

На правах рукописи



МИЛИНСКИЙ АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАТРИЧНЫХ
И СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИТАХ**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Благовещенск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет»

Научный консультант доктор физико-математических наук, профессор
Барышников Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: **Криштоп Виктор Владимирович**
доктор физико-математических наук, профессор,
ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», главный научный сотрудник НИИ радиофотоники и оптоэлектроники

Массалимов Исмаил Александрович

доктор технических наук,
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», профессор кафедры физической химии и химической экологии

Максимов Андрей Владимирович

доктор физико-математических наук; профессор,
ФГБОУ ВО «Череповецкий государственный университет», заведующий кафедрой физики

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

Защита состоится «19» ноября 2021 г. в 12 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 (Д 212.263.09) при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170100, Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследования неоднородных сегнетоэлектрических материалов в последние годы стимулируются обнаружением у них целого ряда необычных свойств, которые интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Благодаря большим значениям диэлектрической проницаемости ϵ' , наличию спонтанной поляризации P_s , а также нелинейной зависимости ϵ' и P от напряженности электрического поля E сегнетоэлектрики представляют большой интерес для технического применения.

Исследования неоднородных сегнетоэлектрических материалов в последние годы стимулируются обнаружением у них целого ряда необычных свойств, которые интересны как с практической, так и с фундаментальной точек зрения. С одной стороны, обнаружение изменения свойств компонентов в сегнетоэлектрических композитах стимулирует развитие теоретических представлений о механизмах взаимодействия между сегнетоэлектрическими компонентами и между сегнетоэлектриком и матрицей. С другой – исследование таких материалов актуально с практической точки зрения, т.к. они широко используются в микроэлектронике для создания миниатюрных конденсаторов с большой удельной емкостью, нелинейных элементов, энергонезависимой памяти, датчиков температуры, пироприемников и т.д. В этой связи возникает необходимость поиска неоднородных материалов, обладающих лучшими характеристиками для практических применений.

Сегнетоэлектрические композиты могут иметь самую различную структуру: полярные частицы в слабо поляризуемой матрице, полярные частицы в сильно поляризуемой матрице, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Существующие при этом взаимодействия между компонентами композита могут существенно влиять на их свойства (диэлектрические свойства, температуры фазовых переходов и т.д.)

Особый интерес среди композитов занимают нанокompозиты, полученные путем внедрения сегнетоэлектриков в нанопористые матрицы. На физические свойства таких структур оказывают влияние размер и геометрия сетки пор, степень заполнения пор, взаимодействие частиц как со стенками матрицы, так и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики полученных таким образом нанокompозитов могут значительно отличаться от характеристик как соответствующих объемных материалов, так и изолированных малых частиц.

При работе с композитами и нанокompозитами определить область существования полярного состояния стандартными методиками (петли гистерезиса, пирозэффект и т.д.) не всегда представляется возможным. Используемый в работе метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС) является более универсальным и позволяет определить область существования сегнетоэлектрического состояния в композитах и нанокompозитах. Этот метод заключается в генерации высших гармоник при подаче на образец синусоидального напряжения. Анализируя температурные зависимости высших гармоник, можно определить значения нелинейных диэлектрических восприимчивостей и спон-

танной поляризации, выявить температуру исчезновения P_s и рассчитать коэффициенты в разложении Ландау-Гинзбурга.

Цель работы – выявить вклад различных механизмов, влияющих на температуры фазовых переходов компонентов в смесевых и матричных композитах на основе сегнетоэлектриков и на их диэлектрические свойства.

Объектами исследования являются сегнетоэлектрические композиты, перспективные для использования в качестве материалов электронной техники. Основное внимание уделено следующим материалам:

- композиты типа сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$;
- смесь сегнетоэлектрических порошков $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ и PbTiO_3 и композиты $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ на их основе;
- композитная керамика сегнетоэлектрик-мультиферроик $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$;
- двойные солевые системы: сегнетоэлектрик-параэлектрик $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$; сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$;
- нанокompозиты на основе нанопористых материалов (силикатные материалы SBA-15 и MCM-41; пленки Al_2O_3 , опалы, пористые стекла) и сегнетоэлектриков (KNO_3 , KIO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$).

Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью исследовать композиты с различными механизмами взаимодействия между компонентами и проследить изменение свойств композитов при изменении их состава.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изготовить смесевые и матричные композиты, отличающиеся размерами сегнетоэлектрических частиц, значениями спонтанной поляризации и температурой фазовых переходов компонентов.
2. Экспериментально исследовать эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков методом дифференциального термического анализа.
3. Получить температурные зависимости линейных и нелинейных диэлектрических свойств изготовленных композитов. Проанализировать изменение этих свойств в зависимости от состава композитов.
4. Выявить механизмы взаимодействия, влияющие на сдвиг температур фазовых переходов в смесевых сегнетоэлектрических композитах.
5. Определить влияние материала матрицы на фазовые переходы сегнетоэлектрических включений в составе матричных нанокompозитов.

Научная новизна заключается в развитии метода нелинейной диэлектрической спектроскопии и расширении границ его применимости для микро- и нанокompозитных материалов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков.

