

Чернечкин Иван Александрович

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук, доцент,
Милинский Алексей Юрьевич

Официальные оппоненты: **Сюй Александр Вячеславович**,
доктор физико-математических наук,
профессор, федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-
технический институт (национальный
исследовательский университет)», центр
фотоники и двумерных материалов, главный
научный сотрудник;

Максимова Ольга Геннадьевна,
кандидат физико-математических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Череповецкий государственный
университет», научно-исследовательская
лаборатория математического и компьютерного
моделирования наноструктур, ведущий
научный сотрудник

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Дальневосточный
государственный университет путей
сообщения»

Защита состоится «27» ноября 2026 года в 14:00 на заседании
диссертационного совета 24.2.411.03 при ФГБОУ ВО «Тверской
государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35,
ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского
государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 58
и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета
<http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан: «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее 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, 2]. 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 [3].

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 [4]. 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 наноккомпозитам на основе сегнетоэлектриков [5], что обусловлено их уникальными диэлектрическими, пьезоэлектрическими и оптическими свойствами. Интерес к таким материалам связан с их перспективностью для создания инновационных электронных устройств. Наноккомпозиты, содержащие сегнетоэлектрические компоненты, рассматриваются в качестве базовых элементов энергоэффективных технологий, высокочувствительных термодатчиков, а также компактных и емкостных накопителей заряда [6].

Исследование наноккомпозитов 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. Нанокompозиты, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены актуальность и степень разработанности темы исследования, обозначены цель и задачи диссертационной работы. В нем представлен личный вклад автора, подчеркнута новизна и практическая значимость работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, структуре и объеме работы.

В первой главе «Неоднородные сегнетоэлектрики (литературный обзор)» представлен обзор теоретических и экспериментальных подходов к описанию структурных фазовых переходов в объемных и наноразмерных сегнетоэлектриках. Особое внимание уделено результатам исследований физических свойств нанокомпозитов, сформированных путем внедрения нитратов калия, цезия и рубидия в пористые матрицы.

В первом параграфе рассмотрено становление теории сегнетоэлектричества посредством изложения основных аспектов существующих теорий: микроскопической теории Дж. Слеттера, феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, межзонной теории, микроскопической теории «*ab initio*» [1-3]. Основной упор сделан на раскрытие сущности феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

Во втором параграфе представлен обзор термодинамического метода, позволяющего выявить влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие и направленность процессов в неоднородных системах, а также рассмотрено воздействие проводимости на свойства сегнетоэлектриков в составе гетерогенных систем в двух аспектах: в макроскопическом и в микроскопическом [7, 8].

Третий параграф посвящен размерным эффектам в сегнетоэлектрических материалах – в сегнетоэлектрических пленках, наночастицах, наноцилиндрах – при отсутствии и наличии деполяризующего поля. Четвертый параграф представляет собой обзор проработанности темы: освещены результаты исследований свойств композитов на основе нитратов калия, цезия и рубидия, внедренных в различные нанопористые матрицы.

Во второй главе «Методика приготовления и исследования образцов» рассмотрены основные свойства нитратов калия, цезия и рубидия, а также характеристики пористых материалов, используемых для создания композитов в рамках настоящей работы. Описаны методики получения и исследования образцов.

Для изготовления композитов нами использовались нитрат калия (ОСЧ 7-4) производства «Вектон», нитрат цезия и рубидия (ХЧ) производства «Sigma-Aldrich Co». В качестве пористых материалов применялись MWCNT (чистота 98%) фирмы Beijing Kaifa Special Material Manufacture co LTD (China), полученные методом химического осаждения из газовой фазы, и пористые стекла, полученные кислотным выщелачиванием боросиликатного стекла. Согласно данным производителя MWCNT: число слоев составляет 15-25, расстояние между которыми 0,34 нм, внешний диаметр – 8-15 нм, внутренний – 3-5 нм, удельная поверхность – 233 м²/г, длина трубок – 3-12 мкм, удельная проводимость – 1000-1500 Ом⁻¹м⁻¹, пористость агломератов – 80 %, а их плотность составляет 0,15 г/см³. Пористость стекол составляла 55 и 48,8 % для образцов со средним диаметром пор 100 и 15 нм соответственно.

Внедрение KNO₃ в поры агломератов MWCNT осуществлялось из раствора ((KNO₃/MWCNT)_{sol}) и из расплава ((KNO₃/MWCNT)_{melt}), а CsNO₃ и RbNO₃ – только из раствора ((CsNO₃/MWCNT)_{sol}, ((RbNO₃/MWCNT)_{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.

Перед внедрением KNO₃ в MWCNT из расплава порошок нитрата калия предварительно измельчался, что обеспечивало равномерное распределения частиц KNO₃. Далее смесь KNO₃ и MWCNT нагревалась выше температуры плавления KNO₃ 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 (KNO₃/MWCNT)_{melt}, (KNO₃)/(MWCNT)_{sol}, (CsNO₃/MWCNT)_{sol}, (RbNO₃/MWCNT)_{sol}, соответственно.

Также исследовались композиты, полученные механическим перемешиванием порошка соответствующего нитрата с многостенными углеродными нанотрубками в агатовой ступке в течение 15 минут: (KNO₃)_{1-x}/(MWCNT)_x (x = 0,005, 0,010, 0,020); (CsNO₃)_{1-x}/(MWCNT)_x (x = 0,01); (RbNO₃)_{1-x}/(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.

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.

