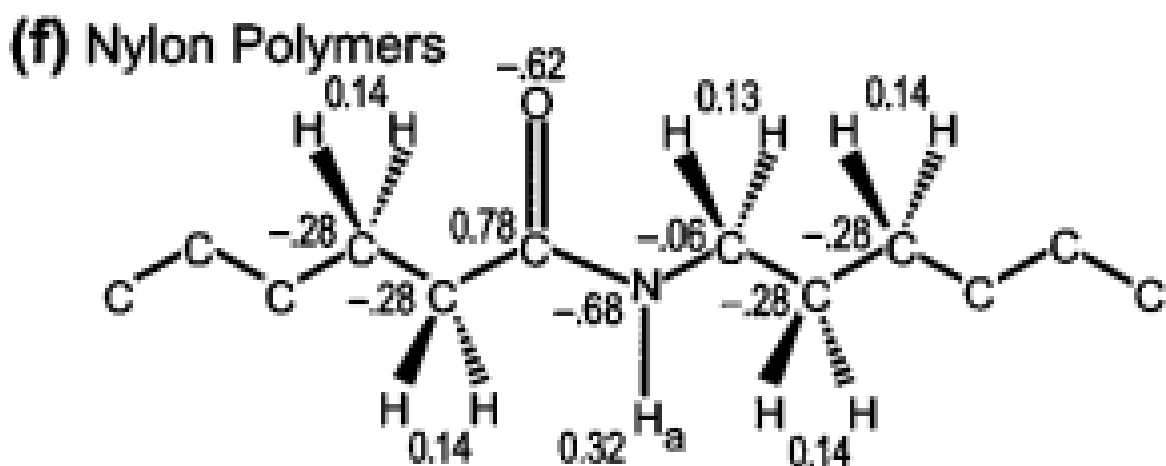


Рис. 3.22. Зарядові стани атомів у ланцюгу нейлонового полімеру 11. Результати обчислень вчених із США [158]

При цьому, американські науковці, наводячи величини електричних зарядів в околі атомів полімерного ланцюга, не вказали радіусів цих околів, величини яких повністю визначають кількість заряду валентних електронів, що попадає в окреслені околи атомних остовів. Ця недоречність, мабуть, пов'язана з неповним розумінням користувачами стандартних програмних засобів фізичного алгоритму, що лежить в їх основі.

Нами, для того щоб здійснити порівняння, спочатку були виконана значна кількість розрахунків по визначенню радіусів околів атомних остовів, при яких заряди яких були б рівні результатам американців. Отримані нами радіуси не були у протиріччі із відомими в літературі радіусами ізольованих

атомів. Обчислені нами величини електричних зарядів в околі тих же атомів полімерного ланцюга, для яких робили розрахунки автори [157], наводяться в табл. 3.9 (останній стовбець), і ці значення повністю співпадають із значеннями, що наведені в роботі [157].

Таблиця 3.9

Значення електричних зарядів в околах атомів N, C, O, H залежно від зміни кутового параметра α триклинної одиничної комірки PA11 (рис. 3.20).

Номери атомів, заряди яких наведені, відповідають номерам на рис. 3.21

Сорт атома	Номер атому у дво ланцюговому фрагменті / радіус сферичного оточення остову, бор.рад.	Значення електричних зарядів залежно від зміни кутового параметра α в кристалічному фрагменті, α					Номер атому в одно ланцюговому фрагменті / радіус сферичного оточення остову, бор.рад.	Значення електричних зарядів в одно ланцюговому фрагменті, α
		67,5°	67,7°	68,0°	68,3°	68,5°		
N	1/1,7205	1,8142	1,8131	1,8112	1,8117	1,8113	1/1,7205	-0,68
C	2/1,768	3,0064	2,9938	2,9714	2,9792	2,9698	4/1,768	-0,28
C	3/1,651	1,8653	1,8492	1,8294	1,8317	1,8267	5/1,651	-0,28
C	4/1,5965	1,4703	1,4693	1,4679	1,4583	1,4572	6/1,5965	-0,06
H	5/1,287	0,7527	0,7508	0,7458	0,7431	0,7398	11/1,287	0,14
H	6/1,287	0,7527	0,7508	0,7458	0,7431	0,7398	12/1,287	0,14
H	7/1,106	0,5695	0,5639	0,5577	0,5506	0,5478	13/1,106	0,14
H	8/1,106	0,5695	0,5639	0,5577	0,5506	0,5478	14/1,106	0,14
H	9/1,155	0,2047	0,2036	0,2023	0,1962	0,1952	15/1,155	0,13

H	10/1,155	0,2047	0,2036	0,2023	0,1962	0,1952	16/1,155	0,13
H	11/1,955	1,4684	1,4615	1,4516	1,4397	1,4329	17/1,955	0,32
N	12/1,7205	2,0787	2,0738	2,0639	2,0515	2,0413	1/1,7205	-0,68
C	13/1,768	2,2297	2,2677	2,328	2,4015	2,4469	4/1,768	-0,28
C	14/1,651	1,7994	1,8075	1,817	1,7986	1,8098	5/1,651	-0,28
C	15/1,5965	1,4746	1,4732	1,4713	1,472	1,4705	6/1,5965	-0,06
H	16/1,287	0,3584	0,3757	0,4052	0,4373	0,4584	11/1,287	0,14
H	17/1,287	0,3584	0,3757	0,4052	0,4373	0,4584	12/1,287	0,14
H	18/1,106	0,6091	0,6099	0,6098	0,5923	0,5941	13/1,106	0,14
H	19/1,106	0,6091	0,6099	0,6098	0,5923	0,5941	14/1,106	0,14
H	20/1,155	0,157	0,1571	0,1576	0,1591	0,1599	15/1,155	0,13
H	21/1,155	0,157	0,1571	0,1576	0,1591	0,1599	16/1,155	0,13
H	22/1,955	3,3439	3,3219	3,2752	3,232	3,1851	17/1,955	0,32
O	23/3,1102	-5,356	-5,3296	-5,2848	-5,3297	-5,3022	18/3,1102	-0,62
C	24/1,4105	2,2175	2,2169	2,2158	2,2207	2,2198	19/1,4105	0,78
C	25/1,592	1,5009	1,5025	1,5046	1,5053	1,5059	20/1,592	-0,28
C	26/1,7155	1,3177	1,3328	1,3548	1,4141	1,4289	21/1,7155	-0,28
H	28/1,058	0,3271	0,3282	0,3297	0,3309	0,332	25/1,058	0,14
H	29/1,058	0,3271	0,3282	0,3297	0,3309	0,332	26/1,058	0,14
H	30/1,247	0,2848	0,2917	0,3005	0,3241	0,3296	27/1,247	0,14
H	31/1,247	0,2848	0,2917	0,3005	0,3241	0,3296	28/1,247	0,14
O	34/3,1102	-5,5036	-5,5943	-5,7225	-5,8428	-5,9153	18/3,1102	-0,62
C	35/1,4105	2,2363	2,2368	2,2375	2,2346	2,2347	19/1,4105	0,78
C	36/1,592	2,0018	1,9902	1,966	1,974	1,95	20/1,592	-0,28

C	37/1,7155	2,518	2,4969	2,456	2,4377	2,4055	21/1,7155	-0,28
H	39/1,058	0,6615	0,6579	0,6508	0,6565	0,6491	25/1,058	0,14
H	40/1,058	0,6615	0,6579	0,6508	0,6565	0,6491	26/1,058	0,14
H	41/1,247	0,5743	0,5637	0,547	0,5423	0,5322	27/1,247	0,14
H	42/1,247	0,5743	0,5637	0,547	0,5423	0,5322	28/1,247	0,14

Наступні наші розрахунки зарядів під час деформації полімеру нейлону 11 виконувались з використанням отриманих радіусів атомних околів (див. табл. 3.9).

Із даних табл.3.9 видно, що зарядові стани атомів, які знаходяться в області міжланцюгової взаємодії, змінюються майже на порядок від значень для одного ізольованого полімерного ланцюга. Тоді як для атомів, віддалених від області міжланцюгових взаємодій, ці зміни невеликі (у 2-3 рази).