Принципиально **новыми** являются следующие результаты:

1. Показано, что электрические взаимодействия проявляются на сравнительно больших расстояниях в смеси сегнетоэлектрических порошков бромида диизопропиламмония $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) и титаната свинца $PbTiO_3$, оказывая влияние на сегнетоэлектрические фазовые переходы DIPAB.
2. Установлено, что в сегнетоэлектрических нанокompозитах $KNO_3/MCM-41$ (3,7 и 2,6 нм), KNO_3/Al_2O_3 (240 и 45 нм) происходит стабилизация сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Температурный интервал сегнетоэлектрической фазы определяется типом нанопористой матрицы и размером пор.
3. Показано, что для композитной керамики $(BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ увеличение доли $BaTiO_3$ приводит к росту нелинейности и понижению температуры Нееля $BiFeO_3$.
4. Впервые установлено, что формирование сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония $C_6H_{16}NI$ (DIPAI) определяется температурной предысторией. Сегнетоэлектрическая фаза возникает после нагрева образца до 420 К.
5. Впервые для тиомочевины, внедренной в наноразмерные силикатные матрицы MCM-41 и Al_2O_3 , выявлено существенное увеличение температуры Кюри. Величина ее сдвига составляет 15, 21 и 31 К для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/MCM-41$ (4,0 нм), $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (100 нм) и $SC(NH_2)_2/MCM-41$ (60 нм) соответственно.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для смеси сегнетоэлектрических порошков DIPAB и $PbTiO_3$ и композитов $(DIPAB)_x/(PbTiO_3)_{1-x}$ на их основе с объемным содержанием титаната свинца более 10% электрические взаимодействия между компонентами приводят к возникновению дополнительных фазовых переходов в DIPAB.
2. Диполь-дипольные взаимодействия между компонентами композитов $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$, $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$ и $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$ приводят к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевины. Наибольшее понижение температуры Кюри на 6 К наблюдается для $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$.
3. В композитной керамике на основе мультиферроика и сегнетоэлектрика $(BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ при увеличении x от 0 до 0,75 происходит уменьшение температуры Нееля для мультиферроика $BiFeO_3$ от 645 до 575 К.
4. В двойных солевых системах $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_2)_x$, $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x$ и $(KNO_3)_{1-x}/(NH_4NO_3)_x$ происходит расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, по сравнению с чистым нитратом калия, что связано с частичным образованием твердых растворов. Максимальный интервал существования сегнетоэлектрической фазы наблюдается для состава $(KNO_3)_{0,90}/(NaNO_3)_{0,10}$ и составляет около 270 К.
5. При внедрении KNO_3 в нанопористые матрицы (Al_2O_3 , MCM-41) происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы за счет понижения температуры перехода из ромбоэдрической в ромбическую фазу. Для KNO_3 в пленках Al_2O_3 при изменении диаметра пор с 240 до 45 нм интервал существования сегнетоэлектрической фазы увеличивается с 40 до 90

К. Для пленок на основе SiO_2 (MCM-41) при диаметре пор 4,0 нм интервал сегнетоэлектрической фазы составляет ~ 70 К.

6. Для иодата калия в порах Al_2O_3 происходит понижение температуры структурных переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ на 5 и 24 К. Для KIO_3 в порах нанокристаллической целлюлозы наблюдается повышение температуры структурных переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ относительно объемного KIO_3 на 20 и 24 К соответственно.
7. Механические напряжения, возникающие в результате разных коэффициентов теплового расширения $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и пористых матриц Al_2O_3 и SiO_2 приводят к повышению температуры Кюри тиомочевины. Сдвиг температуры фазового перехода зависит от материала матрицы и размера пор.

Практическая значимость

Микро- и нанонеоднородные материалы, созданные на основе сегнетоэлектриков, могут обладать значительной нелинейной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от поля. Эта особенность позволяет создавать электрически управляемые материалы с заданными характеристиками путем изменения размера и взаимного расположения компонентов для создания функциональных устройств микро- и наноэлектроники. Полученные в представленном исследовании результаты уточняют имеющуюся научную информацию о линейных и нелинейных диэлектрических свойствах сегнетоэлектрических двойных солевых систем, микро- и нанокомпозитов, а также расширяют представления о влиянии размера частиц и взаимного расположения компонентов в сегнетоэлектрических нанокомпозитах на фазовые переходы, возникающие в сегнетоэлектрической компоненте.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов, полученных в диссертационной работе, определяются: комплексным использованием различных многократно проверенных современных экспериментальных методов, включая нелинейную диэлектрическую спектроскопию, дифференциальный термический анализ, растровую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ; воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами. Результаты получены с использованием современных средств обработки и анализа экспериментальных данных и соответствуют существующим теоретическим представлениям и моделям.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на различных конференциях, симпозиумах и семинарах международного, всероссийского и регионального уровня: 10th, 11th и 14th международных симпозиумах «Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity» (Yokohama, Japan, 2010; Yekaterinburg, Russia, 2012; St. Petersburg, 2018); 2-ом, 4-ом и 5-ом международном междисциплинарном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону, 2010, 2014, 2016); международной конференции «Исследования материалов с использованием методов термического анализа, калориметрии и сорбции газа» (Санкт-Петербург, 2012); международном симпозиуме «2010 Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technologies» (Harbin, China, 2010); международных научных конференциях «Физика диэлектриков» (Санкт-

Петербург, 2014, 2017); Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Vladivostok, 2015); XIII Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Казань, 2015); 8-ом и 9-ом международных семинарах «International Seminar on Ferroelastic Physics» (Воронеж, 2015, 2018); международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100) (Екатеринбург, 2020); XVIII, XIX, XX и XXI всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (Санкт-Петербург, 2008; Москва, 2011; Красноярск, 2014; Казань, 2017); третьей всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009); всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, 2012); VIII, IX, X, XI, XII, XIV, XV и XVI региональных научных конференциях «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, Хабаровск, Владивосток, 2009-2020).