Установление сигнала ДТА в ходе наших исследований производилось на синхронном термоанализаторе Linsies STA PT 1600, позволяющем проводить одновременные исследования методами дифференциального термического анализа и гравиметрии. Прибор имеет настраиваемую скорость нагрева от 0,01 до 100 К/мин в температурном интервале 25–1600 °С. Максимальное разрешение составляет 0,3 мкВт. Исследования проводились в режиме «нагрев – охлаждение» со скоростью 2 градуса в минуту. Интервал температур выбирался таким образом, чтобы охватить фазовые переходы в исследуемых веществах.

В настоящей работе образцы исследовались методом РЭМ с помощью микроскопа Hitachi TM4000 Plus, способного увеличивать до 10^5 раз. Ускоряющее напряжение составляло 15 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 проводились в режиме стандартного вакуума. Микроскоп работает в паре с энергодисперсионной системой микроанализа Bruker Quantax 75 EDS. Системные компоненты Quantax 75 содержат детектор рентгеновского излучения Bruker XFlash® Detector, аппаратный интерфейс, компьютер с несколькими программными модулями. 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.

При исследовании линейных диэлектрических свойств в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц использовался цифровой измеритель иммитанса E7-25. Уровень измерительного сигнала составлял 0,7 В. Средняя приборная погрешность составляет 0,15%.

При проведении исследований линейных диэлектрических свойств в частотном диапазоне 1 – 300 МГц применялся анализатор импеданса HIOKI IM7580. Скорость измерений данного прибора составляет 0,6 мс, а уровень измерительного сигнала – от -40 дБм до +7 дБм.

ТС-6624 – калибратор термопар. 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.

Печью служила керамическая труба с внутренним диаметром 4 см с нагревательным элементом, роль которого выполняла нихромовая проволока длиной 35 см. Торцы нагревателя были закрыты теплоизолирующими заглушками. Печь рассчитана на максимальную мощность 180 Вт, что составляет 800 К. 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%.

В ходе исследований методом нелинейной диэлектрической спектроскопии 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 переполаризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы.

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-Tech Ultra. Скорость нагрева составляла 2 К/мин. Сканирование проводилось при следующих параметрах: диапазон углов и шаг сканирования – $2\theta = 5-80^\circ$ и $0,02^\circ$ соответственно; скорость сканирования – 4 К/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 структурных данных из базы Inorganic Crystal Structure Database-online (ICSD, 2021).

В исследованиях образцов методом ИК-спектроскопии использовался ИК-Фурье спектрометр для ступенчатого сканирования серии IR-6000. Основой оптической схемы прибора 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.

В третьей главе «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в композитах на основе нитратов калия, цезия и рубидия» представлены результаты исследований физических свойств композитов, полученных в рамках настоящей работы.

В первом параграфе представлены результаты исследований свойств композитов на основе нитрата калия и углеродных нанотрубок. Композит

$(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ исследовался методами ДТА и рентгенографии [A1], а также методом РЭМ (рис. 1). Согласно данным ДТА переход в композитном KNO_3 при нагреве из параэлектрической фазы II в параэлектрическую фазу I происходит при 404 К (рис. 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.

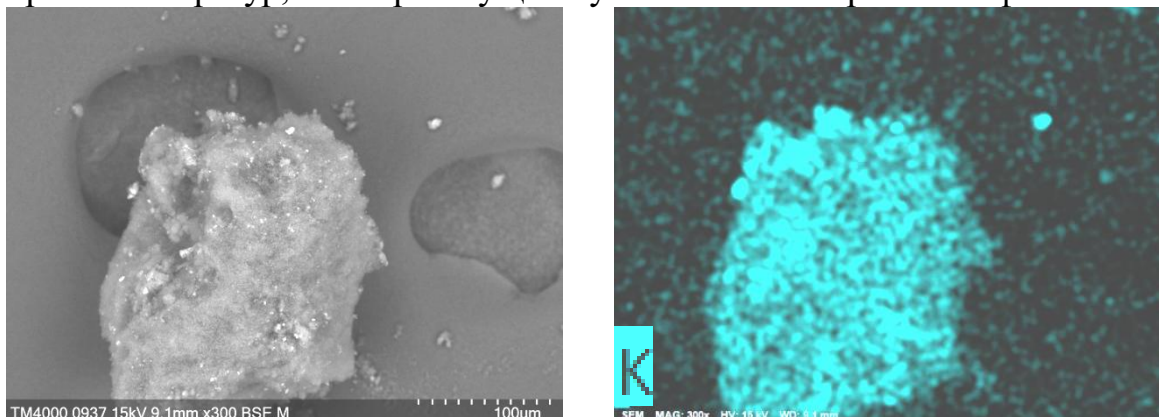


Рис. 1. РЭМ для $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ и распределение в нем атомов калия.

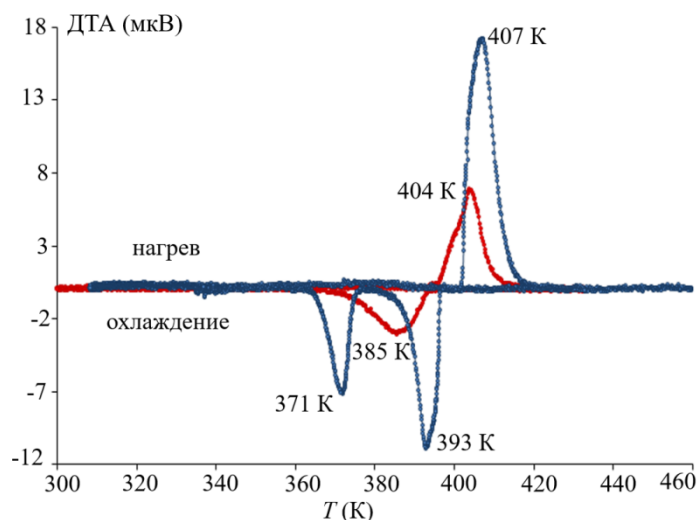


Рис. 2. Результаты исследований KNO_3 (●) и $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ (●) методом ДТА.