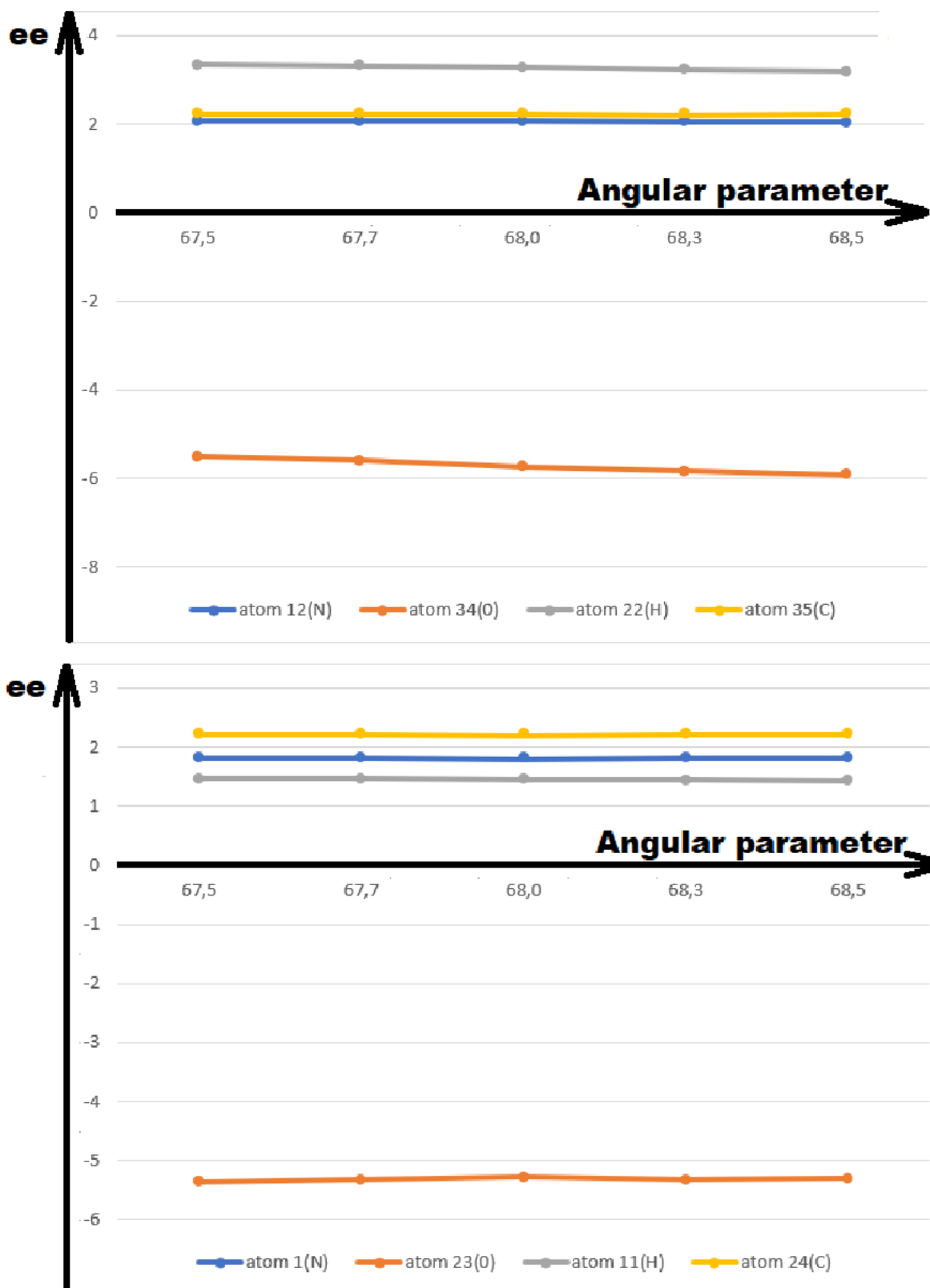


Рис. 3.23. Зміна значень зарядів навколо атомів N, C, O, H дволанцюгового фрагмента залежно від зміни кутового параметра α триклинної одиничної комірки PA11- α фази (нумерація атомів, як на рис. 3.21)

Дія слабкої деформації, яка виражалася в невеликій зміні кутового параметра α триклинної одиничної комірки PA11 α -фази, не змінювала істотно зарядові стани атомів, як видно із графіків на рис.3.23. Найбільші зміни відбуваються поблизу атома кисню № 34 із області міжланцюгової взаємодії.

Форма та чисельні значення екстремумів у розподілах кулонівського потенціалу в напрямках зв'язків між амідовими групами полімерних ланцюгів залежно від зміни кутового параметра α триклинної одиничної комірки PA11 α -фази наведені на рис. 3.24.

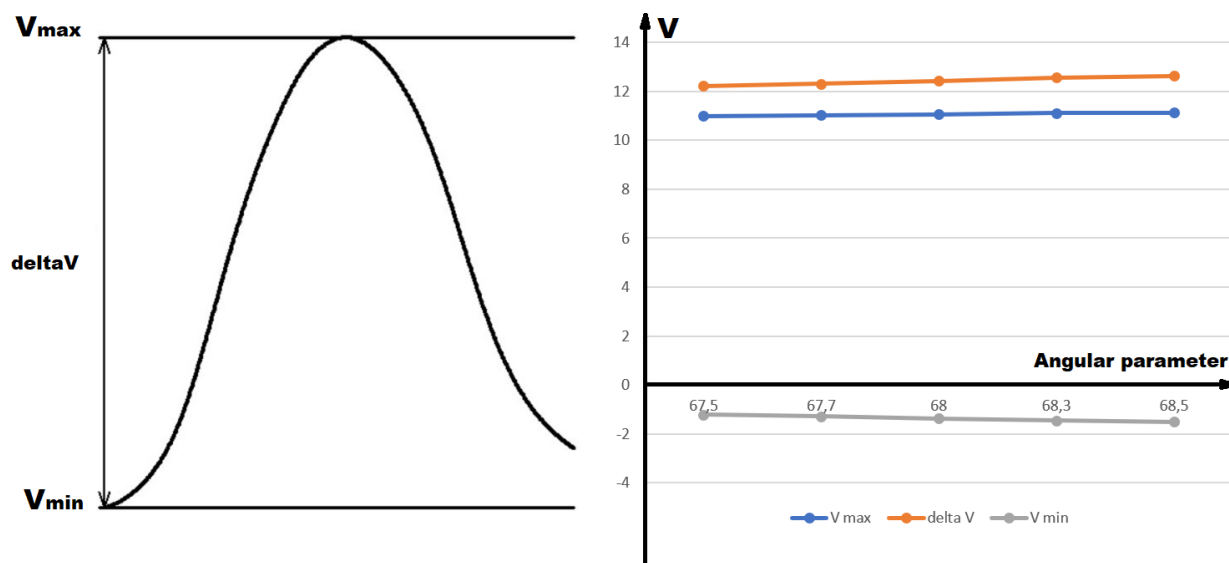


Рис. 3.24. Форма кривої розподілу кулонівського потенціалу у напрямку вздовж лінії зв'язку між амідними групами сусідніх полімерних ланцюгів (на рис. 3.21 – напрямок між атомами 11 та 34) – зліва; зміна характеристик кривої розподілу кулонівського потенціалу залежно від зміни кутового параметра α триклинної одиничної комірки PA11- α фази

З форми потенціальної кривої видно, що основні його зміни відбуваються в області міжланцюгової взаємодії – на цю область припадає максимум кривої. Із чисельних характеристик кривої розподілу

кулонівського потенціалу зрозуміло також, що малі деформації, які ми застосували до фрагмента, їх суттєво не змінюють.

Тобто, розподіл поляризаційного заряду валентних електронів, що призводить до п'єзоелектричних ефектів, зосереджено (локалізовано) в області міжланцюгової взаємодії і не руйнується слабкими деформаціями (зміни структурних параметрів не більше 1 %) типу зсуву полімерних ланцюгів один відносно одного (деформація зсуву моделювалася зміною кутового параметра α триклинної одиничної комірки PA11, лінійний параметр b лишався без зміни і був рівний табличному значенню 4.65 Å).

Наступним кроком нашого дослідження поведінки локалізованого трибоелектричного заряду, було застосування до фрагменту кристалічної структури полімеру нейлону 11 α -фази, що складається з двох ланцюгів кінцевих розмірів, деформації типу розтягу (стиснення) шляхом зміни лінійного параметра b триклинної одиничної комірки PA11(див. рис. 3.20, рис. 3.21), тобто сусідні ланцюги полімеру віддалялися (наближалися) один від одного, при цьому кутовий параметр α лишався без зміни і був рівний табличному значенню 68,5°. Результати розрахунків наводяться в табл. 3.10 та рис. 3.25, 3.26.

Таблиця 3.10

Значення електричних зарядів в околах атомів N, C, O, H залежно від зміни лінійного параметра b триклинної одиничної комірки PA11 (рис. 3.20).

Номери атомів, заряди яких наведені, відповідають номерам на рис. 3.21

Сорт атома	Номер атому у дво ланцюговому фрагменті /радіус сферичного	Значення електричних зарядів залежно від зміни лінійного параметра b (Å) в кристалічному фрагменті, еє					Номер атому в одно ланцюговому фрагменті /радіус сферичного	Значення електричних зарядів в одно ланцюговому фрагменті
		4,45	4,55	4,65	4,75	4,85		