Связь работы с Государственными программами и НИР. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (проекты №2.401.2011 и №2015.424) и РФФИ (проект №19-29-03004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 50 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах из перечня ВАК РФ, получено 7 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль в выборе направления исследований, формулировании задач и выборе подходов к их решению, анализе результатов и их обобщении. Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены автором лично или при его участии. Экспериментальная часть работы выполнена автором совместно с аспирантами и сотрудниками Благовещенского государственного педагогического университета, о чем свидетельствуют совместные публикации.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, включает 17 таблиц, 121 рисунок и библиографию из 282 наименования. Общий объем диссертации – 232 стр. машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы выбор направления и актуальность проведенных исследований. Сформулированы цель и задачи работы, указаны новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации результатов работы, личного вклада автора, публикациях по теме диссертации.

В первой главе «Структурная неустойчивость в сегнетоэлектриках и связанная с ней нелинейность (литературный обзор)» представлены существующие подходы для описания фазовых переходов в сегнетоэлектриках. Рассмотрены теоретические основы диэлектрической нелинейности и методы ее измерения. Сделан анализ особенностей сегнетоэлектрических наноматериалов.

Высокая диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектриков около температуры Кюри связана с природой сегнетоэлектричества. В 30-х годах двадцатого века И.В. Курчатов сделал первую попытку качественного объяснения воз-

никновения спонтанной поляризации. Подход на основе микроскопических соображений был предложен в работах Дж. Слэтера. Он показал, что межъячеечное диполь-дипольное взаимодействие может приводить к понижению полной энергии кристалла.

Далее, в 50-х годах двадцатого века, В.Л. Гинзбург, используя теорию Л.Д. Ландау, разработал феноменологическую теорию для описания сегнетоэлектрических структурных фазовых переходов второго рода. Он определил связь коэффициента при члене второй степени в разложении свободной энергии с коэффициентом упругости кристалла. При приближении к температуре Кюри этот коэффициент должен обращаться в ноль, что связано с существованием в кристалле критического колебания, частота которого стремится к нулю. Обобщение феноменологической теории для сегнетоэлектриков с фазовыми переходами первого рода было сделано А.Ф. Девонширом.

Связь спонтанной поляризации с динамикой решетки окончательно была указана в работах П.В. Андерсона и В. Кокрена. Причина «размягчения» активного оптического поперечного колебания – сокращение вклада сил близко- и дальнего действия в его частоту. Эти представления получили дальнейшее развитие в работах В. Вакса, Р. Коули, Б. Силвермена, В. Дворака и других авторов.

И.Б. Берсукером, Б.Г. Вехтером, П.И. Консиным и Н.Н. Кристофелем в 70-е годы была разработана теория, в которой возникновение сегнетоэлектрического фазового перехода объясняется межзонным электрон-фононным взаимодействием. Разумной температурной зависимости критического колебания и параметра порядка удалось добиться при учете межзонного обменного рассеяния электронов на критических колебаниях решетки. Наиболее успешное применение теория получила для сегнетоэлектриков-полупроводников, в которых температура Кюри меняется от концентрации носителей заряда. Однако нелинейные диэлектрические свойства в рамках межзонной теории не рассматривались.

В 90-е годы ученые вернулись к идее о поляризационном механизме сегнетоэлектрической неустойчивости на квантовом уровне (теория *ab initio*). Из первых принципов был проведен расчет свойств ряда ионных кристаллов и были получены результаты, которые вносят существенный вклад в понимание возникновения сегнетоэлектричества.

Для описания диэлектрической нелинейности сегнетоэлектриков, как правило, используют феноменологическую теорию Ландау-Гинзбурга. Для одноосного сегнетоэлектрического кристалла плотность термодинамического потенциала записывается в виде ряда по некоторому малому параметру, в качестве которого выбрана поляризация P

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha (T - T_c) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + EP + \dots, \quad (1)$$

где E – напряженность электрического поля, T_c – температура Кюри, α , β и γ – коэффициенты в разложении Ландау. Выражение (1) справедливо около точки Кюри и описывает фазовый переход второго рода при $\beta > 0$ и $\gamma \geq 0$, а при $\beta < 0$ и $\gamma > 0$ – переход первого рода.

Выражения для нелинейных диэлектрических проницаемостей ε_2 и ε_3 в рамках теории Ландау-Гинзбурга впервые были получены в [1,2]. В случае фазового перехода второго рода ε_2 и ε_3 равны:

$$\varepsilon_2 = -3\beta P_s \chi^3, \quad (2)$$

и

$$\varepsilon_3 = (-\beta + 18\beta^2 P_s^2 \chi) \chi^4. \quad (3)$$

Для сегнетоэлектрических кристаллов, в которых происходят фазовые переходы первого рода, для нелинейных проницаемостей можно записать:

$$\varepsilon_2 = -(3\beta + 10\gamma P_s^2) P_s \chi^3, \quad (4)$$

$$\varepsilon_3 = -[\beta + P_s^2(10\gamma - 18\chi\beta^2 - 120\chi\beta\gamma P_s^2 - 200\chi\gamma^2 P_s^4)] \chi^4. \quad (5)$$

Итак, в случае фазового перехода первого рода ε_2 всегда отрицательна и должна исчезать при температуре T_c . Диэлектрическая проницаемость третьего порядка ε_3 не изменяет свой знак при T_c , в отличие от перехода второго рода.