Согласно рентгенофазовому анализу, проведенному для $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$, 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). Соотношение фаз KNO_3 в составе композита при нагреве и охлаждении представлены на рис. 4. При нагреве в интервале 393-408 К происходит полиморфный переход из фазы II в фазу I. При охлаждении образца $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ около 393 К, кроме фаз II и I, в малом количестве фиксируется сегнетоэлектрическая фаза III ($\sim 3\%$). При дальнейшем охлаждении при 388, 383, 378 и 373 К на дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов полярной фазы III и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов высокотемпературной параэлектрической фазы I. От 353 К и до комнатной температуры растет

интенсивность дифракционных максимумов низкотемпературной параэлектрической фазы II. 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 из сегнетоэлектрической фазы III в низкотемпературную параэлектрическую фазу 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.

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

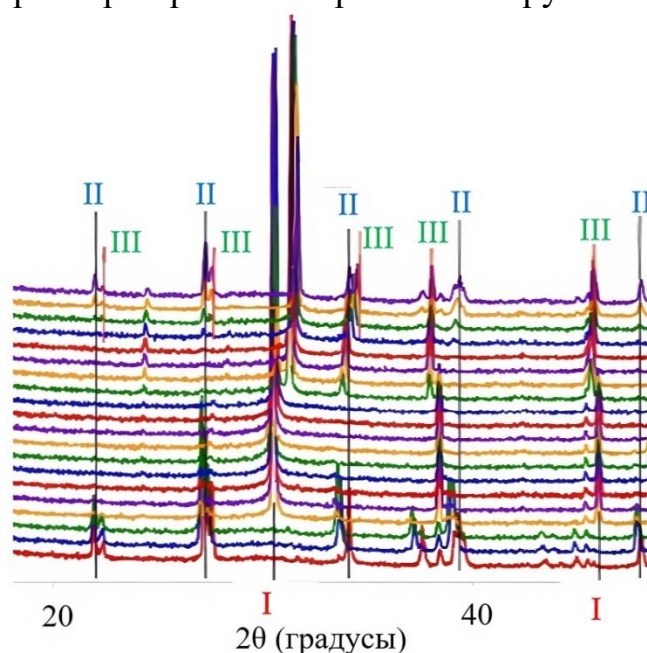


Рис. 3. Дифрактограммы $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ образца в процессе нагрева. Температура снизу вверх: 303, 373, 393, 408, 418, 423, 428, 433, 423, 403, 393, 388, 383, 378, 373, 353, 333, 313, 298 К.

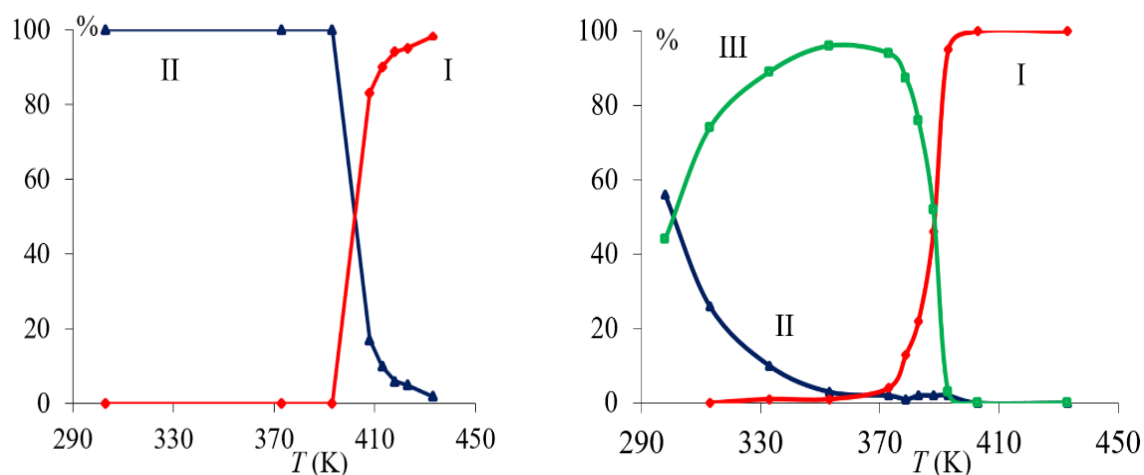


Рис. 4. Температурные зависимости соотношения фаз KNO_3 , полученные при нагреве (слева) и охлаждении (справа) композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$.

На рис. 5 представлены результаты исследований композитов $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ методом ДТА [A2]. Температуры фазовых переходов композитного KNO_3 в сравнении с объемным веществом изменяются. Так, при нагреве переход между фазами II и I наступает на 2 К ниже, а сегнетоэлектрическая фаза III существует в температурном интервале, составляющем 8 К, что на 14 К меньше, чем для объемного нитрата калия.