	оточення остову, бор.рад.						оточення остову, бор.рад.	ті, еє
N	1/1,7205	1,8061	1,8107	1,8113	1,8096	1,8118	1/1,7205	-0,68
C	2/1,768	2,9053	2,9335	2,9698	3,002	3,0661	4/1,768	-0,28
C	3/1,651	1,7691	1,7909	1,8267	1,829	1,8619	5/1,651	-0,28
C	4/1,5965	1,4583	1,4541	1,4572	1,4585	1,4617	6/1,5965	-0,06
H	5/1,287	0,7179	0,7273	0,7398	0,754	0,7717	11/1,287	0,14
H	6/1,287	0,7179	0,7273	0,7398	0,754	0,7717	12/1,287	0,14
H	7/1,106	0,5124	0,5269	0,5478	0,5525	0,5619	13/1,106	0,14
H	8/1,106	0,5124	0,5269	0,5478	0,5525	0,5619	14/1,106	0,14
H	9/1,155	0,189	0,1909	0,1952	0,1985	0,2005	15/1,155	0,13
H	10/1,155	0,189	0,1909	0,1952	0,1985	0,2005	16/1,155	0,13
H	11/1,955	1,4094	1,4212	1,4329	1,4817	1,4974	17/1,955	0,32
N	12/1,7205	2,0648	2,0569	2,0413	2,0272	2,0097	1/1,7205	-0,68
C	13/1,768	2,4768	2,4635	2,4469	2,4288	2,4263	4/1,768	-0,28
C	14/1,651	1,8898	1,8516	1,8098	1,7786	1,7621	5/1,651	-0,28
C	15/1,5965	1,4715	1,4697	1,4705	1,4678	1,4709	6/1,5965	-0,06
H	16/1,287	0,4418	0,4534	0,4584	0,4549	0,4534	11/1,287	0,14
H	17/1,287	0,4418	0,4534	0,4584	0,4549	0,4534	12/1,287	0,14
H	18/1,106	0,6342	0,6181	0,5941	0,5739	0,5592	13/1,106	0,14
H	19/1,106	0,6342	0,6181	0,5941	0,5739	0,5592	14/1,106	0,14
H	20/1,155	0,1601	0,1614	0,1599	0,159	0,1575	15/1,155	0,13
H	21/1,155	0,1601	0,1614	0,1599	0,159	0,1575	16/1,155	0,13
H	22/1,955	3,3246	3,2947	3,1851	3,0986	3,03	17/1,955	0,32

O	23/3,1102	-5,4998	-5,4381	-5,3022	-5,1386	-5,0323	18/3,1102	-0,62
C	24/1,4105	2,2134	2,2168	2,2198	2,2148	2,2202	19/1,4105	0,78
C	25/1,592	1,5028	1,5045	1,5059	1,5108	1,5101	20/1,592	-0,28
C	26/1,7155	1,347	1,3971	1,4289	1,4169	1,4621	21/1,7155	-0,28
H	28/1,058	0,3214	0,3268	0,332	0,3394	0,3435	25/1,058	0,14
H	29/1,058	0,3214	0,3268	0,332	0,3394	0,3435	26/1,058	0,14
H	30/1,247	0,2927	0,3173	0,3296	0,3248	0,3441	27/1,247	0,14
H	31/1,247	0,2927	0,3173	0,3296	0,3248	0,3441	28/1,247	0,14
O	34/3,1102	-6,2122	-6,0698	-5,9153	-5,7073	-5,5725	18/3,1102	-0,62
C	35/1,4105	2,2347	2,2337	2,2347	2,2392	2,2395	19/1,4105	0,78
C	36/1,592	1,9305	1,9436	1,95	1,9132	1,9023	20/1,592	-0,28
C	37/1,7155	2,3748	2,3909	2,4055	2,4037	2,4289	21/1,7155	-0,28
H	39/1,058	0,6416	0,6464	0,6491	0,6317	0,6239	25/1,058	0,14
H	40/1,058	0,6416	0,6464	0,6491	0,6317	0,6239	26/1,058	0,14
H	41/1,247	0,506	0,5184	0,5322	0,5346	0,5501	27/1,247	0,14
H	42/1,247	0,506	0,5184	0,5322	0,5346	0,5501	28/1,247	0,14

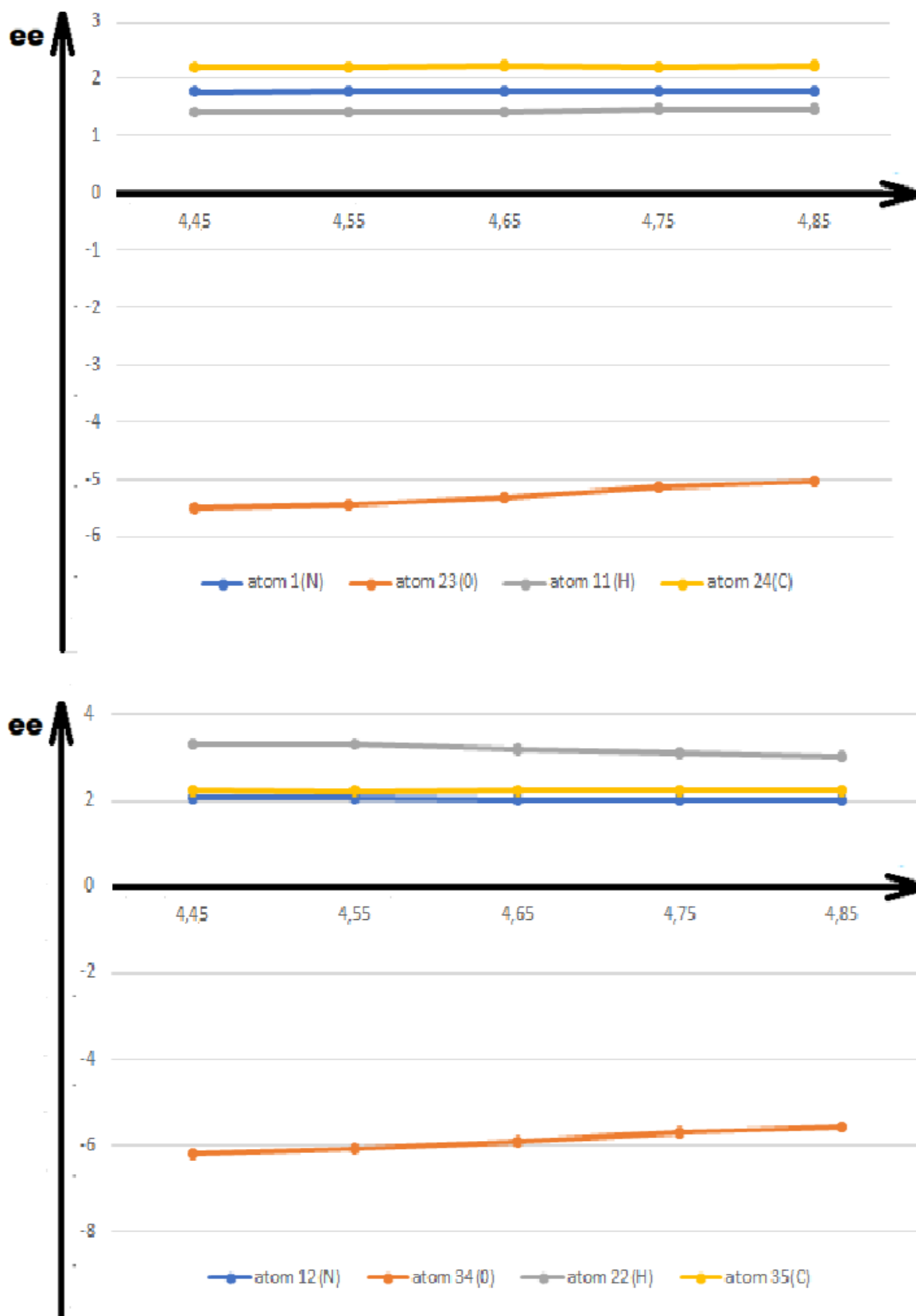


Рис. 3.25. Зміна значень зарядів навколо атомів N, C, O, H дволанцюгового фрагмента залежно від зміни лінійного параметра b триклинної одиничної комірки PA11- α фази (нумерація атомів, як на рис. 3.21)

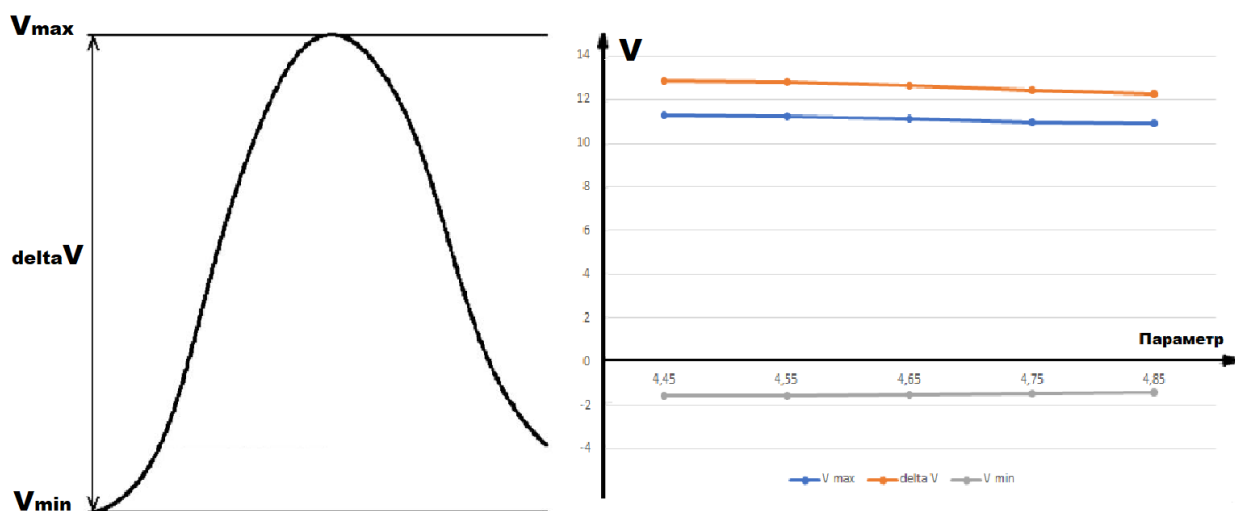


Рис. 3.26. Форма кривої розподілу кулонівського потенціалу у напрямку вздовж лінії зв'язку між амідними групами сусідніх полімерних ланцюгів (на рис. 3.21 – напрямком між атомами 11 та 34) – зліва; зміна характеристик кривої розподілу кулонівського потенціалу залежно від зміни лінійного параметра b триклинної одиничної комірки PA11- α фази

Аналіз зарядових і потенціальних характеристик при слабкій деформації (зміни структурних параметрів не більше 4 %) кристалічного полімерного фрагменту розтягом (стиснення) показав, що розподіл поляризаційного заряду валентних електронів лишається зосередженим (локалізованим) в області між ланцюгами і не руйнується.