Таким образом, анализируя зависимость $\varepsilon_3(T)$ в интервале температур, охватывающем фазовый переход, можно определить род и температуру фазового перехода. Если ε_3 имеет положительный знак, и он не меняется ниже и выше T_c , то наблюдается переход первого рода. С другой стороны, если ε_3 имеет положительный знак ниже T_c , но становится отрицательным выше T_c , то наблюдается переход второго рода.

Во второй главе «Линейные и нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических материалов вблизи фазовых переходов (обзор экспериментальных работ)» сделан анализ существующих экспериментальных данных по исследованию различных сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии.

Величина диэлектрической нелинейности зависит от типа исследуемого сегнетоэлектрика и от того, насколько близко от фазового перехода проводятся измерения. Для некоторых материалов нелинейность проявляется в области слабых полей, для других – в области достаточно высоких напряженностей. Исследованию нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектриков посвящен ряд монографий и научных статей.

Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что для сегнетоэлектриков с фазовыми переходами второго рода (сегнетова соль, триглицинсульфат, германат свинца, триглициннитрат) наиболее чувствительной к сегнетоэлектрическому фазовому переходу является восприимчивость третьего порядка χ_3 , которая перед переходом имеет максимум и в точке перехода обращается в ноль.

Для сегнетоэлектриков с фазовыми переходами первого рода (титанат бария, цирконат свинца) восприимчивость χ_3 перед сегнетоэлектрическим переходом резко уменьшается, принимая минимальное значение в точке Кюри. В параэлектрической фазе χ_3 слабо зависит от температуры.

Показано, что метод НДС эффективен для исследования фазовых переходов не только для монокристаллов сегнетоэлектриков, но также для релаксоров, мультиферроиков и композитов.

В третьей главе «Объекты и методы исследования» описаны методики приготовления и исследования образцов, сделан краткий обзор свойств исследуемых сегнетоэлектриков и пористых матриц.

Для приготовления композитов $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ использовались порошки тиомочевины, титаната бария (≤ 30 мкм), титаната свинца (≤ 30 мкм) и ниобата лития (≤ 30 мкм). Вещества, взятые в соответствующих объемных процентах, тщательно перемешивались, и из приготовленной смеси прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной около 1 мм.

Смесь порошков DIPAB и PbTiO_3 изготавливалась путем тщательного перемешивания порошков PbTiO_3 (с частицами размером ~ 1 мкм) и DIPAB (~ 10 мкм). Композитные образцы $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ (содержащие от 5 до 45 объемных % PbTiO_3) были получены прессованием смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 при давлении $\sim 10^4$ кг/см². Образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм.

Композитная керамика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,25, 0,5$ и $0,75$) была получена из порошков BaTiO_3 и BiFeO_3 , которые смешивались в соответствующих пропорциях с добавлением поливинилового спирта и прессовались в форме дисков с последующим спеканием при 1373 К в течение 3 часов.

Двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ изготавливались по следующей методике. Исходные вещества в соответствующих пропорциях растворялись в дистиллированной воде с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Полученный раствор выпаривался при температуре 423 К. Из порошков при давлении ~ 7000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1,2 мм.

Для получения матричных нанокompозитов были использованы следующие пористые материалы:

- 1) мезопористые силикатные материалы, обладающие сотовой структурой пор: MCM-41 (2,6, 3,7 и 4,0 нм) и SBA-15 (7,5 и 5,2 нм);
- 2) пленки MCM-41 (4,0 нм) на поверхности алюминиевой фольги;
- 3) опалы (диаметры вписанных в октаэдрические и тетраэдрические пустоты сфер ~ 110 и ~ 60 нм);
- 4) пористые боросиликатные стекла (средний размер пор 7 нм);
- 5) нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) с диаметром каналов-пор 50-100 нм;
- 6) пленки Al_2O_3 с размером пор 330, 300, 240, 190, 100, 90, 60 и 45 нм.

Внедрение сегнетоэлектриков в пористые матрицы проводилось из раствора. Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости использовался цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 20-10⁶ Гц и рабочим напряжением 0,7 В.

Для исследования сегнетоэлектрических фазовых переходов использовался метод нелинейной диэлектрической спектроскопии. Схема установки для температурных исследований высших гармоник показана на рис. 1. Сигнал кратных гармоник снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на АЦП ZET 230. Для проведения измерений была выбрана частота 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегне-

тоэлектриках и характеристиками измерительной системы. Для описания нелинейности исследуемых образцов использовался коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ – отношение амплитуды сигнала на тройной частоте к амплитуде основного сигнала

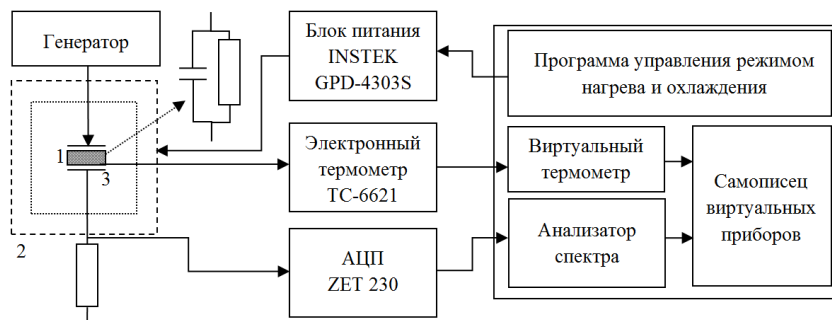


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования сегнетоэлектриков методом НДС. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и емкостью C : 1 – исследуемый образец, 2 – термостат, 3 – термопара

В четвертой главе «Взаимодействия компонентов, приводящие к сдвигу фазовых переходов в сегнетоэлектрических смесевых композитах» представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств композитных сегнетоэлектрических структур: композитов $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$; смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 и композитов $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ на их основе; композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$.