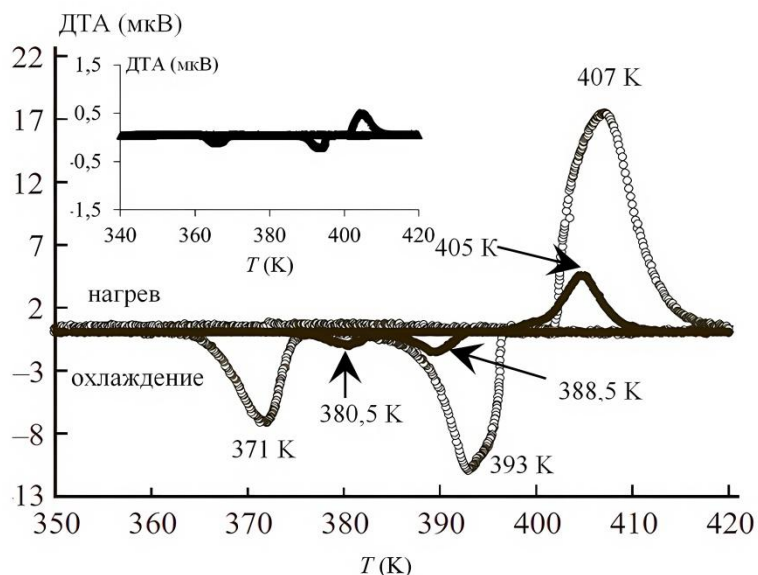


Рис. 5. Сигнала ДТА для объемного KNO_3 (○) и композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (●).

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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$, полученном механическим смешиванием, фазовые переходы, соответствующие объемному нитрату калия, фиксируются (см. вставку на рис. 5). На незначительное содержание объемного KNO_3 указывают и результаты исследований $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ методом РЭМ (рис. 6).

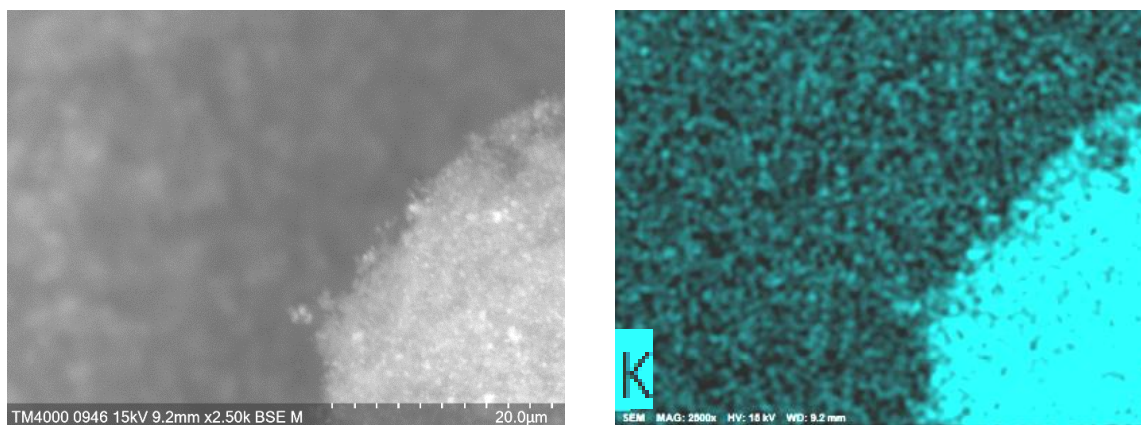


Рис. 6. РЭМ для $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ и распределение в нем атомов калия.

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 % [A3]. Выявлено, что увеличение содержания CNT 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 полярной фазы KNO_3 в композитах при содержании CNT 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. 7 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.

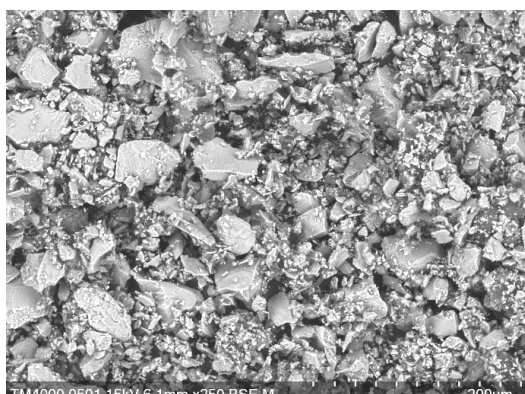


Рис. 7. РЭМ изображение композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ с содержанием CNT 2,0%.

Во втором параграфе изложены результаты исследований температурных зависимостей физических свойств композитов на основе нитрата цезия. Согласно температурным зависимостям сигнала ДТА и диэлектрических свойств температура фазового перехода объемного нитрата цезия при нагреве составляет 427 К, а при охлаждении – 423 К. 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 (рис. 8). 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 [A4]. 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. Это подтверждается результатами исследований $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ методом РЭМ (рис. 9).

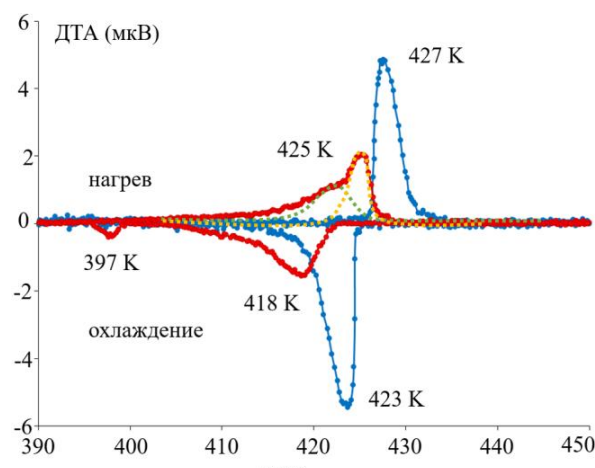


Рис. 8. Температурные зависимости сигнала ДТА для объемного CsNO_3 (●) и композита $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (●).