Висновки до Розділу 3

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено кореляції між п'єзовластивостями та атомною структурою двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe); наноструктур на основі HfO_2 ; полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази.

Розроблені атомні моделі п'єзоелектричних матеріалів: двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe);

наноструктур на основі HfO_2 ; полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази.

Отримані нові дані перерозподілу густини валентних електронів у плівках монохалькогенідів IV групи з парною кількістю моношарів (центросиметричних) і з непарною кількістю (нецентросиметричних) при механічній дії.

Встановлено, що плівки, що складаються із двох моношарів (бішар), які взаємодіють між собою слабкими силами Ван дер Ваальса та мають сильні ковалентно-іонні взаємодії всередині моношарів, мають рельєф розподілу електричного потенціалу більш крутим у напрямку від області між моно-шарами до зовнішньої сторони плівки. При цьому, значна різниця потенціалів формується, саме, на одному моношарі, але за умови, що він є складовою частиною бішару, тобто в атомній системі, яка має центр симетрії. Тоді як на ізольованих моношарах, що не мають центра інверсії формується потенціал, розподіл якого не призводить до появи помітної різниці потенціалів поперек плівки.

Підтверджено, що стиснення плівки HfO_2 вздовж напрямку поляризації призводить до збільшення її полярних спотворень, але з певною немонотонністю.

Вперше встановлено, що інтенсивність п'єзоефекту у наноструктурах залежить від їх форми. Так, у наноплівках на основі HfO_2 спостерігався перерозподіл валентних електронів, що призводив до п'єзоелектричних ефектів, тоді як у нанокластерах HfO_2 розподіл електронних зарядів залишався рівномірним як у механічно напруженому так і ненапруженому стані, тобто п'єзоефект не спостерігався.

Вперше продемонстровано, що лише один фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) типу α виявляє поляризаційний перерозподіл густини валентних електронів та іонних остовів при механічних деформаціях, а саме, заряд відступає від звисаючих кінців полімерного фрагмента і втягується в його середину.

Визначено, що вплив згинання та стиснення уздовж вуглецевого скелету полімерного волокна індукує більший поляризаційний п'єзоелектричний потенціал ніж скручування.

Вказано, що більш різкий рельєф електричного потенціалу валентних електронів має місце в напрямку вуглецевого скелету полімеру L-молочної кислоти.

Визначені перерозподіли зарядів на атомах сусідніх ланцюгів полімеру – нейлону-11 α фази за механічної дії на них.

Підтверджено, що поляризаційний перерозподіл заряду густини валентних електронів у кристалічному полімері нейлону 11 α -фази, що призводить до п'єзоелектричних ефектів, зосереджено (локалізовано) в області між листами полімеру в напрямку взаємодії між амідними групами сусідніх полімерних ланцюгів.

Визначено, що локалізований поляризаційний заряд валентних електронів у кристалічному полімері нейлону 11 α -фази є стійким і не руйнується при незначних деформаціях його кристалічної структури.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведено узагальнення та здійснено нове теоретичне вирішення науково-практичного завдання про встановлення кореляції між атомною будовою різних матеріалів та їх п'єзоелектричними властивостями. За результатами проведеного дослідження можна сформулювати такі висновки:

1. Оглянуто та обґрунтовано використання п'єзоелектричних матеріалів, таких як халькогеніди, оксиди, полімери у формі різних наноструктур задля отримання задовільних п'єзоелектричних властивостей, таких як високий коефіцієнт п'єзоелектрики, гнучкість, екологічність, здатність до деформації.

2. Розглянуто основи теоретичних підходів до оцінювання електронно-структурних характеристик багатоатомних систем, принципи теорії функціоналу густини та псевдопотенціалів, обмінно-кореляційні функціонали, теоретичні підходи до оцінок п'єзоелектричних властивостей матеріалів, що засновані на теорії функціоналу густини. Описано основні положення алгоритму розв'язку рівняння Кона-Шема, що застосований в програмному коді КДПУ до п'єзоелектричних наноструктур.

3. Розроблено атомні моделі п'єзоелектричних матеріалів: двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe), наноплівки та нанокластерів на основі HfO_2 , полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази.

4. Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено кореляції між п'єзоелектричними властивостями та атомною структурою двовимірних напівпровідників на основі монохалькогенідів IV групи (GeS, GeSe), наноструктур на основі HfO_2 , полімерів L-молочної кислоти та нейлону-11 α -фази.

5. Отримані нові дані перерозподілу валентних електронів у плівках моноксидів IV групи з парною кількістю моношарів (центросиметричних) і з непарною кількістю (нецентросиметричних) при механічній дії. Встановлено, що плівки, що складаються із двох моношарів (бішар), які взаємодіють між собою слабкими силами Ван дер Ваальса та мають сильні ковалентно-іонні взаємодії всередині моношарів, мають рельєф розподілу електричного потенціалу більш крутим у напрямку від області між моно-шарами до зовнішньої сторони плівки. При цьому, значна різниця потенціалів формується, саме, на одному моношарі, але за умови, що він є складовою частиною бішару, тобто в атомній системі, яка має центр симетрії. Тоді як на ізольованих моношарах, що не мають центра інверсії формується потенціал, розподіл якого не призводить до появи помітної різниці потенціалів поперек плівки.

6. Підтверджено, що стиснення плівки HfO_2 вздовж напрямку поляризації призводить до збільшення її поляричних спотворень, але з певною немонотонністю.

7. Вперше встановлено, що інтенсивність п'єзоефекту у наноструктурах залежить від їх форми. Так, у наноплівках на основі HfO_2 спостерігався перерозподіл валентних електронів, що призводив до п'єзоелектричних ефектів, тоді як у нанокластерах HfO_2 розподіл електронних зарядів залишався рівномірним як у механічно напруженому так і ненапруженому стані, тобто п'єзоефект не спостерігався.

8. Вперше продемонстровано, що лише один фрагмент полімерного ланцюга (L-молочної кислоти) типу α виявляє поляризацію підсистем валентних електронів та іонних остовів при механічних деформаціях, а саме, заряд відступає від звисаючих кінців полімерного фрагмента і втягується в його середину.

9. Вперше визначено, що вплив згинання та стиснення уздовж вуглецевого скелету полімерного волокна (L-молочної кислоти) типу α

індукує більший поляризаційний п'єзоелектричний потенціал ніж скручування.

10. Встановлено, що поляризаційний перерозподіл заряду у кристалічному полімері нейлону-11 α фази, котрий призводить до п'єзоелектричних ефектів, зосереджено (локалізовано) в області між листами полімеру в напрямку взаємодії між амідними групами сусідніх полімерних ланцюгів та не руйнується при незначних деформаціях кристалічної структури нейлону.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. H. Cui, R. Hensleigh, D. Yao, D. Maurya, P. Kumar, M. G. Kang, S. Priya, X. R. Zheng, Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response, *Nature Materials* 18 (2019) 234, <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0268-1>
2. R. Gowdaman, A. Deepa, Y.K. Singla, Recent Advances in PVDF/Carbon-Based Nanocomposite Fibers for Piezoelectric Energy Harvesting Applications, *Journal of Electronic Materials*, 54 (2025) 24, <https://doi.org/10.1007/s11664-024-11589-6>
3. F. Ali, W. Raza, X. Li, H. Gul, K.H. Kim, Piezoelectric energy harvesters for biomedical applications, *Nano Energy*, 57 (2019) 879, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.012>
4. H. Liu, J. Zhong, C. Lee, S.W. Lee, L. Lin, A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: materials, mechanisms, and applications, *Applied Physics Reviews*, 5 (2018) 041306, [https://doi.org/Article 041306](https://doi.org/Article%2F041306), 10.1063/1.5074184
5. X. Wang, Piezoelectric nanogenerators-harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale, *Nano Energy*, 1 (2012) 13, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.09.001>
6. C.R. Bowen, H.A. Kim, P.M. Weaver, S. Dunn, Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications, *Energy and Environmental Science*, 7 (2014) 25, <https://doi.org/10.1039/c3ee42454e>
7. S.P. Beeby, M.J. Tudor, N.M. White, Energy harvesting vibration sources for microsystems applications, *Measurement Science and Technology*, 17 (2006) 175, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/12/R01>
8. Y. Sun, J. Chen, X. Li, Y. Lu, S. Zhang, Z. Cheng, Flexible piezoelectric energy harvester/sensor with high voltage output over wide temperature range, *Nano Energy*, 61 (2019) 337, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.055>

