

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Амурский государственный университет»

На правах рукописи

ЧЕРНЕЧКИН ИВАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПОЗИТАХ НА
ОСНОВЕ НИТРАТОВ КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ И РУБИДИЯ**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент, Милинский А.Ю.

Благовещенск – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. Неоднородные сегнетоэлектрики (литературный обзор)	8
1.1. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах	8
1.2. Физические свойства неоднородных сегнетоэлектрических систем .	12
1.3. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках.....	16
1.4. Физические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе нанопористых матриц	25
ГЛАВА 2. Методика приготовления и исследования образцов	33
2.1. Физические свойства исследуемых веществ	33
2.2. Характеристики используемых матриц и методы их заполнения	42
2.3. Исследования образцов методом дифференциального термического анализа.....	48
2.4. Исследования образцов другими методами.....	51
ГЛАВА 3. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в композитах на основе нитратов калия, цезия и рубидия	59
3.1. Сегнетоэлектрические фазовые переходы нитрата калия в композитах на его основе.....	59
3.2. Сегнетоэлектрические фазовые переходы нитрата цезия в композитах на его основе.....	67
3.3. Температурные зависимости физических свойств композитов на основе нитрата рубидия	73
3.4. Обсуждение результатов.....	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
Перечень публикаций автора по теме диссертационной работы	92
ЛИТЕРАТУРА	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Во второй четверти XX века начался интенсивный этап исследований функциональных материалов на наноуровне, направленный на выявление закономерностей между их физико-химическими свойствами и геометрическими размерами [1-8]. Эти исследования способствовали формированию представлений о влиянии размерных эффектов на свойства веществ, что привело к существенному расширению возможностей управления их характеристиками. В последующие десятилетия внимание исследователей стало сосредотачиваться на детальном изучении структуры наноматериалов [9-19].

Одним из эффективных методов получения наноразмерных частиц является внедрение исследуемого вещества в пористые матрицы с нанометровыми размерами пор. В таких системах физические свойства наночастиц определяются не только их характеристиками, но и рядом дополнительных факторов, включая геометрию пор, взаимодействие частиц со стенками матрицы, межчастичное взаимодействие, а также степень заполнения пористого материала [20-24]. Совокупность этих факторов приводит к тому, что свойства сформированных наноструктур могут существенно отличаться от свойств как объемных материалов, так и изолированных наночастиц.

В последние годы особое внимание уделяется нанокомпозитам на основе сегнетоэлектриков [25-27], что обусловлено их уникальными диэлектрическими, пьезоэлектрическими и оптическими свойствами. Интерес к таким материалам связан с их перспективностью для создания инновационных электронных устройств. Нанокомпозиты, содержащие сегнетоэлектрические компоненты, рассматриваются в качестве базовых элементов энергоэффективных технологий, высокочувствительных термодатчиков, а также компактных и емкостных накопителей заряда [28-31].

Исследование композитов на основе нитратов калия, цезия и рубидия представляет собой актуальную задачу, имеющую как фундаментальное, так и прикладное значение. Эти соединения демонстрируют фазовые переходы при изменении температуры и давления, что делает их перспективными для использования в функциональных устройствах. Однако нестабильность сегнетоэлектрического состояния в наноразмерных частицах требует детального изучения механизмов влияния наноструктурирования на свойства данных материалов. Анализ изменения их структурных и сегнетоэлектрических свойств при переходе к наномасштабному состоянию позволит глубже понять влияние размерных и иных эффектов на свойства сегнетоэлектриков.

Цель диссертационной работы – выявить и проанализировать изменения тепловых и диэлектрических свойств в области фазовых переходов нитратов калия, цезия и рубидия в композитах на их основе.

Для достижения указанной цели, необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изготовить композиты на основе нитратов калия, цезия, рубидия и нанопористых материалов.
2. Выявить особенности морфологии поверхности композитов методом РЭМ.
3. Исследовать температурные зависимости термо-ЭДС.
4. Определить для изготовленных образцов зависимость диэлектрических свойств от температуры.
5. Провести сравнительный анализ результатов исследования, полученных разными методами.

Объектами исследования являются композиты, на основе нитратов калия, цезия, рубидия и различных пористых материалов (многостенных углеродных нанотрубок – MWCNT, пористых стекол – PG):

1. Композиты, полученные внедрением нитратов в поры агломератов MWCNT:

- $\text{KNO}_3/\text{MWCNT}$;

- $\text{CsNO}_3/\text{MWCNT}$;
- $\text{RbNO}_3/\text{MWCNT}$.

2. Наноккомпозиты, полученные внедрением нитратов цезия и рубидия в PG с диаметром пор 100 и 15 нм соответственно:

- $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$;
- $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$.

3. Композиты, полученные механическим перемешиванием нитратов и MWCNT:

- $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,005, 0,010, 0,020$);
- $(\text{CsNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,01$);
- $(\text{RbNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,01$).

Научная новизна:

1. Впервые исследованы свойства композитов $\text{KNO}_3/\text{MWCNT}$, $\text{CsNO}_3/\text{MWCNT}$, $\text{RbNO}_3/\text{MWCNT}$, $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$, $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$.

2. Установлено, что в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$, полученных внедрением из расплава KNO_3 в поры агломератов MWCNT, происходит стабилизация сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия.

3. Выявлено, что для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ температурная область существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия с увеличением содержания MWCNT расширяется.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Внедрение KNO_3 в поры агломератов MWCNT из расплава, вследствие уменьшения размеров частиц, приводит к расширению температурной области существования тригональной сегнетоэлектрической фазы KNO_3 не менее чем на 100 градусов тогда, как при заполнении пор агломератов из раствора барический эффект приводит к сужению этой области на 14 градусов по сравнению с объемным нитратом калия.

2. Для CsNO_3 , внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 100 нм, сдвиг температуры фазового перехода на 3 К в область высоких температур и увеличение температурного гистерезиса фазового перехода на 9 К вызваны механическими напряжениями сжатия.

3. Снижение температуры фазового перехода нитрата рубидия, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 15 нм, из тригональной фазы в кубическую фазу на 17 градусов обусловлено уменьшением размеров кристаллитов.

Теоретическая и практическая значимость. Проведенные исследования композитов на основе нитратов калия, цезия и рубидия расширяют сведения о физических явлениях, происходящих в сегнетоэлектриках в условиях ограниченной геометрии. Полученные в работе взаимосвязи структурных, диэлектрических и тепловых свойств сегнетоэлектрических композитов могут быть использованы для анализа работы энергонезависимой памяти, систем защиты от электромагнитного излучения, приемников инфракрасного излучения, устройств сбора и хранения энергии.

Методология и методы исследования. В экспериментах, выполненных в рамках диссертационной работы использовались следующие методы исследования и анализа экспериментальных результатов: дифференциальный термический анализ (ДТА), растровая электронная микроскопия, диэлектрические измерения, рентгенодифракционный метод, ИК-спектроскопия.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов, полученных в диссертационной работе, обеспечивалась использованием взаимодополняющих экспериментальных методов: дифференциальный термический анализ, диэлектрические измерения, рентгеноструктурный анализ, и согласованностью их результатов. Результаты получены с использованием современных средств обработки и анализа экспериментальных данных и соответствуют существующим теоретическим представлениям и моделям.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Международный семинар по физике сегнетоэластиков:

материалы 10 (15) международного семинара (г. Воронеж, 18–21 сентября 2022 г.); XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (г. Тверь, 03–06 октября 2023 г.); XX региональной научной конференции Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование (г. Хабаровск, 30 сентября – 4 октября, 2024 г.; 03–07 октября 2022 г.); XXIII региональной научно-практической конференции Молодежь XXI века: шаг в будущее (г. Благовещенск, 16 мая 2024 г.; 24 мая 2022 г.).

Основное содержание работы опубликовано в 14 статьях, из них 7 – в журналах, рекомендованных ВАК РФ / индексируемых в международных базах данных

Личный вклад автора. Результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Диссертант осуществлял получение композитов. Совместно с научным руководителем, д.ф.-м.н. А.Ю. Милинским, утверждались структурные элементы настоящей работы (тема, цель, задачи и методы исследования), а также обсуждались полученные результаты. Автор принимал участие в написании статей по теме диссертации совместно с соавторами работ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения, включает 70 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 192 наименований. Общий объем диссертации – 115 стр. машинописного текста.

В первой главе приведены обзор подходов к описанию структурных фазовых переходов в объемных и наноразмерных сегнетоэлектриках, а также результатов исследований свойств композитов, полученных внедрением KNO_3 , CsNO_3 , RbNO_3 в пористые матрицы.

Во второй главе рассмотрены основные свойства исследуемых веществ и характеристики нанопористых материалов, используемых для создания композитов. Описаны методики получения и исследования образцов.

В третьей главе представлены результаты исследований физических свойств композитов, полученных на основе нитратов калия, цезия и рубидия и нанопористых материалов.

ГЛАВА 1. Неоднородные сегнетоэлектрики (литературный обзор)

1.1. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах

Возникновение в кристалле в определенном интервале температур и в отсутствии внешнего электрического поля спонтанной поляризации, которая может быть переориентирована внешним электрическим полем называется сегнетоэлектричеством. Обнаружение сегнетоэлектрических свойств в 1920 г. в тетрагидраттарtrate калия – натрия (более известного как сегнетова соль) привело к необходимости теоретического осмысления наблюдаемого явления [1]. Первые попытки теоретического описания сегнетоэлектрических фазовых переходов были предприняты в работах Курчатова, Гинзбурга, Кокрена, Андерсона, Слетера [2-8].

Сегнетоэлектричество возникает в результате структурного фазового перехода, обусловленного неустойчивостью высокосимметричной ионной кристаллической структуры в определенном температурном диапазоне.

Основа микроскопической теории сегнетоэлектричества была заложена в работах Дж. Слетера [4, 5]: рассмотрены взаимодействия между атомными ядрами, результатом которых является убыль общей энергии кристаллической решетки. Теория Дж. Слетера имеет ряд ограничений в применении к большинству реальных кристаллов: неприменима к системам с непрерывным распределением электронной плотности, носит статический характер и слаба в описании электронного поляризационного отклика в кристаллах с высокой полярностью.

Дальнейшее развитие теория сегнетоэлектричества получила в 1950-х годах: труды Л. Д. Ландау составили фундамент феноменологической теории фазовых переходов в сегнетоэлектриках [6–8], примененной к фазовым переходам второго рода и к фазовым переходам первого рода в работах В. Л. Гинзбурга и А. Ф. Девоншира соответственно. Кроме того, в трудах А. Ф. Девоншира теория с одномерного случая приложена к кристаллам с несколькими осями симметрии. В феноменологической теории Ландау-

Гинзбурга-Девоншира установлена взаимосвязь между коэффициентом при квадратичном члене разложения свободной энергии по параметру порядка и определенным нормальным колебанием решетки. В точке фазового перехода второго рода (T_C) этот коэффициент обнуляется и возникает критическое колебание. Чем ближе температура к T_C , тем частота колебания уменьшается, вплоть до обнуления [6].

Далее, в работах П. В. Андерсона и В. Кокрена [32–34] установлена взаимосвязь спонтанной поляризации и динамики кристаллической решетки, что нашло развитие в трудах В. Вакса, Б. Силвермана, В. Дворака и других исследователей [35–38].

В 1970-е годы зародилась межзонная теория сегнетоэлектричества: сегнетоэлектрический фазовый переход обусловлен межзонным электрон-фононным взаимодействием [39–42]. Эта теория успешно применена к сегнетоэлектрическим полупроводникам типа $A^{IV}B^{VI}$.

В 1990-х годах происходит рассмотрение трудов Дж. Слетера на квантовом уровне – «Микроскопическая теория *ab initio*» [9–19]: вычислены свойства ионных кристаллов. «Микроскопической теории *ab initio*» подтвердила сопровождение ковалентных перестроек сегнетоэлектрическими искажениями [15] и позволила сформулировать их влияние на устойчивость кристалла [16]. В [17–19] исследованы взаимодействия между атомами металла и кислорода: зафиксированы смещения нецентрального атома переходного металла, при этом диполь-дипольное взаимодействие обуславливает стабилизацию структуры.

Феноменологическая теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира чаще всего применяется для описания свойств сегнетоэлектрических материалов, но после приложения этой теории к многоосным кристаллам ее стали применять для фазовых переходов в антисегнететоелектриках [43], несобственных сегнетоэлектриках [44] и в сегнетоэлектриках, обладающих несоразмерной фазой [45]. Кроме того, появились модификации, учитывающие влияние

свободных носителей заряда [46], дефектов [47] и размерных эффектов [2, 48].

Рассмотрим подробнее теорию Ландау–Гинзбурга–Девоншира в соответствии с работами [4–8]. Предположим, что кристалл находится в постоянном электрическом поле. Тогда плотность термодинамического потенциала одноосного сегнетоэлектрика может быть выражена в виде разложения в степенной ряд по малому параметру, в роли которого выступает поляризация P :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + (\text{grad}P)^2 - EP, \quad (1.1.1)$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 C},$$

где E – напряженность электрического поля, P – поляризация решетки (параметр упорядочивания), T_C – температура Кюри, $C > 0$ – постоянная Кюри-Вейса, ε_0 – диэлектрическая восприимчивость вакуума, α_0 , β и γ – некоторые коэффициенты. Слагаемое $(\text{grad}P)^2$ учитывает флуктуации поляризации, оказывающие наибольший вклад около температуры Кюри. Разложение (1.1.1) справедливо около точки фазового перехода и описывает фазовый переход второго рода при $\beta > 0$ и $\gamma \geq 0$, а при $\beta < 0$ и $\gamma > 0$ – переход первого рода.

Условием минимума термодинамического потенциала является:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0 \quad (1.1.2)$$

Учитывая (1.1.2), получим выражение, представляющее собой связь поляризации одноосного сегнетоэлектрического кристалла с электрическим полем:

$$E = \alpha_0(T - T_C)P + \beta P^3 + 6\gamma P^5. \quad (1.1.3)$$

Дифференцируя (1.1.3) по P , получим зависимость $P(E)$:

$$E = \alpha_0(T - T_C)P + \beta P^3, \quad (1.1.4)$$

графическое представление такой зависимости представлено на рис. 1.1.1.

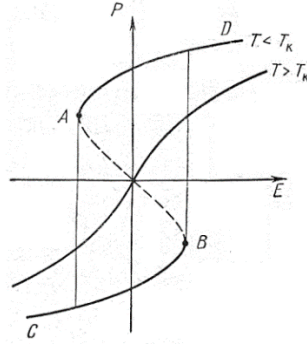


Рис. 1.1.1. Зависимость поляризации от напряженности поля в случае фазового перехода второго рода.

По мере приближения температуры к критическому значению T_C , все более слабое внешнее поле способно вызвать нелинейный отклик. В точке Кюри линейный коэффициент в уравнении (1.1.4) становится равным нулю. При температурах выше спонтанная поляризация P_s отсутствует, однако остается заметной нелинейная зависимость индуцированной поляризации от приложенного электрического поля. В отличие от сегнетоэлектриков, в обычных диэлектриках такая нелинейность не проявляется вплоть до наступления электрического пробоя.

В слабом электрическом поле $P = P_s + ((\epsilon - 1)/4\pi)E$, где P_s – спонтанная поляризация, следовательно,

$$\begin{aligned}\alpha(T) &= 2\pi/(\epsilon - 1) \text{ при } T > T_C, \\ \alpha(T) &= -\pi/(\epsilon - 1) \text{ при } T < T_C.\end{aligned}\tag{1.1.5}$$

В (1.1.5) для $\epsilon(T)$ пренебрегают некоторым членом ϵ_0 , несвязанным с переходом, и считают, что $\epsilon \gg 1$. С учетом (1.1.1), приходим к выражениям:

$$\begin{aligned}\epsilon(T) &= \frac{2\pi}{\alpha_0(T - T_C)}, & T > T_C, \\ \epsilon(T) &= \frac{\pi}{\alpha_0(T_C - T)}, & T < T_C.\end{aligned}\tag{1.1.6}$$

Таким образом, из теоритических положений, выдвинутых в рамках теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, вытекает закон Кюри-Вейсса, также

известный как «закон двойки», согласно которому при одинаковом значении $|T - T_c|$ получим:

$$\frac{\varepsilon_{(T>T_c)}}{\varepsilon_{(T<T_c)}} = 2.$$

При $T > T_c$ имеет место параэлектрическая фаза ($P_s(T) = 0$), а при $T < T_c$ возникает спонтанная поляризация, выражение для которой может быть получено дифференцированием (1.1.1) по поляризации согласно (1.1.2):

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0(T_c - T)}{\beta}. \quad (1.1.7)$$

1.2. Физические свойства неоднородных сегнетоэлектрических систем

На сегодняшний день одним из наиболее важных со стороны практического применения разделов физики твердого тела и материаловедения является физика неоднородных систем [49, 50], что объясняется проявлением в них аномальных свойств по сравнению с однородными материалами.

Одним из примеров неоднородных систем являются композиты - сегнетоэлектрические материалы, состоящие из компонентов, отличающихся по свойствам или фазам. Композиты являются перспективными для практического использования: на их основе создаются конденсаторы с высокой плотностью энергии [50, 51], различные датчики [52, 53], энергонезависимая память [54] и другие устройства [55].

Композиты представляют собой открытые неравновесные термодинамические системы, для которых характерна сеть внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов компонентов. В приповерхностных областях в связи с различием в составе и структуре соприкасающихся фаз и неоднородности межатомных и межмолекулярных связей зарождаются условия для межфазного взаимодействия и возникновения фазовых переходов [56].

Термодинамический метод позволяет выявить влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие и направленность процессов. Основываясь на законах термодинамики и учитывая основные виды энергии, производят оценку полной внутренней химической энергии [56]:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i + \varphi dq, \quad (1.2.1)$$

где G – энергия Гиббса, S – энтропия, T – температура, V – объем, p – давление, σ – поверхностное натяжение, A – площадь поверхности, μ_i , N_i – химический потенциал и число частиц в системе (атомов, молей) i -го компонента, φ – электрический потенциал, q – количество электричества.

Основной характеристикой поверхности в термодинамике является поверхностное натяжение σ . В системах с высокоразвитой поверхностью слагаемое σdA , представляющее элементарную работу dW обратимого увеличения площади поверхности A , вносит большой вклад в общую энергию. Снижение влияния этого вклада достигается сокращением или площади поверхности A , или уменьшением поверхностного натяжения σ [57].

Электронная и ионная эмиссии, дипольные ориентации под действием поверхностных сил на границе раздела фаз приводят к образованию двойного электрического слоя, и, как следствие, возникновению поверхностных электрических эффектов: проводимости, электрического потенциала и др. На ранних стадиях фазообразования эти явления создают энергетический барьер, способствующий появлению метастабильных состояний, оказывая влияние на фазовые превращения. При контакте массивных фаз этот барьер также играет роль в регулировании процессов тепло- и массообмена между ними [58].

Если процесс обратимого увеличения площади поверхности проходит при неизменных температуре T , объеме V и химических потенциалах компонентов μ_i ($j = 1, 2, \dots, n$, где n – число компонентов), то

$$dW = d\Omega_{T,V} \mu_i, \quad (1.2.2)$$

где Ω – большой термодинамический потенциал Гиббса. При этом:

$$\Omega = F - \sum \mu_i N_i, \quad (1.2.3)$$

где N_i – число атомов i -го компонента; F – свободная энергия. Из формулы (1.2.2) следует, что в системе с границей раздела $d\Omega$ определяется соотношением:

$$d\Omega = -pdVSdT - \sum \mu_i dN_i + \sigma dA$$

где p – давление, S – энтропия системы.

Минимум термодинамического потенциала системы при постоянных объеме, температуре и химических потенциалах компонентов, соответствует экстремуму площади поверхности A : минимуму при $\sigma > 0$ и максимуму при $\sigma < 0$.

Проводимость неоднородных систем больше, чем однородных. Воздействие проводимости на свойства сегнетоэлектриков рассматривают в двух аспектах: в макроскопическом и в микроскопическом [58-69].

Макроскопический механизм влияния свободных носителей. Для сегнетоэлектриков характерно, что с возникновением спонтанной поляризации формируется компенсирующий заряд, который минимизирует действие внутреннего и внешнего электрических полей. Если на кристалл нанести электроды и замкнуть их накоротко, то компенсирующий заряд попадет в поверхностный слой материала [60]. Если электродов нет, но кристалл является проводящим, то наблюдается либо накопление объемного заряда на поверхностных уровнях, либо перераспределение его внутри кристалла. Глубина проникновения заряда – дебаевская длина экранирования:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi n e^2}}, \quad (1.2.4)$$

где n – плотность донорных уровней. Для кристаллов с большой проводимостью L_D всегда много меньше размеров кристалла.

В кристаллах с низкой электропроводностью даже небольшое количество носителей заряда, вызывающее нелинейное распределение

электрического потенциала, может значительно влиять на процесс переполаризации. Электрическое поле в области у электрода способствует снижению коэрцитивного поля [67] и уменьшает время, необходимое для переполаризации. Следовательно, при снижении сопротивления материал способен переполаризовываться на более высоких частотах.

В случае гетерогенных систем важно учитывать накопление зарядов на границах между фазами, поскольку зеренные границы и барьерные слои препятствуют свободному перемещению носителей заряда, вызывая межфазную поляризацию и рост электрической емкости конденсаторов на основе неоднородных диэлектриков. Миграционная поляризация приводит к смещению зарядов до нескольких микрон.

Рассмотрим микроскопический механизм влияния свободных носителей, следуя [70-75]. Свободные носители влияют на значение температуры Кюри, спонтанных поляризации и деформации, интервала температурного гистерезиса, а также на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства [49, 59].

Согласно [59] возбуждение неравновесных носителей приводит к возникновению добавочной энергии $nE_g(P)$. Следовательно, выражение свободной энергии изменяется и принимает вид (1.2.5). Изменение температуры определяется по выражению (1.2.6):

$$F = F_0 + \alpha P^2 + (\beta/2) P^4 + \dots + n E_g(P), \quad (1.2.5)$$

$$\Delta T_c = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (1.2.6)$$

где n – концентрация, а E_g – ширина запрещенной зоны. Считается, что экранирование носителями поля каждого иона происходит независимо, при этом:

$$V(r) \sim \left[r \exp\left(\frac{r}{L_D}\right) \right]^{-1}, \quad (1.2.7)$$

где L_D – дебаевская длина экранирования. Это сдвигает температуру, при которой частота поперечной оптической моды колебаний обращается в нуль. В работе [49] оценено влияние экранирования для ионной решетки: рост числа свободных электронов приводит к снижению температуры фазового перехода:

$$\Delta T_c = \frac{C}{3} \left[1 - G \left(\lambda_D \frac{a}{2} \right) \right]_{T=T'_0}, \quad (1.2.8)$$

где a – параметр решетки, λ_D – постоянная экранирования ($\lambda_D = L_D^{-1}$), $G(x)$ – корреляционная функция, при x равном нулю $G(x) = 1$.

1.3. Размерные эффекты в сегнетоэлектриках

В последнее время большое внимание уделяется свойствам композиционных материалов на основе нанопористых матриц, заполненных сегнетоэлектриками. Влияние ограниченной геометрии на свойства сегнетоэлектрических материалов проявляется в изменении температурного гистерезиса фазовых переходов ΔT , смещению температуры Кюри T_C , диэлектрической проницаемости ϵ [76, 77].

Уменьшение размеров сегнетоэлектрических материалов с макро- до микроскопических может приводить к неустойчивости поляризации в них. Стабильность полярной фазы является важным параметром для практического применения наноструктурированных сегнетоэлектриков.

Исторически было предпринято множество попыток установления связи между свойствами сегнетоэлектрических образцов и их размерами. Опираясь на феноменологическую теорию Ландау–Гинзбурга–Девоншира, Кретшмер и Биндер описывали размерные эффекты, используя понятия корреляционной (ξ) и экстраполяционной (δ) длин [76].

В сегнетоэлектрических пленках сегнетоэлектрическое состояние может оказаться термодинамически неустойчивым: если размеры образца меньше критической длины вдоль полярной оси, нарушается баланс между

короткодействующими и далекодействующими силами. Значение корреляционной длины ξ зависит от температуры и сильно изменяется по мере приближения к температуре фазового перехода:

$$\xi = \sqrt{\frac{D}{|\alpha|}} = \sqrt{\frac{D}{\alpha_0|T - T_c|}}, \quad (1.3.1)$$

где D – корреляционный фактор, являющийся характеристикой образца.

При рассмотрении кристаллов конечных размеров, например, пленки, нужно учитывать два существенных фактора: поверхностную и деполяризующую энергии. Вклад поверхности в поляризацию сегнетоэлектриков впервые изучили в 1974 г. Кретшмер и Биндер [76]. Для этого они рассмотрели изменение поляризации на поверхности сегнетоэлектрических пленок и, добавив в разложение полной свободной энергии (1.1.1) поверхностный член, получили экстраполяционную длину, такую что:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{P_0}{\delta} \quad (1.3.2)$$

Если $\delta > 0$, то поляризация и температура фазового перехода снижаются с уменьшением толщины пленки, и наоборот, если $\delta < 0$, то значения P и T_C растут в сравнении с объемным образцом.

Рассмотрим размерный эффект, обусловленный поверхностной энергией без деполяризующего поля, следуя обзору Тилли [77]. Для этого рассмотрим находящуюся в неполярной среде и в отсутствии поля ($E = 0$) сегнетоэлектрическую пленку толщиной L . Спонтанная поляризация пленки P перпендикулярна ее поверхности с координатами $z = \pm L/2$. В этом случае свободная энергия принимает вид [78]:

$$G = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{D}{2\delta} (P_+^2 + P_-^2), \quad (1.3.3)$$

где $P_{\pm}$ - спонтанная поляризация при $z = \pm L/2$. Уравнение состояния (1.3.3) может быть записано в форме уравнения Эйлера-Лагранжа:

$$D \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \alpha P(z) + \beta P^3(z) - \gamma P^5(z) - \frac{4\pi}{L} \int_{-L/2}^{L/2} P(z) dz. \quad (1.3.4)$$

При этом (1.3.2) и предельные значения координаты z являются граничными условиями для (1.3.4). Численное решение уравнения (1.3.4) в виде $P = P(L)$ дает размерный эффект.

На рис. 1.3.1 представлен размерный эффект при $\delta > 0$. Нижняя ветвь решения является неустойчивой. На рисунке $P(0)$ – максимальное значение поляризации (в центре пленки), P_b – спонтанная поляризация при $L = \infty$, то есть в объемном образце.

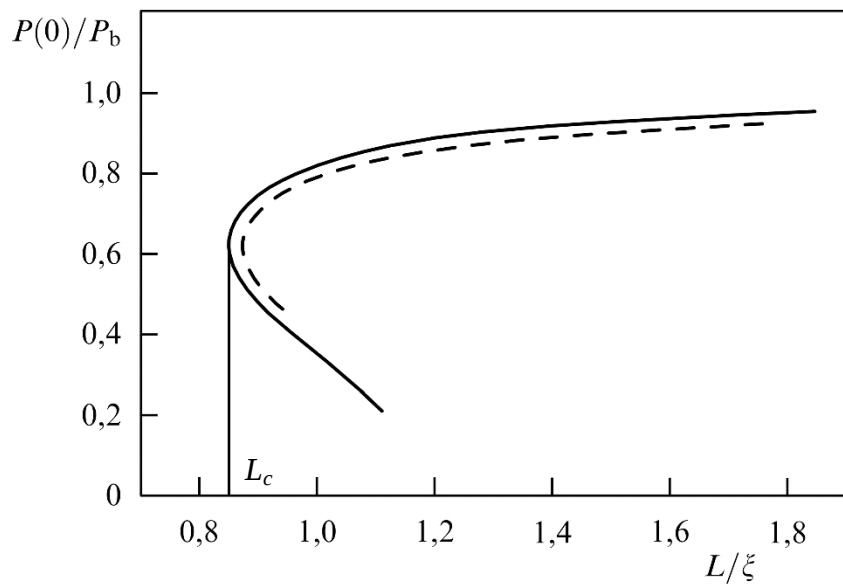


Рис. 1.3.1. Критическая толщина для случая $\delta > 0$ в теории среднего поля [78].

Из рисунка 1.3.1 следует существование критических размеров образца: при толщине $L_c = 0,85\xi$ поляризация исчезает. Численно оценить L_c не представляется возможным, так как в выражении (1.3.1) параметр D неизвестен.

Рассмотрим размерный эффект под влиянием деполяризующего поля [77]. С этой целью представим идеальный конденсатор на основе сегнетоэлектрического материала: пластины – совершенные проводники толщиной $L_e/2$, а экранирующие заряды, располагаясь на границе электрод-сегнетоэлектрик, компенсируют поверхностные заряды поляризации P в

сегнетоэлектрической пленке толщиной L . Такой конденсатор представлен на рис. 1.3.2.

Если закоротить электроды, то на границах раздела образуются диполи, как следствие, на каждой границе фиксируется падение напряжения:

$$\Delta U = \frac{\lambda_{eff}}{\varepsilon_0} P, \quad (1.3.5)$$

где λ_{eff} – эффективная длина экранирования системы [79]. Чем меньше λ_{eff} , тем лучше экранирование поверхностных зарядов, а значит, сегнетоэлектрическая фаза более стабильна. Однако, следует учитывать, что молекулы, находящиеся на поверхности, и связи на границе раздела влияют на длительность сохранения сегнетоэлектрических свойств, при уменьшении размеров образца [80].

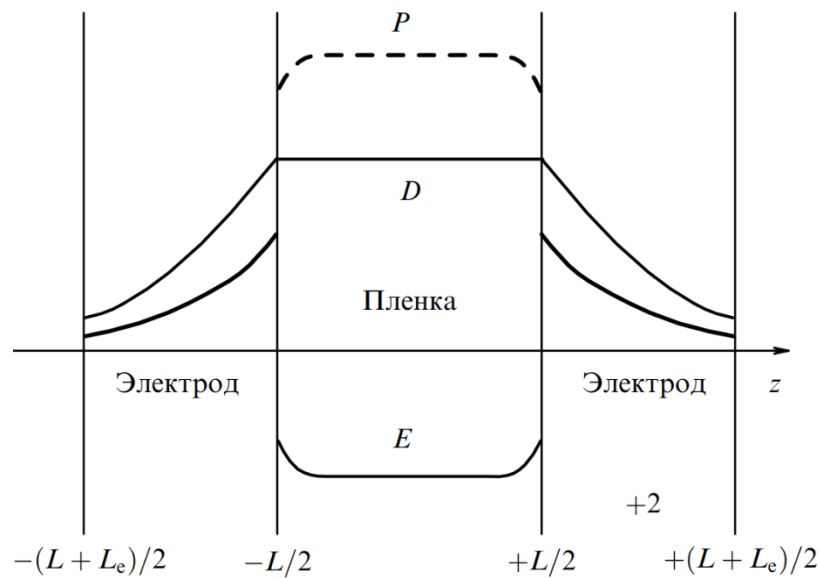


Рис. 1.3.2. Деполяризующее поле в сегнетоэлектрической пленке толщиной L , с нанесенными металлическими электродами толщиной $L_e/2$.

Чтобы структура сохраняла свою эквипотенциальность, нужно падение компенсирующего деполяризационного потенциала на пленке, а значит, создание конечного поля деполяризации E_d [79]. Если электроды одинаково структурированы, то:

$$E_d = -2 \frac{\Delta U}{L} = -2 \frac{\lambda_{eff}}{L \varepsilon_0} P \quad (1.3.6)$$

Спонтанная поляризации пленки в случае короткозамкнутого сегнетоэлектрического конденсатора будет экранироваться на длине экранирования. Это обуславливает дополнительный вклад в свободную энергию (1.3.3):

$$\Delta G_s = - \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{U}{L + L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z) P(z) \right] dz, \quad (1.3.7)$$

где U – напряжение, приложенное к электродам.

Решение (1.3.7) и его анализ [77] демонстрируют размерный эффект в виде перенормировки коэффициентов в уравнении (1.3.3) под влиянием деполяризующего поля. Ограничившись в (1.3.3) только членом, описывающим деполяризующее поле, получают значение критической толщины пленки:

$$L_c = \frac{2\chi C}{T_{cb} \varepsilon_0} \lambda_{eff}, \quad (1.3.8)$$

где T_{cb} – температура фазового перехода в объемном материале, χ – диэлектрическая поляризуемость. На рисунке 1.3.3 представлена зависимость нормированной температуры ($t = T_C/T_{cb}$) от нормированной толщины ($x = L/L_c$).