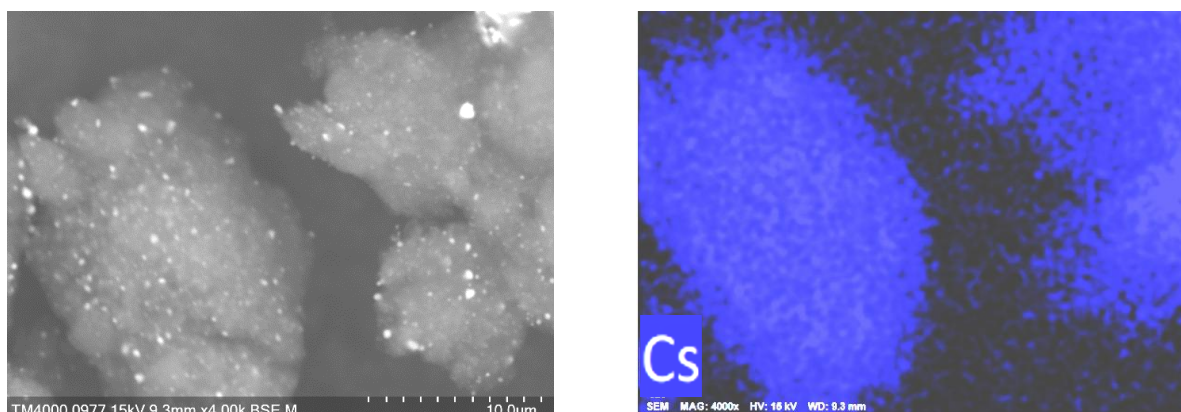


Рис. 9. РЭМ для $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ и распределение в нем атомов цезия

Результаты исследований тепловых и диэлектрических свойств CsNO_3 и нанокompозита $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ представлены в [A5]. Согласно результатам исследований температурных зависимостей сигнала ДТА, диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для нитрата цезия, внедренного в пористое стекло, происходит повышение температуры фазового перехода при нагреве на 3 К и увеличение температурного гистерезиса фазового перехода на 9 К (рис. 10). Размер частиц нитрата цезия, находящегося в пористом стекле, был определен методом РЭМ и составил 200-300 нм (рис. 11).

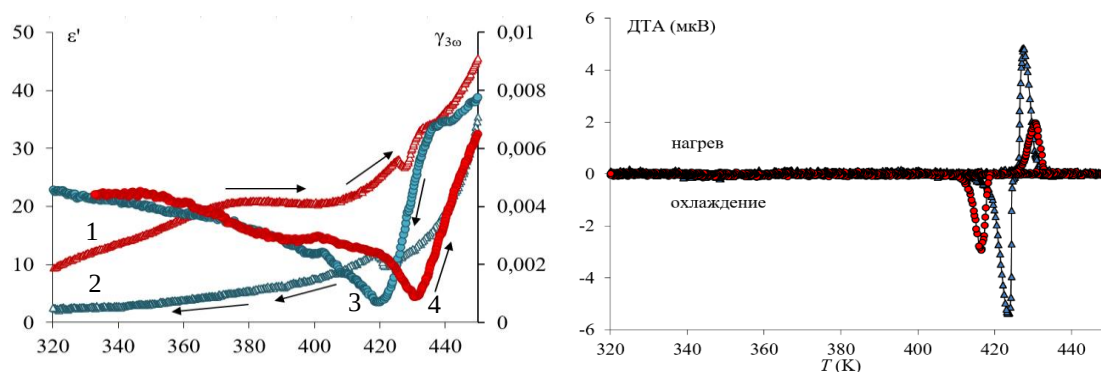


Рис. 10. Температурные зависимости: ϵ' (кривые 1 и 2) на частоте 1 кГц и $\gamma_{3\omega}$ (кривые 3 и 4) для $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ – слева; сигнала ДТА для CsNO_3 (▲) и $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$ (●) – справа.

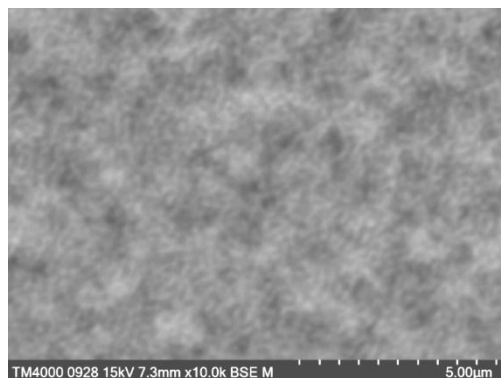


Рис. 11. РЭМ изображение скола композита $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$.

В третьем параграфе изложены результаты исследований свойств RbNO_3 в составе композитов $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ [A6] и $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ [A7]. На рис. 12 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для объемного нитрата рубидия и нанокompозита $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$. Температура фазового перехода в поликристаллическом образце определялась по максимуму производной $\epsilon'(T)$ и в процессе нагрева составила 439 К, а в ходе охлаждения – 436 К.

Для нитрата рубидия в составе нанокompозита $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ выраженных аномалий, соответствующих фазовым переходам, нет (рис. 12). Сглаженный характер $\epsilon'(T)$ может быть вызван неоднородностью наноструктурированной среды, а также влиянием межфазных границ и поверхностных состояний. Однако, в процессе нагрева около 422 К и в процессе охлаждения при 393 К фиксируются слабовыраженные аномалии. Фазовые превращения первого рода как в объемном, так и композитном RbNO_3 зафиксированы методом ДТА (рис. 13). Для объемного нитрата рубидия фиксируются отчетливые пики сигнала ДТА в процессе нагрева при 437 К и в процессе охлаждения при 423 К, что согласуется с литературными данными. В случае $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ фазовые переходы смещены к низким температурам. При нагреве максимум сигнала ДТА наблюдается при 422 К, а при охлаждении – около 391 К.