9. D. Hu, M. Yao, Y. Fan, C. Ma, M. Fan, M. Liu, Strategies to achieve high performance piezoelectric nanogenerators, *Nano Energy*, 55 (2019), 288, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.053>
10. S.K. Karan, S. Maiti, A.K. Agrawal, A.K. Das, A. Maitra, S. Paria, A. Bera, R. Bera, L. Halder, A.K. Mishra, J.K. Kim, B.B. Khatua, Designing high energy conversion efficient bio-inspired vitamin assisted single-structured based self-powered piezoelectric/wind/acoustic multi-energy harvester with remarkable power density, *Nano Energy*, 59 (2019) 169, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.031>
11. J. Yan, M. Liu, Y.G. Jeong, W. Kang, L. Li, Y. Zhao, N. Deng, B. Cheng, G. Yang, Performance enhancements in poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerators for efficient energy harvesting, *Nano Energy*, 56 (2019) 662, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.010>
12. D.W. Wang, J.L. Mo, X.F. Wang, H. Ouyang, Z.R. Zhou, Experimental and numerical investigations of the piezoelectric energy harvesting via friction-induced vibration, *Energy Conversion and Management*, 171 (2018) 1134, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.052>
13. X.D. Xie, Q. Wang, Energy harvesting from a vehicle suspension system, *Energy*, 86 (2015) 382, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.009>
14. J. Chen, S.K. Oh, N. Nabulsi, H. Johnson, W. Wang, J.H. Ryou, Biocompatible and sustainable power supply for self-powered wearable and implantable electronics using III-nitride thin-film-based flexible piezoelectric generator, *Nano Energy*, 57 (2019) 670, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.080>
15. C. Fei, X. Liu, B. Zhu, D. Li, X. Yang, Y. Yang, Q. Zhou, AlN piezoelectric thin films for energy harvesting and acoustic devices, *Nano Energy*, 51 (2018) 146, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.062>
16. X. Guan, B. Xu, J. Gong, Hierarchically architected polydopamine modified BaTiO₃@P(VDF-TrFE) nanocomposite fiber mats for flexible piezoelectric nanogenerators and self-powered sensors, *Nano Energy*, 70 (2020) 104516, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104516>

17. K. Shi, B. Sun, X. Huang, P. Jiang, Synergistic effect of graphene nanosheet and BaTiO₃ nanoparticles on performance enhancement of electrospun PVDF nanofiber mat for flexible piezoelectric nanogenerators, *Nano Energy*, 52 (2018) 153, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.053>
18. H.S. Kim, J.H. Kim, J. Kim, A review of piezoelectric energy harvesting based on vibration, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 12 (6) (2011) 1129, <https://doi.org/10.1007/s12541-011-0151-3>
19. N. Wu, Q. Wang, X.D. Xie, Ocean wave energy harvesting with a piezoelectric coupled buoy structure, *Applied Ocean Research*, 50 (2015) 110, <https://doi.org/10.1016/j.apor.2015.01.004>
20. H. Madinei, H. Haddad Khodaparast, S. Adhikari, M.I. Friswell, Design of MEMS piezoelectric harvesters with electrostatically adjustable resonance frequency, *Mechanical Systems and Signal Processing*, 81 (2015) 360, <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2016.03.023>
21. J. Sun, H. Guo, G. N. Schädli, K. Tu, S. Schär, F. W. M. R. Schwarze, G. Panzarasa, J. Ribera, I. Burgert, Enhanced mechanical energy conversion with selectively decayed wood, *Science Advances*, 7 (2021) eabd9138, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd9138>
22. J. Siang, M.H. Lim, M. Salman Leong, Review of vibration-based energy harvesting technology: mechanism and architectural approach, *International Journal of Energy Research*, 42 (2018) 1866, <https://doi.org/10.1002/er.3986>.
23. D.S. Snyder, Vibrating transducer power supply for use in abnormal tire condition warning systems, 1983. <https://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US4384482.pdf>
24. D.S. Snyder, Piezoelectric reed power supply for use in abnormal tire condition warning systems, 1985, <https://patentimages.storage.googleapis.com/6b/d4/89/e908bb0163a9dd/US4510484.pdf>
25. X. Song, F. Hui, K. Gilmore, B. Wang, G. Jing, Z. Fan, E. Grustan-Gutierrez, Y. Shi, L. Lombardi, S. A. Hodge, Enhanced piezoelectric effect at the edges of

- stepped molybdenum disulfide nanosheets, *Nanoscale*, 9 (2017) 6237, <https://doi.org/10.1039/C6NR09275F>
26. Q. Xu, X. Gao, S. Zhao, Y. Liu, D. Zhang, K. Zhou, H. Khanbareh, W. Chen, Y. Zhang, C. Bowen, Construction of Bio-Piezoelectric Platforms: From Structures and Synthesis to Applications, *Advanced Materials*, 33 (2021) 2008452, <https://doi.org/10.1002/adma.202008452>
 27. P. R. Tulip, S. J. Clark, Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics, *Physical Review B*, 74 (2006) 64301, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155114>
 28. P. R. Tulip, S. J. Clark, Dielectric and vibrational properties of amino acids, *The Journal Chemical Physics*, 121 (2004) 5201, <https://doi.org/10.1063/1.1781615>
 29. Y. Zhang, Y. Bao, D. Zhang, C. R. Bowen, Porous PZT Ceramics with Aligned Pore Channels for Energy Harvesting Applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (2015) 2980, <https://doi.org/10.1111/jace.13797>
 30. S. Priya, D.J. Inman, *Energy Harvesting Technologies*, Springer, (2009), ISBN : 978-0-387-76463-4
 31. I. L. Guy, S. Muensit, E. M. Goldys, Extensional piezoelectric coefficients of gallium nitride and aluminum nitride, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 4133, <https://doi.org/10.1063/1.125560>
 32. R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure, Oxford University, Oxford (2005). <https://doi.org/10.1093/oso/9780198520757.001.0001>
 33. B. Zaarour, L. Zhu, C. Huang, X. Jin, H. Alghafari, J. Fang, T. Lin, A review on piezoelectric fibers and nanowires for energy harvesting, *Journal of Industrial Textiles*, 51 (2019) 297, <https://doi.org/10.1177/1528083719870197>
 34. V. Jella, S. Ippili, J.H. Eom, S. Pammi, J.S. Jung, V.D. Tran, V.H. Nguyen, A. Kirakosyan, S. Yun, D. Kim, M.R. Sihn, J. Choi, Y.J. Kim, H.J. Kim, S.G. Yoon, A comprehensive review of flexible piezoelectric generators based on

- organic-inorganic metal halide perovskites, *Nano Energy*, 57 (2019) 74,
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.038>
35. G. da Cunha Rodrigues, P. Zelenovskiy, K. Romanyuk, S. Luchkin, Y. Kopelevich, A. Kholkin, Strong piezoelectricity in single-layer graphene deposited on SiO₂ grating substrates, *Nature Communications*, 6 (2015) 7572,
<https://doi.org/10.1038/ncomms8572>
 36. S. Priya, H.C. Song, Y. Zhou, R. Varghese, A. Chopra, S.G. Kim, I. Kanno, L. Wu, D.S. Ha, J. Ryu, R.G. Polcawich, A review on piezoelectric energy harvesting: materials, methods, and circuits, *Energy Harvesting and Systems*, 4 (2019) 3, <https://doi.org/10.1515/ehs-2016-0028>
 37. S. K. Ghosh, D. Mandal, Efficient natural piezoelectric nanogenerator: Electricity generation from fish swim bladder, *Nano Energy*, 28 (2016) 356,
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.030>
 38. D. Denning, J. I. Kilpatrick, E. Fukada, N. Zhang, S. Habelitz, A. Fertala, M. D. Gilchrist, Y. Zhang, S. A. M. Tofail, B. J. Rodriguez, Piezoelectric Tensor of Collagen Fibrils Determined at the Nanoscale, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 3 (2017) 929, <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00183>
 39. J. Wang, C. Carlos, Z. Zhang, J. Li, Y. Long, F. Yang, Y. Dong, X. Qiu, Y. Qian, X. Wang, Piezoelectric Nanocellulose Thin Film with Large-Scale Vertical Crystal Alignment, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (2020), 26399. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05680>
 40. R. L. Horan, K. Antle, A. L. Collette, Y. Wang, J. Huang, J. E. Moreau, V. Volloch, D. L. Kaplan, G. H. Altman, In vitro degradation of silk fibroin, *Biomaterials*, 26 (2005) 3385,
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.020>
 41. A. Stapleton, M. R. Noor, J. Sweeney, V. Casey, A. L. Kholkin, C. Silien, A. A. Gandhi, T. Soulimane, S. A. M. Tofail, The direct piezoelectric effect in the globular protein lysozyme, *Applied Physics Letter*, 111 (2017) 142902,
<https://doi.org/10.1063/1.4997446>