Зависимости $\varepsilon'(T)$, полученные при нагреве и при охлаждении композитов на основе тиомочевины, представлены на рис. 2. Для всех образцов хорошо видны два максимума на кривой $\varepsilon'(T)$, соответствующие низкотемпературному сегнетоэлектрическому и структурному фазовым переходам. Температура структурного перехода почти не зависит от состава композита и составляет 202–203 К, в то время как сегнетоэлектрический переход размывается, и его температура при нагреве/охлаждении зависит от типа частиц включений. Максимальное понижение температуры Кюри тиомочевины на 6 К наблюдается при добавлении частиц BaTiO_3 .

Согласно ИК спектрам, полученным для композитов $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$, химического взаимодействия между компонентами не происходит. Барический эффект, возникающий в результате разных коэффициентов теплового расширения компонентов, также не должен давать существенный вклад в понижение температуры Кюри тиомочевины. В пользу этого говорит то, что для BaTiO_3 линейный коэффициент теплового расширения в три раза меньше, чем для LiNbO_3 .

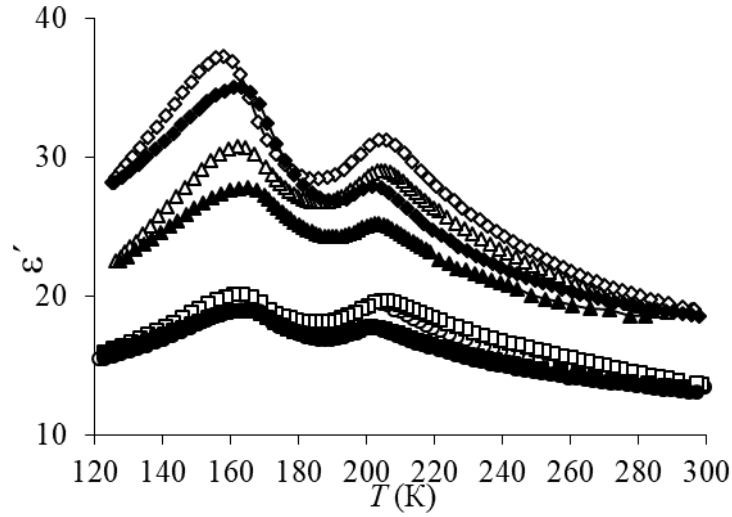


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon''(T)$ на частоте 1 МГц для композитов: $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0.90}/(\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ – ромбы; $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0.90}/(\text{PbTiO}_3)_{0.10}$ – треугольники; $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0.90}/(\text{LiNbO}_3)_{0.10}$ – квадраты. Круги соответствуют $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Заполненные символы – нагрев, пустые – охлаждение

В эксперименте частицы BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 имели одинаковый размер, одинаковую концентрацию, и образцы получены по одной технологии, поэтому различное действие частиц внедрения может быть обусловлено только электрическим (диполь-дипольным) взаимодействием между частицами.

Для понимания роли диполь-дипольного взаимодействия на температуру Кюри в композитах рассмотрим массив микрочастиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Разложение плотности свободной энергии композита, в соответствии с теорией Ландау – Гинзбурга, должно содержать энергию основного компонента, энергию включений и энергию их взаимодействия:

$$F = \sum_i \int_{V_i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \sum_j \int_{V_j} \left(F_{0j} + \frac{1}{2} \alpha_j P_j^2 + \frac{1}{4} \beta_j P_j^4 + \dots \right) dv_j + \Delta F_{ij}, \quad (6)$$

где α_i , α_j , β_i , β_j – коэффициенты разложения Ландау, F_{0i} и F_{0j} – вклады в свободную энергию, не зависящие от поляризации, для первого и второго сегнетоэлектрика соответственно, P_i – поляризация частиц первого сегнетоэлектрика, P_j – поляризация частиц второго сегнетоэлектрика, ΔF_{ij} – энергия взаимодействия между частицами.

Энергия электрического взаимодействия между дипольными частицами будет складываться из энергий Кеезома и Дебая. В случае, когда расстояние R между частицами в несколько раз превышает размеры частиц, энергия ΔF_{ij} системы дипольных частиц будет иметь вид:

$$\Delta F_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \left[\int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{2(P_i P_j)}{R_{ij}^3} \right) dv_i dv_j + \int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{\epsilon_i P_j^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j + \int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{\epsilon_j P_i^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j \right], \quad (7)$$

где P_i и P_j – средние значения поляризации частиц, ϵ_1 , ϵ_2 – диэлектрические проницаемости частиц, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Первое слагаемое в (7) представляет собой энергию Кеезома (энергия взаимодействия частиц с готовыми дипольными моментами), второе и третье – энергию Дебая (энергия взаимодействия дипольной и недипольной частиц, обусловленная наведенной поляризацией).

Температура фазового перехода в частицах $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ будет определяться из условия минимума свободной энергии системы частиц с учетом взаимодействия:

$$\frac{dF_i}{dP_i} = \frac{d}{dP_i} \left[\sum_i \int_{V_i} \left(\frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \Delta F_{ij} \right] = 0. \quad (8)$$

Из соотношений (7) и (8) следует, что температура фазового перехода системы частиц тиомочевины, по сравнению с температурой фазового перехода в чистой тиомочевине, будет зависеть от концентрации и размеров частиц внедрения, величины их спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости.