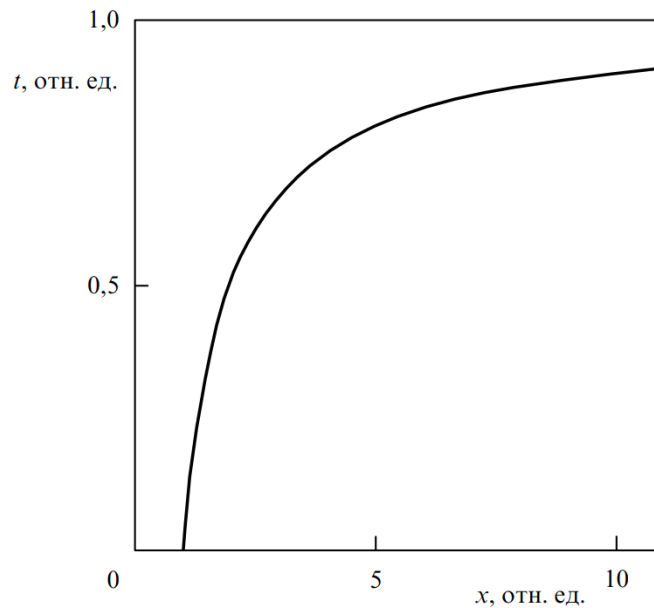


Рис. 1.3.3. Критическая толщина в модели деполяризующего поля.

Большая часть исследований размерных эффектов связана с изучением тонких пленок на основе сегнетоэлектриков типа перовскита благодаря большим значениям диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации. Что находит объяснение в их обширном применении [29-31,77],

Не менее важное практическое значение имеют размерные эффекты, связанные не с уменьшением толщины сегнетоэлектрического образца, а с уменьшением размеров сегнетоэлектрических образцов более, чем в одном измерении. Теоретические результаты показывают, что размер наночастиц может существенно влиять на термодинамику фазового перехода: с уменьшением размера частицы температура фазового перехода, температура при максимальной скорости фазового перехода, энтальпия фазового перехода и энтропия фазового перехода уменьшаются, что линейно связано с обратной величиной размера частицы [81].

Согласно теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира выражение для свободной энергии применительно к малым сегнетоэлектрическим частицам записывается в следующем виде:

$$F = \int \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{D}{2} (\text{grad} P)^2 \right] dV + \int \frac{D}{2\delta} P^2 dS. \quad (1.3.9)$$

В (1.3.9) объемный интеграл описывает свободную энергию внутреннего слоя, а поверхностный интеграл – поверхностную.

Рассмотрим статическое поведение сегнетоэлектрических частиц, допустив, что внешнее и деполяризующее поля отсутствуют. Согласно [82] деполяризующий эффект может быть проигнорирован в случаях высоких значений плотности свободных носителей и скорости их движения, а также, если среда, в которую внедрены частицы является проводящей.

Уравнение Эйлера – Лагранжа, описывающее пространственное распределение поляризации, в случае наночастиц имеет вид:

$$D \text{grad}^2 P = \alpha P + \beta P^3. \quad (1.3.10)$$

При этом накладывается граничное условие $\frac{dP}{dn} = -\frac{P_0}{\delta}$, где n – единица нормали к поверхности.

Решение уравнений (1.3.9) и (1.3.10) для сегнетоэлектрической частицы произвольной формы затруднительно, поэтому воспользуемся рядом упрощений: предположим, что частица является сферической с диаметром d . Так как деполяризующего поля нет, то распределение поляризации зависит только от δ . Предполагая, что длина экстраполяция не зависит от угла между нормалью к поверхности и поляризацией [76], значение поляризации может быть представлено в виде функции, зависящей только от радиуса частицы [83]:

$$D\left(\frac{d^2P}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP}{dr}\right) = \alpha P + \beta P^3 \quad (1.3.11)$$

Вблизи температуры фазового перехода выражение (1.3.11) принимает линейный вид:

$$D\left(\frac{d^2P}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP}{dr}\right) = \alpha_0(T - T_c)P \quad (1.3.12)$$

Решение для P в случае положительного значения экстраполяционной длины:

$$P = P_0 \frac{J_{1/2}(r/\xi)}{\sqrt{r/\xi}}, \quad (1.3.13, a)$$

для $\delta < 0$ решение (1.3.12):

$$P = P_0 \frac{I_{1/2}(r/\xi)}{\sqrt{r/\xi}}, \quad (1.3.13, б)$$

где $J_{1/2}$ и $I_{1/2}$ – функция Бесселя и ее модификация (функция Бесселя с мнимым аргументом) соответственно, индекс функции равен ее порядку. С учетом (1.3.1) из (1.3.13) может быть получено уравнения для температуры Кюри в случае наночастиц [83]:

$$T_c = T_{cb} - \frac{6D}{\delta\alpha d} \quad (1.3.14)$$

Выражения, подобные (1.3.14) были получены в [84, 85].

Аналогично двумерным сегнетоэлектрикам изменение поляризации и температуры Кюри на поверхности сегнетоэлектрических наночастиц уменьшается, если $\delta > 0$, и увеличивается, если $\delta < 0$. Независимо от знака экстраполяционной длины температура Кюри может обнулиться, если размер частицы меньше критического размера, что объясняется зависимостью δ от размеров частицы [83].

Теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира, изложенная для наночастиц, хорошо согласуется с экспериментальными данными для BaTiO_3 (рис. 1.3.4. [85]) и PbTiO_3 (рис. 1.3.5. [85]). На рисунках сплошной линией обозначены результаты теоритического моделирования, а кружками и треугольниками – результаты эмпирических исследований удельной теплоемкости комбинационного рассеяния света соответственно [86].

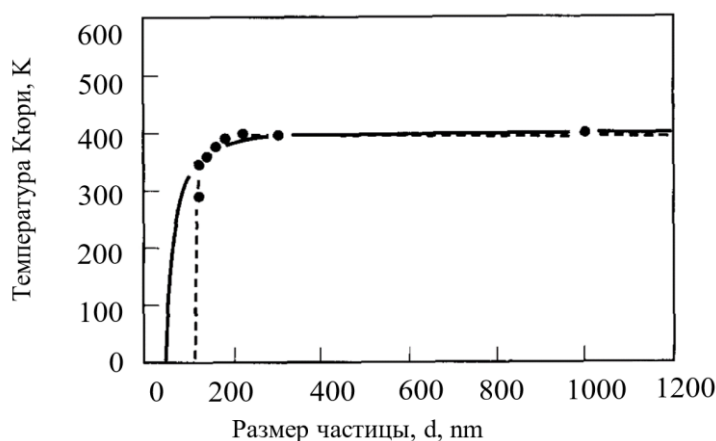


Рис. 1.3.4. Зависимость температуры Кюри от размеров частиц BaTiO_3 .

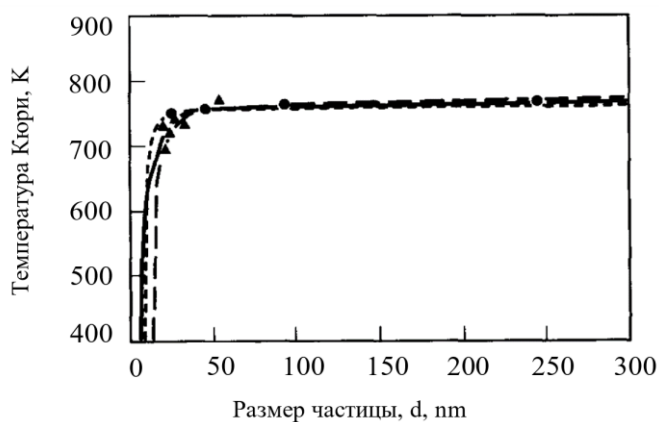


Рис. 1.3.5. Зависимость температуры Кюри от размеров частиц PbTiO_3 .

В (1.3.14) было допущено отсутствие деполяризующего поля, возникающего вблизи границ сферического сегнетоэлектрического включения. Влияние этих полей на температуру Кюри в отсутствие экранирования (1.3.15) и при его наличии (1.3.16) было рассмотрено в [87]:

$$T_C^* = T_C - \frac{2\pi}{(1 + 2\varepsilon)\alpha_0}, \quad (1.3.15)$$

$$T_C^* = T_C - \frac{2\pi}{\varepsilon\alpha_0} \frac{\Lambda}{r} = T_C - \frac{C}{\varepsilon} \frac{\Lambda}{r}, \quad (1.3.16)$$

где T_C^* - точка Кюри с учетом влияния деполяризующего поля, а $\Lambda = \frac{kT}{4\pi e^2}$ - длина экранирования.

Относительно недавно были изучены новые геометрии сегнетоэлектрических материалов: нанотрубки, нанопроволоки и наностержни [88 – 94].

В [92] авторами на основе теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира получена приближенная зависимость температуры Кюри от размеров, формы наночастицы, поверхностных напряжений, экстраполяционной длины и коэффициентов электрострикции. Для вытянутых наноцилиндров рост температуры Кюри обусловлен сжимающими анизотропными механическими напряжениями: в поперечном направлении наблюдается усиление близкодействующих сил из-за сжатия связей, а в продольном – из-за растяжения связей – их ослабление. Для наноцилиндров, когда $R \ll 1$, зависимость температуры Кюри от радиуса имеет вид [92]:

$$T_C(R) \approx \begin{cases} T_C - Q_{12} \frac{4\mu}{\alpha R} - \frac{2g_{12}}{\alpha R \xi(R) + 2R^2 / k_{01}^2}, & \xi(R) > 0 \\ T_C - Q_{12} \frac{4\mu}{\alpha R} - \frac{g_{12}}{\alpha} \left(\frac{2}{R \xi(R)} - \frac{2}{\xi^2(R)} \right), & \xi(R) < 0 \end{cases}, \quad (1.3.17)$$

где k_{01} – наименьший корень функции Бесселя $J_0(k) = 0$, $k_{01} \approx 2,408$, g_{12} – коэффициент, введенный для описания градиента энергии, Q_{12} – коэффициент электрострикции, μ – тензор напряжений.

Если произведение тензора напряжений и коэффициента электрострикции отрицательно, то ожидается усиление полярных свойств.

В [93, 94] авторы, предположив для упрощения $\zeta=0$, получили приближенное аналитическое выражение для зависимости температуры Кюри от радиусов (R_i – внутренний радиус, R_0 – внешний радиус) и толщины нанотрубки ($h=R_0-R_i$), экстраполяционной длины, механического напряжения и коэффициентов объемной электрострикции:

$$T_c(R_i, h) = T_c - \frac{2Q_{12}\mu}{\alpha} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_0} \right) - \frac{g_{12}}{\alpha} \left(\frac{\pi^2}{h^2} - \frac{\pi/2}{h^2 + 2\pi(h + R_i)R_i} \right). \quad (1.3.18)$$

1.4. Физические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе нанопористых матриц

На сегодняшний день немалое внимание уделяется исследованию композитов на основе нанопористых матриц, заполненных разными веществами. Это можно объяснить различием свойств нанокompозитов от объемных веществ.

Изучение сегнетоэлектрических композитов, в состав которых входит нитрат калия, несмотря на историческое обилие теоретических и экспериментальных работ [95- 98], продолжается и сегодня [99 – 102].

Вклад ограниченной геометрии на появление сегнетоэлектрической фазы KNO_3 наблюдался в тонких пленках [95]. Было выявлено, что толщина пленки влияет на величину спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и температуру Кюри.

Аналогичные выше названным изменения наблюдаются и для сегнетоэлектрических частиц малых размеров. Такие частицы можно получить, внедряя сегнетоэлектрические материалы в пористые матрицы. Процесс введения вещества в поры осуществляют разными методами: из раствора или расплава под давлением, химическим синтезом, адсорбцией из газовой фазы.

В [21, 99, 103] рассматривается KNO_3 , внедренный в пористые стекла. В [21] образцы исследовались методом DCS-калориметрии. При охлаждении композита температурная область существования сегнетоэлектрической фазы III расширялась. В [103] исследовалась температурная эволюция кристаллической структуры нанокompозитов нитрат калия – пористые боросиликатные стекла, полученных из насыщенного водного раствора и расплава. Размер пор матриц составлял 46 и 7 нм. В данной работе определены размеры нитрата калия, внедренного в оба вида стекла, и экспериментально показано, что наночастицы нитрата калия размером 20 – 30 нм кристаллизуются только в сегнетоэлектрической фазе в связи с ограниченной геометрией независимо от температурной предыстории и способа приготовления образцов. В [21] построены фазовые диаграммы при охлаждении (рис. 1.4.1) образцов нанокompозитов нитрат калия – пористое стекло, полученных из раствора и расплава, на которых видны различия.

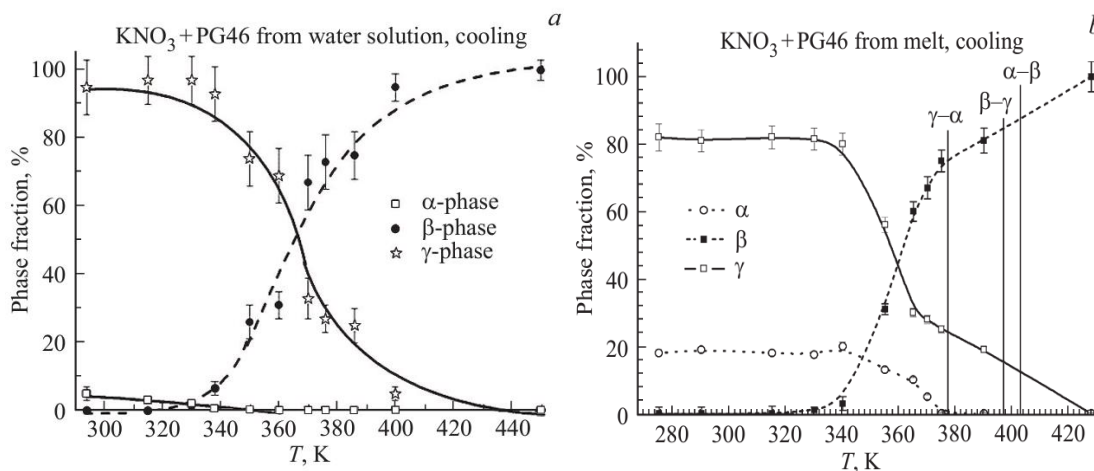


Рис. 1.4.1. Фазовые диаграммы, полученные для нитрата калия в пористом стекле с размером пор 46 нм. На рисунке: а – стекло заполнено из водного раствора, b – нанокompозит получен при заполнении из расплава под давлением. На рисунке (b) проведены вертикали – температуры переходов в массивном KNO_3 при нагреве и охлаждении [21].

В [99] исследовались диэлектрические свойства композитов KNO_3/PG с разным размером пор (320, 46 и 7 нм). Выявлено, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода при уменьшении диаметра пор снижается (рис. 1.4.2), а температурный интервал стабильности этой фазы

при охлаждении увеличивается вплоть до комнатной температуры. Для всех нанокомпозитов наблюдается рост диэлектрической проницаемости при нагревании, что изображено на рисунке 1.4.3.

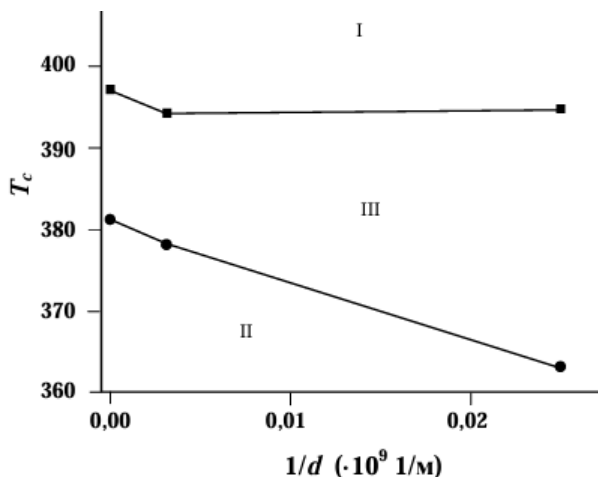


Рис. 1.4.2. Зависимость температуры Кюри для нитрата калия, внедренного в боросиликатное стекло, от размеров пор [99].

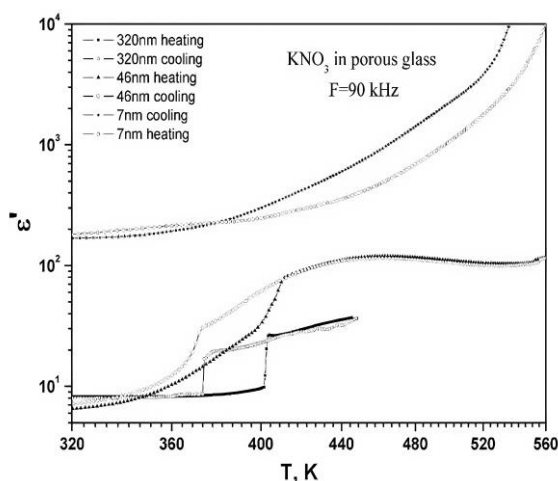


Рис. 1.4.3. Зависимости $\epsilon'(T)$, полученные для нитрата калия, внедренного в пористые стекла с разным размером пор: 320, 46 и 7 нм [103].

Кроме пористых стекол нитрат калия внедрялся в МСМ с различным размером пор [97]. Объемный и композиционный материал исследовались калориметрическим методом. Были выявлены аномалии теплоемкости, характерные для сегнетоэлектрического фазового перехода. Доказано существование минимального размера пор в нанокомпозите, при котором KNO_3 находится полностью в сегнетоэлектрическом состоянии. Было показано, что внедрение KNO_3 в поры приводит к расширению

температурной области существования сегнетоэлектрической фазы, что представлено на рисунке 1.4.4. Причем, для KNO_3 в порах МСМ-41 сегнетоэлектрическая фаза возникает при нагреве и охлаждении.

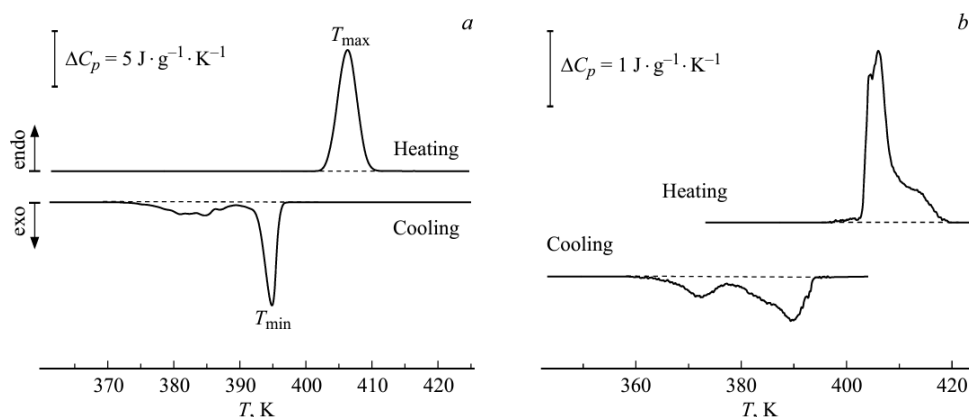


Рис. 1.4.4. Кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении объемного нитрата калия (a) и нанокомпозитов KNO_3 -МСМ-41 с размером пор 2,8-3,0 нм (b) [97].

В [100] изучались свойства нанокомпозитов, полученных путем внедрения нитрата калия в искусственный цеолит. Для исследования диэлектрических свойств композита в [100] использовался измеритель импеданса Е7-14. Обнаружена низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости (рис. 1.4.5), что указывает на фазовый переход при 403 К типа порядок-беспорядок с диэлектрическим откликом. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для нанокомпозита, которые, вероятно, свидетельствуют о появлении сегнетоэлектрической фазы при 397 К (рис. 1.4.6).

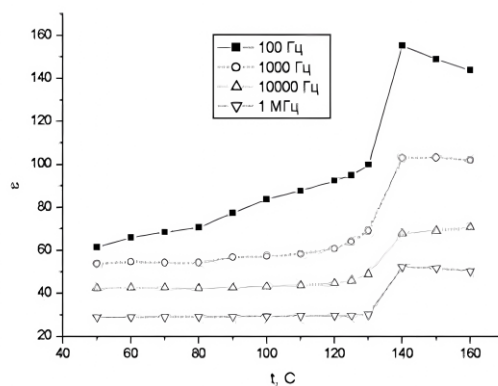


Рис. 1.4.5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на разных частотах для нанокомпозита нитрат калия-искусственный цеолит (размер пор 2 нм) [100].

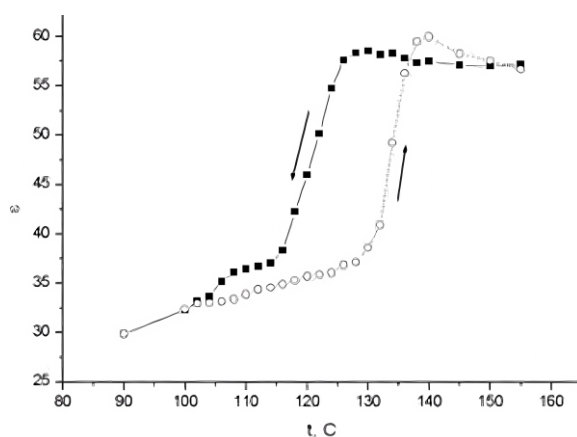


Рис. 1.4.6. Зависимость $\varepsilon'(T)$ для нанокompозита нитрат калия-искусственный цеолит, свидетельствующая о трех фазовых переходах [100].

В [101] и при нагреве и при охлаждении обнаружена сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия при его внедрении в нанопористую матрицу BaTiO_3 (рис. 1.4.7). Наблюдалось увеличение значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Появление сегнетоэлектрической фазы при нагревании, по мнению авторов, может быть связано с полярностью керамики, а значит, и с влиянием на частицы KNO_3 электрического поля, кроме того необходим учет размерных эффектов.

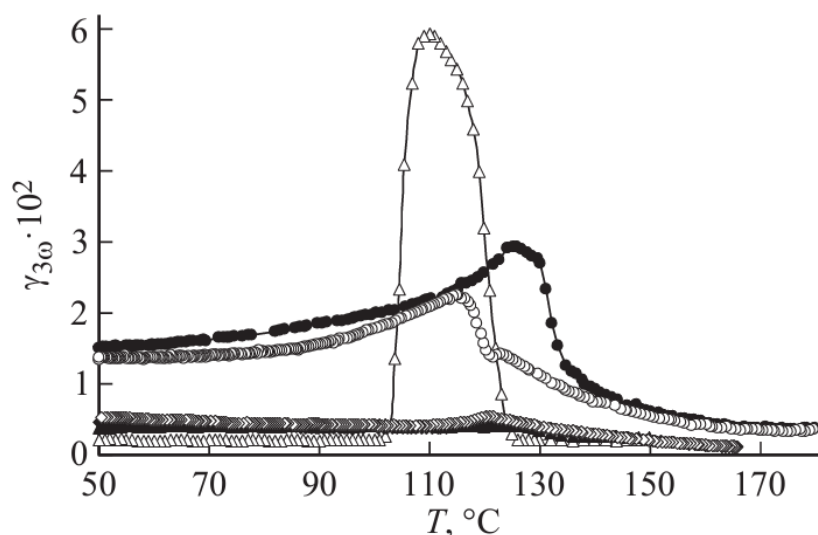


Рис. 1.4.7. Зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ от температуры, полученные для KNO_3 (Δ), керамики BaTiO_3 ($\diamond$) и нанокompозита $\text{BaTiO}_3/\text{KNO}_3$ ($\circ$). Заполненные символы — нагрев, незаполненные — охлаждение [101].

В работе [102] дан анализ температурного развития кристаллической структуры нитрата калия, внедренного в пористые пленки оксида алюминия с диаметром пор 60 нм. В нанокompозите наблюдается значительное

расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в сравнении с объемным веществом. От 380 К до 325 К обнаружено сосуществование двух фаз: сегнетоэлектрической и низкотемпературной параэлектрической (рис. 1.4.8). В [98] выявлено различие температур фазовых переходов для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в связи со способом получения образца: при его получении из раствора полярная фаза образуется только при охлаждении, а из расплава – и при охлаждении, и при нагревании.

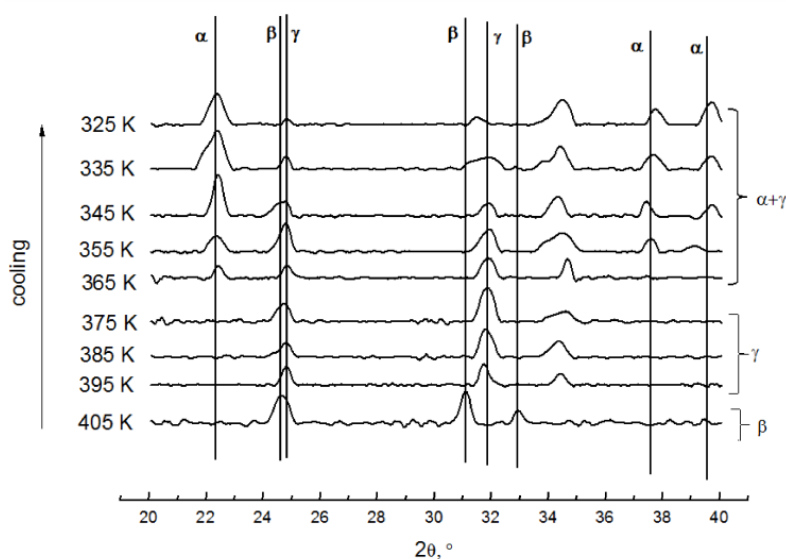


Рис. 1.4.8. Температурная эволюция дифракционных спектров нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при охлаждении от 405 до 325 К. Вертикальные линии – положения упругих пиков, способствующих идентификации фаз KNO_3 [102].

Другим представителем семейства нитратов, проявляющих сегнетоэлектрические свойства является нитрат цезия. Данное вещество имеет спонтанную поляризацию на порядок ниже, чем у нитрата калия: вблизи фазового перехода ее значение составляет $1\text{--}2 \text{ мКл/см}^2$ [104]. В связи с относительно небольшим значением спонтанной поляризации исследований нанокompозитов на основе нитрата цезия и пористых матриц невелико.

При исследовании диэлектрических свойств нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером пор зафиксировано: снижение размера пор приводит к уменьшению температуры Кюри и размытию фазового перехода.

[105]. По мнению авторов, это может быть связано с влиянием собственных размерных эффектов.

Еще одним представителем сегнетоэлектриков из семейства нитратов является нитрат рубидия. В [106] представлено исследование $\varepsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ нанокompозита нитрат рубидия-оксид алюминия с различным размером пор: 300, 100 и 50 нм (рис. 1.4.9). В случае $\text{RbNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с диаметром пор матрицы 300 и 50 нм при нагреве обнаружено снижение температуры точки Кюри на 3-4 К и увеличение температурного гистерезиса на 19 К. Для RbNO_3 в Al_2O_3 с размером пор 100 нм эти результаты не обнаружены, что обусловлено возможным образованием системы взаимодействующих частиц, отличающихся своими свойствами от изолированных [106].

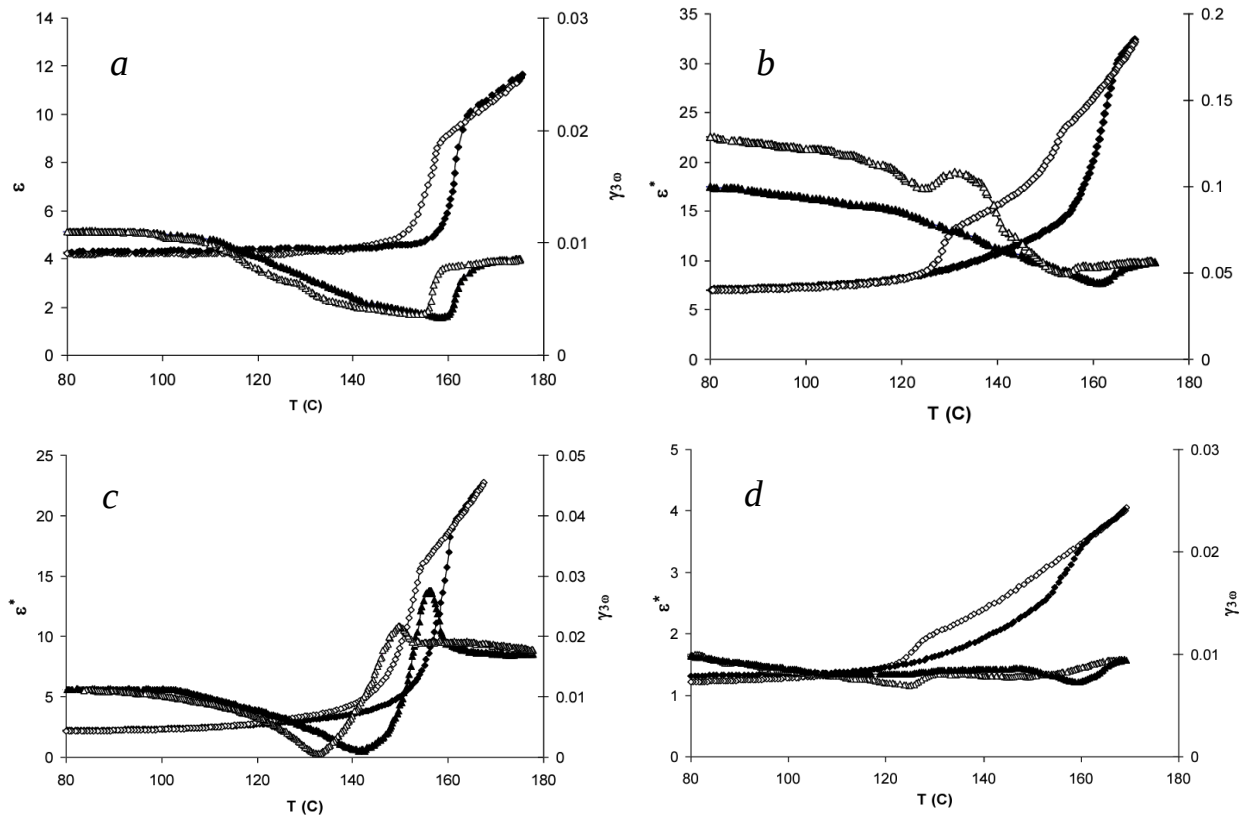


Рис. 1.4.9. Зависимости $\varepsilon'(T)$ ($\blacklozenge$ – нагрев, $\diamond$ – охлаждение) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ ($\blacktriangle$ – нагрев, Δ – охлаждение) для объемного RbNO_3 (a), для $\text{RbNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с диаметром пор 300 нм (b), 100 нм (c), 50 нм (d) [106].

Выводы по первой главе:

1. Теория Ландау-Гинзбурга позволяет описать эффекты, связанные с неустойчивостью сегнетоэлектриков. Данная феноменологическая теория устанавливает связь между спонтанной поляризацией и динамикой решетки. Посредством коэффициентов разложения плотности термодинамического потенциала по поляризации можно установить род фазового перехода.

2. На основе термодинамического метода можно определить направленность процессов, влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие, оценить термодинамическую стабильность изучаемой системы.

3. Неоднородные системы чаще всего обладают проводимостью большей, чем однородные. Воздействие проводимости на свойства сегнетоэлектриков рассматривают как в макроскопических, так и в микроскопических аспектах.

4. Согласно экспериментальным исследованиям, физические характеристики сегнетоэлектрических частиц зависят от формы и размеров пор, от взаимодействий между самими частицами и стенками матрицы. В условиях ограниченной геометрии свойства частиц могут значительно отличаться от свойств как объемных материалов, так и от изолированных частиц. Влияние ограниченной геометрии на свойства сегнетоэлектрических материалов проявляется в изменении температурного гистерезиса фазовых переходов ΔT , смещению температуры Кюри T_C , диэлектрической проницаемости ϵ .

5. Уменьшение размеров сегнетоэлектрических материалов может приводить к неустойчивости поляризации в них. Стабильность полярной фазы является важным параметром для практического применения наноструктурированных сегнетоэлектриков.

6. Существует некоторое количество работ по исследованию свойств композитов на основе нитрата калия. Значительно меньшее количество исследований посвящено нитрату цезия и тем более нитрату рубидия в составе композитов.

ГЛАВА 2. Методика приготовления и исследования образцов

2.1. Физические свойства исследуемых веществ

Нитрат калия

Полиморфные превращения KNO_3 были обнаружены в работе по влиянию высокого давления на одновалентные нитраты [106]. Фазовая диаграмма, полученная в этой работе, представлена на рис. 2.1.1. Как видно из рисунка, при различных давлениях нитрат калия может находиться в одном из четырех структур. Однако, интерес представляет выраженная кривизна линии перехода между фазами II и III, близость тройной точки I-II-III к атмосферному давлению, так как это говорит о нестабильности фазы III при соответствующих условиях [106].