42. X. Dong, M. Ospeck, K. H. Iwasa, Piezoelectric Reciprocal Relationship of the Membrane Motor in the Cochlear Outer Hair Cell, *Biophysical Journal*, 82 (2002) 1254, [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75481-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75481-7)
43. S. Beeby, N. White, *Energy harvesting for autonomous systems*, Artech House, (2010) 285, https://www.researchgate.net/profile/Stephen-Beeby/publication/264873114_Energy_Harvesting_for_Autonomous_Systems/links/5465da5f0cf2052b509fb3e8/Energy-Harvesting-for-Autonomous-Systems.pdf
44. A.H. Rajabi, M. Jaffe, T.L. Arinzeh, Piezoelectric materials for tissue regeneration: a review, *Acta Biomaterialia*, 24 (2015) 12, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.010>
45. A. Jain, K.J. Prashanth, A.K. Sharma, A. Jain, R. P.n, Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: a review, *Polymer Engineering and Science*, 55 (2015)1589, <https://doi.org/10.1002/pen.24088>
46. S. Guerin, T. A. M. Syed, D. Thompson, Deconstructing collagen piezoelectricity using alanine-hydroxyproline-glycine building blocks, *Nanoscale*, 10 (2018) 9653, <https://doi.org/10.1039/C8NR01634H>
47. D. Arnold, W. Kinsel, W.W. Clark, C. Mo, Exploration of new cymbal design in energy harvesting, in: *SPIE Proceedings*, 7977 (2011), <https://doi.org/10.1117/12.880614>
48. Y. Sugawara, K. Onitsuka, S. Yoshikawa, Q. Xu, R.E. Newnham, K. Uchino, Metal-ceramic composite actuators, *Journal of the American Ceramic Society*, 75(1992) 996, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04172.x>
49. L. Li, J. Xu, J. Liu, F. Gao, Recent progress on piezoelectric energy harvesting: structures and materials, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 3 (2018) 478, <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0046-1>
50. D. Farrar, K. Ren, D. Cheng, S. Kim, W. Moon, W. L. Wilson, J. E. West, S. M. Yu, Permanent polarity and piezoelectricity of electro spun α -helical poly(α -amino acid) fibers, *Advanced Materials*, 23 (2011) 3954, <https://doi.org/10.1002/adma.201101733>

51. S. Wada, K. Yako, H. Kakemoto, T. Tsurumi, T. Kiguchi, Enhanced piezoelectric properties of barium titanate single crystals with different engineered-domain sizes, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 014109, <https://doi.org/10.1063/1.1957130>
52. H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu, S. Tsunekawa, Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (2006) 30, <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L30>
53. A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C. Randall, A. Ragulya, A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 3008, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00552.x>
54. X.-H. Wang, X.Y. Deng, H.L. Bai, H. Zhou, W.G. Qu, L.T. Li, I.W. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 438, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00728.x>
55. T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, M. Adachi, Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO₃ nano-powder, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (2007) 97-99, <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L97>
56. T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2693, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>
57. E. Fukada, I. Yasuda, On the Piezoelectric Effect of Bone, *Journal of the Physical Society of Japan*, 12 (1975) 1158, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.1158>
58. F. Yang, J. Li, Y. Long, Z. Zhang, L. Wang, J. Sui, Y. Dong, Y. Wang, R. Taylor, D. Ni, Wafer-scale heterostructured piezoelectric bio-organic thin films, *Science*, 373 (2021) 337, <https://doi.org/10.1126/science.abf2155>

59. B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics, *Journal of Applied Physics*, 25 (1954) 809, <https://doi.org/10.1063/1.1721741>
60. D. Berlincourt, Piezoelectric ceramic compositional development, *Journal of the Acoustical Society of America*, 91 (1992) 3034, <https://doi.org/10.1121/1.402938>
61. D.J. Shin, S.J. Jeong, C.E. Seo, K.H. Cho, J.H. Koh, Multi-layered piezoelectric energy harvesters based on PZT ceramic actuators, *Ceramics International*, 41 (2015) 686, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.180>
62. A.M. Flynn, S.R. Sanders, Fundamental limits on energy transfer and circuit considerations for piezoelectric transformers, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 17 (2002) 8, <https://doi.org/10.1109/63.988662>
63. Z. Yi, B. Yang, G. Li, J. Liu, X. Chen, X. Wang, C. Yang, High performance bimorph piezoelectric MEMS harvester via bulk PZT thick films on thin beryllium-bronze substrate, *Applied Physics Letters*, 111 (2017) 013902, <https://doi.org/10.1063/1.4991368>
64. W.S. Kang, J.H. Koh, $(1-x)\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics for energy-harvesting applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 2057, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.036>
65. D.J. Shin, J. Kim, J.H. Koh, Piezoelectric properties of $(1-x)\text{BZT-xBCT}$ system for energy harvesting applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2018) 4395, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.022>
66. K. Kapat, Q.T.H. Shubhra, M. Zhou, S. Leeuwenburgh, Piezoelectric nano-biomaterials for biomedicine and tissue regeneration, *Advanced Functional Materials*, 44 (2020) 1909045, <https://doi.org/10.1002/adfm.201909045>
67. K. Ryan, J. Beirne, G. Redmond, J. I. Kilpatrick, J. Guyonnet, N.-V. Buchete, A. L. Kholkin, B. J. Rodriguez, Nanoscale Piezoelectric Properties of Self-Assembled Fmoc-FF Peptide Fibrous Networks, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 12702, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01251>

68. W. Wu, S. Bai, M. Yuan, Y. Qin, Z.L. Wang, T. Jing, Lead zirconate titanate nanowire textile nanogenerator for wearable energy-harvesting and self-powered devices, *ACS Nano*, 7 (2012) 6231, <https://doi.org/10.1021/nn3016585>
69. J. Chun, N.R. Kang, J.Y. Kim, M.S. Noh, C.Y. Kang, D. Choi, S.W. Kim, Z. Lin Wang, J. Min Baik, Highly anisotropic power generation in piezoelectric hemispheres composed stretchable composite film for self-powered motion sensor, *Nano Energy*, 11 (2015) 1, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.010>
70. J. Briscoe, S. Dunn, Piezoelectric nanogenerators - a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters, *Nano Energy*, 14 (2014) 15, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.059>
71. V. Nguyen, R. Zhu, K. Jenkins, R. Yang, Self-assembly of diphenylalanine peptide with controlled polarization for power generation, *Nature Communications*, 7 (2016) 13566, <https://doi.org/10.1038/ncomms13566>
72. M.G. Kang, W.S. Jung, C.Y. Kang, S.J. Yoon, Recent progress on PZT based piezoelectric energy harvesting technologies, *Actuators*, 5 (2016), <https://doi.org/10.3390/act5010005>
73. H. Kawai, The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride), *Japanese journal of applied physics*, 8 (1969) 975, <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>
74. A. Handelman, P. Beker, E. Mishina, S. Semin, N. Amdursky, G. Rosenman, Ferroelectric Properties and Phase Transition in Dipeptide Nanotubes, *Ferroelectrics*, 430 (2012) 84, <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.677721>
75. S.B. Lang, S. Muensit, Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 85 (2006) 125, <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3688-8>
76. H. R. Leuchtag, Voltage-Sensitive Ion Channels: Biophysics of Molecular Excitability, Berlin: Springer, 2008

77. S.K. Karan, D. Mandal, B.B. Khatua, Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: an excellent material for a piezoelectric energy harvester, *Nanoscale*, 7 (2015) 10655, <https://doi.org/10.1039/c5nr02067k>
78. M.E. Kiziroglou, E.M. Yeatman, *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, Woodhead Publishing Series in Energy, (2012) 541, <https://doi.org/10.1533/9780857096371.4.539>
79. Z. Pi, J. Zhang, C. Wen, Z. bin Zhang, D. Wu, Flexible piezoelectric nanogenerator made of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) thin film, *Nano Energy*, 7 (2014) 33, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.016>
80. L. Jin, S. Ma, W. Deng, C. Yan, T. Yang, X. Chu, G. Tian, D. Xiong, J. Lu, W. Yang, Polarization-free high-crystallization β -PVDF piezoelectric nanogenerator toward self-powered 3D acceleration sensor, *Nano Energy*, 50 (2018) 632, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.068>
81. J. Zhu, L. Jia, R. Huang, Electrospinning poly(l-lactic acid) piezoelectric ordered porous nanofibers for strain sensing and energy harvesting, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 12080, <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7020-5>
82. M.M. Abolhasani, M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam, H. Fashandi, H. Khayyam, M. Joordens, A. Pipertzis, S. Anwar, R. Berger, G. Floudas, J. Michels, K. Asadi, Thermodynamic approach to tailor porosity in piezoelectric polymer fibers for application in nanogenerators, *Nano Energy*, 62 (2019) 594, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.044>
83. J. Fu, Y. Hou, X. Gao, M. Zheng, M. Zhu, Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTi₂O₅ nanorods with high power density, *Nano Energy*, 52 (2018) 391, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.006>
84. L. Csoka, I. C. Hoeger, O. J. Rojas, I. Peszlen, J. J. Pawlak, P. N. Peralta, Piezoelectric Effect of Cellulose Nanocrystals Thin Films, *ACS Macro Letters*, 1 (2012) 867, <https://doi.org/10.1021/mz300234a>