Для оценки энергии ΔF_{ij} в температурной области перехода тиомочевины сегнетоэлектрическая-параэлектрическая фаза использовались усредненные по осям значения диэлектрической проницаемости ϵ' и спонтанной поляризации P_s . Для титаната бария ϵ' меняется в пределах 450–500 и P_s – от 8 до 12 мкКл/см² [3]; для титаната свинца значение ϵ' меняется в пределах 80–90 и P_s в пределах 50–60 мкКл/см² [4]; для ниобата лития ϵ' меняется в пределах 40–48 и P_s – в пределах 70–75 мкКл/см² [4]. Численные расчеты показывают, что самое большое значение ΔF_{ij} и самое сильное изменение свободной энергии при фазовом переходе наблюдается для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, что подтверждается экспериментально.

Таким образом, присутствие частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 в тиомочевине приводит к размытию и сдвигу в низкотемпературную область сегнетоэлектрического фазового перехода, в сравнении с поликристаллической $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

На рис. 3 показаны температурные зависимости сигнала ДТА для смеси порошков DIPAB (с частицами размером ~ 10 мкм), и PbTiO_3 (~ 1 мкм). При x от 0 до $\sim 0,1$ наблюдается один структурный переход при температурах $T_1 \approx 424$ К в режиме нагрева и $T_2 \approx 421$ К в режиме охлаждения. Температурный гистерезис обусловлен переходом первого рода. Увеличение содержания титаната свинца более $x = 0,1$ приводит к появлению дополнительных, более широких аномалий на кривых ДТА при T_3 в режиме нагрева и при T_4 в режиме охлаждения. Четыре аномалии на кривых ДТА четко наблюдаются до значений $x \approx 0,4$, и при содержании титаната свинца $x = 0,45$ аномалии при T_1 и T_2 исчезают.

На рис. 3 приведены зависимости температур фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 от концентрации PbTiO_3 , определенные по кривым ДТА. Для композитов аномалии ДТА наблюдаются при тех же температурах, что для порошков (с точностью до 1 К). Разница заключается лишь в том, что четыре перехода наблюдаются в интервале x от 0,1 до 0,35.

Таким образом, для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 и композитов $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ увеличение объемной доли PbTiO_3 ($x > 0,1$) приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов при нагреве и охлаждении.

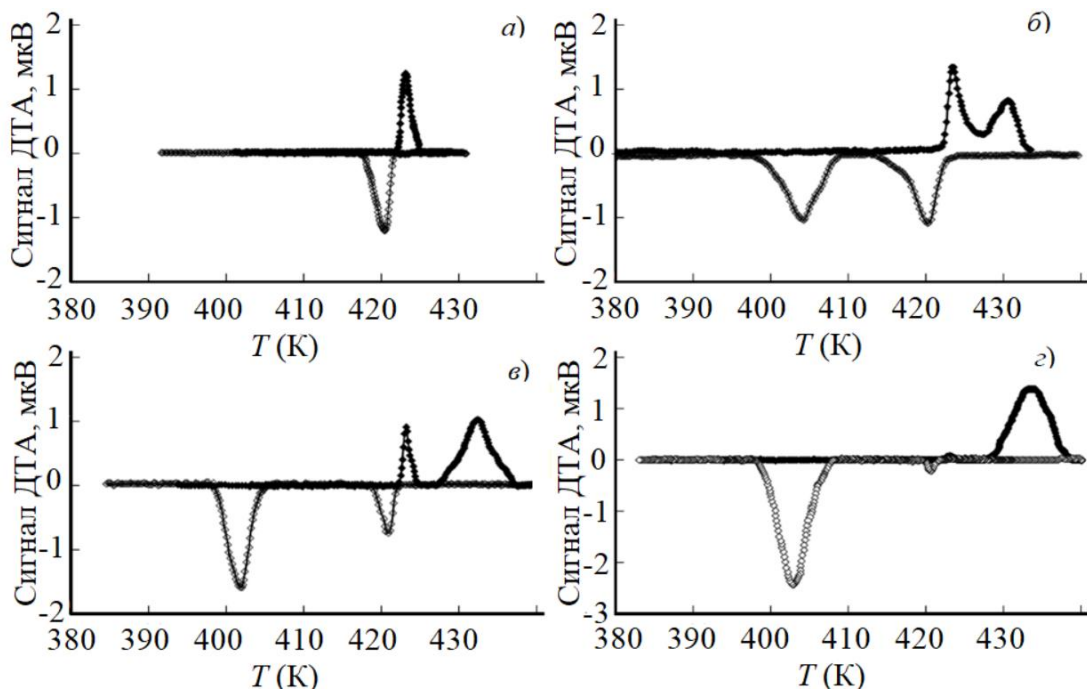


Рис. 3. Температурная зависимость сигнала ДТА для смеси порошков DPAВ и PbTiO₃ при $x = 0,05$ (а), $0,15$ (б), $0,30$ (е) и $0,45$ (з). Положительный сигнал – нагрев, отрицательный – охлаждение