На рис. 14 представлена температурная эволюция рентгеновских дифрактограмм для композита $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ при нагреве. Пики, характерные для RbNO_3 , согласуются со справочными данными JCPDS 36-1257 (рис. 14, 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 RbNO_3 были зафиксированы дифракционные сигналы, характерные для платины (Pt) и меди (Cu). Отражения Pt появляются при следующих 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 $a = 10,474 \text{ \AA}$, $c = 7,443 \text{ \AA}$, $V = 707,137 \text{ \AA}^3$. Однако, при нагреве в диапазоне температур 413–433 К был обнаружен сдвиг в положениях пиков с изменением формы пиков (рис. 14, б), что соответствует полиморфному фазовому переходу из триклинной модификации в кубическую. Пространственная группа кубической фазы при 438 К – $Rm\bar{3}m$ 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.

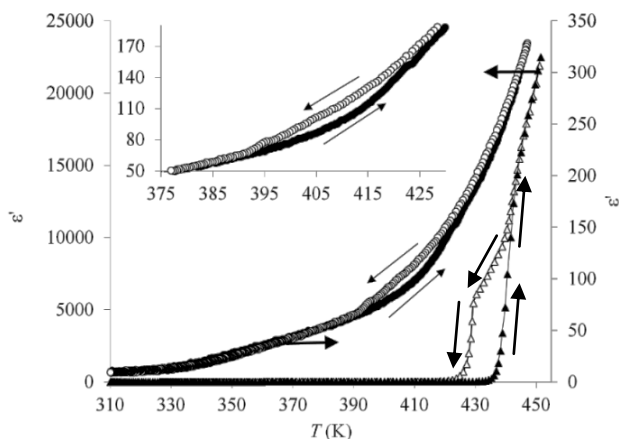


Рис. 12. $\epsilon'(T)$ для RbNO_3 (Δ , левая ось) и $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ ($\circ$, правая ось). На вставке – $\epsilon'(T)$ для $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ в интервале 375–430 К.

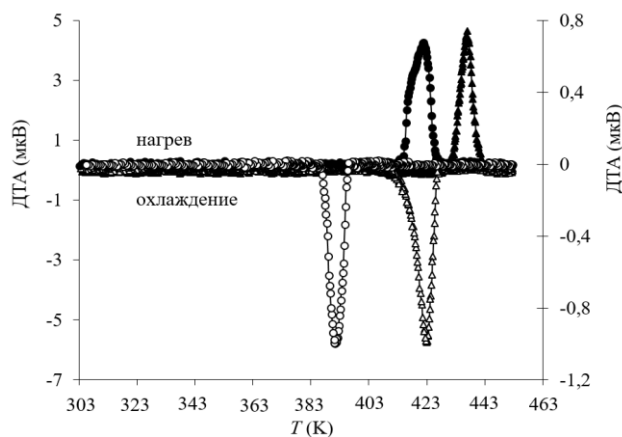


Рис. 13. Сигнал ДТА для RbNO_3 (Δ , левая ось) и $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ ($\circ$, правая ось).

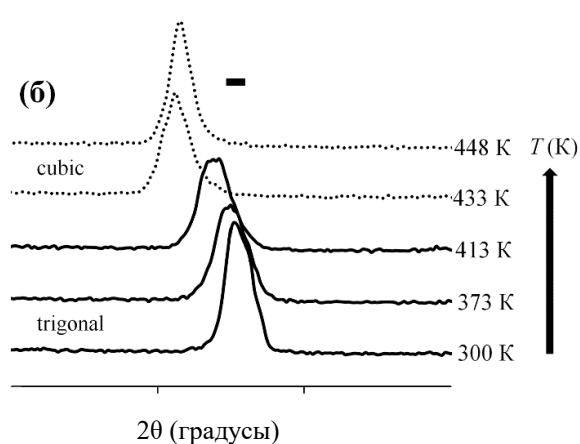
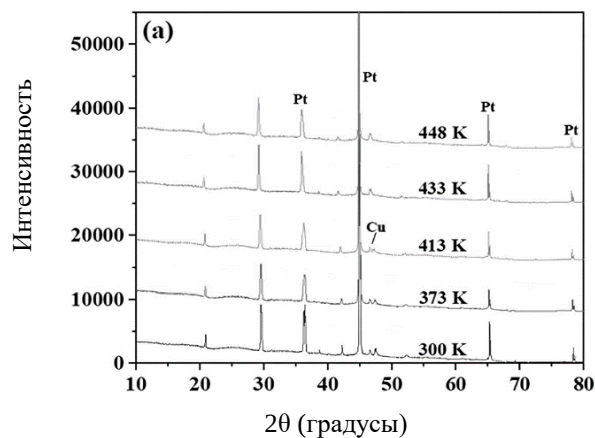


Рис. 14. Дифрактограмма для $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ (а) и ее фрагмент, между температурами 413 – 433 К (б). Горизонтальная линия – инструментальное разрешение дифрактометра.

Из анализа уширения дифракционного рефлекса RbNO_3 при $2\theta \approx 29,6^\circ$ с учетом инструментального разрешения дифрактометра определен характерный размер 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, вероятно, обусловленное явлением наноконфаймента, что указывает на незначительное взаимодействие пор матрицы с частицами нитрата рубидия.