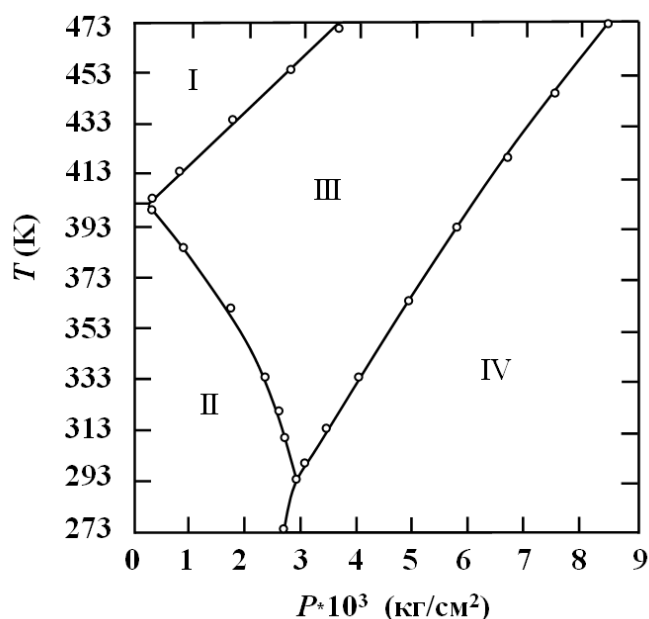


Рис. 2.1.1. Фазовая p – T диаграмма для KNO_3 [106].

В зависимости от температуры нитрат калия при атмосферном давлении может находиться в трех различных фазах, которые описаны в [107, 108]. При нагревании около 401 К происходит переход из орторомбической α -фазы, также именуемой фаза II, со структурой $Pnca$ и параметрами ячейки $a = 5,414 \text{ \AA}$, $b = 9,164 \text{ \AA}$, $c = 6,431 \text{ \AA}$ [107, 109] в β -фазу, которую называют фаза I. Последняя представляет собой разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a = 5,425 \text{ \AA}$, $c =$

9,836 Å [107]. В фазе I вблизи T_C выполняется закон Кюри-Вейса: $\varepsilon' = C/(T - T_0)$, где $C = 6,1 \cdot 10^3$ К, а $T_0 = 314$ К [110].

Согласно [110] при нагреве образцов до температуры 453 К при атмосферном давлении в процессе охлаждения в интервале температур 397 К – 383 К всегда возникает промежуточная сегнетоэлектрическая фаза III, также именуется как γ -фаза. Для нее характерна симметрия $R3m$ с параметрами ячейки $a = 5,487$ Å, $c = 9,156$ Å [107]. Переход нитрата калия в сегнетоэлектрическую фазу был исследован, например, в [111, 112]. Наличие сегнетоэлектрической фазы подтверждалось резким возрастанием коэффициента третьей гармоники и аномалией диэлектрической проницаемости при охлаждении в интервале температур 395 – 378 К (рис. 2.1.2). Согласно рисунку, значение диэлектрической проницаемости, ε' , достигает ≈ 20 , а максимальное значение коэффициента третьей гармоники, $\gamma_{3\omega} = 0,06$. Возникновение спонтанной поляризации связано со смещением ионов NO_3^- вдоль оси c от центра элементарной ячейки на расстояние около 0,55 Å.

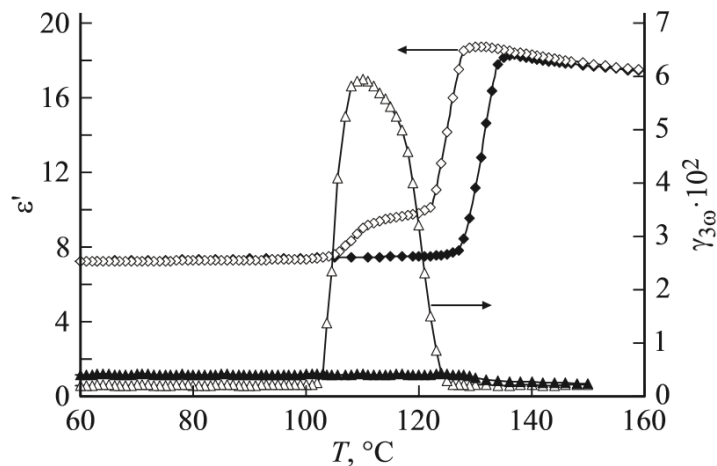


Рис. 2.1.2. Зависимости диэлектрической проницаемости ε' ($\diamond$) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (Δ) от температуры, полученные для KNO_3 . Заполненные символы – нагрев, незаполненные – охлаждение [111].

Теоритически оценить значение спонтанной поляризации за счет смещения ионов возможно с помощью выражения [110]:

$$P_s = Nq\delta, \quad (2.1.1)$$

где N – количество диполей в единице объема, q - заряд ионов NO_3^- . Тогда спонтанная поляризация будет составлять около 11 мкКл/см^2 . Экспериментально значение спонтанной поляризации для нитрата калия оценено в [113] по петлям гистерезиса (рис. 2.1.3) и составляет 8 мкКл/см^2 . По пирозлектрическим измерениям (рис. 2.1.4) это значение оказывается равным 10 мкКл/см^2 при нагревании образца и 8 мкКл/см^2 при его охлаждении. По петлям гистерезиса в [113] были установлены температурные зависимости спонтанной поляризации и коэрцитивного поля (рис. 2.1.5).

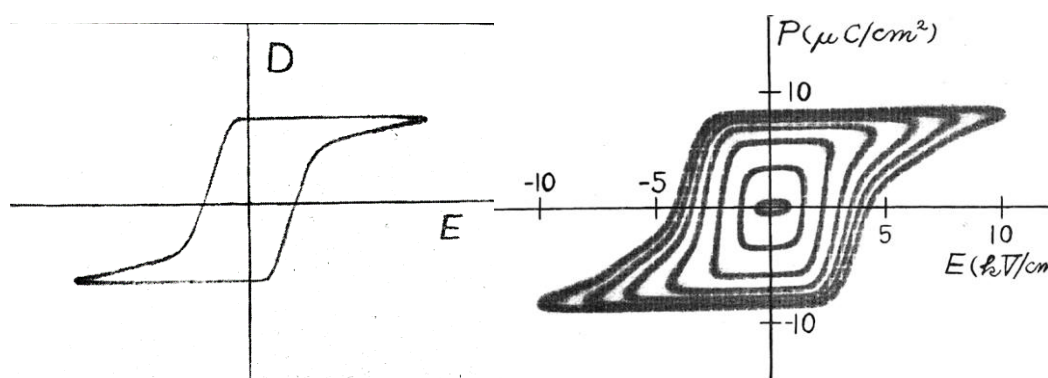


Рис. 2.1.3. Справа: петля гистерезиса для KNO_3 (394 К, $E_{\text{max}} = 17 \text{ кВ/см}$); слева: амплитудная зависимость остаточной поляризации и коэрцитивного поля, наблюдаемая для KNO_3 при температуре 391,5 К [113].

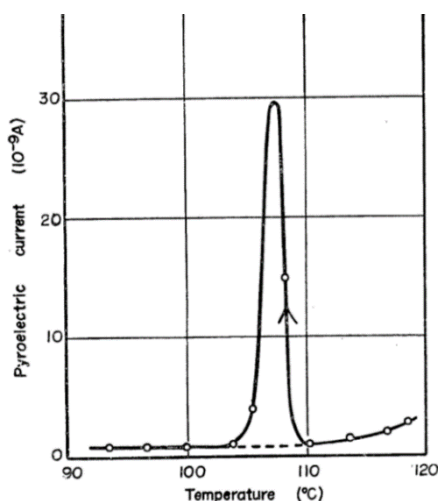


Рис. 2.1.4. Температурные зависимости пирозлектрического тока, полученные при охлаждении кристалла [113]

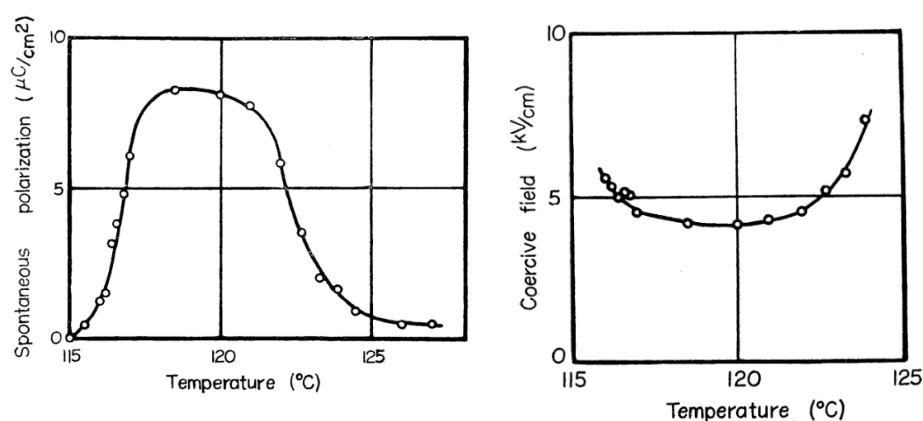


Рис. 2.1.5. Температурные зависимости спонтанной поляризации (слева) и коэрцитивного поля (справа) [113]

Фазовый переход из β -фазы в γ -фазу сопровождается сокращением оси c на 5 %, и увеличением оси a на 1 % (рис. 2.1.6).

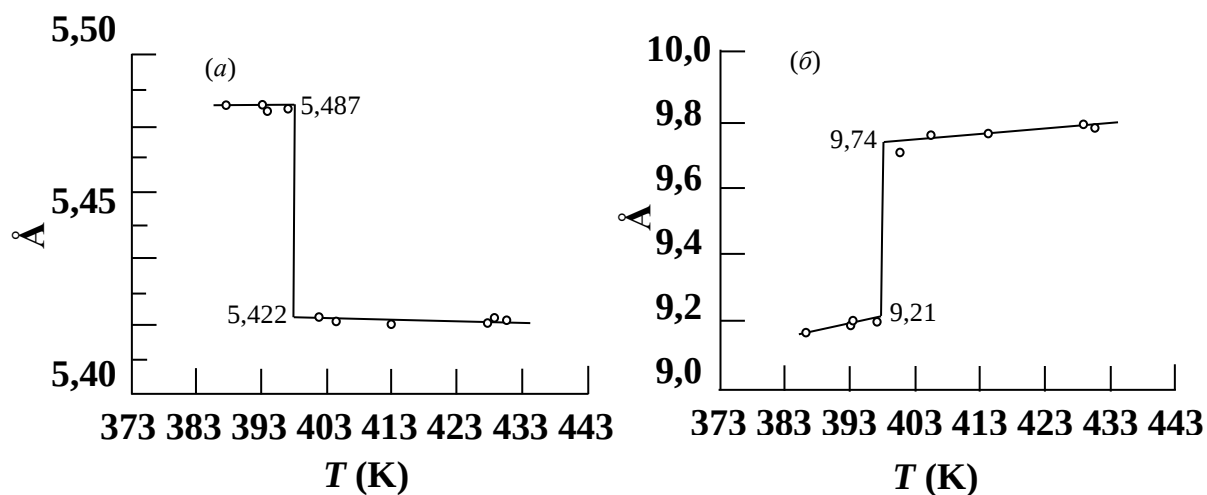


Рис. 2.1.6. Температурная зависимость параметров решетки a (а) и c (б) KNO_3 при сегнетоэлектрическом переходе $\text{I} \rightarrow \text{III}$ [110].

Переходы между фазами II, I и III являются переходами первого рода и не подчиняются соотношению группа – подгруппа, а являются переходами типа порядок – беспорядок [110]. В связи с этим наблюдается изменение объема и скрытого тепла [106].

Для приготовления образцов был использован нитрат калия (ОСЧ 7-4) производства «Вектон».

Нитрат цезия

Нитрат цезия является менее изученным сегнетоэлектрическим материалом по сравнению с нитратом калия, так как величина спонтанной поляризации нитрата цезия на порядок меньше и составляет 1-2 мкКл/см² (рис. 2.1.7) [104], кроме того согласно [106] нитрат цезия в чистом виде более сложен в изготовлении. Для подтверждения, что нитрат цезия действительно является сегнетоэлектриком в работе [104] были получены петли гистерезиса при нагревании образца (рис. 2.1.8), по которым и была определена величина спонтанной поляризации.

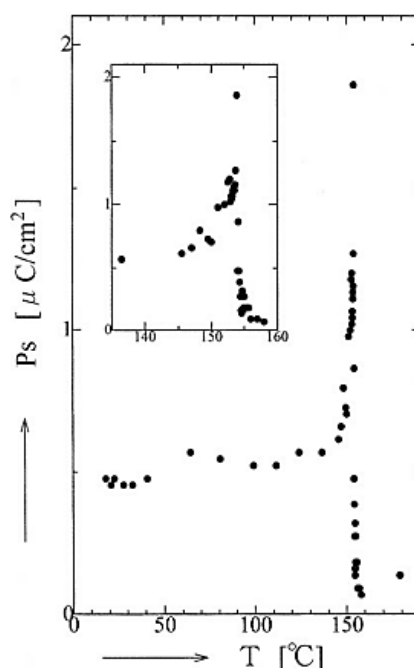


Рис. 2.1.7. Температурная зависимость спонтанной поляризации, установленная по петлям гистерезиса (справа) [104].

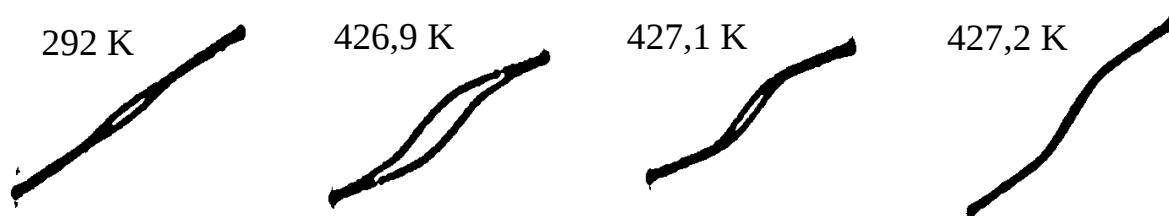


Рис. 2.1.8. Петли гистерезиса, наблюдаемые в тригональной фазе при нагревании [104].

Кристаллы CsNO₃ при комнатной температуре находятся в фазе II и имеют тригональную симметрию *P3* [114], При этом постоянные решетки

составляют следующие значения: $a = 10,950 \text{ \AA}$, $c = 7,716 \text{ \AA}$ [115]. Атомы цезия в кристалле образуют псевдокубическую подрешетку с девятью псевдокубами в элементарной ячейке (рис. 2.1.3). Среднее расстояние между атомами N и O составляет $1,24 \text{ \AA}$, а угол между O-N-O – 120° [116].

При атмосферном давлении нитрат цезия претерпевает фазовый переход первого рода [117] типа порядок-беспорядок около 427 K [118]. Что, как и для нитрата калия, подтверждается изменением объема и скрытого тепла (рис. 2.1.9) [106], а также ступенчатым поведением изменения диэлектрической проницаемости [104] (рис. 2.1.10, [115]). При этом наблюдается переход кристалла в высокотемпературную кубическую фазу с постоянной решетки $a = 8,980 \text{ \AA}$ и восемью формульными единицами [115]. Обе фазы принадлежат к одной пространственной группе $Pm\bar{3}n$.

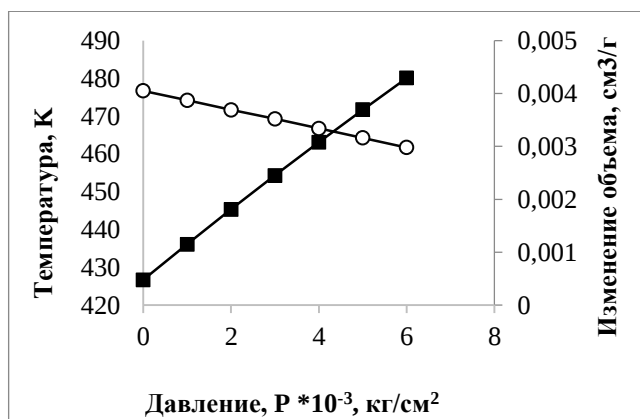


Рис. 2.1.9. Фазовая p - T диаграмма для CsNO_3 [107]: ■ – температура, ○ – изменение объема.

На рис. 2.1.9 зависимость p - T представлена в виде прямой. В действительности, ожидалась кривая, но из-за недостаточной точности экспериментов определить знак нормальной кривизны поверхности затруднительно [106]. В [118] на основе данных рентгеноструктурного анализа была получена более точная p - T диаграмма.

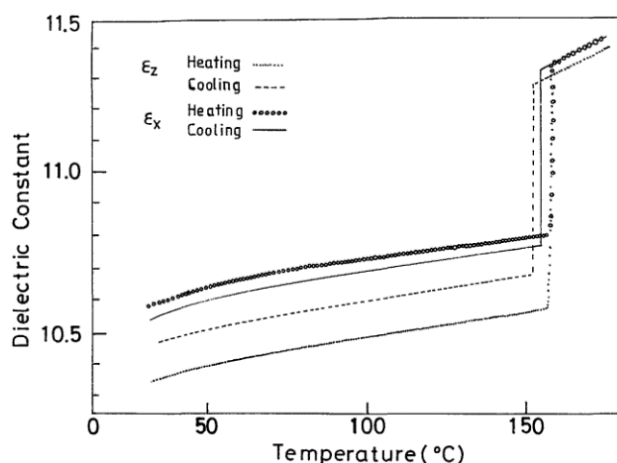


Рис. 2.1.10. Температурная зависимость диэлектрических проницаемостей ϵ_x/ϵ_0 вдоль оси X (соответствует оси a) и ϵ_z/ϵ_0 вдоль оси Z (соответствует оси c) [115].

Графики на рис. 2.1.11 представляют $\epsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного CsNO_3 . Температура фазового перехода определена по максимуму производной $d\epsilon'/dT$ и составляет 428 К и 426 К при нагреве и охлаждении соответственно. При этих же температурах фиксируются аномалии $\gamma_{3\omega}$, свидетельствующие о переходе CsNO_3 из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

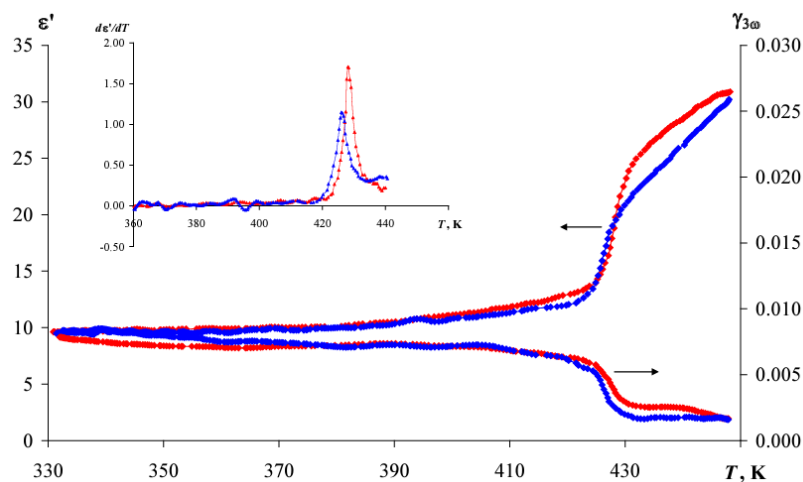


Рис. 2.1.11. $\epsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного образца CsNO_3 при нагреве и охлаждении (красные и синие маркеры соответственно). На вставке показаны температурные зависимости скорости изменения диэлектрической проницаемости при указанных условиях [119].

Для приготовления образцов был использован нитрат цезия (ХЧ) производства «Sigma-Aldrich Co».

Нитрат рубидия

Нитрат рубидия, как и нитрат цезия, является менее изученным, чем нитрат калия, так как процесс выращивания и очистки кристалла является трудоемким и времязатратным [106]. Нитрат рубидия при атмосферном давлении от комнатной температуры до температуры плавления, до 587 К, имеет четыре устойчивые кристаллические модификации. RbNO_3 ниже 437 К (фаза IV) представляет собой тригональную структуру группы $R\bar{3}1$, являющуюся пьезоэлектрической с образованием 180-градусных пьезоэлектрических доменов. Для данной модификации характерны параметры ячейки: $a = 10,49 \text{ \AA}$, $c = 7,44 \text{ \AA}$ [120]. При комнатной температуре он кристаллизуется из водного раствора в виде игл с осью c [121].

При дальнейшем нагревании вплоть до 492 К нитрат рубидия находится в кубической параэлектрической фазе $Pm\bar{3}m$ – фазе III – с единичным параметром $a = 4,37 \text{ \AA}$ [120]. Фаза III имеет структуру типа CsCl [122]. В этом состоянии проводимость нитрата рубидия увеличивается на два порядка, и в этой фазе он обладает суперионной проводимостью [120].

В интервале температур 492-558 К RbNO_3 пребывает в антисегнетоэлектрической фазе II [123], представляющую собой ромбоэдрическую структуру пространственной группы $R\bar{3}m$ с параметром $a = 4,79 \text{ \AA}$ [120]. При 558 К и до температуры плавления нитрат рубидия находится в кубической фазе I: $Pm\bar{3}m$, $a = 7,32 \text{ \AA}$ [120]. Фаза I имеет структуру типа NaCl [124].

Диаграмма фазовых переходов нитрата рубидия в интервале давлений от 0 до 1500 атм представлена на рис. 2.1.12. На диаграмме присутствуют две тройные точки: первая – между фазами I, II и III при 567 К и 780 атм., вторая – между фазами I, III и расплавом при 577 К и 900 атм. При охлаждении нитрата рубидия в фазе I имеется некоторая кривизна, другие линии представляют собой наклонные прямые, углы наклонов указаны в [125].

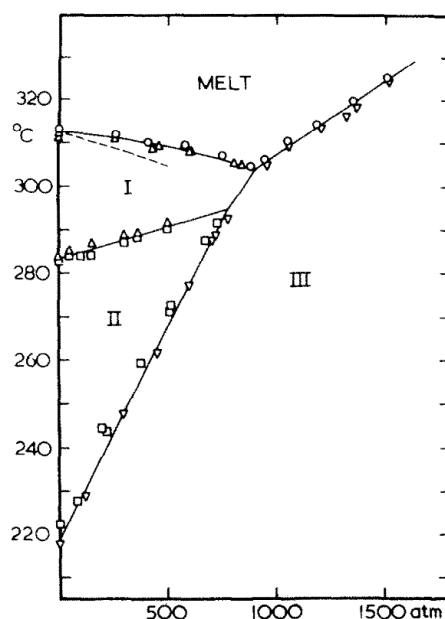


Рис. 2.1.12. Фазовая диаграмма RbNO_3 в температурном интервале 473-603 К и давлении от 0 до 1500 атм. На рисунке: ○ – расплав, Δ – фаза I, □ – фаза II, ▽ – фаза III [125].

Механизм перехода между фазами III-II-I представлен на рис. 2.1.13. Элементарная ячейка нитрата рубидия, находясь в фазе III, представляет собой куб, растягиваемый при переходе в фазу II вдоль диагонали. При этом прямой угол изменяется на $\alpha = 70^\circ 48'$, а ребро удлиняется на 0,4 Å, что приводит к значительному увеличению объема. При дальнейшем вытягивании ячейки вдоль диагонали угол уменьшается до 60° , что соответствует фазе I.

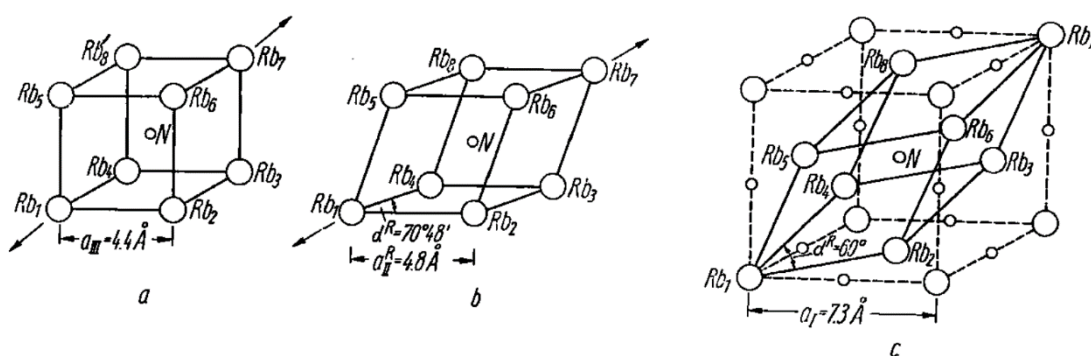


Рис. 2.1.13. Структурная связь между а) кубической фазой III типа CsCl; б – ромбоэдрической фазой II; в) кубической фазой I типа NaCl. Стрелки обозначают направление удлинения ячейки [121].

На рис. 2.1.14 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для нитрата рубидия, полученные и описанные в [112]. Так как RbNO_3 является

пироэлектриком, коэффициент $\gamma_{3\omega}$ составляет примерно 0,01, однако, при фазовом переходе он имеет минимум, что, вероятно, связано с исчезновением пироэлектрической поляризации или изменением пироэлектрического коэффициента.

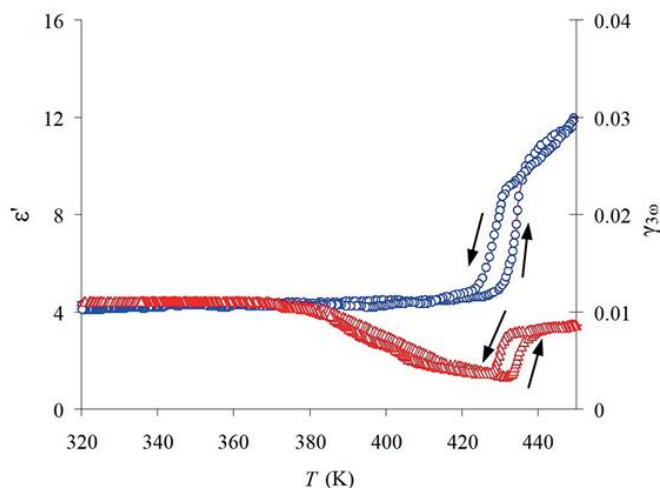


Рис. 2.1.14. Зависимость $\epsilon'(T)$ на частоте 500 кГц ($\circ$) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (Δ) для RbNO_3 при напряженности поля 50 В/мм [112].

Для приготовления образцов был использован нитрат рубидия чистотой 99,97 % производства «Sigma-Aldrich Co».

2.2. Характеристики используемых матриц и методы их заполнения

Рассмотрим основные свойства напористых матриц, которые использовались для получения и исследования сегнетоэлектрических композитов в рамках данной диссертационной работы.

Углеродные нанотрубки

В 1991 г. в саже, образующейся при взаимодействии дугового разряда с графитовыми электродами, обнаружены новые формы углерода – нанотрубки (рис. 2.2.1) – это протяженные цилиндрические структуры диаметром до нескольких нанометров и длиной до нескольких микрон [126]. Нанотрубки представляют собой свернутые гексагональные слои графита, заканчивающиеся полусферической головкой.

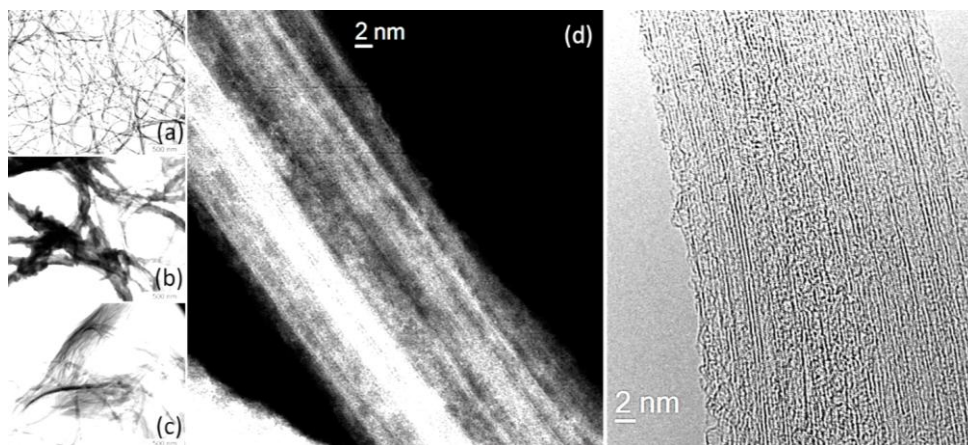


Рис. 2.2.1. Изображение многослойных углеродных нанотрубок [127].

На сегодняшний день получение углеродных нанотрубок возможно не только благодаря дуговому разряду, но и термическому распылению поверхности графита в атмосфере инертного газа под действием лазерного [128] и солнечного [126] излучения, а также благодаря химическому высокотемпературному взаимодействию углеводородов с металлическими катализаторами [129, 130] и др. Наиболее распространенным методом получения MWCNT является метод осаждения из газовой фазы. При этом методе изготовленные нанотрубки чаще всего являются закрытыми [131,132].

Углеродные нанотрубки сочетают в себе свойства как фуллеренов, так и твердого тела, а значит, являются промежуточным состоянием вещества (между молекулярным и конденсированным).

Интерес к нанотрубкам обусловлен набором их фундаментальных свойств. Во-первых, для CNT характерна связь между геометрической структурой и электронными характеристиками: от угла ориентации графитовой плоскости относительно ее оси зависит будет ли нанотрубка вести себя как проводник или полупроводник [133, 134]. Ширина запрещенной зоны CNT зависит от геометрических параметров: хиральности и диаметра. Во-вторых, напряженность внешнего электрического поля в окрестности головки нанотрубки превышает среднюю по объему напряженность на два порядка, что приводит к высоким значениям тока

эмиссии при небольшом подаваемом напряжении [135]. В-третьих, CNT – поверхностная структура, то есть вся масса сосредоточена в поверхности слоев, а значит, нанотрубки имеют большую удельную поверхность, что обеспечивает сорбционные характеристики данного вещества. Расстояние между графитовыми слоями позволяет использовать углеродные нанотрубки в качестве пористых матриц [136]. В-четвертых, нанотрубки обладают высокой прочностью на растяжение и изгиб [137].

Согласно результатам работы [138], посвященной исследованию MWCNT методом просвечивающей электронной микроскопии, нанотрубки в зависимости от внешнего диаметра могут иметь структуру с цилиндрическими стенками или коническими.

Однослойные CNT существуют в виде жгутов [139], а многослойных – в виде агломератов из-за сильных ван-дер-ваальсовских связей между CNT [132, 138, 140-143]. Согласно исследованиям, в агломератах MWCNT существуют несколько видов пор: микропоры (до 2 нм), мезопоры (от 2 до 50 нм) и макропоры (от 50 нм до нескольких микрон) [132, 138, 140-143]. Размер пор определялся по изотермам адсорбции-десорбции азота и результатам ртутной порометрии. Микропоры представляют собой внутренние полости MWCNT, мезопоры образуются сетчатой структурой агломератов, а макропоры – поры между соседними агломератами. Результаты исследований размеров мезопор в агломератах коррелируют между собой: независимо от производителя и характеристик MWCNT основное количество мезопор находится в интервале от 15 до 30 нм [138, 140-143]. В [138, 144] экспериментально показано наличие мезопор в агломератах MWCNT (рис. 2.2.2), а также выявлено, что внешний диаметр MWCNT может влиять на размер мезопор в агломератах.

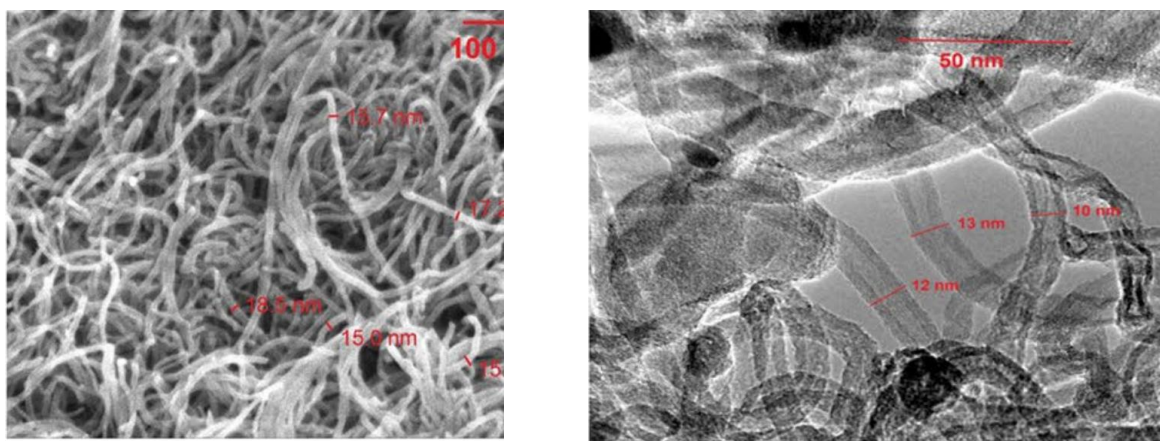


Рис. 2.2.2. Фотография агломератов MWCNT: СЭМ (слева), ПЭМ (справа) [144].

MWCNT – пористый материал, на основе которого создают композиты, имеющие прикладное значение. Их используют в топливных элементах, суперконденсаторах, электронике, оптике, авто-, авиа-, ракетостроении и т.д. [145 и ссылки в ней].