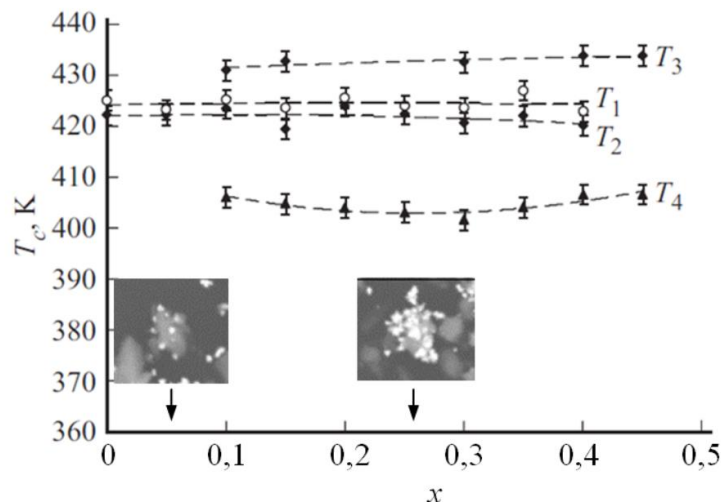


Рис. 4. Температуры фазовых переходов для смеси порошков DPAВ и PbTiO₃ в зависимости от концентрации титаната свинца x , определенные по данным ДТА

Анализируя график зависимости температур фазовых переходов от содержания PbTiO₃ и фрагменты электронных фотографий смеси порошков (рис. 4), можно заключить, что в смеси порошков присутствуют два состояния частиц DPAВ: первые – не имеющие в ближайшем окружении частиц PbTiO₃, и их фазовые переходы (T_1 и T_2) соответствуют фазовым переходам изолированных частиц DPAВ; вторые – соседствующие с дипольными частицами PbTiO₃, и их температуры фазовых переходов (T_3 и T_4) будут определяться с учетом энергии электрического взаимодействия. Это следует из того, что площадь под пиком ДТА, отнесенная к массе образца, для частиц второго сорта увеличивается с ростом содержания PbTiO₃, и при $x \approx 0,45$ частиц первого сорта практически не остается. Температуры T_3 и T_4 слабо зависят от концентрации частиц PbTiO₃, что

может свидетельствовать о том, что при этих температурах термодинамический потенциал имеет некоторые аномалии, и малое изменение энергии взаимодействия приводит к фазовым переходам.

Химических взаимодействий между бромидом диизопропиламмония и титанатом свинца, согласно полученным ИК спектрам, не наблюдается. Поэтому основным механизмом взаимодействия между порошками DIPAB и PbTiO_3 является диполь-дипольное взаимодействие. Задача о нахождении энергии электрического взаимодействия между сегнетоэлектрическими частицами является задачей многих тел и точного решения не имеет. Однако, в общем виде изменение энергии одной частицы DIPAB в результате взаимодействия с n ближайшими частицами PbTiO_3 можно записать в виде:

$$\Delta F_i = \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_i P_j}{\varepsilon_0} + \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_i^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_j} + \sum_{j=1}^n k_{ij} V_i \frac{P_j^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_i} + \dots \quad (9)$$

где первое слагаемое – энергия Кеззома, описывающая взаимодействия частицы DIPAB с n полярными частицами PbTiO_3 . Второе слагаемое – энергия Дебая, учитывающая взаимодействия частицы DIPAB с наведенными дипольными моментами в частицах PbTiO_3 . Третье слагаемое учитывает взаимодействие полярных частиц PbTiO_3 с наведенным дипольным моментом в DIPAB. k_{ij} – размерные коэффициенты, определяемые геометрией частиц и направлением поляризации, V_j – объем j – той частицы PbTiO_3 , V_i – объем частиц DIPAB, ε_i и ε_j – диэлектрические проницаемости частиц DIPAB и PbTiO_3 соответственно. Температуры фазовых переходов в частицах DIPAB будут определяться из условия 8.

Таким образом, электрические взаимодействия проявляются даже на сравнительно больших расстояниях между частицами DIPAB и PbTiO_3 в порошках, оказывая влияния на сегнетоэлектрические фазовые переходы. В этой связи электрические взаимодействия нужно учитывать для всех сегнетоэлектрических микро- и нанокompозитов. В отличие от смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 , для композитов энергия диполь-дипольного взаимодействия больше в связи с меньшим расстоянием между частицами. Вследствие этого исчезновение фазовых переходов, соответствующих DIPAB, происходит при меньшей объемной концентрации PbTiO_3 ($x \approx 0,35$).

Композитная керамика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1) исследовалась в диапазоне температур $296 - 723$ К. На рентгенограммах, полученных при комнатной температуре, для композитной керамики наблюдалась суперпозиция пиков для BaTiO_3 и BiFeO_3 . На рисунке 5 показаны зависимости $\varepsilon'(T)$ для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1) около температуры Нееля в BiFeO_3 . На фоне общего подъема ε' с ростом температуры в композитной керамике и керамике BiFeO_3 наблюдаются широкие максимумы, которые смещаются в область низких температур с увеличением доли BaTiO_3 . Для керамики BiFeO_3 максимум ε' наблюдается вблизи точки Нееля (~ 643 К).

Максимумы ε' вблизи от точки Нееля в чистом BiFeO_3 недавно были обнаружены в некоторых композитных керамических образцах на основе феррита

висмута (см., например [5]) и связывались с магнитоэлектрическим взаимодействием. Рассматривая данную точку зрения, можно связать максимумы диэлектрической проницаемости, наблюдаемые в наших исследованиях, с антиферромагнитным переходом. Согласно результатам, показанным на рис. 5, температура Нееля для композитной керамики уменьшается с увеличением доли BaTiO_3 .