При исследовании свойств RbNO_3 , внедренного в поры агломератов MWCNT, методом ДТА были зарегистрированы фазовые переходы первого рода, характерные для объемного и наноструктурированного нитрата рубидия (рис. 15). Для композитного RbNO_3 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. 15). Два фазовых перехода в композите $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ при нагреве могут быть связаны с наличием нитрата рубидия не только в порах агломератов, но и вне пор. В связи с этим более высокотемпературный пик около 433 К, вероятно, связан с RbNO_3 вне пор, а пик при 428 К – с RbNO_3 в порах. Это подтверждается тем, что пик около 433 К стал более интенсивным при двукратном заполнении пор агломератов MWCNT нитратом рубидия (см. вставку на рис. 15), а также результатами исследований композита методом РЭМ (рис. 16).

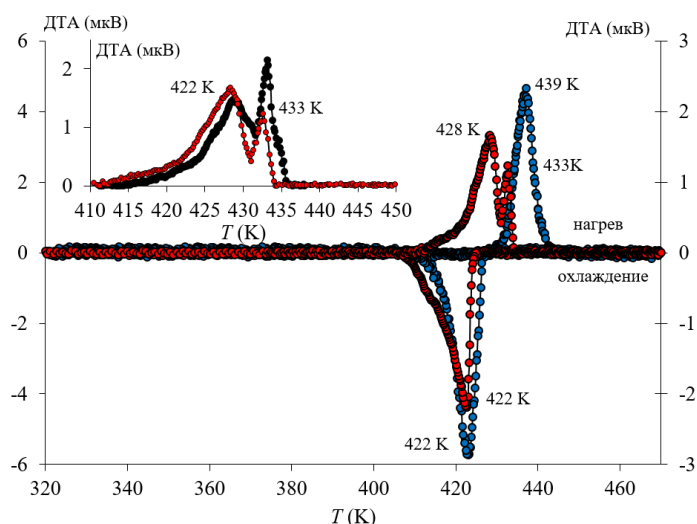


Рис. 15. Сигнал ДТА для RbNO_3 (●, левая ось) и $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ (●, правая ось). На вставке – ДТА для $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ при однократном (●) и двукратном (●) заполнении пор агломератов MWCNT.

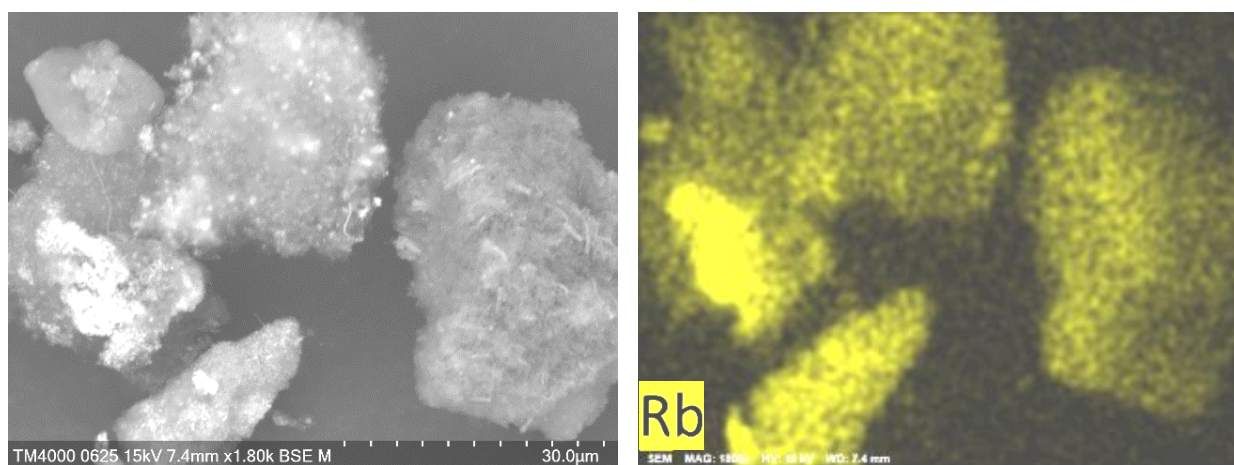


Рис. 16. РЭМ для $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ и распределение в нем атомов рубидия.

Четвертый параграф представляет собой обсуждение полученных результатов. Согласно литературным данным, основными причинами изменения температурного интервала существования полярной фазы в сегнетоэлектриках, входящих в состав композитов, являются размерные эффекты и механические напряжения [9, 10]. Проведенные нами исследования композитов на основе нитрата калия и углеродных нанотрубок выявили изменения температурного интервала существования полярной фазы KNO_3 (таб. 1).

Таблица 1 – Значения T_{C1} (I→III), T_{C2} (III→II) и температурной области существования полярной фазы $\Delta T = T_{C1} - T_{C2}$ в композитах на основе KNO_3

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

Простейшая модель, описывающая последовательность двух фазовых переходов, наблюдаемых в кристаллах KNO_3 , содержит два параметра порядка η_1 и η_2 [2, 9]:

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

где Φ – термодинамический потенциал, E – напряженность электрического поля, $\alpha'_1 = \alpha_1(T - T_{C1})$, $\alpha'_2 = \alpha_2(T - T_{C2})$, β и γ – коэффициенты разложения Ландау. Учитывая согласно [9], в выражении (1) 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 . Если $|\Delta\Phi_2| > |\Delta\Phi_1|$, то температура фазового перехода I→III увеличивается, а температура перехода III→II снижается, что приводит к расширению температурного интервала сегнетоэлектрического состояния. Изменение температуры перехода III→II сильнее подвержено влиянию размерного эффекта. Таким образом, расширение температурной области существования полярной фазы в $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ обусловлено размерными эффектами. Однако, при уменьшении размеров частиц KNO_3 температура перехода I→III должна повышаться, что не согласуется с экспериментальными результатами. Следовательно, кроме размерных эффектов на температуру фазового перехода в KNO_3 в составе композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ должны оказывать влияние и другие эффекты.