Нами использовались закрытые MWCNT (чистота 98%), изготовленные Beijing Kaifa Special Material Manufacture co LTD (China) методом химического осаждения из газовой фазы. Согласно данным производителя: число слоев составляет 15-25, расстояние между которыми 0,34 нм, внешний диаметр – 8-15 нм, внутренний – 3-5 нм, удельная поверхность – $233 \text{ м}^2/\text{г}$, длина трубок – 3-12 мкм, удельная проводимость – $1000\text{-}1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, пористость агломератов и их плотность составляют 0,8 и $0,15 \text{ г/см}^3$. На рис. 2.2.3 представлено РЭМ-изображение многостенных углеродных нанотрубок, используемых в настоящей работе. Как видно из рис. 2.2.3 MWCNT образуют агломераты, размер которых достигает 10-15 мкм.

Внедрение KNO_3 в поры агломератов MWCNT осуществлялось из раствора $((\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}})$ и из расплава $((\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}})$, а CsNO_3 и RbNO_3 – только из раствора $((\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}, ((\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}})$. Заполнение пор осуществлялось под вакуумом. Температура насыщенного раствора была равна 323 К. Объем раствора и расплава выбирался так, чтобы он составлял 80 % от объема пор агломератов. Далее заполненные MWCNT

высушивались при температуре 420 К. Для увеличения коэффициента заполнения пор процедура внедрения повторялась.

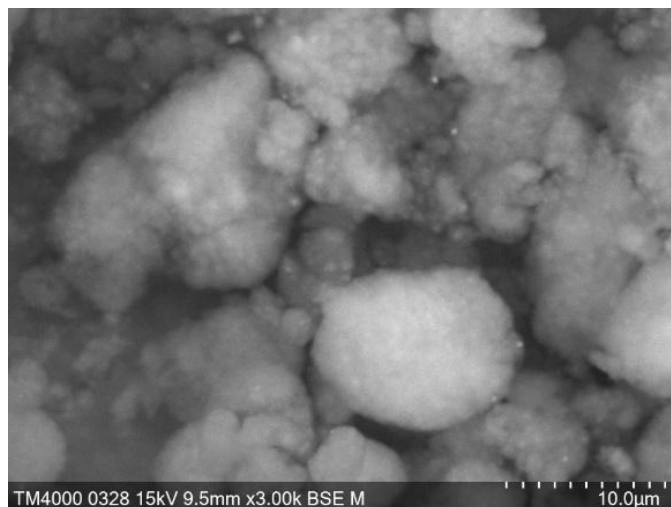


Рис. 2.2.3. РЭМ-изображение агломератов MWCNT, используемых в диссертационной работе.

Перед внедрением KNO_3 в MWCNT из расплава порошок нитрата калия предварительно измельчался, что обеспечивало равномерное распределения частиц KNO_3 . Далее образец нагревался до 633 К.

Объемное соотношение нитратов и MWCNT в составе композитов при двукратном заполнении пор составляло: 39/61, 34/66, 19/81, 39/61 для композитов $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$, $(\text{KNO}_3)/(\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ соответственно.

Также исследовались композиты, полученные механическим перемешиванием порошка соответствующего нитрата с многостенными углеродными нанотрубками в агатовой ступке в течении 15 минут: $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,005, 0,010, 0,020$); $(\text{CsNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,01$); $(\text{RbNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,01$), где x – объемный процент компонента в композите.

Тепловые и рентгеноструктурные исследования композитов проводились на порошках. Для определения диэлектрических свойств из порошков под давлением 7500-8000 кг/см² прессовались таблетки диаметром

10 мм и толщиной 1-1,5 мм. При проведении диэлектрических измерений в качестве нижнего и верхнего электродов применялась In-Ga паста, нанесенная на образец.

Пористые стекла

Для изготовления матриц данного типа применяют щелочно-боросиликатные стекла. Физические и химические свойства пористых стекол определены их составом: оксид кремния составляет 96 % [146]. От температуры закалки зависит средний размер каналов. Размеры пор варьируются в широком диапазоне (от единиц до сотен нм), при этом объемная доля пустот – 70 % [146]. Поры сквозные и разветвленные с узким распределением по размерам.

Для получения нанокомпозитов в качестве матриц нами использовались пористые стекла, полученные кислотным выщелачиванием боросиликатного стекла. Пористость стекол составляла 55 и 48,8 % для образцов со средним диаметром пор 100 и 15 нм соответственно.

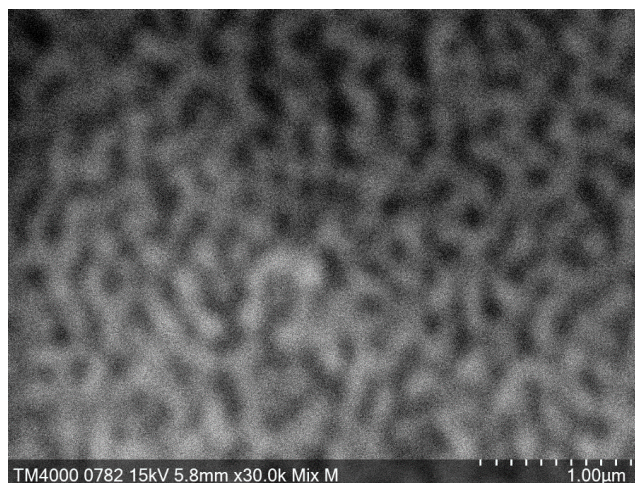


Рис. 2.2.4. РЭМ-изображение скола пористого стекла с размером пор 100 нм.

Внедрение CsNO_3 и RbNO_3 в поры PG_{100} и PG_{15} соответственно происходило из расплава под давлением. Для этого стекло размером 8x8 мм и толщиной 1 мм опускалось в тигель с расплавом нитрата, после чего давление повышали до $2 \cdot 10^5$ Па. Степень заполнения пор определена по

изменению массы стекла и составила 55 и 72 % для $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ и $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ соответственно.

2.3. Исследования образцов методом дифференциального термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА) представляет собой один из наиболее оперативных методов определения энтальпии и температуры фазовых переходов [147]. Принцип действия данного метода основан на регистрации температурной разности, возникающей между исследуемым веществом и инертным эталонным образцом, обладающим сходными теплофизическими характеристиками, при их одновременном нагревании или охлаждении в идентичных условиях.

Для проведения измерений используют две ячейки: в измерительную помещается исследуемый образец, в эталонную – инертное вещество. Ячейки располагаются симметрично относительно нагревательного элемента таким образом, чтобы расстояния от нагревателя до сенсора были одинаковыми. Для минимизации систематических погрешностей применяются идентичные тигли и термопары. В ходе эксперимента регистрируется температурная зависимость разности температур между исследуемым и эталонным образцами, что позволяет с высокой точностью определять температуры фазовых переходов и соответствующие им тепловые эффекты [148].

Установка для исследований методом ДТА состоит из печи, в которой размещаются тигли с исследуемым и эталонным образцами (рис. 2.3.1). Тигли оснащают термопарами. При проведении эксперимента скорости нагрева печи устанавливается с помощью регулятора напряжения и специального редуктора.

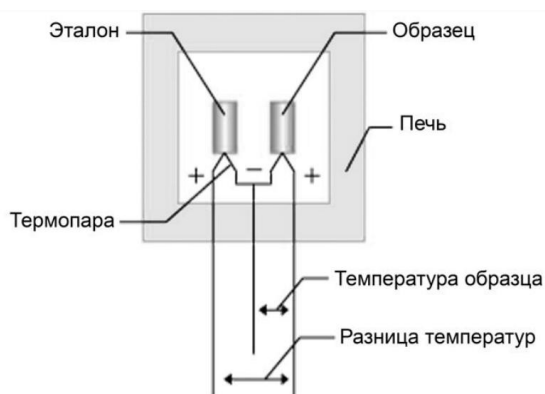


Рис. 2.3.1. Блок-схема ДТА [147].

Чтобы измерить разность температур, термопары соединяют встречно. В этом случае результирующая термо-ЭДС равна разности термо-ЭДС соединенных термопар. При одинаковой температуре двух образцов выходной сигнал равен 0, а полученная при этом линия ДТА представляет горизонталь, параллельную оси абсцисс или совпадающую с осью. Если в исследуемом образце протекает эндотермическая или экзотермическая реакция, то на кривой ДТА, при соответствующей температуре наблюдаются пики, направленные относительно основной линии вниз или вверх соответственно [150]. По площади пиков можно оценить количество затрачиваемой или выделяемой тепловой энергии, вызвавшей тот или иной эффект в исследуемом образце при данной температуре (рис. 2.3.2).

Установление сигнала ДТА в ходе наших исследований производилось на синхронном термоанализаторе Linsies STA PT 1600 (рис. 2.3.3), позволяющем проводить одновременные исследования методами дифференциального термического анализа и гравиметрии [151]. Прибор имеет настраиваемую скорость нагрева от 0,01 до 100 К/мин в температурном интервале 25–1600 °С. Максимальное разрешение составляет 0,3 мкВт.

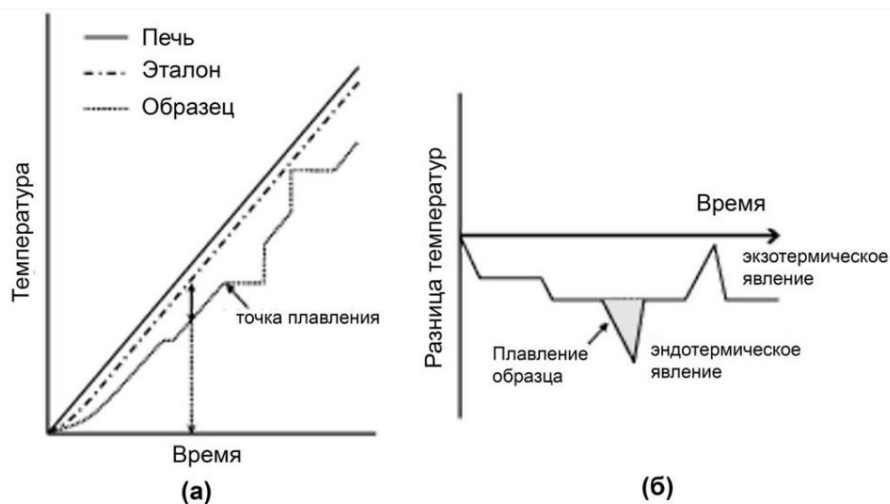


Рис. 2.3.2. Принципы измерения ДТА: (а) – изменение температуры печи, эталона и образца во времени; (б) – зависимость изменения разности температур от времени.



Рис. 2.3.3. Прибор Linsies STA PT 1600.

В экспериментах, проводимых в данной диссертационной работе, исследования проводились в режиме «нагрев – охлаждение» со скоростью 2 градуса в минуту. Интервал температур выбирался таким образом, чтобы охватить фазовые переходы в исследуемых веществах.

2.4. Исследования образцов другими методами

Методика исследования образцов методом растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) позволяет получать увеличенные изображения субнанометровых объектов. Изображение – результат сканирования образца сфокусированным пучком электронов (пучком первичных электронов). При взаимодействии электронов с поверхностью происходит возбуждение большого количества разнообразных сигналов. Фиксация любого возбуждаемого сигнала позволяет построить карту распределения его интенсивности (микрограмма). Анализ спектра рентгеновского излучения дает информацию о составе образца на качественном и количественном уровнях, позволяя соотносить концентрацию разных элементов в составе материала образца.

В настоящей работе образцы исследовались с помощью микроскопа Hitachi TM4000 Plus (рис 2.4.1) [152], способного увеличивать до 10^5 раз. Ускоряющее напряжение может принимать значения 5, 10, 15 и 20 кВ. Источником электронов является предварительно центрированный вольфрамовый катод. Перемещение столика осуществляется по двум осям: $X \pm 40$ мм, $Y \pm 35$ мм. Минимальный шаг перемещения – 65 нм. Hitachi TM4000 Plus оснащен следующими детекторами: 4-х сегментный высокочувствительный полупроводниковый детектор, детектор вторичных электронов для режима низкого вакуума. Исследования могут быть проведены в стандартном, высоко- и низковакуумном режимах.

Микроскоп работает в паре с энергодисперсионной системой микроанализа Bruker Quantax 75 EDS [153]. Системные компоненты Quantax 75 содержат детектор рентгеновского излучения Bruker XFlash® Detector, аппаратный интерфейс, компьютер с несколькими программными модулями. При оптимальных параметрах формирователя сигнала QUANTAX XFlash® может выводить от 20000 до 130000 имп./сек. Система микроанализа

содержит необходимые аппаратные средства для управления отклонением электронного пучка.



Рис. 2.4.1. Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM4000 Plus

Образцы для исследования закреплялись на алюминиевом столике с использованием углеродного скотча, обеспечивающего надежную фиксацию и электрическое заземление образца, необходимое для предотвращения накопления заряда при электронном зондировании.

Методика измерения линейных диэлектрических свойств

Измерение электрических характеристик образцов от комнатной температуры до 780 К проводился при помощи установки, представленной на рисунке 2.4.2. Интервал температур выбирался так, чтобы охватить фазовые переходы исследуемого образца.

При исследовании линейных диэлектрических свойств в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц использовался цифровой измеритель иммитанса E7-25 [154]. Данный прибор рассчитан на измерения в следующих диапазонах: интервал проводимости: от 10^{-11} до 10 См; угла сдвига фаз: от -180° до $+180^\circ$; модуля комплексного сопротивления: от 10^{-5} до 10^9 Ом; индуктивности: 10^{-11} – 10^4 Гн; тангенса диэлектрических потерь: 10^{-4} – 10^4 ; емкости: 10^{-15} –1 Ф. Уровень измерительного сигнала может составлять 40 мВ или 0,7 В. Возможна подача постоянного смещающего напряжения от 0 до 60

В. Средняя приборная погрешность составляет 0,15%. С целью увеличения точности может быть использован режим усреднения от 10 до 100 одиночных измерений.

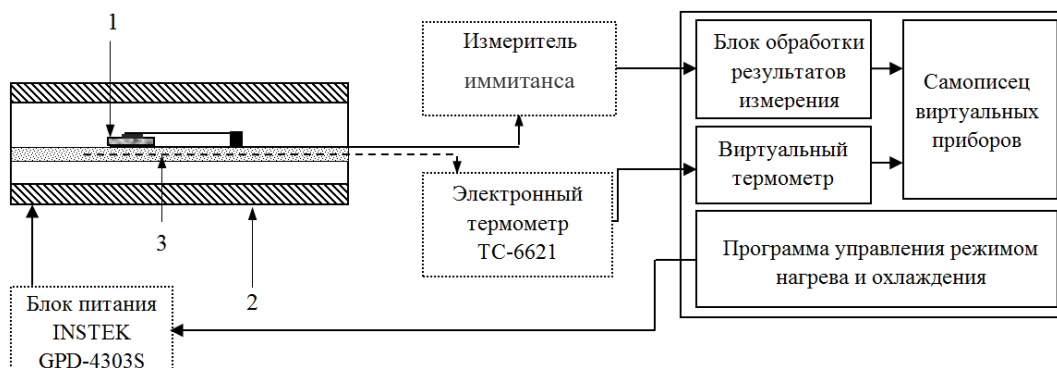


Рис. 2.4.2. Схема установки для температурных измерений линейных диэлектрических свойств: 1 – исследуемый образец; 2 – нагреватель; 3 – термопара.

При проведении исследований линейных диэлектрических свойств в частотном диапазоне 1 – 300 МГц применялся анализатор импеданса НЮКИ IM7580 [155]. Скорость измерений данного прибора составляет 0,6 мс, а уровень измерительного сигнала – от -40 дБм до +7 дБм. НЮКИ IM7580 позволяет проводить непрерывные измерения с использованием условий, сохраненных в памяти устройства.

ТС-6624 – калибратор термопар [156]. Его использование возможно со всеми известными типами термопар (К, Т, J, Е, R, S, В, U, L, С, N, NiMo/NiCo Platine, Мо). В наших измерениях была применена хромель-алюмелевая термопара (термопара К-типа). Калибратор позволяет проводить измерения с задаваемой частотой, погрешностью 0,02% и хранением данных в памяти.

Программный комплекс, разработанный ранее [157], позволил автоматизировать процесс обработки экспериментальных данных, полученных с измерителя иммитанса Е7-25 и анализатора импеданса НЮКИ IM7580. В программное обеспечение входит: блок обработки результатов измерений, самописец виртуальных приборов, программа управления режимом нагрева и охлаждения.

Перед измерениями образец зажимался двумя никелевыми электродами. Нижний контакт изолировался слюдяным слоем, под которым размещалась хромель-алюмелевая термопара. С целью уменьшения наводок нагревание образца осуществлялось в печи, на которую подавался постоянный ток от программируемого блока питания INSTЕК GPD-4303S [158]. В свою очередь, данный блок питания имеет два выхода, на которых напряжение может быть изменено от 0 до 30 В, а сила тока от 0 до 3 А. Точность изменения напряжения равна 1 мВ, а время отклика составляет 100 мкс.

Печью служила керамическая труба с нагревательным элементом, роль которого выполняла нихромовая проволока длиной 35 см, внутренним диаметром 4 см. Торцы нагревателя были закрыты теплоизолирующими заглушками. Печь рассчитана на максимальную мощность 180 Вт, что составляет 800 К по шкале температуры. Градиент температуры в образце при скорости нагревания 1 К/мин в температурном интервале 293–473 К не превышал 0,1–0,2 К/см. В температурном интервале 473–673 К градиент составлял 0,2–0,5 К/см и выше 773 К доходил до 1 К/см.

Погрешность при измерении действительной части диэлектрической проницаемости составляла 2-5%, а для тангенса угла диэлектрических потерь – 5-10%.

Методика исследования образцов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии

Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии – один из методов выявления зависимости значения диэлектрической проницаемости от приложенного поля. Данный метод позволяет определить температуру исчезновения спонтанной поляризации.

Одним из способов нелинейной диэлектрической спектроскопии является генерация третьей гармоники, суть которого заключается в возрастании нелинейности из-за сегнетоэлектрического фазового перехода.

Как известно, значение комплексного тока можно определить, воспользовавшись соотношением:

$$I = I_R + I_C = \frac{U}{R} + \frac{d(CU)}{dt}, \quad (2.4.1)$$

где I_R и I_C – активный и реактивный токи соответственно, R – активное сопротивление образца, а U – напряжение на образце.

Для нелинейных диэлектриков емкость не может быть вынесена за знак производной, так как представляет собой функцию напряжения. С учетом этого, I_C может быть определена соотношением:

$$I_C = \frac{d(CU)}{dt} = C(U) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC}{dt}. \quad (2.4.2)$$

Заменив $C_0 = C(0)$ и предположив при малых напряжениях слабую связь емкости и поля, получаем разложение в ряд Тейлора, в котором можно ограничиться двумя членами:

$$I_C = \left(C_0 + U(t) \frac{dC}{dU} \right) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt} = C_0 \frac{dU}{dt} + 2U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt} \quad (2.4.3)$$

Если приложить к образцу синусоидальное напряжение, то выражение (2.4.3) после проведения математических преобразований принимает вид:

$$I_C = \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{dC}{dU} = \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{S}{h^2} \frac{d\chi}{dE}, \quad (2.4.4)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость, S – площадь образца, а h – его толщина. Второе слагаемое представляет собой нелинейный вклад, проявляющийся в появлении гармоник. Причиной вклада в свободную энергию сегнетоэлектрического материала является поляризация P .

В наших исследованиях в качестве величины, характеризующей нелинейность, использовался коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega} = U_3/U_0$, где U_3 и U_0 – амплитуды третьей гармоники и основного сигнала. Коэффициент $\gamma_{3\omega}$ определялся в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в исследуемых образцах.

Схема установки для температурных исследований амплитуд высших гармоник показана на рис. 2.4.3. В измерительной системе использовался

генератор ГЗ-117, максимальное выходное напряжение которого составляет 10 В. Сигнал кратных гармоник считывался с резистора, включенного в цепь последовательно с образцом. Далее сигнал подавался на цифровой анализатор спектра – компьютер с 24-разрядным АЦП ZET 230 и предустановленным программным комплексом ZetLab. Проведение измерений проводилось на частоте 2кГц, что объясняется временами переполяризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы.

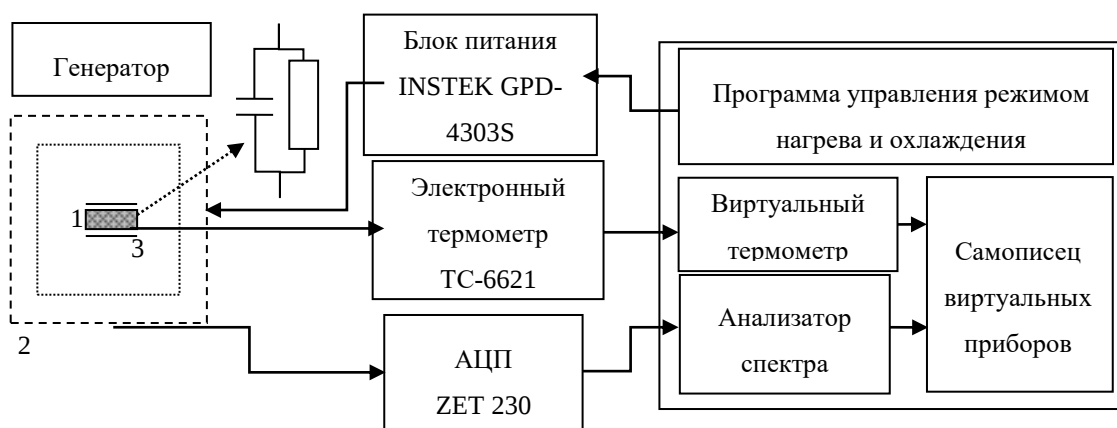


Рис. 2.4.3. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного диэлектрического отклика. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и емкостью C : 1 – исследуемый образец, 2 – термостат, 3 – термопара.

Для проведения температурных измерений использовалась система нагревания и охлаждения, описанная выше.

ZET 230 с 24-разрядным АЦП применяется для высокоточных измерений характеристик сигналов, поступающих с разных первичных преобразователей. При этом исследования могут быть проведены в больших частотном и динамическом диапазонах.

Модуль АЦП/ЦАП ZET 230 подключается к ПЭВМ по интерфейсу USB 2.0, Ethernet 10/100 или Wi-Fi. АЦП ZET 230 имеет следующие технические характеристики [159]: 4 синфазных и 4 дифференциальных выхода, по каждому каналу частота преобразований составляет до 100 кГц, АЦП имеет 24 разряда, входное сопротивление – 100 кОм, а максимальное

входное напряжение – ± 10 В, входная емкость – 20 пФ, динамический диапазон – 100 дБ, а частотный – от 2 Гц до 20 кГц.

Для автоматизации процесса обработки данных, полученных с ZET 230, использовалась программа, обеспечивающая API по получению данных и управлению устройством [160]. Данные с программ, реализующих автоматическую работу измерителя иммитанса E7-25 и модуля АЦП/ЦАП ZET 230, экспортировались в файлы, совместимые с табличными процессорами: *xlsx* и *ods*.

Методика исследования образцов рентгенодифракционным методом

Рентгенофазовый анализ в процессе нагрева проводился на автоматическом порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с термоприставкой, $\text{CuK}\alpha$ – излучение. Трубка работала в режиме 40кВ, 30 мА, геометрия на отражение. Использовался позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra.

Скорость нагрева составляла 2 градуса в минуту. Сканирование проводилось при следующих параметрах: диапазон углов и шаг сканирования $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ и $0,02^\circ$ соответственно; скорость сканирования – 4 град/мин.

Для идентификации фаз использовался программный комплекс PDXL-2 и база порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020). Количественный фазовый анализ проведен методом Ритвельда с использованием программного комплекса TOPAS 5.0 с использованием данных из базы Inorganic Crystal Structure Database-online (ICSD, 2021).

Методика исследования образцов методом ИК-спектроскопии

Основой метода является облучение вещества немонахроматическим инфракрасным излучением, под действием которого возбуждаются колебательные и электронные степени свободы. Так реализуется поглощение падающего излучения. В спектре пропускания или отражения возникают особенности, по которым можно определить частоту колебаний частиц. Параметрами, определяющими спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность), являются

геометрическое строение, массы атомов, распределения заряда, межатомные силы и т.д. В исследованиях, выполненных в рамках данной диссертационной работы использовался ИК-Фурье спектрометр для ступенчатого сканирования серии IR-6000 [161].

Основой оптической схемы IR-6000 является 28-градусный уголкового интерферометр Майкельсона зеркального типа, в котором поток ИК-излучения от источника разделяется на два луча. Разность хода лучей задается подвижным зеркалом, которое отражает один из пучков. Прибором управляют посредством кроссплатформенного программного обеспечения Spectra Manager. IR-6000 сконструирован так, чтобы была обеспечена продуваемость, уменьшая таким образом влияние окружающей атмосферы на спектр образца. Используемые интеллектуальные алгоритмы позволяют исключить пики CO_2 и H_2O . При проведении чувствительных измерений, в которых необходимо полное исключение влияния газов и паров интерферометр, отделение с образцом и детектор вакуумируются независимо друг от друга.

Интерферометр для ступенчатого сканирования IR-6000 имеет широкий спектральный диапазон (от 7800 до 350 cm^{-1}) и обеспечивает две скорости регистрации спектров: 1 миллисекунда (1000 Гц) или 10 наносекунд (100 МГц). В стандартной комплектации IR-6000 имеет KBr-лучеделитель и детектор DLATGS, но возможно использование других детекторов: InGaAs, InSb, МСТ, болометры с гелиевым охлаждением. В спектрометре предусмотрено использование ИК-микроскопов и ИК-картирования поверхности для микро- и макро- измерений.

Первичный результат измерения – интерферограмма – зависимость выходного сигнала детектора, определяющего интенсивность света интерферирующих лучей, от времени смещения подвижного зеркала. Конечный результат измерения – ИК-спектр, то есть установление зависимости интенсивности от частоты или длины волны света, получается в результате Фурье-преобразования интерферограммы с помощью программного обеспечения MILAS.

ГЛАВА 3. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в композитах на основе нитратов калия, цезия и рубидия

3.1. Сегнетоэлектрические фазовые переходы нитрата калия в композитах на его основе

Композит $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$

РЭМ-изображение композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$, полученного внедрением KNO_3 в поры в агломератах MWCNT из расплава представлено на рис. 3.1.1, а элементный состав в таблице 3.1.1.

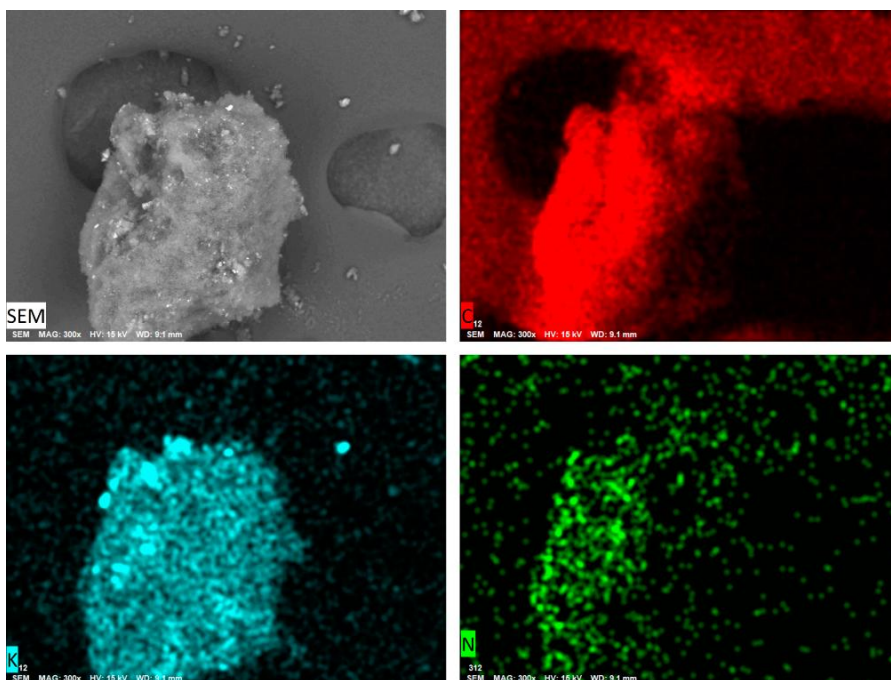


Рис. 3.1.1. РЭМ-изображение и элементный анализ композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$

Таблица 3.1.1. – Элементный анализ композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$.

Элемент	Масс. норм., %	Атом, %	Отн. погреш., %
C	90,86	93,51	4,23
N	6,37	5,62	6,24
K	2,77	0,88	2,76

Композит $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ исследовался методами ДТА и рентгенографии [A1, A11]. Согласно данным температурной зависимости сигнала ДТА переход в композитном KNO_3 при нагреве из фазы II в фазу I происходит при 404 К (рис. 3.1.2). При охлаждении композита около 385 К

фиксируется один максимум сигнала ДТА. Отсутствие второго максимума не позволяет определить интервал температур, в котором существует сегнетоэлектрическая фаза.

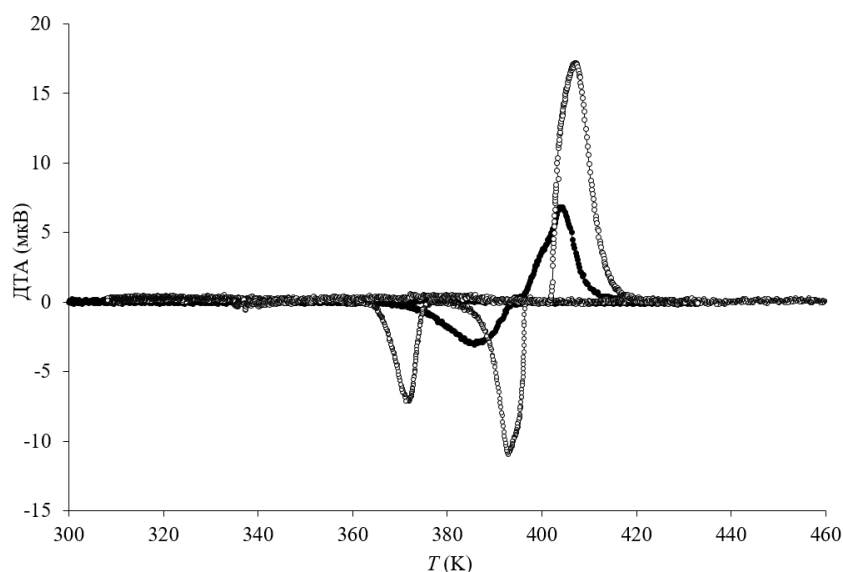


Рис. 3.1.2. Результаты исследований KNO_3 ($\circ$) и $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ ($\bullet$) методом ДТА.

После 4 месяцев с момента изготовления композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ был проведен рентгенофазовый анализ: при комнатной температуре основной фазой является параэлектрическая фаза II, при этом в малом количестве (<1 вес.%) зафиксирована сегнетоэлектрическая фаза. Также фиксировались графит и рентгеноаморфная фаза (рис. 3.1.3). При нагреве, согласно дифрактограммам (рис. 3.1.4), для композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ в температурном интервале 393-408 К происходит полиморфный переход нитрата калия из фазы II в фазу I. При охлаждении образца $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ около 393 К кроме фазы II и фазы I в малом количестве фиксируется фаза III ($\sim 3\%$). При дальнейшем охлаждении при 388, 383, 378 и 373 К на дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов полярной фазы и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов высокотемпературной параэлектрической фазы. От 353 К и до комнатной температуры растет интенсивность дифракционных максимумов фазы II. Соотношение фаз нитрата калия в составе композита при нагреве и охлаждении представлены на рис. 3.1.5.

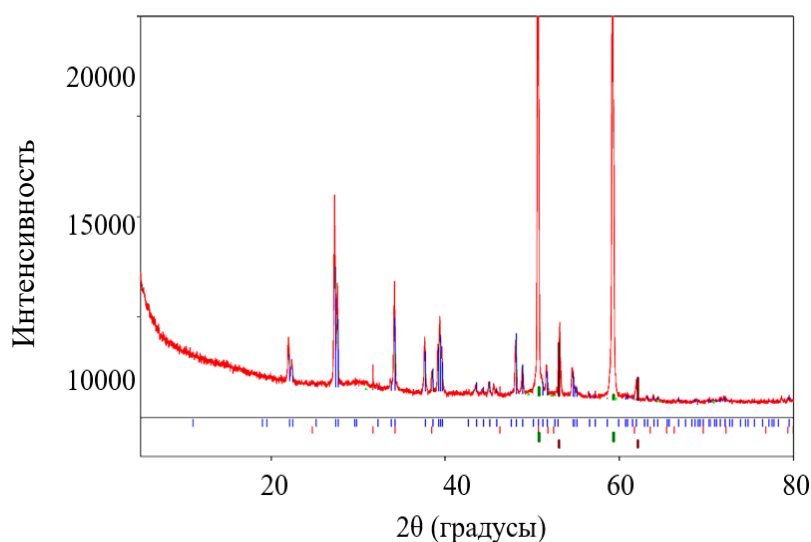


Рис. 3.1.3. Дифрактограмма для $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ при 403 К. Вертикальные линии – положения упругих пиков (сверху вниз): α - KNO_3 , γ - KNO_3 , Cu, Fe и C.