85. L. Yang, S. Chi, S. Dong, F. Yuan, Z. Wang, J. Lei, L. Bao, J. Xiang, J. Wang, Preparation and characterization of a novel piezoelectric nanogenerator based on soluble and melttable copolyimide for harvesting mechanical energy, *Nano Energy*, 67 (2020) 104220, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104220>
86. F. Liu, M. W. Urban, Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 3, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.10.002>
87. J. Anjana, K. J. Prashanth, K. S. Asheesh, J. Arpit, P.N. Rashmi, Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review, *Polymer Engineering & Science*, 55 (2015) 1589, <https://doi.org/10.1002/pen.24088>
88. S. M. Joseph, S. Krishnamoorthy, R. Paranthaman, J. A. Moses, C. Anandharamakrishnan, A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2 (2021) 100036, <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100036>
89. C. Shuai, G. Liu, Y. Yang, W. Yang, C. He, G. Wang, Z. Liu, F. Qi, S. Peng, Functionalized BaTiO₃ enhances piezoelectric effect towards cell response of bone scaffold, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 185 (2020) 110587, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110587>
90. C. Shuai, G. Liu, Y. Yang, F. Qi, S. Peng, W. Yang, C. He, G. Wang, G. Qian, A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold, *Nano Energy*, 74 (2020) 104825, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104825>
91. H. Kim, S.M. Kim, H. Son, H. Kim, B. Park, J. Ku, J.I. Sohn, K. Im, J.E. Jang, J.J. Park, O. Kim, S. Cha, Y.J. Park, Enhancement of piezoelectricity via electrostatic effects on a textile platform, *Energy and Environmental Science*, 10 (2012) 8932, <https://doi.org/10.1039/c2ee22744d>
92. S. Siddiqui, D.I. Kim, E. Roh, L.T. Duy, T.Q. Trung, M.T. Nguyen, N.E. Lee, A durable and stable piezoelectric nanogenerator with nanocomposite nanofibers embedded in an elastomer under high loading for a self-powered

- sensor system, *Nano Energy*, 30 (2016) 434,
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.034>
93. M.M. Alam, D. Mandal, Native cellulose microfiber-based hybrid piezoelectric generator for mechanical energy harvesting utility, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 (2016) 1555, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08168>
 94. Y. Zhang, C.K. Jeong, T. Yang, H. Sun, L.Q. Chen, S. Zhang, W. Chen, Q. Wang, Bioinspired elastic piezoelectric composites for high-performance mechanical energy harvesting, *Journal of Materials Chemistry A*, 30 (2018) 14546, <https://doi.org/10.1039/c8ta03617a>
 95. D.-M. Shin, H. J. Han, W.-G. Kim, E. Kim, C. Kim, S. W. Hong, H. K. Kim, J.-W. Oh, Y.-H. Hwang, Bioinspired piezoelectric nanogenerators based on vertically aligned phage nanopillars, *Energy & Environmental Science*, 8 (2015) 3198, <https://doi.org/10.1039/C5EE02611C>
 96. S. Maiti, S. Kumar Karan, J. Lee, A. Kumar Mishra, B. Bhusan Khatua, J. Kon Kim, Bio-waste onion skin as an innovative nature-driven piezoelectric material with high energy conversion efficiency, *Nano Energy*, 42 (2017) 282, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.041>
 97. S.K. Ghosh, D. Mandal, Efficient natural piezoelectric nanogenerator: electricity generation from fish swim bladder, *Nano Energy*, 28 (2016) 356, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.030>
 98. S.K. Karan, S. Maiti, S. Paria, A. Maitra, S.K. Si, J.K. Kim, B.B. Khatua, A new insight towards eggshell membrane as high energy conversion efficient bio-piezoelectric energy harvester, *Materials Today Energy*, 9 (2018) 114, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.00>
 99. N.R. Alluri, N.P. Maria Joseph Raj, G. Khandelwal, V. Vivekananthan, S.J. Kim, Aloe vera: a tropical desert plant to harness the mechanical energy by triboelectric and piezoelectric approaches, *Nano Energy*, 73 (2020) 104767, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104767>
 100. A. Farahani, A. Zarei-Hanzaki, H. R. Abedi, L. Tayebi, E. Mostafavi, *Polylactic Acid Piezo-Biopolymers: Chemistry, Structural Evolution*,

- Fabrication Methods, and Tissue Engineering Applications, *Journal of Functional Biomaterials*, 12 (2021) 71, <https://doi.org/10.3390/jfb12040071>
101. S. Luo, J. Zhao, J. Zou, Z. He, C. Xu, F. Liu, Y. Huang, L. Dong, L. Wang, H. Zhang, Self-standing polypyrrole/black phosphorus laminated film: 0cycling stability, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10 (2018) 3538, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15458>
 102. X. Qi, Y. Zhang, Q. Ou, S.T. Ha, C.W. Qiu, H. Zhang, Y.B. Cheng, Q. Xiong, Q. Bao, Photonics and optoelectronics of 2D metal-halide perovskites, *Small*, 31 (2018), 1800682, <https://doi.org/10.1002/smll.201800682>
 103. E. J. Curry, T. T. Le, R. Das, K. Ke, E. M. Santorella, D. Paul, M. T. Chorsi, K. T. M. Tran, J. Baroody, E. R. Borges, Biodegradable nanofiber-based piezoelectric transducer, *Proceedings of the National Academy Sciences USA*, 117 (2020) 214, <https://doi.org/10.1073/pnas.1910343117>
 104. P. Wu, P. Chen, C. Xu, Q. Wang, F. Zhang, K. Yang, W. Jiang, J. Feng, Z. Luo, Ultrasound-driven *in vivo* electrical stimulation based on biodegradable piezoelectric nanogenerators for enhancing and monitoring the nerve tissue repair, *Nano Energy*, 102 (2022) 107707, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107707>
 105. Y. M. Yousry, V. Wong, R. Ji, Y. Chen, S. Chen, X. Zhang, D. B. K. Lim, L. Shen, K. Yao, Shear Mode Ultrasonic Transducers from Flexible Piezoelectric PLLA Fibers for Structural Health Monitoring, *Advanced Functional Materials*, 33 (2023) 2213582, <https://doi.org/10.1002/adfm.202213582>
 106. T. T. Le, E. J. Curry, T. Vinikoor, R. Das, Y. Liu, D. Sheets, K. T. M. Tran, C. J. Hawxhurst, J. F. Stevens, J. N. Hancock, Piezoelectric Nanofiber Membrane for Reusable, Stable, and Highly Functional Face Mask Filter with Long-Term Biodegradability, *Advanced Functional Materials*, 32 (2022) 2113040, <https://doi.org/10.1002/adfm.202113040>
 107. X. Jiang, A.V. Kuklin, A. Baev, Y. Ge, H. Ågren, H. Zhang, P.N. Prasad, Two-dimensional MXenes: from morphological to optical, electric, and

- magnetic properties and applications, *Physics Reports*, 848 (2020) 1,
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.12.006>
108. J. He, L. Tao, H. Zhang, B. Zhou, J. Li, Emerging 2D materials beyond graphene for ultrashort pulse generation in fiber lasers, *Nanoscale*, 11 (2019) 2577, <https://doi.org/10.1039/C8NR09368G>
 109. S. Guo, Y. Zhang, Y. Ge, S. Zhang, H. Zeng, H. Zhang, 2D V-V binary materials: status and challenges, *Advanced Materials*, 39 (2019) 1902352, <https://doi.org/10.1002/adma.201902352>
 110. N. Sezer, S.A. Khan, M. Koç, Boiling heat transfer enhancement by self-assembled graphene/silver hybrid film for the thermal management of concentrated photovoltaics, *Energy Technology*, 8 (2020) 2000532, <https://doi.org/10.1002/ente.202000532>
 111. P. Hu, S. Hu, Y. Huang, J. R. Reimers, A. M. Rappe, Y. Li, A. Stroppa, W. Ren, Bioferroelectric Properties of Glycine Crystals, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10 (2019) 1319, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03837>
 112. S.A. Khan, N. Sezer, M. Koç, Design, fabrication and nucleate pool-boiling heat transfer performance of hybrid micro-nano scale 2-D modulated porous surfaces, *Applied Thermal Engineering*, 153 (2019) 168, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.02.133>
 113. S.A. Khan, N. Sezer, S. Ismail, M. Koç, Design, synthesis and nucleate boiling performance assessment of hybrid micro-nano porous surfaces for thermal management of concentrated photovoltaics (CPV), *Energy Conversion and Management*, 195 (2019) 1056, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.068>
 114. J. Joseph, S. G. Singh, S. R. K. Vanjari, Leveraging innate piezoelectricity of ultra-smooth silk thin films for flexible and wearable sensor applications, *IEEE Sensors Journal*, 17 (2017) 8306, <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2766163>

115. C. Wang, K. Xia, Y. Zhang, D. L. Kaplan. “Silk-Based Advanced Materials for Soft Electronics, *Accounts of Chemical Research*, 52 (2019) 2916, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00333>
116. N. Sezer, M.A. Atieh, M. Koc, A comprehensive review on synthesis, stability, thermophysical properties, and characterization of nanofluids, *Powder technology*, 344 (2018) 404, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.016>
117. M. Smith, C. Lindackers, K. McCarthy, S. Kar-Narayan, Enhanced Molecular Alignment in Poly-l-Lactic Acid Nanotubes Induced via Melt-Press Template-Wetting, *Macromolecular Materials and Engineering*, 304 (2019) 1800607, <https://doi.org/10.1002/mame.201800607>
118. W. Deng, T. Yang, L. Jin, C. Yan, H. Huang, X. Chu, Z. Wang, D. Xiong, G. Tian, Y. Gao, H. Zhang, W. Yang, Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures, *Nano Energy*, 55 (2019) 516, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.049>
119. D. Vanderbilt, Berry-phase theory of proper piezoelectric response, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 147, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00273-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00273-5)
120. S. Dutta, P. Buragohain, S. Glinsek, C. Richter, H. Aramberri, H. Lu, U. Schroeder, E. Defay, A. Gruverman, J. Íñiguez, Piezoelectricity in hafnia, *Nature Communications*, 12 (2021) 7301, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27480-5>
121. M. Alyörük, Piezoelectric properties of monolayer II–VI group oxides by first-principles calculations, *Physica Status Solidi*, 253 (2016) 2534, <https://doi.org/10.1002/pssb.201600387>
122. K. Lejaeghere et al., Reproducibility in density functional theory calculations of solids, *Science*, 351 (2016) aad3000-1, <https://doi.org/10.1126/science.aad3000>