Фаза III в KNO_3 чувствительна к механическим напряжениям [9]. Барический коэффициент $\gamma = dT/dp$ нитрата калия при переходе I→III положителен и равен 180 К/ГПа, а при III→II – отрицателен и составляет 200 К/ГПа. Зависимость температуры фазового перехода $T_C(p)$ при возникновении всестороннего сжатия ($p > 0$) или растяжения ($p < 0$) в линейном приближении можно представить в виде [10]:

$$T_C(p) = T_{Cb} + \gamma p, \quad (2)$$

где T_{Cb} – температура Кюри сегнетоэлектрика при атмосферном давлении.

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.

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} . Отличие результатов для $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$ от $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{melt}}$ может быть обусловлено присутствием в порах агломератов MWCNT ограниченной воды. По результатам ИК-спектроскопии пики ИК спектров, соответствующие ограниченной воде, обнаружены только для композита $(\text{KNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$. Как показано в [11, 12], ограниченная вода может оказывать гидратационное давление, эквивалентное механическим растягивающим напряжениям и, согласно (2), приводящее к наблюдаемому сужению температурного диапазона сегнетоэлектрической фазы в KNO_3 .

Для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{MWCNT})_x$ существенную роль должны играть межфазные взаимодействия на границе раздела KNO_3 – 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. 2).

Таблица 2 – 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

Изменение T_C , выявленное для CsNO_3 и RbNO_3 в составе композитов $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$, $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ (таб. 2) может быть объяснено влиянием размерных и барического эффектов. Средний размер частиц CsNO_3 в PG_{100} больше среднего размера диаметра пор и составляет 250 нм. CsNO_3 имеет больший коэффициент теплового расширения, чем PG_{100} , что должно приводить к возникновению механических напряжений со стороны PG при нагреве. С учетом положительного значения γ барический эффект должен приводить к повышению температуры фазового перехода, что наблюдается для $\text{CsNO}_3/\text{PG}_{100}$.

Для нитратов в составе композитов $(\text{CsNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $(\text{RbNO}_3/\text{MWCNT})_{\text{sol}}$, $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ температура фазового перехода смещается в область более низких

температур. Это объясняется теорией Ландау-Гинзбурга-Девоншира, согласно которой, уменьшение диаметра частицы d приводит к уменьшению температуры фазового перехода [2, 13]:

$$T_C = T_{Cb} - \frac{6D}{\delta\alpha d}, \quad (3)$$

где D – корреляционный фактор, δ – длина экстраполяции. В пользу влияния размерных эффектов на изменение температуры фазового перехода нитрата рубидия в составе $\text{RbNO}_3/\text{PG}_{15}$ свидетельствует тот факт, что размер частиц RbNO_3 меньше размеров пор PG_{15} и составляет (11 ± 1) нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. По результатам исследования методами ДТА и РСА для KNO_3 в композите $\text{KNO}_3/\text{CNT}_{\text{melt}}$ 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 CNT из раствора, показали сужение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы на 14 К по сравнению с объемным KNO_3 .

3. Исследования композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CNT})_x$ выявили расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия с ростом содержания CNT. 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 CNT 0,5, 1,0, и 2,0 % соответственно.

4. Сравнения результатов исследований методами ДТА и РСА частиц CsNO_3 в порах агломератов CNT 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 $(\text{RbNO}_3)_{0,99}/(\text{CNT})_{0,01}$ наблюдается снижение температуры фазового перехода RbNO_3 на 2 К в сравнении с чистым RbNO_3 .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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 нанокompозита «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.
- A11. 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.
- A12. 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.
- A13. 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.
- A14. 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slater, J. The Lorentz correction in barium titanate / J. Slater // *Phys. Rev.* – 1950. – V. 78. – Iss. 6. – P. 748-761.
2. Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В. Л. Гинзбург // *УФН.* – 1949. – Т. 38. – № 4. – С. 490-525.
3. 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.
4. Стекленева, Л.С. Влияние размеров пор на фазовые переходы в наночастицах тетрахлорцинка рублия 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.
5. Монахова, К.З. Влияние размера частиц на их адгезию в композите полипропилен/SiO₂ / К. З. Монахова, С. Л. Баженов, А. С. Кечежян, И. Б. Мешков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 126-135.
6. Вендик, О.Г. Моделирование характеристик многослойного планарного конденсатора / О. Г. Вендик, М. А. Никольский // *Журнал технической физики.* – 2001. – Т. 71. – № 1. – С.117-121.
7. Виноградов, А. П. Электродинамика композитных материалов // Под ред. Б. З. Каценеленбаума. – М.: Эдиториал УССР. – 2001. – 208с.
8. Ченский, Е. В. Эффект поля в сегнетоэлектрическом полупроводнике выше точки Кюри / Е. В. Ченский, В. Б. Сандомирский // *ФТП.* – 1969. – Т. 3. – С. 857 – 863.
9. Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in KNO₃ embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiekiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2007. – V. 353. – P. 4457-4461.
10. 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
11. Tian, Y. Water printing of ferroelectric polarization / Y. Tian, Y. Zhang, H. Zhou // *Nature Communications.* – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 3809.
12. 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.
13. 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.

Подписано в печать 25.09.2026. Формат $60 \times 84^{1/16}$.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 169.
Издательство Тверского государственного университета.
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.