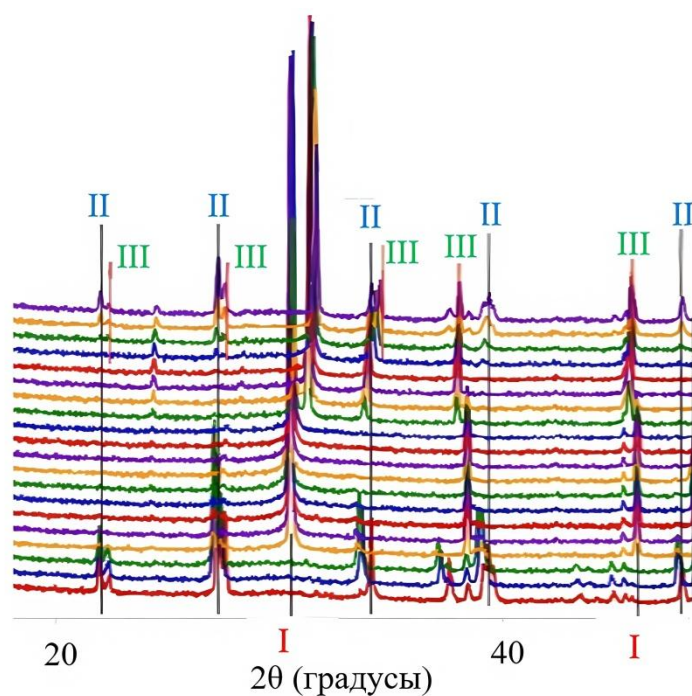


Рис. 3.1.4. Дифрактограммы образца в процессе нагревания от комнатной температуры до 433 К и охлаждения от 433 К до комнатной температуры. Температура снизу вверх: 303, 373, 393, 408, 418, 423, 428, 433, 423, 403, 393, 388, 383, 378, 373, 353, 333, 313, 298 К. Показаны основные диагностические дифракционные максимумы полиморфных модификаций KNO_3 .

Анализ дифракционных спектров позволил получить значения средних размеров наночастиц KNO_3 , находящихся в порах в агломератах MWCNT. Средний размер частиц при комнатной температуре составляет $\approx (35 \pm 5)$ нм, что превышает средний размер пор агломератов нанотрубок (см. таб. 2.2.1).

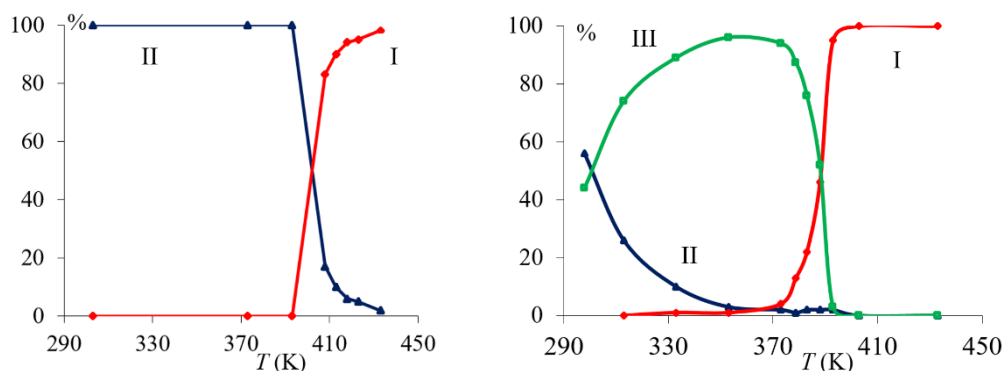


Рис. 3.1.5. Температурные зависимости соотношения фаз KNO_3 , полученные при нагреве (слева) и охлаждении (справа) композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$.

Таким образом, при охлаждении композита от 393 К до комнатной температуры наблюдается сосуществование фаз II и III нитрата калия. При этом их соотношение изменяется непрерывно, что приводит к отсутствию четко выраженной аномалии на кривых ДТА, соответствующей фазовому переходу III→II. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что в случае KNO_3 , внедренного в поры агломератов MWCNT из расплава, наблюдается понижение температур фазовых переходов II→I и I→III, а также существенное размытие перехода III→II.

Композит $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$

На рис. 3.1.6. представлены РЭМ-изображение и элементный состав композита, полученного заполнением агломератов MWCNT нитратом калия из водного раствора. Количественные результаты элементного анализа отражены в таблице 3.1.2. Видны агломераты углеродных нанотрубок, заполненные нитратом калия, и частицы объемного KNO_3 .

Температуры фазовых переходов KNO_3 в составе композитов в сравнении с объемным веществом изменяются (рис. 3.1.7) [A2, A8]. При нагреве переход между фазами II и I наступает на 2 К ниже. Сегнетоэлектрическая фаза III существует в более узком температурном интервале и составляет 8 К, что на 14 К меньше, чем для объемного нитрата калия. Фазовых переходов, соответствующих объемному нитрату калия в композите $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ не наблюдалось, что указывает на содержание

объемного KNO_3 менее 10 %. Так как при содержании KNO_3 10 и более % в композите, полученным механическим смешиванием, фазовые переходы, соответствующие объемному нитрату калия, фиксируются (см. вставку на рис. 3.1.7).

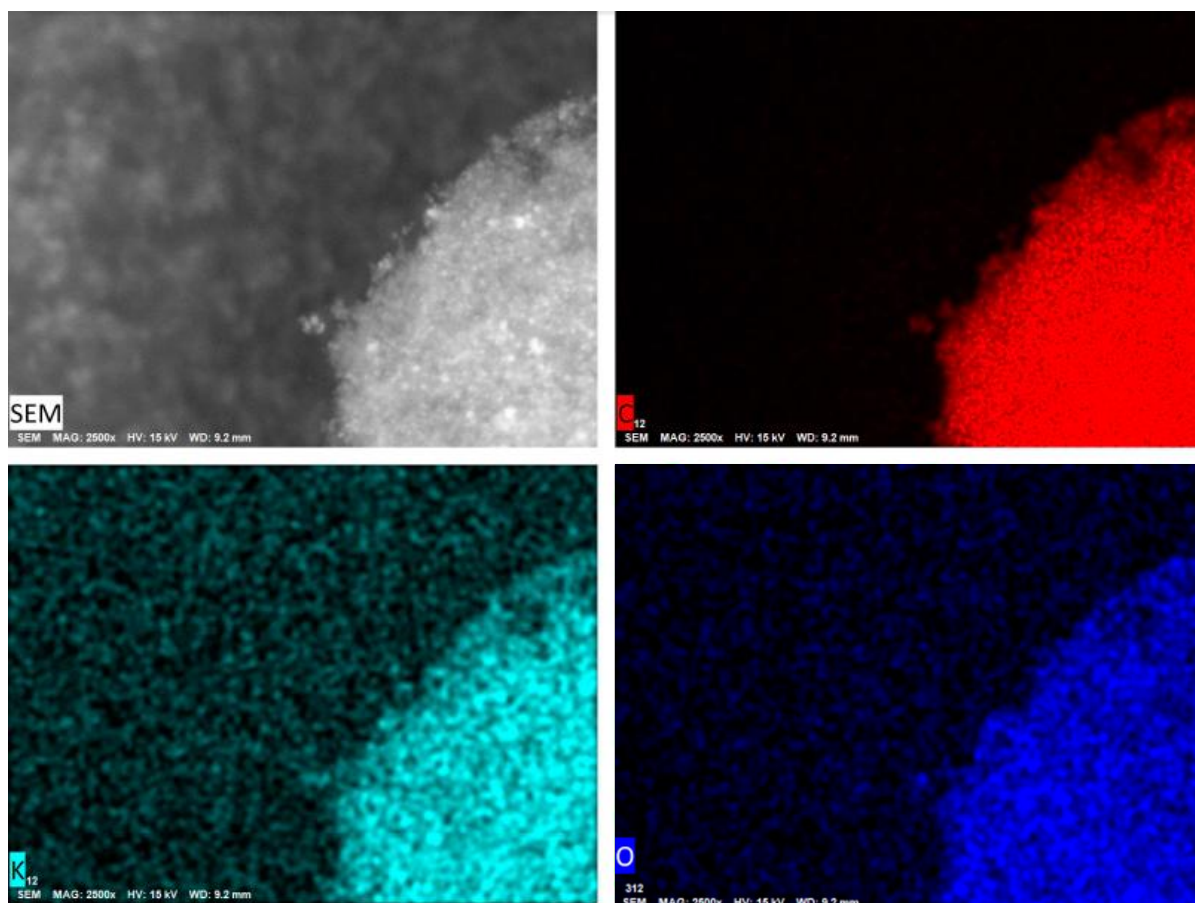


Рис. 3.1.6. РЭМ изображение и элементный анализ композита, полученного заполнением пор агломератов MWCNT насыщенным водным раствором нитрата калия

Таблица 3.1.2. – Элементный анализ композита, полученного внедрением KNO_3 в поры агломератов CNT из насыщенного раствора

Элемент	Масс. норм., %	Атом, %	Отн. погреш., %
C	85,89	89,71	4,34
O	11,89	9,56	5,31
K	2,26	0,73	2,16

На рис. 3.1.8 представлены температурные зависимости электрической емкости $C(T)$, полученные как для композита, так и для объемного вещества.

По зависимостям $C(T)$, соответствующим $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, определить температуры фазовых переходов затруднительно, в то время, как для объемного образца фиксируются температуры трех фазовых переходов. Однако, аномалии при фазовых переходах нитрата калия в составе композита, хорошо прослеживаются на температурной зависимости тангенса угла потерь $\text{tg}\delta(T)$ (вставка на рис. 3.1.8). Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ также указывают на сужение интервала существования полярной фазы для нитрата калия в углеродных нанотрубках.

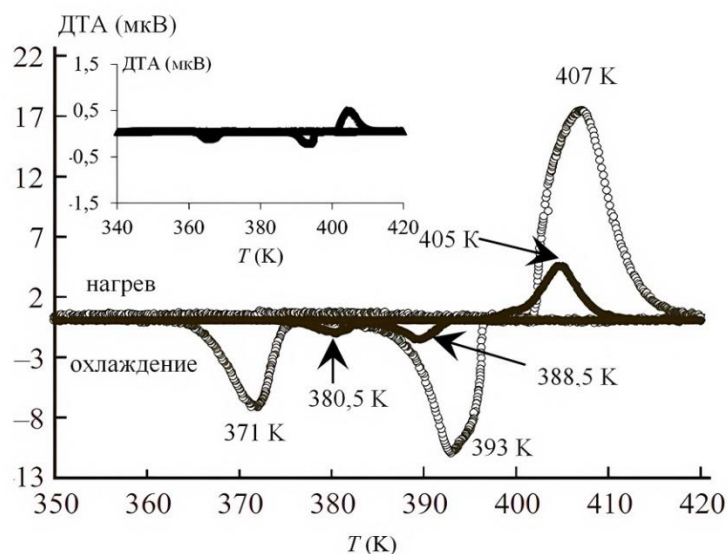


Рис. 3.1.7. Температурные зависимости ДТА для KNO_3 ($\circ$) и $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ ($\bullet$). На вставке – зависимость сигнала ДТА от температуры для $(\text{KNO}_3)_{0.10}/(\text{MWCNT})_{0.90}$.

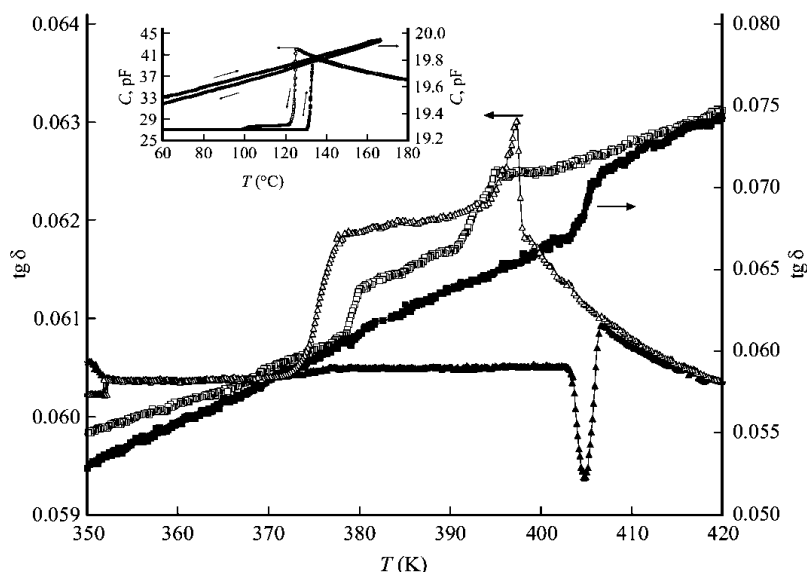


Рис. 3.1.8. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$, полученные на частоте 0,3 ГГц для KNO_3 (Δ) и $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ ($\square$). Заполненные маркеры – нагрев, незаполненные – охлаждение. На вставке – $C(T)$ на частоте 0,3 ГГц.

Композиты $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CNT})_x$

Также были проведены исследования тепловых и диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$, объемное содержание нанотрубок в которых составляло 0,5, 1,0 и 2,0 % [А3]. На рис. 3.1.9 представлено РЭМ-изображение образца $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,02$), согласно которому средний размер частиц нитрата калия составляет (20 ± 5) мкм.

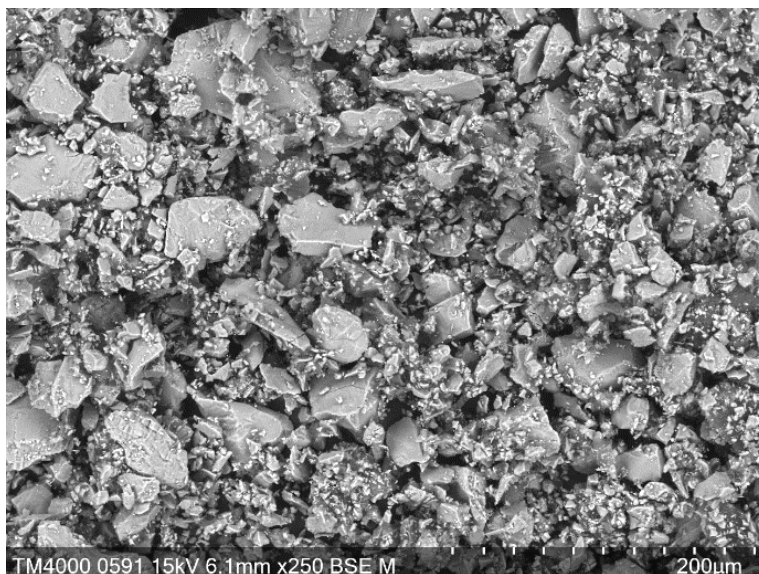


Рис. 3.1.9. РЭМ – изображение композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ с содержанием CNT 2,0%.

Судя по температурным зависимостям сигнала ДТА для чистого KNO_3 и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ с содержанием MWCNT 0,5, 1,0, и 2,0% (рис. 3.1.10), увеличение содержания MWCNT приводит к расширению интервала температур, в пределах которого существует сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 . Это происходит за счет снижения температуры фазового перехода из фазы III в фазу I. Из температурных зависимостей сигнала ДТА следует, что температурная область существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в композитах при содержании MWCNT 0,5, 1,0 и 2,0% составляет 22, 27 и 38 К соответственно. Для чистого нитрата калия этот интервал составляет 22 К.

На рис. 3.1.11 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$,

полученные на частоте 1 МГц. Рост содержания MWCNT приводит к увеличению значений ε' : для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,02$) в полярной фазе и низкотемпературной параэлектрической фазе увеличивается в 1,4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1,6 раза.

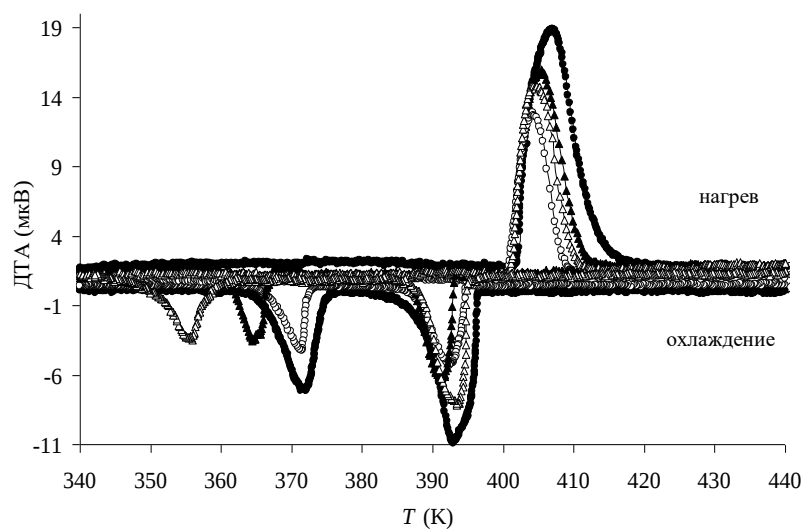


Рис. 3.1.10. Температурные зависимости сигнала ДТА для KNO_3 (●) и для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ с содержанием MWCNT 0,5% (○), 1,0% (▲) и 2,0% (Δ).

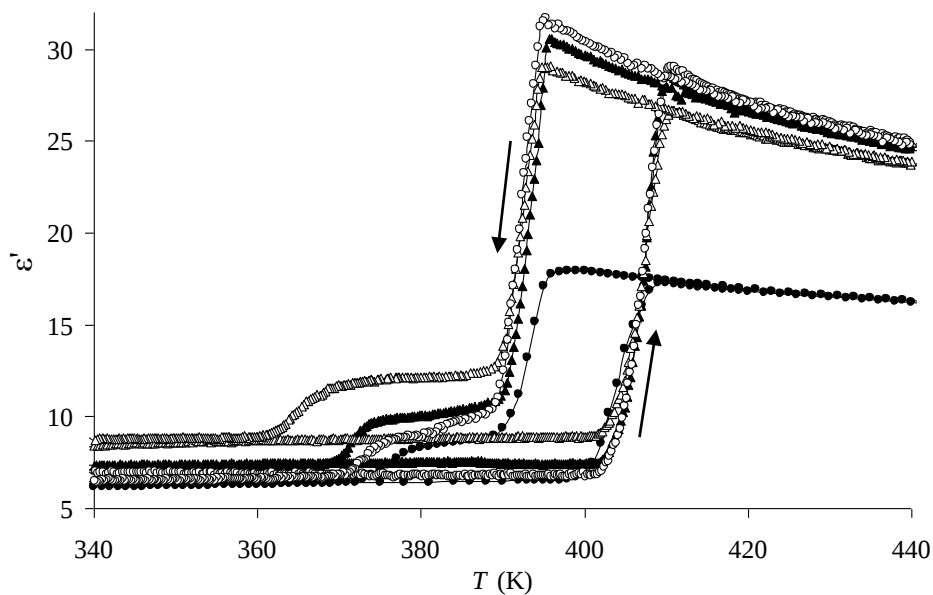


Рис. 3.1.11. Зависимости $\varepsilon'(T)$ для KNO_3 (●) и для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ с содержанием MWCNT 0,5% (○), 1,0% (▲) и 2,0% (Δ).

3.2. Сегнетоэлектрические фазовые переходы нитрата цезия в композитах на его основе

Композиты $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ и $(\text{CsNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$

На рис. 3.2.1 представлено РЭМ-изображение композита, полученного заполнением пор в агломератах CNT нитратом цезия из водного раствора. Видны агломераты углеродных нанотрубок разных размеров, заполненные CsNO_3 . Вне агломератов присутствуют частицы нитрата цезия, средний размер которых составляет 150-200 нм. Количественные результаты элементного анализа композита $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ представлены в таблице 3.2.1.

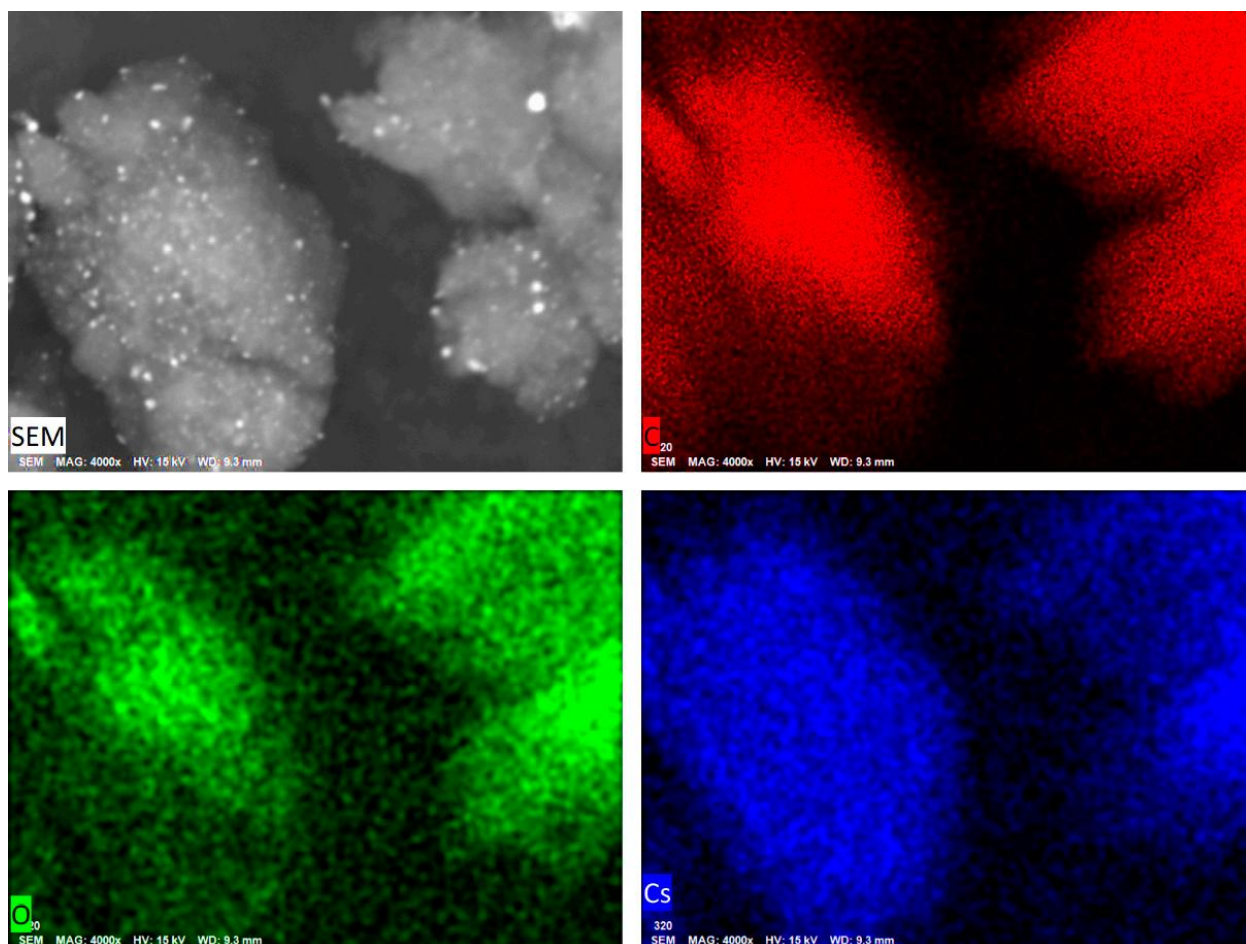


Рис. 3.2.1. РЭМ – изображение и элементный анализ композита, полученного заполнением пор в агломератах MWCNT водным раствором нитрата цезия.

Таблица 3.2.1. – Элементный анализ композита $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$

Элемент	Масс. норм., %	Атом, %	Отн. погреш., %
C	87,99	94,33	4,64
O	6,36	5,12	5,47
Cs	4,42	0,55	3,03

Для композита $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ проведены исследования тепловых и рентгенографических свойств [А4, А10]. Согласно температурным зависимостям сигнала ДТА температура фазового перехода объемного нитрата цезия при нагреве составляет 427 К, а при охлаждении – 423 К (рис. 3.2.2). Однако, для CsNO_3 в $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ в режиме нагрева фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую размывается из-за наложения двух фазовых переходов. При охлаждении $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ переход CsNO_3 в сегнетоэлектрическую фазу происходит около 418 К. Кроме того, при охлаждении $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ на кривой ДТА фиксируется второй пик при 397 К. Размытие фазового перехода, связанное с наложением двух фазовых переходов, при нагреве и наличие двух пиков при охлаждении может быть вызвано тем, что часть CsNO_3 находится в порах агломератов, а часть вне пор агломератов. Это подтверждается результатами исследований $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ методом РЭМ (рис 3.2.1).

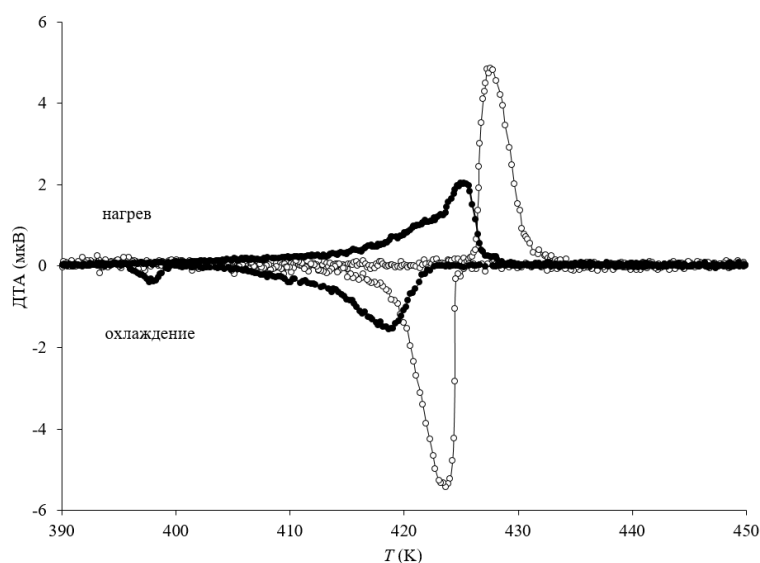


Рис. 3.2.2. Температурные зависимости сигнала ДТА для объемного CsNO_3 (○) и композита $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (●).

По фрагменту рентгенограмм, полученных для композита $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, наглядно видно изменение положения пика около 35 градусов в интервале температур, соответствующей области фазового перехода CsNO_3 (рис. 3.2.3). Пики Pt исходят от держателя образца. Судя по изменениям в позициях пиков при нагревании в интервале температур 403 – 433 К (рис. 3.2.4) происходит фазовый переход. При охлаждении фазовый переход из кубической модификации в тригональную происходит в интервале 428 – 413 К (рис. 3.2.4). Эти результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с данными ДТА, представленными на рис.3.2.2.

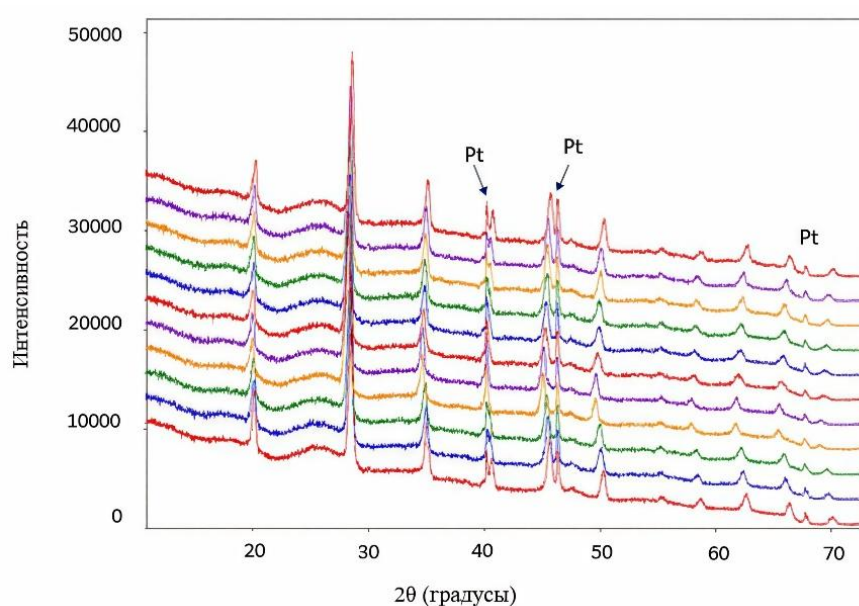


Рис. 3.2.3. Дифрактограммы образца $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ при следующих температурах (снизу вверх): 303, 373, 393, 403, 408, 413, 428, 433, 403, 373, 303 К.

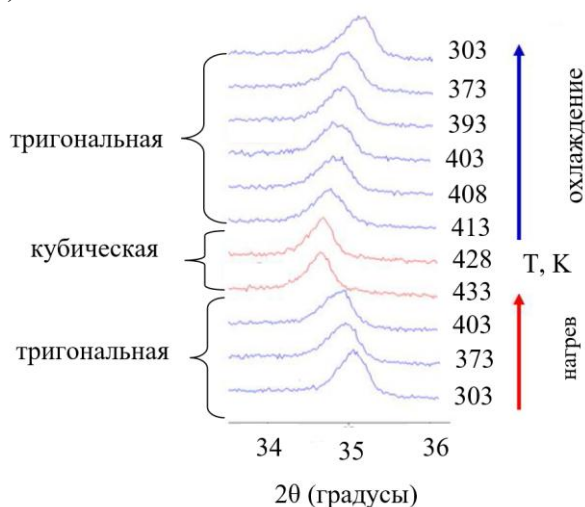


Рис. 3.2.4. Фрагменты рентгенограмм, полученные для $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ в режиме нагрев – охлаждение.

Дополнительно для определения влияния CNT на нитрат цезия проводились исследования композитов $(\text{CsNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ ($x = 0,02; 0,10$) методами ДТА (рис. 3.2.5) и РЭМ (рис. 3.2.6). Средний размер частиц нитрата цезия составляет (20 ± 5) мкм. Согласно полученным данным, изменение температуры фазового перехода для CsNO_3 в составе композитов в пределах погрешности измерений соответствует чистому CsNO_3 . В этой связи, влияние CNT на CsNO_3 в составе композитов минимально.

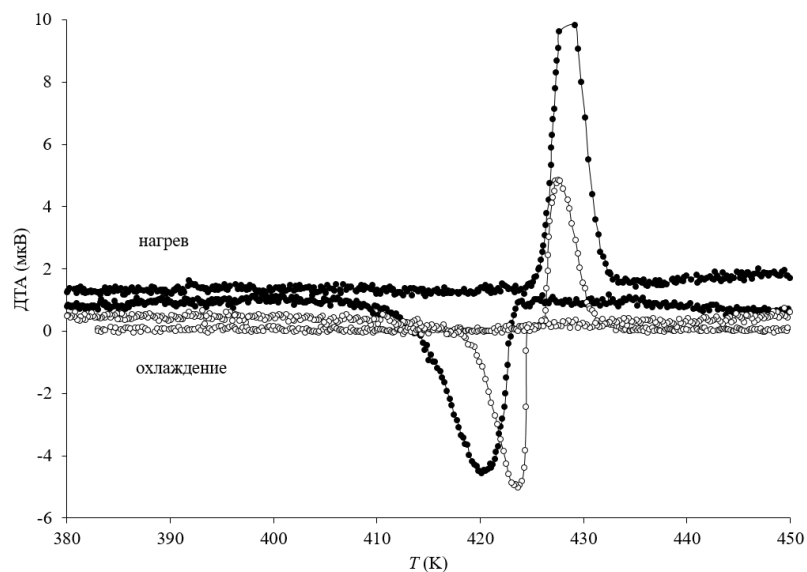


Рис. 3.2.5. Сравнение результатов, полученных методом ДТА для объемного CsNO_3 ($\circ$) и нитрата цезия в составе $(\text{CsNO}_3)_{0,90}/(\text{MWCNT})_{0,10}$ ($\bullet$).

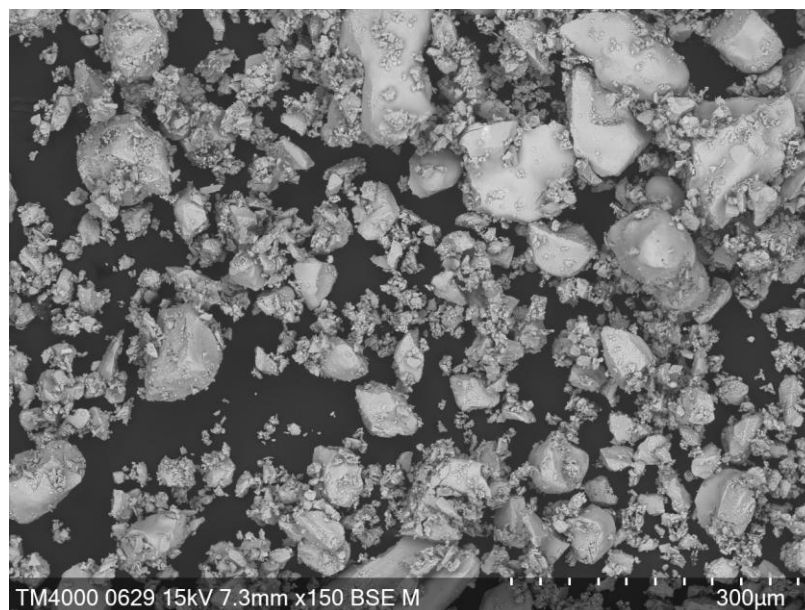


Рис. 3.2.6. РЭМ – изображение композита $(\text{CsNO}_3)_{0,98}/(\text{MWCNT})_{0,02}$

Нитрат цезия – пористое стекло ($\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$)

На рис. 3.2.7 представлено РЭМ – изображение поверхности скола композита, полученного при внедрении CsNO_3 в поры PG_{100} . Средний размер частиц нитрата цезия в составе композита определен методом РЭМ, и составлял 250 нм.