123. R. O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Reviews of modern physics*, 87 (2015) 897,
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897>
124. Z. L. Wang, J. Song, Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, *Science*, 312 (2006) 242.
<https://doi.org/10.1126/science.1124005>
125. R. Hinchet, U. Khan, C. Falconi, S.-W. Kim, Piezoelectric properties in two-dimensional materials: Simulations and experiments, *Materials Today*, 21 (2018) 611, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.01.031>
126. F. Li, T. Shen, C. Wang, Y. Zhang, J. Qi, H. Zhang, Advances in Strain-Induced Piezoelectric and Piezoresistive Effect-Engineered 2D Semiconductors for Adaptive Electronics and Optoelectronics, *Nano-Micro Letters*, 12 (2020) 106, <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00439-9>
127. R. Fe, W. Li, J. Li, L. Yang, Giant piezoelectricity of monolayer group IV monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe, and GeS, *Applied Physics Letters*, 107 (2015) 173104, <https://doi.org/10.1063/1.4934750>
128. R.M. Balabai, V.M. Zadorozhnii, Ab initio study of the piezoelectric effects of the 2D semiconductors of IV group monochalcogenides (GeSe, GeS) // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 25–27 August 2022, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2022. – P. 410. <http://nano-conference.iop.kiev.ua/assets/files/nano22bookOfAbstracts.pdf>
129. R.M. Balabai, V.M. Zadorozhnii, Ab initio study of the piezoelectric effects of the 2D semiconductors of IV group monochalcogenides (GeSe, GeS), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 765 (2023) 97,
<https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2215026>

130. T. Grandke, L. Ley, Angular-resolved UV photoemission and the band structure of GeS, *Physical Review B*, 16 (1977) 832, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.832>
131. S. Dutta, P. Buragohain, S. Glinsek, C. Richter, H. Aramberri, H. Lu, U. Schroeder, E. Defay, A. Gruverman, J. Íñiguez, Piezoelectricity in hafnia, *Nature Communications*, 12 (2021) 7301, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27480-5>
132. R.M. Balabai, V.M. Zadorozhnii, The piezoelectric activity in the HfO₂ nanoclusters // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 87.
133. R.M. Balabai, V.M. Zadorozhnii, The piezoelectric activity in the HfO₂ nanoclusters, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768 (2024) 1254, <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2403914>
134. X. Sang, E.D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, J.M. Lebeau, On the structural origins of ferroelectricity in HfO₂ thin films, *Applied Physics Letters*, 106 (2015) 162905, <https://doi.org/10.1063/1.4919135>
135. J. Liu, S. Liu, L. H. Liu, B. Hanrahan, S. T. Pantelides, Origin of Pyroelectricity in Ferroelectric HfO₂, *Phys. Rev. Applied*, 12 (2019) 034032, <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.12.034032>
136. S. Kirbach, K. Kühne, W. Weinreich, Piezoelectric Hafnium Oxide Thin Films for Energy - Harvesting Applications, *IEEE* (2018), DOI:10.1109/NANO.2018.8626275
137. M. Smith, S.i Kar-Narayan, Piezoelectric polymers: theory, challenges and opportunities, *International Materials Reviews*, 67 (2022)65, <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1915935>

138. M. Ali, M. J. Bathaei, L. Beker, Biodegradable Piezoelectric Polymers: Recent Advancements in Materials and Applications, *Advanced Healthcare Materials*, 12 (2023) 2300318, <https://doi.org/10.1002/adhm.202300318>
139. Y. Yu, F. Narita, Evaluation of Electromechanical Properties and Conversion Efficiency of Piezoelectric Nanocomposites with Carbon-Fiber-Reinforced Polymer Electrodes for Stress Sensing and Energy Harvesting, *Polymers*, 13 (2021) 3184, <https://doi.org/10.3390/polym13183184>
140. J. Wu, Y. Fu, G.-H. Hu, S. Wang, C. Xiong. Effect of Stretching on Crystalline Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Solution-Cast Nylon-11 Films, *Polymers*, 13 (2021) 2037, <https://doi.org/10.3390/polym13132037>
141. W. Kaewkan, T. Kohji, H. Makoto, O. Tokashi, K. Kazuo, K. Ryota, T. Taro, O. Tomoji, K. Tetsuo, Crystal Structure Analysis of Poly(L-lactic Acid) α Form On the basis of the 2-Dimensional Wide-Angle Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction Measurements, *Macromolecules*, 44 (2011) 6441, <https://dx.doi.org/10.1021/ma2006624>
142. Задорожній В.М, Балабай Р.М., Бондаренко О.О. Пізоелектричний відгук полі(L-молочної кислоти) α -форми на механічно напружений стан // 9-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Матеріали конференції. – Ужгород: Видавець ТОВ "Рік-У", 2023. – с.58-59.
143. V.M. Zadorozhnii, R.M. Balabai, O. O. Bondarenko, Piezoelectric response of α -form poly (L-lactic acid) to mechanically stressed state, *Ukrainian Journal of Physics*, 70 (2025) 109, <https://doi.org/10.15407/ujpe70.2.109>
144. Y. Choi, S Kim, M. Smith, F. Williams, M. E. Vickers, J.A. Elliott, S. Kar-Narayan*, Unprecedented dipole alignment in α -phase nylon-11 nanowires for high-performance energy-harvesting applications, *Science Advances*, 6 (2020) 5065, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aay5065>

145. J. Pepin, V. Miri, J.-M. Lefebvre, New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide, *Macromolecules*, 49 (2016) 564, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01>
146. Y. S. Choi, S. K. Kim, F. Williams, Y. Calahorra, J. A. Elliott, S. Kar-Narayan, The effect of crystal structure on the electromechanical properties of piezoelectric Nylon-11 nanowires, *Chemical Communications*, 54 (2018) 6863, <https://doi.org/10.1039/C8CC02530D>
147. T. Sasaki, Notes on the polymorphism in nylon 11, *Journal of Polymer Sciences part B*, 3 (1965) 557, <https://doi.org/10.1002/pol.1965.110030707>
148. A. Kawaguchi, T. Ikawa, Y. Fujiwara, M. Tabuchi, K. Monobe, Polymorphism in lamellar single crystals of Nylon 11, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 20 (1981) 1, <https://doi.org/10.1080/00222348108219425>
149. K. G. Kim, B. A. Newman, J. I. Scheinbeim, Temperature dependence of the crystal structures of Nylon 11, *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition*, 23 (1985) 477, <https://doi.org/10.1002/pol.1985.180231206>
150. S. S. Nair, C. Ramesh, K Tashiro, Crystalline phases in Nylon-11: Studies using HTWAXS and HTFTIR, *Macromolecules*, 39 (2006) 2841, <https://doi.org/10.1021/ma052597e>
151. B. A. Newman, T. P. Sham, K. D. Pae, A high-pressure x-ray study of Nylon 11, *Journal of Materials Science*, 48 (1977) 4092, <https://doi.org/10.1007/BF00542825>
152. K. Little, Investigation of nylon “texture” by X-ray diffraction, *British Journal of Applied Physics*, 10 (1959) 225, <https://doi.org/10.1088/0508-3443/10/5/307>
153. Y. S. Choi, S. Kar-Narayan, Nylon-11 nanowires for triboelectric energy harvesting, *EcoMat*, 4 (2020) e12068, <https://doi.org/10.1002/eom2.12068>
154. E. Roguet, S. Tence -Girault, S. Castagnet, J. C. Grandidier, G. Hochstetter, Micromechanisms involved in the atypical tensile behavior observed in

- polyamide 11 at high temperature, *Journal of Polymer Sciences part B*, 45 (2007) 3046, <https://doi.org/10.1002/polb.21299>
155. M. Dosiere, J. J. Point, Orientation of the boundary faces in nylon-11 lamellar crystals, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22 (1984) 1383, <https://doi.org/10.1002/pol.1984.180220803>
156. S Rhee, J. L. White, Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polyamide-11 films, *Journal of Polymer Sciences part B*, 40 (2002) 2624, <https://doi.org/10.1002/polb.10330>
157. V.M. Zadorozhnii, R.M. Balabai, Triboelectric charge on the crystalline region of a-phase nylon-11, The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024), Abstract Book of participants of the International research and practice conference, Uzhhorod, 21–24 August (2024) 172, https://drive.google.com/file/d/1_I2sb5lRxa8SC-TPSjnFYNrr103akqQp/view?usp=sharing
158. S. Dasgupta, W. B. Hammond, W. A. Goddard III, Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory, *Journal of the American Chemical Society*, 118 (1996) 12291, <https://doi.org/10.1021/ja944125d>