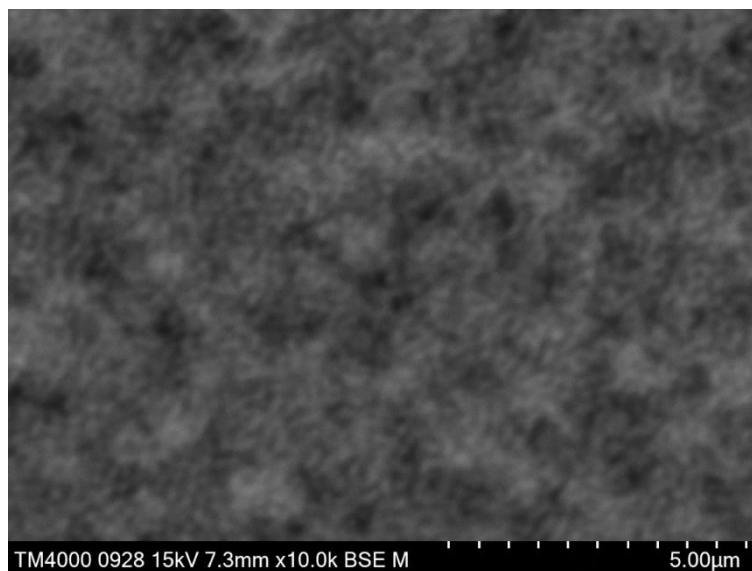


Рис. 3.2.7. РЭМ – изображение скола композита $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$

Результаты исследований тепловых и диэлектрических свойств CsNO_3 и нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ представлены в [A5, A9]. В ходе нагрева максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу в CsNO_3 наблюдается около 427 К (рис. 3.2.8). При этом коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ принимает минимальное значение, так как спонтанная поляризация обнуляется (рис. 3.2.8). В ходе охлаждения при 424 К начинаются резкое уменьшение $\varepsilon'(T)$ и рост $\gamma_{3\omega}$. Снижение значения коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при переходе из тригональной сегнетоэлектрической фазы в кубическую параэлектрическую фазу всего в 1,5 раза связано с относительно небольшой величиной спонтанной поляризации CsNO_3 .

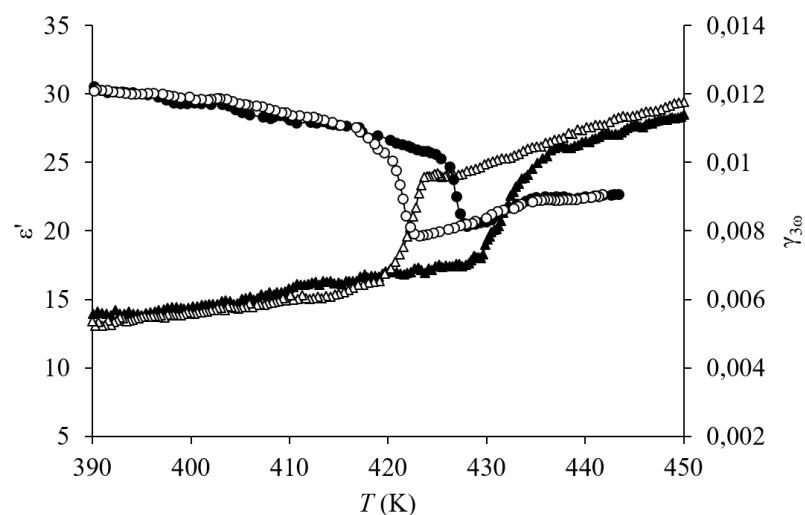


Рис. 3.2.8. Температурные зависимости ε' (Δ) и $\gamma_{3\omega}$ ($\circ$), полученные для объемного CsNO_3 . Заполненные маркеры – нагрев, незаполненные – охлаждение.

Для CsNO_3 в PG_{100} на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε' аномалии, соответствующие фазовому переходу видны как при нагреве, так и при охлаждении (рис. 3.2.9). Но из-за размытия температуру фазового перехода по ним определить затруднительно, в связи с этим исследовались температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$. По рис. 3.2.9 видно, что минимум $\gamma_{3\omega}$ при нагреве наступает около 430 К, а при охлаждении около 418 К. Значение коэффициента третьей гармоники для CsNO_3 в составе нанокompозита меньше, чем для объемного нитрата цезия, что объясняется низким значением диэлектрической проницаемости матрицы.

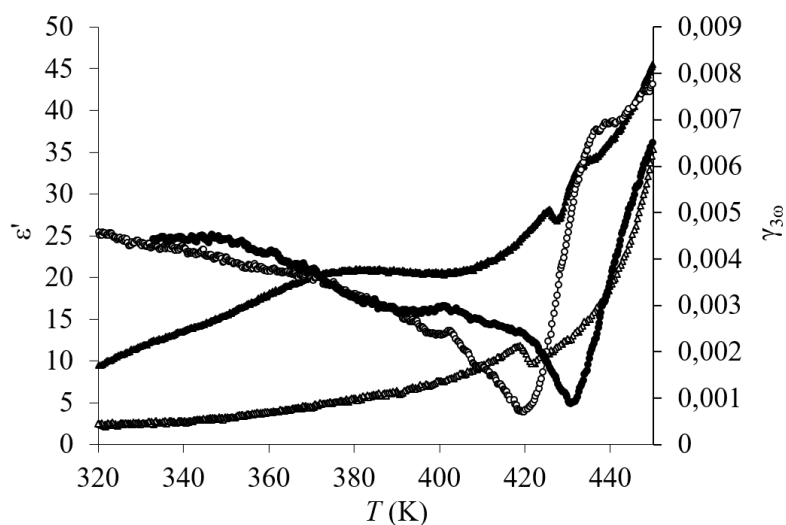


Рис. 3.2.9. Температурные зависимости ε' (Δ) и $\gamma_{3\omega}$ ($\circ$), полученные для $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$. Заполненные маркеры – нагрев, незаполненные – охлаждение.

Для нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ по зависимостям $\varepsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ прослеживается рост температуры фазового перехода при нагреве и расширение температурного гистерезиса фазового перехода. С целью уточнения температур фазового перехода выполнены исследования методом ДТА (рис. 3.2.10), согласно результатам которых температура фазового перехода для CsNO_3 в PG_{100} в режиме нагрева сдвигается в высокотемпературную область на 3 К. Кроме того, наблюдается увеличение температурного гистерезиса фазового перехода на 9 К.

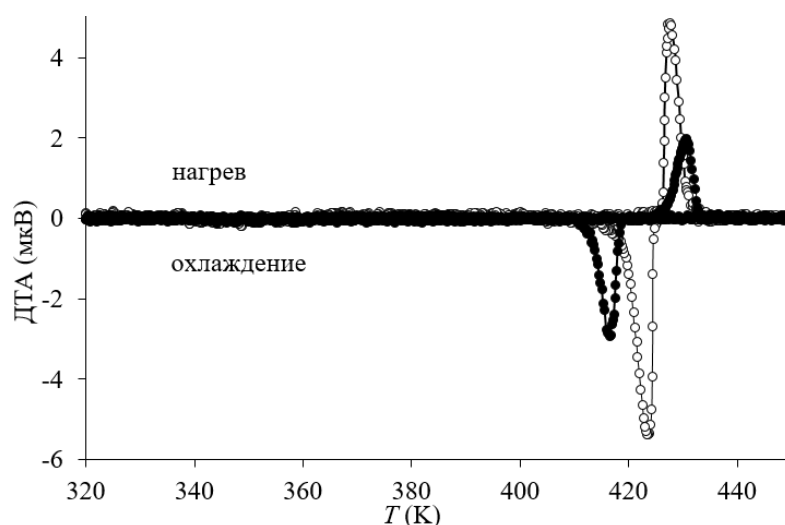


Рис. 3.2.10. Температурные зависимости сигнала ДТА, полученные для объемного CsNO_3 ($\circ$) и нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ ($\bullet$).

3.3. Температурные зависимости физических свойств композитов на основе нитрата рубидия

Нитрат рубидия – пористое стекло ($\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$)

На рис. 3.3.1 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ для объемного нитрата рубидия и нанокompозита $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ [А6, А14]. Температура фазового перехода в поликристаллическом образце определялась по максимуму производной $\varepsilon'(T)$, и в процессе нагрева составила 439 К, а в ходе охлаждения – 436 К.

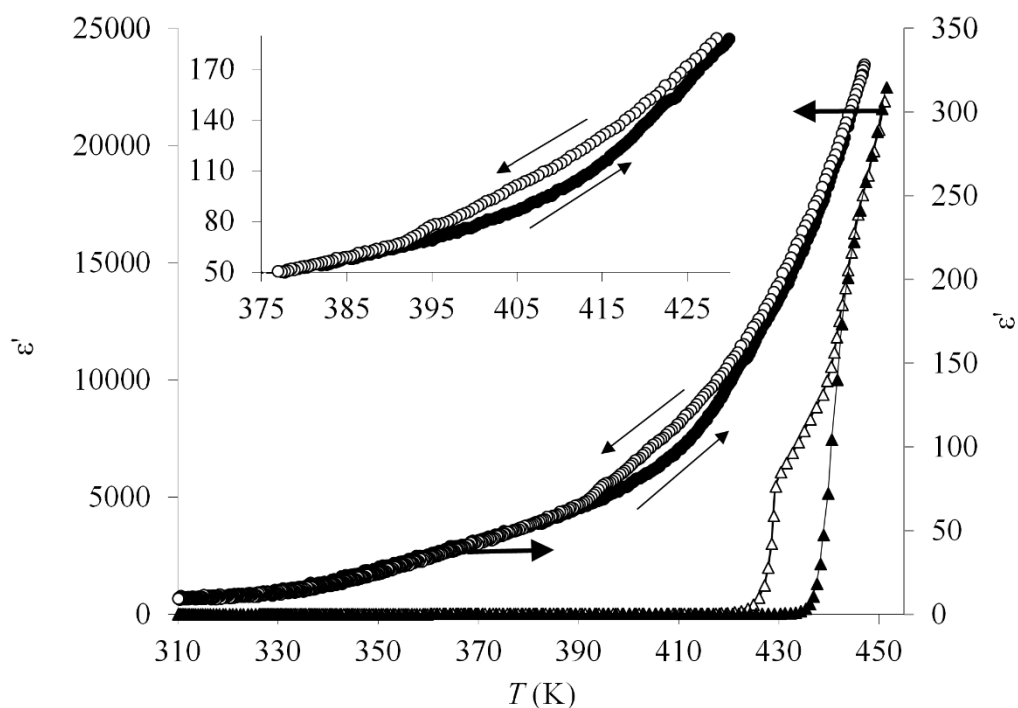


Рис. 3.3.1. $\varepsilon'(T)$ для RbNO_3 (Δ , левая ось) и $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ ($\circ$, правая ось). На вставке – $\varepsilon'(T)$ для $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ в интервале 375–430 К. Заполненные символы – нагрев, незаполненные – охлаждение.

Для нитрата рубидия в составе нанокompозита выраженных аномалий, соответствующих фазовым переходам, нет (рис. 3.3.1). Отсутствие резких пиков или скачков в $\varepsilon'(T)$ указывает на плавное изменение диэлектрических свойств, что может быть связано с неоднородностью наноструктурированной среды, а также влиянием интерфейсных границ и поверхностных состояний, которые доминируют в нанокompозитах. Однако, в процессе нагрева около 422 К и 393 К в процессе охлаждения фиксируются слабовыраженные аномалии, которые, вероятно, указывают на наличие фазовых переходов.

Фазовые переходы первого рода как в объемном, так и наноструктурированном RbNO_3 были надежно зафиксированы методом ДТА (рис. 3.3.2). Для объемного нитрата рубидия фиксируются отчетливые пики в процессе нагрева при 437 К и в процессе охлаждения при 423 К, что согласуется с [162]. В случае нанокompозита $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ фазовые переходы смещены к низким температурам. При нагреве максимум сигнала ДТА наблюдается при 422 К, а при охлаждении – около 391 К.

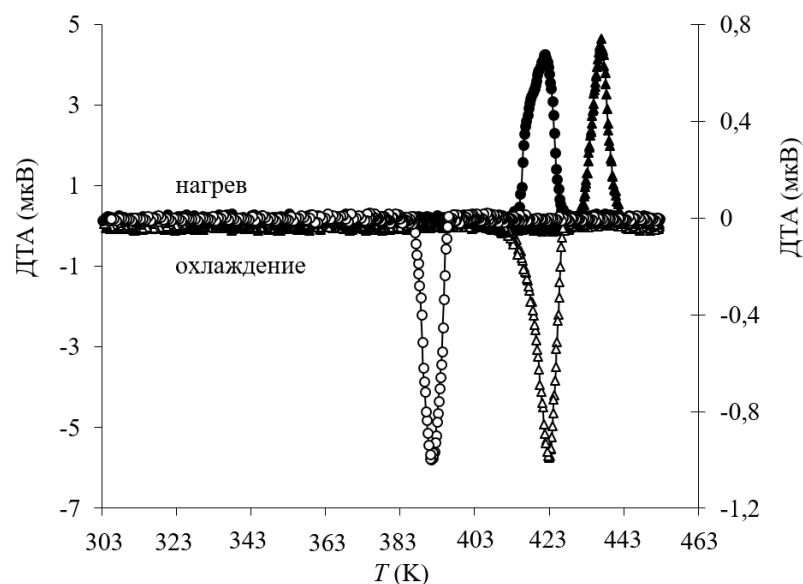


Рис. 3.3.2. Сигнал ДТА для RbNO_3 (Δ , левая ось) и $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ ($\circ$, правая ось).

На рис. 3.3.3 представлена температурная эволюция рентгеновских дифрактограмм для данного композита при нагреве. Пики характерные для RbNO_3 согласуются со справочными данными JCPDS 36-1257 (рис. 3.3.3,а). Например, при 300 К дифракционные пики RbNO_3 , соответствующие отражениям (012), (104), (110), (024), (116), (202), (122), (214), (208), (300), (220) и (119), надежно наблюдаются при соответствующих углах 2θ , равных $19,9^\circ$, $26,2^\circ$, $29,6^\circ$, $32,4^\circ$, $36,1^\circ$, $38,5^\circ$, $47,6^\circ$, $56,2^\circ$, $58,0^\circ$, $61,6^\circ$, $63,3^\circ$ и $72,7^\circ$. Эти пики подтверждают наличие четко определенного кристаллического RbNO_3 в нанокompозите. Кроме пиков, соответствующих RbNO_3 , были зафиксированы дифракционные сигналы, характерные для платины (Pt) и меди (Cu). Отражения Pt появляются при значениях 2θ : $39,7^\circ$, $46,2^\circ$, $67,5^\circ$ и $81,2^\circ$, что соответствует рассеянию от плоскостей (111), (200), (220) и (311). Упругий пик, наблюдаемый при $43,3^\circ$, можно идентифицировать как рассеяние от плоскости (111) для Cu. Пики Pt и Cu исходят от держателя образца (Pt) и мишени рентгеновской трубки (Cu). Основная фаза RbNO_3 при 300 К – это тригональная модификация с пространственной группой $R\bar{3}1$ и параметрами решетки $a = 10,474 \text{ \AA}$, $c = 7,443 \text{ \AA}$, $V = 707,137 \text{ \AA}^3$, что согласуется с опубликованными данными [163]. Однако, при нагреве в диапазоне температур 413-433 К был обнаружен сдвиг в положениях пиков с

изменением формы пиков (рис. 3.3.3,б), что соответствует полиморфному фазовому переходу из триклинной модификации в кубическую. Пространственная группа кубической фазы при 438 К – $R\bar{m}\bar{3}m$ с параметрами $a = 4,37 \text{ \AA}$ и $V = 83,45 \text{ \AA}^3$. Фаза боросиликатного стекла является аморфной, т. е. на рентгенограмме отсутствуют острые пики.

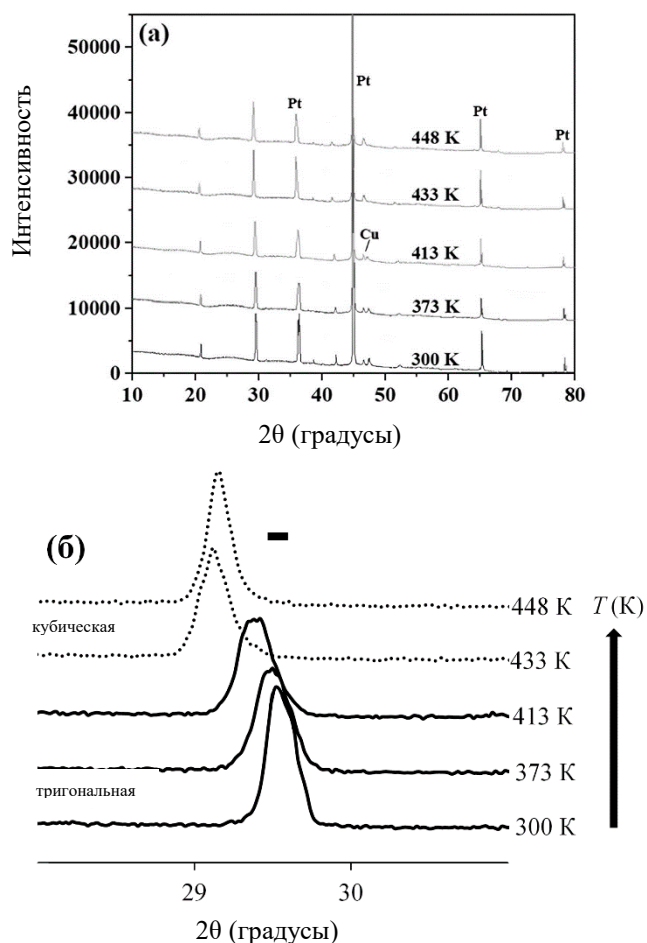


Рис. 3.3.3. Дифрактограммы для $RbNO_3/PG_{15}$ при разных температурах (а) и их фрагменты в области 29 – 30 градусов (б). Горизонтальная линия соответствует инструментальному разрешению дифрактометра.

Из анализа уширения дифракционного рефлекса $RbNO_3$ при $2\theta \approx 29,6^\circ$ с учетом инструментального разрешения дифрактометра определен характерный размер областей когерентного рассеяния (наночастиц нитрата рубидия), равный $(11 \pm 1) \text{ нм}$.

Также объемный и нанокомпозитный нитрат рубидия исследовались методом ИК-спектроскопии. На полученных ИК-спектрах наблюдается небольшое смещение пиков (см. таб. 3.3.1), вероятно, обусловленное

явлением наноконфаймента, что указывает на незначительное взаимодействие пор матрицы с частицами нитрата рубидия.

Таблица 3.3.1. – Пики и функциональные группы, определенные по спектрам ИК-Фурье для объемного RbNO_3 и нанокомпозита $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$

Позиция пика	Объемный RbNO_3	Нанокомпозит $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$	Интерпретация
1488 – 1417	Фиксируется	Фиксируется	Асимметричное растяжение NO_3^- (ν_3)
1386 – 1330	Фиксируется	Фиксируется	Симметричное растяжение NO_3^- (ν_1)
1284 – 1214	Фиксируется	Фиксируется	Изгиб в плоскости (ν_4) of NO_3^-
830 – 740	Фиксируется	Фиксируется	Изгиб вне плоскости (ν_2) NO_3^-
1300 – 1000	Отсутствует	Фиксируется	Si–O–Si асимметричное растяжение (боросиликатная сетка)
1100 – 950	Отсутствует	Фиксируется	В–О колебания (от VO_3 до VO_4)
3900 – 3300	Отсутствует	Фиксируется	Широкие валентные колебания –ОН
2314	Отсутствует	Фиксируется	Слабый пик CO_2 (вероятно, из-за загрязнения окружающей среды)

Композит нитрат рубидия – многостенные углеродные нанотрубки $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$

Фазовые переходы первого рода в объемном и наноструктурированном нитрате рубидия были зарегистрированы методом ДТА (рис. 3.3.4) [A7, A12]. Для композитного нитрата рубидия при нагреве наблюдается существование двух максимумов около 428 и 433 К, тогда как в процессе охлаждения регистрируется только один фазовый переход около 422 К (рис. 3.3.4). Два фазовых перехода в композите $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ при нагреве могут быть связаны с наличием нитрата рубидия не только в наноразмерном состоянии в порах в агломератах, но и в объемном состоянии. В связи с этим более высокотемпературный пик около 433 К, вероятно, связан с объемным RbNO_3 ,

а пик при 428 К – с наноразмерным RbNO_3 . Это подтверждается тем, что пик около 433 К стал более интенсивным при двукратном заполнении пор агломератов MWCNT нитратом рубидия (см. вставку на рис. 3.3.4). Отметим, что наличие объемного вещества, не включенного в поры агломератов при получении композитов на основе углеродных нанотрубок, подтверждается и другими авторами [164].

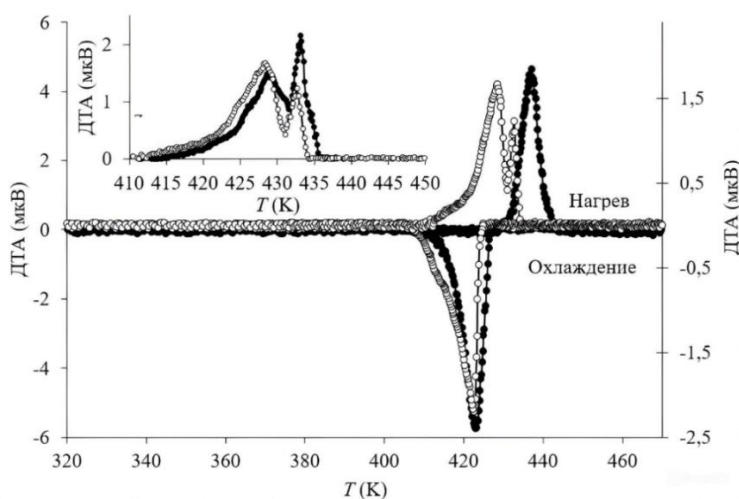


Рис. 3.3.4. Сигнал ДТА для RbNO_3 (●, левая ось) и $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (○, правая ось). На вставке – ДТА для $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ при однократном (○) и двукратном (●) заполнении.

Также были изготовлены и исследованы композиты $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ [A7, A13]. Рисунок 3.3.5 позволяет оценить размер частиц нитрата рубидия. Видно, что частицы RbNO_3 отличаются друг от друга по размерам: линейные параметры варьируются в пределах от 1 до 10 мкм. Также на рисунке не наблюдаются агломераты MWCNT, что свидетельствует об их распределении по поверхности частиц RbNO_3 .

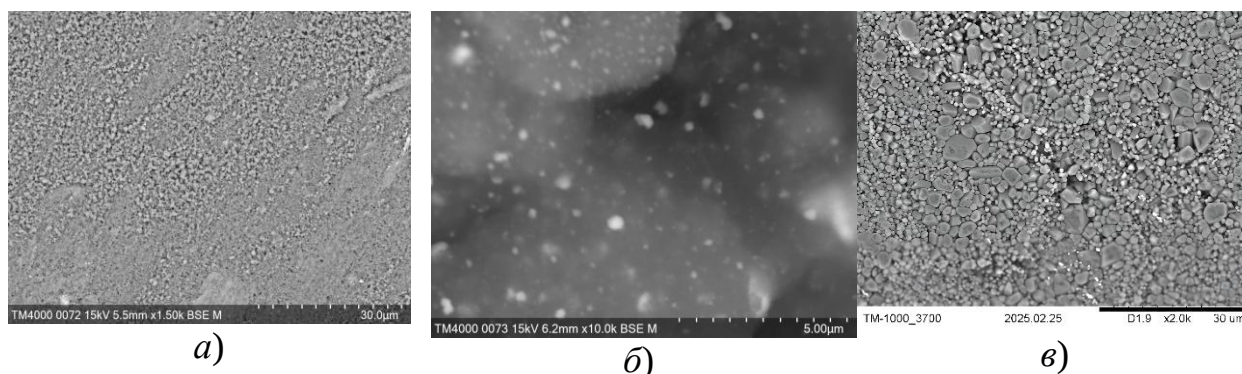


Рис. 3.3.5. Фотографии прессованного порошка RbNO_3 (а), композитов $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (б) и $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ (в).

По температурным зависимостям сигналов ДТА для чистого и композитного нитрата рубидия (рис. 3.3.6.) видно, что в режиме нагрева $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ наблюдается один фазовый переход, температура которого на 2 К ниже, чем для чистого RbNO_3 . Это согласуется с результатами зависимостей $\epsilon'(T)$ (рис. 3.3.7.). Уменьшение температуры фазового перехода $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ на 2 К в сравнении с чистым RbNO_3 указывает, что пик, выявленный при 433 К для композита $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ принадлежит объемному нитрату рубидия.

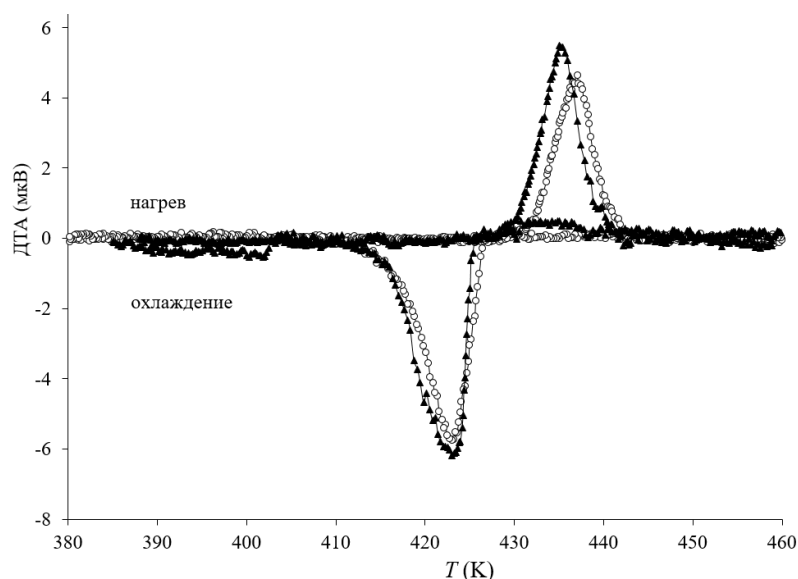


Рис. 3.3.6. Зависимости сигнала ДТА от температуры, установленные для объемного нитрата рубидия ($\circ$) и композита $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ ($\blacktriangle$).

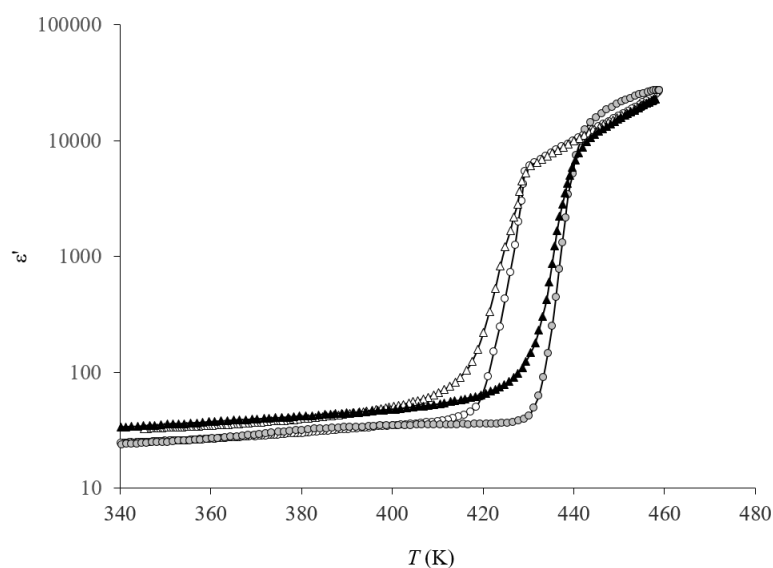


Рис. 3.3.7. Температурные зависимости ϵ' для чистого нитрата рубидия ($\circ$) и композита $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ (Δ). Заполненные символы – нагрев, незаполненные – охлаждение.

Наличие двух максимумов на температурной зависимости кривой ДТА позволяет оценить соотношение количества объемного и наноструктурированного нитрата рубидия по площади пика. В случае единоразового заполнения пор количество объемного нитрата рубидия оказывается в 3,5 раза больше, чем наноструктурированного. При двукратном заполнении соотношение объемного и наноструктурированного RbNO_3 составляет 1:1,7 соответственно.

На рис. 3.3.8 представлена температурная зависимость сопротивления R объемного образца RbNO_3 . На графике $R(T)$ видно, что проводимость объемного нитрата рубидия при фазовом переходе около 439 К увеличивается почти на два порядка за счет перехода в фазу с суперионной проводимостью [121]. Температура перехода смещается в область более низких температур и гистерезис перехода уменьшается.

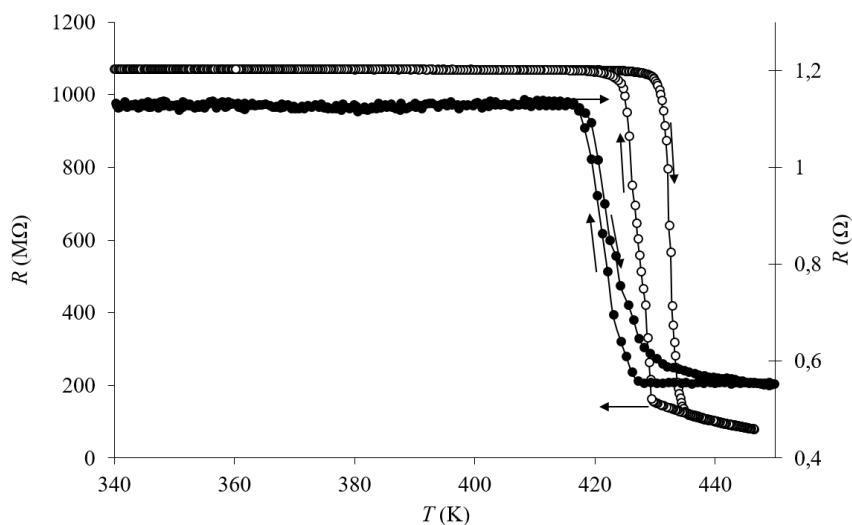


Рис. 3.3.8. $R(T)$ для объемного RbNO_3 (○, левая ось) и $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (●, правая ось).

На рис. 3.3.9 представлены РЭМ-изображение и элементный анализ агломератов MWCNT, заполненных RbNO_3 . Видны частицы нитрата рубидия, находящиеся в порах и вне пор агломератов углеродных нанотрубок. Количественные результаты элементного анализа показаны в таблице 3.3.2.

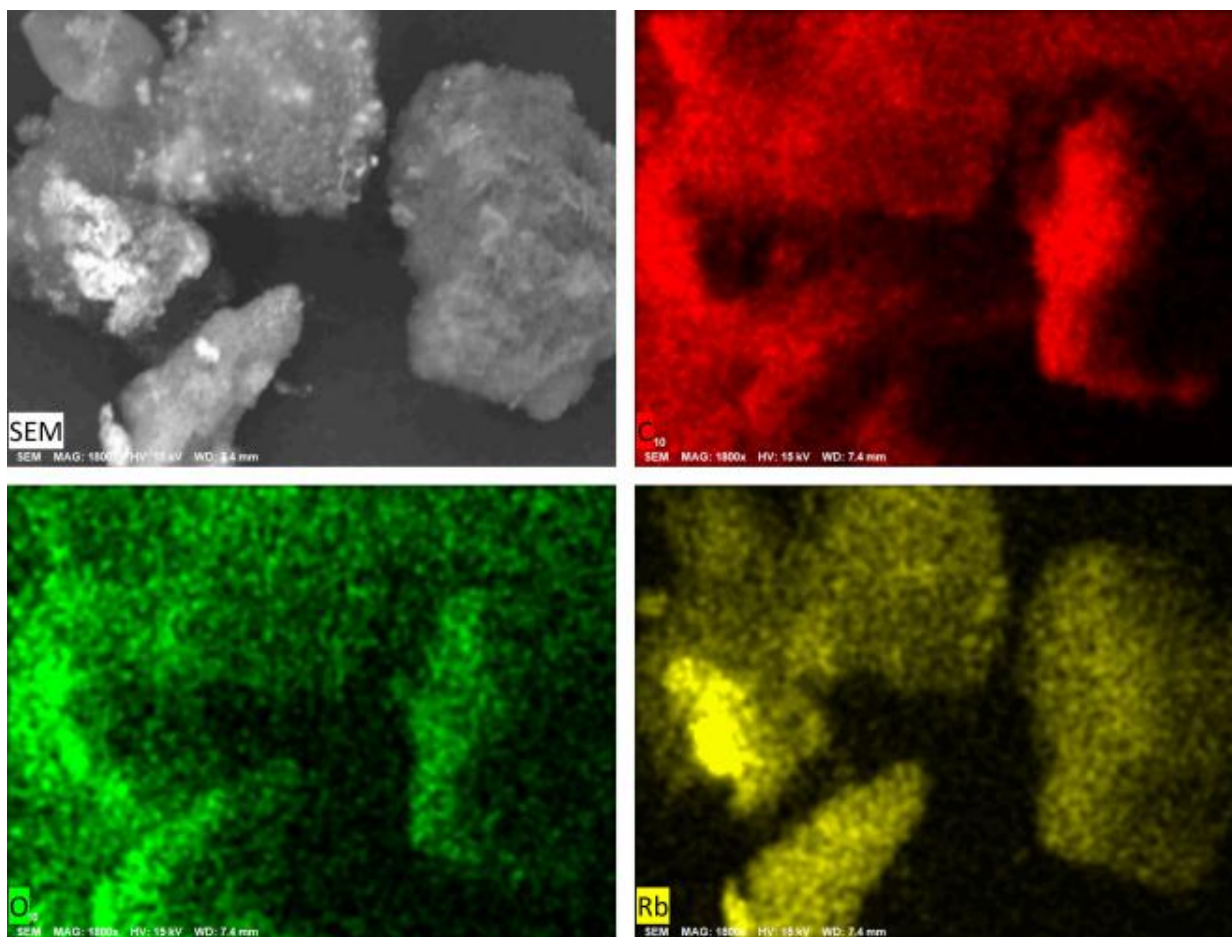


Рис. 3.1.9. РЭМ изображение и элементный анализ композита, полученного заполнением пор агломератов MWCNT нитратом рубидия из раствора

Таблица 3.3.2. – Элементный анализ композита $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$

Элемент	Масс. норм., %	Атом, %	Отн. погреш., %
C	78,49	82,90	4,66
O	18,38	13,63	5,27
Rb	3,13	0,47	3,18

3.4. Обсуждение результатов

Проведенные нами исследования композитов на основе нитрата калия и углеродных нанотрубок выявили изменения температурного интервала существования полярной фазы KNO_3 (таб. 3.4.1). Для образцов $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ зафиксировано расширение температурной области, в которой KNO_3 пребывает в сегнетоэлектрической фазе, что обусловлено снижением температуры перехода из фазы III в фазу

II. Для композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ температурный интервал существования полярной фазы уменьшается в связи со сдвигом температуры перехода I→III в область низких температур и температуры перехода III→II в область высоких температур.

Таблица 3.4.1 – Значения температур фазовых переходов T_{c1} (I→III), T_{c2} (III→II) и температурной области существования полярной фазы $\Delta T = T_{c1} - T_{c2}$ в композитах на основе нитрата калия

Образец	$(T_{c1} \pm 0,5) \text{ K}, (T_{c2} \pm 0,5) \text{ K}$	$(\Delta T \pm 0,5) \text{ K}$
KNO_3 (поликристалл)	393, 371	22
$(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$	386, 293	93
$(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$	389, 381	8
$(\text{KNO}_3)_{0,995}/(\text{MWCNT})_{0,005}$	393, 371	22
$(\text{KNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$	391, 364	27
$(\text{KNO}_3)_{0,98}/(\text{MWCNT})_{0,02}$	393, 355	38

При интерпретации изменения температур фазовых переходов в наноструктурированных системах часто используются теоретические модели, учитывающие размерные эффекты. Для их описания обычно применяют феноменологическую теорию Ландау–Гинзбурга–Девоншира (1.1.1) и модель Изинга, разработанную для отдельных изолированных наночастиц [164, 165]. Согласно этим теоретическим подходам, с уменьшением характерных размеров частицы температура структурного фазового перехода должна уменьшаться и может быть описана выражением (1.3.14). Это подтверждают многочисленные экспериментальные исследования наночастиц сегнетоэлектриков [164-167].

Поскольку в KNO_3 полярная фаза существует при охлаждении между двумя фазовыми переходами T_{c1} и T_{c2} , то при разложении термодинамического потенциала (1.1.1) учитываются два параметра порядка η_1 и η_2 [6, 164]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha'_1\eta_1^2 + \frac{1}{4}\beta'_1\eta_1^4 + \frac{1}{6}\gamma'_1\eta_1^6 + \frac{1}{2}\alpha'_2\eta_2^2 + \frac{1}{4}\beta'_2\eta_2^4 + \frac{1}{6}\gamma'_2\eta_2^6 + \alpha\eta_1\eta_2E - \alpha E^2, \quad (3.4.1)$$

где E – напряженность электрического поля, $\alpha'_1 = \alpha_1(T-T_{C1})$, $\alpha'_2 = \alpha_2(T-T_{C2})$, β и γ – постоянные, не зависящие от температуры. Минимизация свободной энергии по отношению к параметру порядка при $E = 0$ приводит к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial \eta_1} &= \alpha'_1 \eta_1 + \beta'_1 \eta_1^3 + \gamma'_1 \eta_1^5 = 0 ; \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_2} &= \alpha'_2 \eta_2 + \beta'_2 \eta_2^3 + \gamma'_2 \eta_2^5 = 0 .\end{aligned}\quad (3.4.2)$$

Для разных значений коэффициентов в уравнении (3.4.1) имеют место следующие решения:

$$\eta_1 = \eta_2 = 0; \quad (3.4.3)$$

$$\eta_1^2 = 0; \eta_2^2 \neq 0, \quad (3.4.4)$$

$$\eta_1^2 = \eta_2^2 \neq 0; \quad (3.4.5)$$

где фаза I соответствует уравнению (3.4.3), фаза II – (3.4.4), фаза III – (3.4.5).

Учитывая в выражении свободной энергии добавочные члены, связанные с градиентом поляризации $\Delta\Phi_1$ и изменением связи в поверхностных слоях $\Delta\Phi_2$, можно описать влияние размерного эффекта на температуры фазовых переходов в KNO_3 [99]:

$$\Delta\Phi_1 = f \int_0^d \frac{\xi^2}{2} \left[\frac{dP}{dz} \right]^2 dz ; \quad (3.4.6)$$

$$\Delta\Phi_2 = -\frac{f\xi^2}{2\delta} (P_+^2 + P_-^2) , \quad (3.4.7)$$

где f – масштаб свободной энергии. Если $|\Delta\Phi_2| > |\Delta\Phi_1|$, то температура фазового перехода I-III увеличивается, а температура перехода III-II снижается (рис. 3.4.1) [99]. Исходя из рисунка, изменение температуры перехода III→II сильнее подвержено влиянию размерного эффекта, что соответствует результатам многочисленных экспериментальных работ [21, 96, 98, 99, 102, 168].

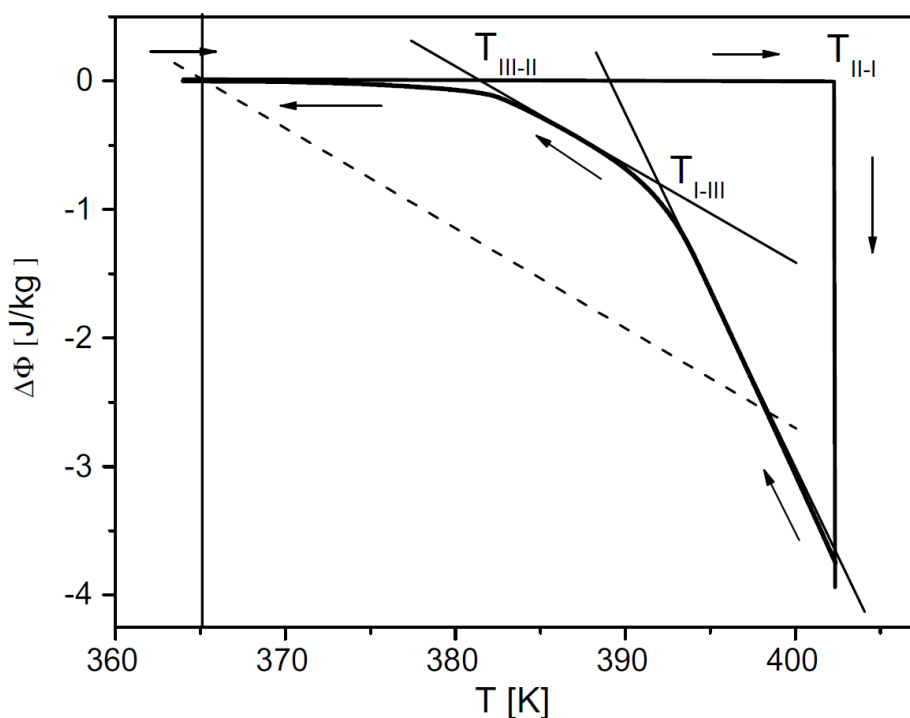


Рис. 3.4.1. Зависимость свободной энергии от температуры для KNO_3 [99]. Пунктирная линия соответствует случаю $|\Delta\Phi_2| > |\Delta\Phi_1|$

На температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы в частицах, находящиеся в пористых материалах, также могут оказывать влияние механические напряжения со стороны матрицы [5, 99, 169]. В работах [170-172] было показано, что агломераты MWCNT ведут себя как микроскопические образования с высокой жесткостью. Следовательно, частицы, находящиеся в порах в агломератах MWCNT, могут испытывать на себе механические напряжения с их стороны. Для KNO_3 коэффициенты теплового расширения составляют: $\alpha_{11}(b) = 22,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{22}(a) = 23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{33}(c) = 182,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [173], для CNT – $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [174]. Эта разница может приводить к возникновению механических напряжений в частицах KNO_3 в составе композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$. Барический коэффициент $\gamma = dT/dp$ нитрата калия при переходе из фазы I в фазу III положителен и равен 180 К/ГПа, а из фазы III в фазу II – отрицателен и составляет 200 К/ГПа. В рамках феноменологического подхода зависимость температуры фазового перехода при возникновении всестороннего давления

сжатия ($p>0$) или растяжения ($p<0$) в линейном приближении можно представить в виде [175]:

$$T_C(p) = T_C^0 + \gamma p, \quad (3.4.8)$$

где γ – барический коэффициент, T_C^0 – температура Кюри сегнетоэлектрика, при атмосферном давлении.

Температурой условно ненапряженного состояния частиц KNO_3 в составе композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ будем считать температуру кристаллизации. В таком случае при охлаждении частица KNO_3 , находящаяся в агломерате MWCNT может испытывать деформации растяжения, что должно приводить к снижению температуры перехода T_{C1} и увеличению T_{C2} .

Средний размер частиц KNO_3 в составе композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ при комнатной температуре составляет $\approx 35\text{--}40$ нм (см. параграф 3.4.1), что согласно работе [21] близко к критическому размеру частиц, при котором нитрат калия формируется только в сегнетоэлектрической фазе. Однако, барический эффект приводит к сдвигу температуры перехода III $\rightarrow$ II в область высоких температур. Таким образом, можно предположить, что уменьшение температуры перехода III $\rightarrow$ II в $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ обусловлено размерным эффектом, преобладающим над барическим.

Из рис. 3.4.1 следует, что при уменьшении размеров частиц KNO_3 температура перехода I $\rightarrow$ III незначительно повышается. В свою очередь, барический эффект должен приводить к ее понижению. Таким образом, зафиксированное уменьшение температуры перехода из фазы I в фазу III для KNO_3 в составе $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ может быть связано с преобладающим действием барического эффекта над размерным.

При внедрении KNO_3 в поры агломератов MWCNT из раствора температурный интервал существования полярной фазы сужается (таб. 3.4.1). Отличие результатов для $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ может быть обусловлено

присутствием в порах агломератов MWCNT ограниченной воды, которая, согласно литературным данным, оказывает влияние на физические свойства наноразмерных сегнетоэлектриков [176-179]. Известно, что вода в нанометровом ограничении не ведет себя как свободная жидкость, а может формировать тонкие водяные пленки, взаимодействующие с поверхностями пор и с частицами [180-183]. Согласно литературным данным, вода в нанопорах может быть обнаружена при помощи ИК-спектроскопии [180, 184]. Проведенные нами исследования выявили пики ИК-спектров, соответствующие ограниченной воде в композите $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, и отсутствие их в $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ (таб. 3.4.2). На наличие воды также указывает то, что при нагреве образца $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ выше температуры плавления KNO_3 (607 K) температурный интервал сегнетоэлектрической фазы нитрата калия становится таким же, как и у $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$.

Таблица 3.4.2 – Частота пиков ИК-спектров H_2O в условиях нанометрового ограничения

Частота пика, см ⁻¹ Образец							
PG [180]	3620	3490	3420	3360	3304	3240	3175
$(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$	3620	3494	3427	3361	3309	3242	3176
$(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$	—	—	—	—	3303	—	—

Фаза III в KNO_3 чувствительна к механическим напряжениям [185]. По результатам исследований для нитрата калия в составе $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ фиксируется сужение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы за счет понижения T_{c1} и повышения T_{c2} , что, согласно фазовой диаграмме, соответствует напряжениям растяжения в KNO_3 . В композитах $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ в присутствии ограниченной воды нитрат калия может испытывать механические растягивающие напряжения, обусловленные гидратационным давлением [186, 187], что приводит к наблюдаемому сужению температурного диапазона сегнетоэлектрической фазы. Согласно

численным оценкам, проведенным по формуле (3.4.1), давление, испытываемое частицами нитрата калия при переходе I→III составляет - 0,022 ГПа, а при III→II – -0,050 ГПа. Поскольку фазовые переходы I→III и III→II отстоят друг от друга всего на 8 градусов, то гидратационное давление должно быть примерно одинаковым. Поэтому кроме барического эффекта в изменение температуры фазового перехода должны давать вклад другие факторы, например, размерный эффект, приводящий к расширению сегнетоэлектрической фазы, как в $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$.

Для понимания возможной причины снижения температуры фазового перехода нитрата калия в составе композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ обратимся к разложению свободной энергии композита в виде суммы энергий частиц KNO_3 и энергии их взаимодействия с CNT:

$$F = \sum_i \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{2} \delta (\nabla P_i)^2 \right) dv_i + \sum_i \int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i, \quad (3.4.9)$$

где P_i – поляризация частицы, являющаяся функцией температуры и координат, ΔF_{S_i} – поверхностная свободная энергия. При этом:

$$\int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i = \int_{S_i} \sigma_i dS_i + \int_{S_i} \phi_i \delta_i dS_i + \int_{S_i} \mu_i dN_i, \quad (3.4.10)$$

где σ_i – поверхностное натяжение, S_i – площадь поверхности i -й частицы, ϕ_i – электрический потенциал, δ_i – плотность поверхностного заряда, μ_i – химический потенциал и N_i – число частиц. Первое слагаемое несет в себе учет влияния барического эффекта. Второе слагаемое учитывает энергию экранирования частицами MWCNT частиц нитрата, а третье – энергию электрического поля, появляющегося из-за разной работы выхода электрона из KNO_3 и MWCNT.

Значительная поверхность межфазных границ в композите оказывает немалый вклад в энергию композита и уменьшение эффективного поля в частицах KNO_3 . Это может приводить к изменению температуры фазового перехода и спонтанной поляризации. Следуя теории Ландау-Гинзбурга-

Девоншира, учет энергии ΔF_s приводит к изменению температуры перехода [59]:

$$\tilde{T}_C = T_C - \frac{1}{\alpha_0} \int_S \Delta F_{st} dS. \quad (3.4.11)$$

Наибольший вклад в сдвиг температуры фазового перехода могут вносить экранирующие поля, приводящие к перестройке доменной структуры и образованию встречных доменов [188, 189].

Учет дополнительной энергии, возникающей в следствие возбуждения неравновесных носителей заряда, приводит к понижению температуры фазового перехода на величину, определяемую выражением (1.2.6).

Таким образом, для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ существенную роль должны играть межфазные взаимодействия на границе раздела $\text{KNO}_3 - \text{MWCNT}$, сопровождающиеся изменением локального электрического поля и перераспределением зарядов. Аналогичным образом может быть объяснено понижение T_C , наблюдаемое в композитах на основе нитрата рубидия $(\text{RbNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ (таб. 3.4.3).

Таблица 3.4.3 – Значение температуры фазового перехода T_C в композитах на основе нитратов цезия и рубидия

Образец	$(T_C \pm 0,5) \text{ K}$
CsNO_3	427
$(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$	425
$(\text{CsNO}_3)_{0,90}/(\text{MWCNT})_{0,10}$	428
$\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$	430
RbNO_3	439
$(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$	428, 433
$(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$	437
$\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$	422

Для других композитов на основе RbNO_3 и CsNO_3 также было зафиксировано изменение T_C (таб. 3.4.3). Возможной причиной этого может являться барический эффект, так как коэффициенты теплового расширения наполнителей и матриц отличаются: для CsNO_3 $\alpha_x \approx \alpha_z \approx 65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [104], для

RbNO_3 – $147 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $111 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в фазах III, II и I соответственно [190], а для CNT $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [181] и для PG $-7,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [191].

Для оценки барического эффекта в качестве условно ненапряженного состояния нитрата в составе композитов выберем состояние при комнатной температуре, так как от нее проводились все измерения. При нагреве наночастицы CsNO_3 и RbNO_3 должны испытывать деформации сжатия из-за большего коэффициента теплового расширения. Барический коэффициент CsNO_3 и RbNO_3 равен 88 К/ГПа [106] и 100 К/ГПа [192] соответственно. С учетом положительного значения dT_C/dp барический эффект должен приводить к повышению температуры фазового перехода, что зафиксировано для $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$. Средний размер частиц CsNO_3 в PG_{100} , равный 250 нм (см. п. 3.2), также указывает на возможные механические напряжения со стороны матрицы. Следовательно, частицы CsNO_3 должны испытывать механические напряжения сжатия со стороны PG_{100} . Влияние размерных эффектов на частицы со средним размером 250 нм незначительно [21, 83, 86]. Таким образом, повышение T_C , выявленное для частиц CsNO_3 , внедренных в пористое стекло с диаметром пор 100 нм, может быть вызвано механическими напряжениями сжатия со стороны матрицы.

Для остальных образцов на основе CsNO_3 и RbNO_3 температура фазового перехода смещается в область более низких температур. Это означает, что для них барический эффект не является доминирующим механизмом. Следует отметить, что для $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ барический эффект не должен оказывать существенного влияния на изменение T_C , поскольку размер частиц RbNO_3 составляет (11 ± 1) нм, что меньше размеров пор PG_{15} .

Объяснить снижение T_C в $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ и $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ можно на основе размерных эффектов, описываемых теорией Ландау-Гинзбурга-Девоншира и моделью Изинга (см. (1.3.14)). Наличие двух пиков, соответствующих фазовым переходам в RbNO_3 в составе $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, связано с двумя состояниями нитрата рубидия: в порах и вне пор агломератов MWCNT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведены исследования тепловых и диэлектрических свойств композитов на основе нитратов калия, цезия, рубидия и пористых материалов. В качестве последних использовались многостенные углеродные нанотрубки и пористые стекла с диаметром пор 100 и 15 нм. Основные результаты проведенных исследований композитов сводятся к следующему:

1. По результатам исследования методами ДТА и РСА для KNO_3 в композите $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ наблюдается расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы вплоть до 300 К и сосуществование сегнетоэлектрической и низкотемпературной параэлектрической фаз.

2. Исследования тепловых и диэлектрических свойств частиц KNO_3 , внедренных в поры агломератов MWCNT из раствора, показали сужение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы на 14 К по сравнению с объемным KNO_3 .

3. Исследования композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ выявили расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия с ростом содержания MWCNT. Наибольший вклад в сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода могут давать экранирующие поля. Интервал полярной фазы составляет 22, 27 и 38 К для KNO_3 в композитах с содержанием MWCNT 0,5, 1,0, и 2,0 % соответственно.

4. Сравнения результатов исследований методами ДТА и РСА частиц CsNO_3 в порах агломератов MWCNT показали, что для CsNO_3 в составе композита наблюдается снижение температуры Кюри на 2 К.

5. Для CsNO_3 , внедренного в PG_{100} , выявлен рост температуры Кюри на 3 К.

6. Уменьшение размеров частиц нитрата рубидия при его внедрении в пористое стекло со средним диаметром пор 15 нм приводит к снижению

температуры фазового перехода из тригональной фазы в кубическую фазу на 17 градусов, а в поры агломератов нанотрубок – на 9 градусов.

7. Для композитов $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{MWCNT})_{0,01}$ наблюдается снижение температуры фазового перехода RbNO_3 на 2 К в сравнении с чистым RbNO_3 .

Результаты проанализированы и сопоставлены с имеющимися литературными данными.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю А.Ю. Милинскому, а также С.В. Барышникову, Е.В. Стуковой и Н.Т. Nguyen за обсуждение и помощь в теоретической интерпретации результатов.

Перечень публикаций автора по теме диссертационной работы

Список работ в журналах, рекомендованных ВАК РФ / индексируемых

в международных базах данных:

A1.Milinskiy A. Yu. Coexistence of ferroelectric and paraelectric KNO_3 phases in carbon nanotubes / A. Yu. Milinskiy, S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, I. A. Chernechkin, N. I. Uskova // *Ferroelectrics*. – 2023. – Vol. 604. – № 1. – P. 14-21.

A2.Милинский, А. Ю. Диэлектрические и тепловые свойства KNO_3 , внедренного в углеродные нанотрубки / А. Ю. Милинский, С. В. Барышников, Е. В. Стукова, Е.В. Чарная, И.А. Чернечкин, Н.И. Ускова // *Физика твердого тела*. – 2021. – Т. 63. – № 6. – С. 767-771.

Milinskii, A. Yu. Dielectric and thermal properties of KNO_3 encapsulated in carbon nanotubes // A. Yu. Milinskiy, S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, I. A. Chernechkin, N. I. Uskova // *Physics of the Solid State*. – 2021. – Vol. 63. – P. 872-876.

A3.Милинский, А. Ю. Диэлектрические и тепловые свойства композитов нитрат калия–углеродные нанотрубки / А. Ю. Милинский, И. А. Чернечкин, С. В. Барышников // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2023. – Т. 87. – № 9. – С. 1337-1342.

Milinskiy, A. Yu. Dielectric and Thermal Properties of Potassium Nitrate–Carbon Nanotube Composites / A. Yu. Milinskiy, I. A. Chernechkin, S. V. Baryshnikov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2023. – Vol. 87. – № 9. – P. 1367-1371.

A4.Chernechkin, I. A. Investigation of the phase transitions of cesium nitrate embedded in carbon nanotubes / I. A. Chernechkin, A. Yu. Milinsky, S. V. Baryshnikov // *Ferroelectrics*. – 2023. – Vol. 613. – № 1. – P. 89-96.

A5.Милинский, А. Ю. Диэлектрические и тепловые свойства нанокompозита нитрат цезия - пористое стекло / А. Ю. Милинский, С. В. Барышников, И. А. Чернечкин // *Известия вузов. Физика*. – 2022. – Т. 65. – № 9. – С. 15-19.

Milinskiy, A. Yu. Dielectric and Thermal Properties of Cesium Nitrate–Porous Glass Nanocomposite / A. Yu. Milinskiy, S. V. Baryshnikov, I. A. Chernechkin // Russian Physics Journal. – 2023. – Vol. 65. – № 9. – P. 1431-1435.

A6.Nguyen, H. T. Influence of nanoconfinement on structure and phase transitions in RbNO_3 /porous glass composites / H. T. Nguyen, A. Yu. Milinskiy, S. V. Baryshnikov, I. A. Chernechkin, P. T. B. Thao // Journal of Ovonic Research. – 2025. – Vol. 21. – № 4. – P. 505-512

A7.Чернечкин, И. А. Тепловые и диэлектрические свойства композитов на основе нитрата рубидия и углеродных нанотрубок / И. А. Чернечкин, А. Ю. Милинский, С.В. Барышников // Изв. вузов. Физика. 2025. – Т. 68. – № 12. – С. 7-14.

В других рецензируемых изданиях:

A8.Чернечкин, И. А. Фазовые переходы в KNO_3 , введенного в углеродные нанотрубки / И. А. Чернечкин, А. Ю. Милинский // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XVIII региональной научной конференции, Хабаровск, 10–12 ноября 2020 года / Под редакцией А.И. Мазура, К.А. Драчева. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2020. – С. 171-173.

A9.Чернечкин, И. А. Тепловые свойства нанокомпозита «нитрат цезия - пористое стекло» / И. А. Чернечкин // Молодежь XXI века: шаг в будущее : Материалы XXIII региональной научно-практической конференции, Благовещенск, 24 мая 2022 года. Том 4. – Благовещенск: Дальневосточный государственный аграрный университет, 2022. – С. 169-171.

A10.Чернечкин, И. А. Диэлектрические и тепловые свойства нитрата цезия, внедренного в углеродные нанотрубки / И. А. Чернечкин, А. Ю. Милинский // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XX региональной научной конференции, Хабаровск, 03–07 октября 2022 года / Под редакцией А.И. Мазура. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2022. – С. 78-80.

А11.Чернечкин, И. А. Сосуществование сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз KNO_3 в углеродных нанотрубках / И. А. Чернечкин // Молодежь XXI века: шаг в будущее : материалы XXIV региональной научно-практической конференции : в 4 т., Благовещенск, 18 мая 2023 года. Том 4. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2023. – С. 139-140.

А12.Чернечкин, И. А. Фазовые переходы в нанокompозитах $\text{RbNO}_3/\text{УНТ}$ / И. А. Чернечкин, А. Ю. Милинский, С. Ю. Барышников // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XXII Всероссийской научной конференции, Хабаровск, 2024 г. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2024. – С. 113-115.

А13.Чернечкин, И. А. Фазовые переходы в смесевых композитах нитрат рубидия – углеродные нанотрубки / И. А. Чернечкин // Молодежь XXI века: шаг в будущее : Материалы XXVI региональной научно-практической конференции. В 2-х томах, Благовещенск, 16 мая 2025 года. – Благовещенск: Благовещенский государственный педагогический университет, 2025. – С. 137-138.

А14.Чернечкин, И. А. Фазовые переходы в нанокompозитах RbNO_3/PG / И. А. Чернечкин, А. Ю. Милинский, С. В. Барышников // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование : Материалы XXIII Всероссийской научной конференции, Благовещенск, 2025 года. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2025. – С. 104-108.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клименков, Б. Д. Развитие и области применения сегнетоэлектрических материалов. От прошлого к будущему / Б. Д. Клименков // Молодой ученый. – 2015. – Т. 88. – № 8. – С. 256-260.
2. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Перевод с английского под редакцией В. В. Леманова, Г. А. Смоленского. – М.: Мир. – 1981. – 736 с.
3. Смоленский, Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур. – М.: Наука. – 1971. – 476 с.
4. Slater, J. The theory of transition in KH_2PO_4 / J. Slater // Journ. Chem. Phys. – 1941. – V. 9. – P. 16.
5. Slater, J. The Lorentz correction in barium titanate / J. Slater // Phys. Rev. – 1950. – V. 78. – Iss. 6. – P. 748-761.
6. Гинзбург, В. Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В. Л. Гинзбург // УФН. – 1949. – Т. 38. – № 4. – С. 490-525.
7. Ландау, Л. Д. К теории фазовых переходов I / Л. Д. Ландау // Собрание трудов. – М.: Наука. – 1969. – Т. 1. – 252 с.
8. Devonshire, A. F. Theory of ferroelectrics / A. F. Devonshire // Adv. Phys. – 1954. – V. 3. – Iss. 1. – P. 85-130.
9. Vanderbilt, D. First-Principles theory of structural phase transitions in cubic perovskites / D. Vanderbilt // J. Korean Phys. Soc. – 1997. – V. 32. – P. S103-S106.
10. Rabe, K. M. Ab initio relativistic pseudopotential study of the zero-temperature structural properties of SnTe and PbTe / K. M. Rabe, J. D. Joannopoulos // Phys. Rev. B. – 1985. – V.32. – Iss.4. – P. 2302-2314.
11. Максимов, Е. Г. Теоретические исследования сегнетоэлектрического перехода / Е. Г. Максимов // УФН. – 2009. – Т. 179. – №6. – С. 639-651.

12. Квятковский, О. Е. Происхождение сегнетоэлектричества в окислах со структурой перовскита / О. Е. Квятковский // Известия РАН. Сер. физ. – 1996. – Т. 60. – № 10. – С. 4-10.

13. Квятковский, О. Е. Теория спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках типа смещения / О. Е. Квятковский // ФТТ. – 1996. – Т. 38. – № 3. – С. 728-740.

14. Bibes, M. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics / M. Bibes, J. E. Villegas, A. Barthelemy // Adv. Phys. – 2011. – V. 60. – Iss. 1. – P. 5-84.

15. Posternak, M. Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides: The case of KNbO_3 / M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – Iss. 12. – P. 8911-8914.

16. King-Smith, R. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds / R. King-Smith, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – Iss. 9. – P. 5828-5844.

17. Zhong, W. Competing Structural Instabilities in Cubic Perovskites / W. Zhong, D. Vanderbilt // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74. – Iss. 13. – P. 2587-2590.

18. Spaldin, N. A. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics / N. A. Spaldin, M. Fiebig // Science. – 2005. – V. 309. – Iss. 5733. – P. 391-392.

19. Polinger, V. Z. Ferroelectric phase transitions in cubic perovskites / V. Z. Polinger // J. Phys: Conf. Ser. – 2013. – V. 428. – Iss. 1. – P. 012026-18.

20. Стекленева, Л. С. Влияние размеров пор на фазовые переходы в наночастицах тетрахлорцинка рублидия в пористых стеклянных матрицах / Л. С. Стекленева, А. А. Брянская, М. А. Панкова, С. В. Попов, Л. Н. Коротков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 362-368.

21. Набережнов, А. А. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия / А. А. Набережнов, П. Ю.

Ванина, А. А. Сысоева // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 439-442.

22. Монахова, К. З. Влияние размера частиц на их адгезию в композите полипропилен/SiO₂ / К. З. Монахова, С. Л. Баженов, А. С. Кечекьян, И. Б. Мешков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 126-135.

23. Никифоров, Г. А. Зависимость механических свойств пористого нитинола от структуры кристаллической матрицы / Г. А. Никифоров, Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин // Тезисы докладов Школы-конференции молодых ученых «Прохоровские недели». – 2022. – №1. – С. 73-74.

24. Барышников, С. В. Диэлектрические свойства нанокompозита нитрат рубидия – пористый оксид алюминия / С. В. Барышников, А. Ю. Милинский, Е. В. Стукова, А. А. Зеева // Релаксационные явления в твердых телах : Материалы XXV Международной конференции. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет. – 2022. – С. 49-50.

25. Барышников, С. В. Нелинейные диэлектрические свойства нитрата рубидия и нанокompозитов на его основе / С. В. Барышников, А. Ю. Милинский, Е. В. Стукова // Известия вузов. Физика. – 2024. – Т. 67. – С. 107-114.

26. Козлов, В. В. Исследование свойств нанокompозитов на основе термообработанного полиакрилонитрила (обзор) / В. В. Козлов, В. Г. Костишин, М. А. Ситнов, Б. С. Годаев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 8. – С. 35-46.

27. Sakhnenko, A. V. Dielectric and thermal properties of nanocomposites based on diisopropylammonium iodide and alumina nanoparticles / A. V. Sakhnenko, A. Yu. Milinskiy, S. V. Baryshnikov, E. V. Stukova, I. V. Egorova // Physics and Mathematics. – 2023. – V. 16. – Iss. 3. – P. 19–28.

28. Вендик, О. Г. Моделирование характеристик многослойного планарного конденсатора / О. Г. Вендик, М. А. Никольский // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71. – № 1. – С. 117-121.

29. Scott, J. F. Ferroelectric memories. – Berlin: Springer. – 2000. – 255 p.
30. Лучников, А. П. Высокочувствительный измерительный преобразователь температуры на основе активного диэлектрика / А. П. Лучников, В. М. Петров, А. С. Сигов // Известия высших учебных заведений. Электромеханика. – 2006. – № 3. – С. 34-37.
31. Патент № 2281585 С1 Российская Федерация, МПК H01L 31/10. Датчик оптического излучения и система контроля оптического излучения с его использованием : № 2005120478/28 : заявл. 30.06.2005 : опубл. 10.08.2006 / П. В. Афанасьев, В. П. Афанасьев, А. В. Панкрашкин.
32. Андерсон, П. В. Качественные соображения относительно статистики фазового перехода в сегнетоэлектриках типа BaTiO₃ / П. В. Андерсон // Физика диэлектриков: Труды II Всесоюзной конференции. – М.: Изд-во АН СССР. – 1960. – С. 290-296.
33. Cochran, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity / W. Cochran // Phys. Rev. Lett. – 1959. – V. 3. – Iss. 9. – P. 412-414.
34. Cochran, W. Crystal stability and ferroelectric theory. II Piezoelectric crystals / W. Cochran // Adv. Phys. – 1961. – V. 10. – P. 401.
35. Вакс, В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – М.: Наука. – 1973. – 327 с.
36. Cowley, R. A. The temperature dependence of normal modes of vibration is related to anharmonic interactions in a microscopic theory of ferroelectricity. Thermodynamic parameters and crystal properties are derived from the theory, particularly for SrTiO₃ and BaTiO₃; the fairly quantitative results obtained serve as a confirmation of the theory / R. A. Cowley // Phil. Mag. – 1965. – V. 11. – P. 673-706.
37. Silverman, B. D. Temperature dependence of the frequency spectrum of a paraelectric material / B. D. Silverman // Phys. Rev. – 1964. – V. 135. – Iss. 6A. – P. A1596-A1603.
38. Dvorak, V. Group analysis of lattice vibrations of cubic perovskites ABO₃ / V. Dvorak // Phys. Stas. Sol. – 1963. – V. 3. – Iss. 12. – P. 2235-2240.

39. Bersuker, I. B. On the origin of ferroelectricity in perovskite-type crystals / I. B. Bersuker // *Phys. Lett.* – 1966. – V. 20. – P. 589-590.
40. Берсукер, И. В. Межзонное взаимодействие и спонтанная поляризация кристаллических решеток / И. В. Берсукер, Б. Г. Вехтер // *ФТТ.* – 1967. – Т. 9. – № 9. – С. 2652-2655.
41. Kristofel, N. N. Pseudo–Jahn–Teller effect and other phase transitions in crystals / N. N. Kristofel, P. I. Konsin // *Phys. State. Sol.* – 1967. – V. 21. – Iss. 2. – P. K39-K43.
42. Кристофель, Н. Н. О возможности сегнетоэлектрического фазового перехода в связи с электрон-фононным взаимодействием / Н. Н. Кристофель, П. И. Консин // *Изв. АН СССР. Сер. физ.-мат.* – 1967. – Т. 16. – № 4. – С. 431-437.
43. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш // Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.
44. Леванюк, Л. И. Несобственные сегнетоэлектрики / Л. И. Леванюк, Д. Г. Санников // *УФН.* – 1974. – Т. 112. – № 4. – С. 561-589.
45. Леванюк, А. П. Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному параметру / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // *ФТТ.* – 1976. – Т. 18. – С. 423-428.
46. Фридкин, В. М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике–полупроводнике / В. М. Фридкин // *Письма ЖЭТФ.* – 1966. – Т. 3. – № 6. – С. 252-255.
47. Струков, Б. А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами / Б. А. Струков // *Соросовский Образовательный Журнал.* – 1996. – Т. 12. – С. 95-101.
48. Fiolhais, M. C. N. Size effects in the Ginzburg–Landau theory / M. C. N. Fiolhais, J. L. Birman // *Solid State Communications.* – 2015. – V. 203. – P. 51-53.

49. Nechaev V. N. On Inhomogeneous Polarized States near the Phase Transition Point in a Thin Ferroelectric Film / V. N. Nechaev, A. V. Shuba // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60. – № 7. – P. 1332-1337.

50. Chen, W. Polar-toroidal phase transformation in inhomogeneous nanoscale ferroelectric systems: a novel strategy for the design of energy conversion nanodevices / W. Chen, S. Yuan, Y. Ji, G. Jiang, J. Shao, Y. Zheng // MRS Advances. – 2017. – V. 2. – № 56. – P. 3427-3432.

51. Zhang, X. Research Advances in Hierarchically Structured PVDF-Based All-Organic Composites for High-Energy Density Capacitors / X. Zhang, L. Zhang, M. Li, W. Chen, J. Chen, Y.-J. Liu, Y. Wang // Membranes. – 2022. – V. 12. – № 3. – P. 274-294.

52. Thakur, V. N. Ferroelectric-dielectric composite pressure sensor / V. N. Thakur, A. Zafer, S. Yadav, A. Kumar // Sensors and Actuators A: Physical. – 2019. – V. 297. – P. 111536-111545.

53. Sreenivasulu, G. Sensitivity Enhancement in Magnetic Sensors Based on Ferroelectric-Bimorphs and Multiferroic Composites / G. Sreenivasulu, P. Qu, V. Petrov, H. Qu, G. Srinivasan // Sensors. – 2016. – V. 16. – P. 262-274.

54. Xiang, Yu. Ferroelectric Nanomaterials for Energy Harvesting and Self-Powered Sensing Applications / Y. Xiang, J. Yun, Z. Kewei, S. Xinyi, S. Zhang, M. Xu, L. Xiaoyun // Advanced Sensor Research. – P. 2400049-2400076.

55. Jia, N. Energy Environ / N. Jia, Q. Li, C. Li, H. Du, X. Gao, Y. Liu, K. Song, H. Jin, K. Ren, C. Qiu, L. Ning, Z. Xu, F. Li // Sci. – 2024. – V. 17. – P. 1457.

56. Андреева, А. В. Термодинамика композиционных систем с границами раздела // Основы физикохимии и технологии композитов: Учеб. пособие для студ. – М.: ИПРЖ «Радиотехника». – 2001. – С. 56-67.

57. Дульнев, Г. Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 263 с.

58. Виноградов, А. П. Электродинамика композитных материалов // Под ред. Б. З. Каценеленбаума. – М.: Эдиториал УССР, 2001. – 208с.

59. Фридкин, В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. – М.: Наука, 1976. – 408 с.
60. Селюк, Б. В. Локализация заряда в сегнетоэлектрическом конденсаторе / Б. В. Селюк // ФТТ. – 1966. – Т. 8. – № 12. – С.3500-3505.
61. Селюк, Б. В. Пространственный компенсирующий заряд в сегнетоэлектриках / Б. В. Селюк // Кристаллография. – 1968. – Т. 13. – № 3. – С. 447-451.
62. Гуро, Г. М. Полупроводниковые свойства титаната бария / Г. М. Гуро, И. И. Иванчик, Н. Ф. Ковтонюк // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – В. 1. – С. 135-143.
63. Греков, А. А. Влияние экранирования неравновесными носителями на процесс переполяризации сегнетоэлектрика SbSi / А. А. Греков, В. А. Ляховицкая, А. И. Родин, В. М. Фридкин // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – № 8. – С. 2239-2241.
64. Гуро, Г. М. С-доменный кристалл BaTiO_3 в короткозамкнутом конденсаторе / Г. М. Гуро, И. И. Иванчик, Н. Ф. Ковтонюк // ФТТ. – 1969. – Т. 11. – № 7. – С. 1956-1964.
65. Ченский, Е. В. Эффект поля в сегнетоэлектрическом полупроводнике выше точки Кюри / Е. В. Ченский, В. Б. Сандомирский // ФТП. – 1969. – Т. 3. – С. 857-863.
66. Kahn, A. H. Electronic Energy Bands in Strontium Titanate / A. H. Kahn, A. J. Leyendecker // Phys. Rev. – 1964. – V. 135. – Iss. 5A. – P. A1321-A1325.
67. Бурсиан, Э. В. Нелинейная емкость тонких монокристаллических пленок BaTiO_3 / Э. В. Бурсиан, Н. П. Смирнова // ФТТ. – 1964. – Т. 6. – № 6. – С. 1818-1820.
68. Billig, E. A. Note on the Dielectric Dispersion in Polycrystalline Materials / E. A. Billig, K. W. Plessner // Proc. Phys. Soc. London. – 1951. – V. 64B. – P. 361-363.

69. Masuno, K. Dielectric ceramics with boundary-layer structure for high frequency application / K. Masuno, T. Murakami, S. Waku // *Ferroelectrics*. – 1972. – V. 3. – P. 315-319.
70. Фридкин, В. М. Фотосегнетоэлектрики. – М.: Наука, 1979. – 464 с.
71. Hallers, J. J. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature / J. J. Hallers, W. T. Caspers // *Phys. St. Sol.* – 1969. – V. 36. – № 2. – P. 587-592.
72. Trunov, N. N. The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics / N. N. Trunov, E. V. Bursian // *Phys. Stas. Sol. (b)*. – 1974. – V. 65. – P. K129-K130.
73. Natterman, Th. On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point // *Phys. Stas. Sol. (b)*. – 1972. – V. 51. – № 1. – P.395-405.
74. Кристоффель, Н. Н. Теория вибронных фазовых переходов широкощельных сегнетоэлектриков / Н. Н. Кристоффель, П. И Консин // *ФТТ*. – 1971. – Т. 13. – № 9. – С. 2513-2520.
75. Консин, П. И. О зависимости точки Кюри широкощельного сегнетоэлектрика от неравновесной концентрации носителей / П. И. Консин, Н. Н. Кристоффель // *Кристаллография*. – 1972. – Т. 17. – С. 712-715.
76. Kretschmer, R. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets / R. Kretschmer, K. Binder // *Phys. Rev. B* – 1979. – V. 20. – P. 1065-1076.
77. Tilley, D. R. In ferroelectric thin films: synthesis and basic properties / D. R. Tilley, Eds C Paz de Araujo, J. F. Scott, G. F. Taylor // Amsterdam: Gordon and Breach. – 1996. – P. 11-45.
78. Qu, B. D. Dielectric susceptibility of ferroelectric thin films / B. D. Qu, P. L. Zhang, Y. G. Wang, C. L. Wang, W. L. Zhong // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 152. – P. 219-224.
79. Dawber, M. Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics / M. Dawber, P. Chandra, P. B. Littlewood, J.F. Scott // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – Iss. 24. – P. L393-L398.

80. Janovec, V. On the theory of the coercive field of single-domain crystals of BaTiO_3 / V. Janovec // Czech J Phys. – 1958. – V. 8. – P. 3-15.

81. Wenjuan Z., Size dependence of phase transition thermodynamics of nanoparticles: A theoretical and experimental study / Z. Wenjuan, X. Yongqiang, F. Qingshan, C. Zixiang, W. Shuting // Powder Technology. – 2017. – V. 308. – P. 258-265.

82. Fesenko, E. G. Domain structure of multiaxial ferroelectric crystals / E. G. Fesenko, V. G. Gavril'yachenko, A. F. Semenchov // Ferroelectrics. – 1989. – V. 100. – Iss. 1. – P. 195-207.

83. Wang, Y. G. Size effects on the curie temperature of ferroelectric particles / Y. G. Wang, W. L. Zhong P. L. Zhang // Solid State Communications. – 1994. – V. 92. – Iss. 6. – P. 519-523.

84. Uchino, K. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate / K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72. – Iss. 8. – P. 1555-1558.

85. Zhong, W. L. Phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles of different sizes / W. L. Zhong, B. Jiang, P. L. Zhang, J. M. Ma, H. M. Cheng, Z. H. Yang // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1993. – V. 5. – Iss. 16. – P. 2619-2624.

86. Ishikawa, K. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles / K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – Iss. 10. – P. 5852-5855.

87. Darinskii, B. Influence of Depolarizing Fields and Screening Effects on Phase Transitions in Ferroelectric Composites / B. Darinskii, A. Sidorkin, A. Sigov, N. Popravko // Materials. – 2018. – V.11. – Iss. 1. – P. 85-92.

88. Morrison, F. D., High aspect ratio piezoelectric strontium–bismuth–tantanlate nanotubes / F. D. Morrison, L. Ramsay, J. F. Scott // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – V. 15. – Iss. 33. – L527-L532.

89. Scott, J. Nano-Ferroelectric Materials and Devices / J. Scott, F. D. Morrison, M. Miyake, P. Zubko // Ferroelectrics. – 2006. – V. 336. – P. 237-245.

90. Urban, J. J. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate / J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, H. J. Park // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – Iss. 7. – P. 1186-1187.

91. Qiu, J. H. Phase diagram and ferroelectric behaviors of BaTiO₃ nanowires / J. H. Qiu, J. N. Ding, N. Y. Yuan, H. X. Cao, X. Q. Wang, Y. Zhou // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109– Iss. 5. – P. 054103-054108.

92. Morozovska, A. N. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanopaticles / A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk // Physica B. – 2007. – V. 387. – P. 358-366.

93. Morozovska, A. N. Phase diagrams and polar properties of ferroelectric nanotubes and nanowires / A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev // arXiv. E-print service of Cornell University Library. Condensed Matter Section. – 2006. – cond-mat/0608595. – Access via <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0608595>.

94. Morozovska, A. N. Ferroelectricity enhancement in ferroelectric nanotubes / A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev // Phase Transitions. – 2007. – V. 80. – P. 71-77.

95. Scott, J. F. Activation field, fatigue, and waiting-time effects in KNO₃ thin-film memories / J. F. Scott, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler, S. Eaton // Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 62. – Iss. 11. – P. 4510-4513.

96. Sieradzki, A., Calorimetric Investigations of Phase Transitions in KNO₃ Embedded Into Porous Glasses / A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Ciżman, R. Poprawski // Ferroelectrics. – 2010. – V. 402– Iss.1. – P. 60-65.

97. Егоров, В. М. Фазовый переход сегнетоэлектрика нитрата калия в нанопористой матрице / В. М. Егоров, Ю. Ф. Марков, Е. М. Рогинский, Е. В. Стукова // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – № 8. – С. 1115-1119.

98. Milinskii, A. Yu. Dielectric Properties and Phase Transitions of KNO₃ Embedded in Porous Aluminum Oxide / A. Yu. Milinskii, S. V. Baryshnikov, E.V. Stukova, // Nanoscience & Nanotechnology-Asia. – 2022. – V. 12. – Iss. 5. – P. 44-49.

99. Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – V. 353. – P. 4457-4461.
100. Стукова, Е. В. Изменение свойств KNO_3 в порах малых размеров / Е.В. Стукова // *Успехи современного естествознания*. – 2005. – № 6. – С. 40-42.
101. Барышников, С. В. Стабилизация полярной фазы нитрата калия, внедренного в нанопористую матрицу титаната бария / С. В. Барышников, А. Ю. Милинский // *Физика твердого тела*. – 2024. – Т. 66. – № 5. – С. 747-751.
102. Алексеева, О. А. Нейтрон-дифракционные исследования температурной эволюции структуры нанокompозита " KNO_3 + пористый Al_2O_3 ". / О. А. Алексеева, А. А. Набережнов, Е. В. Стукова // *Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки*. – 2020. – № 89. – С. 40-45.
103. Koroleva, E. Dielectric response of potassium nitrate in a restricted geometry / E. Koroleva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Vakhrushev, A. Sysoeva, Y. Kumzerov // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – V. 94. – P. 322-326.
104. Takagi, Y. Structural Phase Transition of CsNO_3 Crystal--Spontaneous Polarization / Y. Takagi, S. Kimura, Y. Takeuchi, // *Ferroelectrics*. – 2003. – V. 284. – Iss. 1. – P. 129-135.
105. Павлов, А. В. Фазовые переходы нитрата цезия, внедренного в нанопористые пленки оксида алюминия / А. В. Павлов, Е. В. Стукова, С. В. Барышников // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2023. – V. 16. – Iss. 2. – С. 9-18.
106. Bridgman, P. W. Polymorphic Changes under Pressure of the Univalent Nitrates / P. W. Bridgman // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. – 1916. – V. 51. – Iss. 12. – P. 581-625.

107. Nimmo, J. K. The crystal structures of γ - and β -KNO₃ and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ phase transformations / J. K. Nimmo, B. W. Lucas // *Acta Cryst. B.* – 1971. – V. 32. – P. 1968-1971.
108. Nautiyal, A. Study of ferroelectric properties of spray pyrolysis deposited cesium nitrate films. / A. Nautiyal, K. C. Sekhar, N. P. Pathak, R. Nath // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518. – Iss. 24. – P. e143-e145.
109. Swanson, H. E. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns / H. E. Swanson, K. F. Ruth, G. M. Ugrinic // United states department of commerce national bureau of standart. – 1954. – V. 3. – 80 p.
110. Chen, A. Nature of feroelectricity in KNO₃ / A. Chen, F. Chernow // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 154. – Iss. 2. – P. 493-505.
111. Барышников, С. В. Стабилизация полярной фазы нитрата калия, внедренного в нанопористую матрицу титаната бария / С. В. Барышников, А. Ю. Милинский // *Физика твердого тела.* – 2024. – Т. 66. – № 5. – С. 747-751.
112. Milinskiy, A. Yu. Dielectric properties of ferroelectric composite (KNO₃)_(1-x)/(RbNO₃)_x / A. Yu. Milinskiy, S. V. Baryshnikov, A. A. Zeeva // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* – 2023. – V. 16. – № 1.1. – P. 49-53.
113. Sawada, S. Dielectric Behavior of KNO₃ in Its Ferroelectric Phase III / S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1961. – V. 16. – Iss. 12. – P. 2486-2494.
114. Brooker, M. H. Multiple site effects on the Raman spectra of RbNO₃ and CsNO₃ / M. H. Brooker // *The Journal of Chemical Physics.* – 1973. – V.59. – Iss. 11. – P. 5828-5829.
115. Takeuchi, Y. Thermal, Dielectric and Elastic Properties of CsNO₃ Single Crystal / Y. Takeuchi, Y. Sasaki // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1992. – V. 61. – Iss. 11. – P. 4056-4060.
116. Lucas, B. W. The Structure (Neutron) of phase II caesium nitrate at 298 K, CsNO₃ / B. W. Lucas // *Acta Cryst.* – 1983. – C. 39. – P. 1951-1594.

117. Takagi, Y. Brillouin scattering study of strongly first order phase transition in CsNO_3 / Y. Takagi, Y. Nichogi, S. Kimura, Y. Takeuchi // *Ferroelectrics*. – 2002. – V. 272. – Iss. 1. – P. 131-136.

118. Kalliomäki, M. S. Structure determination of the high-pressure phases RbNO_3 V, CsNO_3 III, and CsNO_3 IV / M. S. Kalliomäki, V.P.J. Meisalo // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1979. – V. 35. – Iss. 12. – P. 2829-2835.

119. Pavlov A. V. Phase transitions of caesium nitrate embedded in nanoporous alumina films / A. V. Pavlov, E. V. Stukova, S. V. Baryshnikov // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. – 2023. – V. 16. – Iss. 2. – P. 9-18.

120. Salhotra, P. P. Polymorphism of Rubidium Nitrate / P. P. Salhotra, E. C. Subbarao, P. Venkateswarlu // *Physica Status Solidi (b)*. – 1968. – V. 29. – Iss. 2. – P. 859-864.

121. Brown, R. N. The thermal transformations in solid rubidium nitrate / R. N. Brown, A. C. McLaren // *Acta Crystallographica*. – 1962. – V. 15. – Iss. 10. – P. 974-976.

122. Finbak, C. Kristallchemie der Nitrate einwertiger Kationen / C. Finbak, O. Hassel, L.C. Strømme // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. – 1937. – V. 37B. – Iss. 1. – P. 468-471.

123. Yamamoto S. X-Ray study of phase transition in RbNO_3 / S. Yamamoto, Y. Suematsu, Y. Shinnaka // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1977. – V. 7. – P. 1962-1967.

124. Kennedy, S. Rapid X-ray Diffraction Studies using Image Intensification / S. Kennedy // *Nature*. – 1966. – V. 210. – P. 936-937.

125. Cleaver, B. The phase diagram of rubidium nitrate in the range 200–330°C and 0–1500 atm / B. Cleaver, J.F. Williams // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1968. – V. 29. – Iss. 6. – P. 877-880.

126. Journet, C. Single wall carbon nanotubes: Two ways of production / C. Journet, L. Alvarez, V. Micholet, T. Guillard, M. Lamy de la Chapelle,

E. Anglaret, J. L. Sauvajol, S. Lefrant, P. Bern, D. Laplaze, G. Flamant, A. Loiseau // *Synthetic Metals*. – 1999. – V. 103. – P. 2488-2489.

127. Sedelnikova, O. V. Light-Induced Sulfur Transport inside Single-Walled Carbon Nanotubes / O. V. Sedelnikova, O. A. Gurova, A. A. Makarova, A. Fedorenko, A. D. Nikolenko, P. E. Plyusnin, A. Raul, L. Bulusheva, A. Okotrub // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – P. 818.

128. Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – V. 243. – P. 49-54.

129. José-Yacamán, M. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure / M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. G. Santiesteban // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V. 62. – Iss. 2. – P. 202-204.

130. Bower, C. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition / C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder, S. Jin // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77. – Iss. 17. – P. 2767-2769.

131. Pant, M. A comprehensive review on carbon nano-tube synthesis using chemical vapor deposition / M. Pant, R. Singh, P. Negi, K. Tiwari, Ya. Singh // *Materials Today: Proceedings*. – Uttarakhand, 2021. – P. 11250-11253.

132. Тарасов, Е. А. Получение углеродных нанотрубок методом CVD на подложках из молибдена с тонкопленочными и жидкими катализаторами / Е. А. Тарасов, Н. И. Сеницын, Ю. А. Григорьев, А. А. Бурцев // *Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика*. – 2012. – Т. 20. – № 3. – С. 108-117.

133. Dresselhaus, M.S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, L. B. Ebert // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – № 3. – P. 437-438.

134. Eletsii, A. V. Carbon nanotubes / A. V. Eletsii // *Physics-Uspekhi*. – 1997. – V. 40. – Iss. 9. – P. 899-924.

135. De Heer, W. A. Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source / W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, // *Science*. – 1995. – V. 270. – Iss. 5239. – P. 1179-1180.
136. Ajayan, P. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes / P. M. Ajayan, S. Iijima // *Nature*. – 1993. – V. 361. – Iss. 6410. – P. 333-334.
137. Salvetat, J. P., Mechanical properties of carbon nanotubes. / J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 1999. – V. 69. – Iss. 3. – P. 255-260.
138. Бессонова, А. В. Методики исследования сорбционных свойств агломератов углеродных нанотрубок / А. В. Бессонова, И. И. Бобринецкий, В. К. Неволин, М. М. Симунин // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. – 2011. – Т. 88. – № 2. – С. 43-50.
139. Murray, A. R. In taking into account the agglomeration of carbon nanotubes and nanofibers to more accurately predict their toxicity compared to asbestos / A. R. Murray, E. R. Kisin, A. V. Tkach, N. Yanamala, R. Mercer, S. Young, B. Fadeel, V. E. Kagan, A. A. Shvedova // *Particle and Fibre Toxicology*. – 2012. – V. 9. – Iss. 10. – P. 1-19
140. Yang, Q. H. Carbon nanotubes. Surface, porosity, and related applications / Q. H. Yang, H. M. Cheng // *Carbon Nanotechnology*, 2006. – P. 323-359.
141. Li, Z. Synthesis and adsorption properties of colloid-imprinted carbons with surface and volume mesoporosity / Z. Li, M. Jaroniec // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 1327-1333.
142. Kobashi, K. Designing Neat and Composite Carbon Nanotube Materials by Porosimetric Characterization / K. Kobashi, S. Ata, T. Yamada, D. Futaba, K. Hata // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V. 12. – P. 616.
143. Serp, S. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis / S. Serp, M. Corrias, P. Kalck // *Appl. Catal. A*. – 2003. – V. 253. – P. 337.

144. Theodorakopoulos, G.V. Well-established carbon nanomaterials: modification, characterization and dispersion in different solvents / G.V. Theodorakopoulos, D.S. Karousos, J. Benra, S. Forero, R. Hummerstein, A. A. Sapalidis, F. K. Katsaros, T. Schubert, E. P. Favvas // J Mater Sci. – 2024. – V. 59. – P. 3339-3362.

145. Терехов, А. И. О формировании методологической основы и некоторых результатах анализа процессов развития нанотехнологии (на примере "углеродного" направления) / А. И. Терехов // Наука. Инновации. Образование. – 2008. – Т. 3. – С. 245-266.

146. Sanandaji, N. Confined space crystallisation of poly(ϵ -caprolactone) in controlled pore glasses / N. Sanandaji, V. Bretzler, S. Schmelter, R. T. Olsson, M. S. Hedenqvist, U. W. Gedde // European Polymer Journal. – 2013. – V. 49. – Iss. 8. – P. 2073-2081.

147. Уэндландт, У. Термические методы анализа / Пер. с англ. Под ред. В.А. Степанова, В.И. Берштейна. – М.: Мир. – 1978. – 527 с.

148. Шуберт, А. В. Исследование термических свойств системы высокоэнтропийных сплавов на основе CoCrFeMnNi методом дифференциального термического анализа / А. В. Шуберт, С. В. Коновалов, И. А. Панченко // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2025. – Т. 23. – № 1. – С. 54-61.

149. Ситникова, В. Е. Методы термического анализа. Практикум / В.Е. Ситникова, А. А. Пономарева, М. В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО. – 2021. – 152 с.

150. Макарова И. А., Лохова Н. А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. Пособие / И. А. Макарова, Н. А. Лохова. – 2-е изд. перераб. и доп. – Братск : Изд-во БрГУ. – 2011. – 139 с.

151. Linsies STA PT 1600. User manual.

152. Настольный сканирующий электронный микроскоп TM4000PLUS. Руководство по эксплуатации. – Токио : Hitachi High-Technologies Corporation. – 2017. – 214 с.

153. QUANTAX 75 Энергодисперсионный рентгеновский спектрометр для электронной микроскопии. Инструкция по эксплуатации. – Berlin: Bruker Nano GmbH Am Studio 2D. – 2019. – 66 с.

154. Измеритель иммитанса E7-25. Руководство по эксплуатации. – Минск. – 2017. – 30 с.

155. Анализатор импеданса HIOKI IM7580. Руководство по эксплуатации. – HIOKI E.E. CORPORATION. – 2014. – 340 с.

156. Temperature calibrators TC-TM 66XX. Instruction manual. – Ris-Orangis. – 2015. – 101 с.

157. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015615394 Российская Федерация. Регистратор диэлектрических свойств для прибора "Измеритель иммитанса E7-25" : № 2015612456 : заявл. 31.03.2015 : опубл. 18.05.2015 / А. А. Антонов, А. Ю. Милинский.

158. DC Power Supply GPD-X303S Series. User manual. New Taipei City, 2016. – 59 P.

159. Модуль АЦП-ЦАП ZET 230. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М. – 2008. – 19 с.

160. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019616374 Российская Федерация. Модуль автоматизации спектрального анализа нелинейных диэлектрических сигналов : № 2019615087 : заявл. 07.05.2019 : опубл. 22.05.2019 / А. А. Антонов, А. Ю. Милинский ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет».

161. Инфракрасный Фурье-спектрометр IR-6000. Руководство по эксплуатации. – «Сибирские аналитические системы», г. Красноярск. – 2024. – 30 с.

162. Bury, P. C. Pyroelectric Properties of Rubidium, Cesium, and Thallium Nitrates / P. C. Bury, A. C. McLaren // Phys. Status Solidi (b). – 1969. – V. 31. – Iss. 2. – P. 799-806.

163. Shamsuzzoha, M. Structure (Neutron) of phase IV Rubidium Nitrate at 298 and 403 K / M. Shamsuzzoha, B. W. Lucas // *Acta Crystallographica Section B*. – 1982. – B38. – P. 2353-2357.

164. Zhong, W. L Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles / W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, B. D. Qu // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – P. 698-703.

165. Wang, C. L. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model / C. L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – № 17. – P. 11423-11427.

166. Strukov, B. A. Ferroelectric Phenomena in Crystals / B. A. Strukov, A. P. Levanyuk. – Germany: Springer. – 1998. – 303 p.

167. Sedykh, P. Ferroelectric phase transition in barium titanate nanoparticles / P. Sedykh, D. Michel // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2009. – V. 79. – № 13. – P. 134119.

168. Милинский, А. Ю. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах, содержащих металлические микрочастицы / А. Ю. Милинский, С. В. Барышников, Е. В. Стукова // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки*. – 2022. – Т. 15. – № 3. – С. 9-16.

169. Нечаев, В. Н. Влияние температурных напряжений на температуру фазового перехода в нанокompозите сегнетоэлектрик–диэлектрик / В. Н. Нечаев, А. В. Висковатых. // *ФТТ*. – 2014. – Т. 56. – № 10. – P. 1930-1933.

170. Romanov, V. S. Stress magnification due to carbon nanotube agglomeration in composites / V. S. Romanov, S. V. Lomov, I. Verpoest, L. Gorbatikh // *Composite Structures*. – 2015. – V. 133. – P. 246-256.

171. Zeinedini, A. The role of agglomeration in the physical properties of CNTs/polymer nanocomposites: A literature review / A. Zeinedini, A. Akhavan-Safar, L. F. M. Da Silva // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*,

Part L: Journal of Materials: Design and Applications. – 2025. – P. 14644207251316470.

172. Craveiro, D. S. A study on the effect of carbon nanotubes distribution and agglomeration in the free vibration of nanocomposite plates / D. S. Craveiro, M. A. R. Loja // C (Journal of Carbon Research). – 2020. – V. 6. – № 4. – P. 79.

173. Lonappan, M. A. Thermal expansion of potassium nitrate / M. A. Lonappan // Proc. Indian Acad. Sci. – 1955. – V. 41. – P. 239-244.

174. Deng, L. Coefficient of thermal expansion of carbon nanotubes measured by Ramanspectroscopy / L. Deng, R. Young, I. Kinloch, R. Sun, G. Zhang, L. Noe, M. Monthieux, // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – P. 051907-1-051907-5.

175. Голицына, О. М. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов / О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. Н. Нечаев, А. В. Висковатых, В. М. Кашкаров, А. Е. Гриднев, В. В. Чернышев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 479-484.

176. Umantsev, A. Ferroelectric transitions in small particles / A. Umantsev, M. V. Astakhov, A. O. Rodin // Ferroelectrics. – 2017. – V. 515. – Iss. 99. – P. 99-109.

177. Tian, Y. Water printing of ferroelectric polarization / Y. Tian, Y. Zhang, H. Zhou // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 3809.

178. Гаврилова, Н. Д. Влияние изменений в структуре сетки водородных связей воды на электрофизические свойства систем "матрица-вода" при ступенчатом нагреве / Н. Д. Гаврилова, И. А. Малышкина // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2018. – № 6. – С. 74-80.

179. Барышников, С. В. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, Ю. А. Шацкая, А. Ю. Милинский,

М. И. Самойлович, D. Michel, C. Tien // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – № 6. – С. 1146-1149.

180. Быков, А. В. ИК спектроскопия бидистиллированной и дейтериевой воды в условиях геометрического ограничения в нанопорах стекла / А. В. Быков, Ю. В. Старокуров, А. М. Салецкий // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – № 1. – С. 118-121.

181. Вахрушев, А. А. Структура течения воды в наноканалах / А. А. Вахрушев, А. М. Липанов, А. В. Вахрушев // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10. – № 3. – С. 259-267.

182. Agrawal, K. V. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes / K. V. Agrawal, S. Shimizu, L. W. Drahushuk, D. Kilcoyne, M. S. Strano // Nat Nanotechnol. – 2017. – V. 12. – Iss. 3. – P. 267-273.

183. Luo, J. H. Adsorption of water on $\text{NaNO}_3(001)$ surface from first-principles calculations / J. H. Luo, A. M. Hu, X. L. Wang, Y. H. Zhang, Z. S. Li // J Colloid Interface Sci. – 2013. – P. 393-340.

184. Лазарев, С. И. ИК-спектроскопические исследования адсорбированной воды и изменения структуры в гидрофобных и гидрофильных микрофильтрационных мембранах / С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. Н. Коновалов, Э. Ю. Яновская, Д. А. Родионов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 155-160.

185. Teng, M. K. Pressure induced ferroelectric phase transition in potassium nitrate / M. K. Teng, M. Balkanski, J. F. Mourey // Solid State Communications. – 1971. – V. 9. – № 8. – P. 465-469.

186. Gor, G. Y. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials - A review / G. Y. Gor, P. Huber, N. Bernstein // Applied Physics Reviews. – 2017. – V. 4. – № 1. – P. 011303.

187. Emelianova, A. Solvation pressure in spherical mesopores: Macroscopic theory and molecular simulations / A. Emelianova, M. A. Maximov, G. Y. Gor // *AIChE Journal*. – 2020. – V. 67. – Iss. 3. – P. e16542.
188. Atkinson, W. A. Evolution of domain structure with electron doping in ferroelectric thin films / W. A. Atkinson // *Physical Review B*. – 2022. – V. 106. – № 13. – P. 134102.
189. Shur, V. Ya. Kinetics of ferroelectric domain structure: Retardation effects / V. Ya. Shur, E. L. Rumyantsev // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 191. – P. 319-333.
190. Исакова А. А. Транспортные свойства ориентационно-разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия : дис. канд. физ.-мат. наук / А. А. Исакова. — Новосибирск : ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН» . – 2015. – 116 с.
191. Nordberg, M. E. Properties of some vycor-brand glasses / M. E. Nordberg // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1944. – V. 27. – P. 299-305.
192. Fujimoto, S. Dielectric properties of rubidium nitrate under hydrostatic pressure / S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Shimizu, S. Tsuboi, K. Kawabe, Y. Takagi, M. Midorikawa // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1977. – V. 42. – P. 911.