Для подтверждения вывода о влиянии BaTiO_3 на температуру Нееля в BiFeO_3 композитная керамика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ была исследована методами НДС и ДТА. Температурные зависимости коэффициента $\gamma_{3\omega}$ для $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и керамики BiFeO_3 показаны на рис. 6. С ростом температуры от 513 К $\gamma_{3\omega}$ уменьшается, проходя через минимум, и затем увеличивается, но значительно слабее. Минимум коэффициента $\gamma_{3\omega}$ для керамики BiFeO_3 наблюдается вблизи температуры Нееля. Для композитной керамики температура, при которой наблюдается минимум $\gamma_{3\omega}$, сдвигается в сторону низких температур с увеличением x и соответствует максимумам на кривых $\epsilon'(T)$ (рис. 5).

Результаты ДТА подтверждают зависимость от состава сдвиг антиферромагнитного фазового перехода в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (см. вставку на рис. 6).

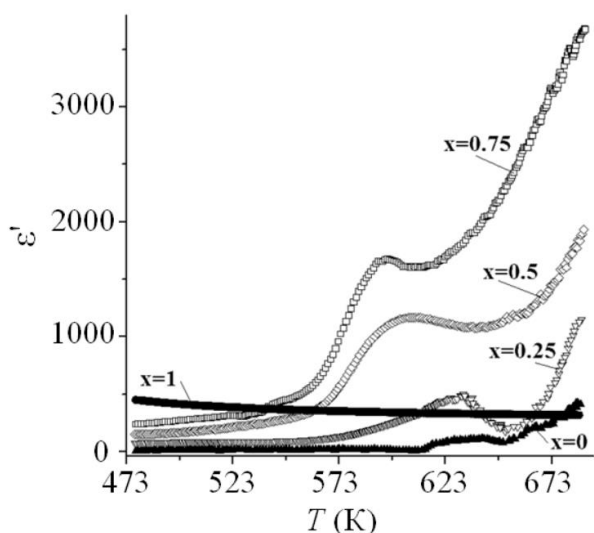


Рис. 5. Температурный ход ϵ' на частоте 1 кГц для керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с x от 0 до 1 вблизи температуры Нееля в BiFeO_3

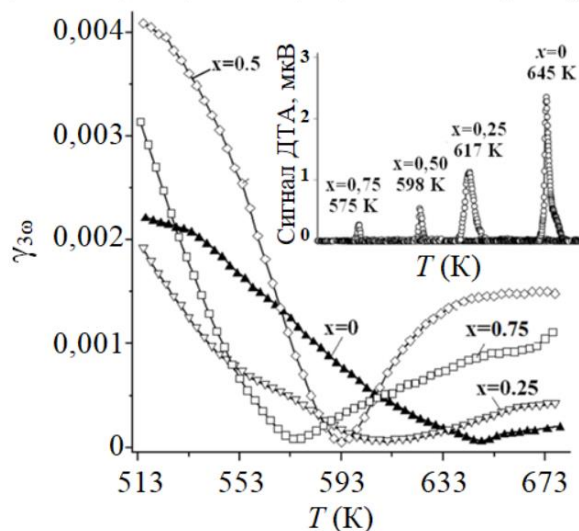


Рис. 6. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с x от 0 до 0,75. На вставке зависимость сигнала ДТА от температуры для $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с x от 0 до 0,75

При температурах выше 948 К на поверхности феррита висмута происходит окисление с образованием пленки $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. В тоже время титанат бария, при высоких температурах отдает кислород. Поэтому в процессе получения композитной керамики образование $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ на границах зерен будет происходить тем интенсивней, чем больше BaTiO_3 присутствует в керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$. На рентгенограммах в области $27-30^\circ$ появляются пики, характерные для $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, интенсивность которых возрастает при росте x . Возникающая на границах зерен прослойка из $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, является антиферромагнетиком с температурой фазового перехода 265 К. Поэтому наиболее вероятным механизмом, приводящим к сниже-

нию температуры Нееля феррита висмута в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, является магнитное взаимодействие двух антиферромагнетиков с разными температурами Нееля.

Таким образом, в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ на основе мультиферроика и сегнетоэлектрика при увеличении x от 0 до 0,75 происходит уменьшение температуры Нееля для BiFeO_3 от 645 до 575 К.

Для нитрата калия сегнетоэлектрическая фаза III формируется при его предварительном нагреве до 453 К, что проявляется в виде дополнительного изгиба на кривой $\epsilon'(T)$ при охлаждении (рис. 7). Согласно данным по коэффициенту третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (рис. 8), температурный интервал существования фазы III составляет примерно 24 К, что согласуется с известными литературными данными [6].

Как показали наши исследования, добавка NaNO_3 , NH_4NO_3 и NaNO_2 существенно меняет свойства нитрата калия. На рис. 7 в качестве примера приведены зависимости $\epsilon'(T)$, полученные при нагреве до 453 К и последующем охлаждении, для двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ ($x = 0,05$ и $0,10$) в сравнении с поликристаллическим KNO_3 . Видно, что петли температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости для двойных солевых систем являются расширенными по сравнению с чистым нитратом калия. При этом температура смыкания кривых $\epsilon'(T)$, полученных в режиме нагрева и охлаждения для $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$, сместилась ниже комнатной температуры до ~ 100 К.

Температурные зависимости коэффициента $\gamma_{3\omega}$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ ($x = 0, 0,05$ и $0,10$) показаны на рис. 8. При увеличении x наблюдается понижение температуры фазовых переходов из фазы I в фазу III (T_{c1}) и из фазы III в фазу II (T_{c2}). Для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$, согласно зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$, сегнетоэлектрическая фаза исчезает при температуре $T_{c2} \approx 100$ К.

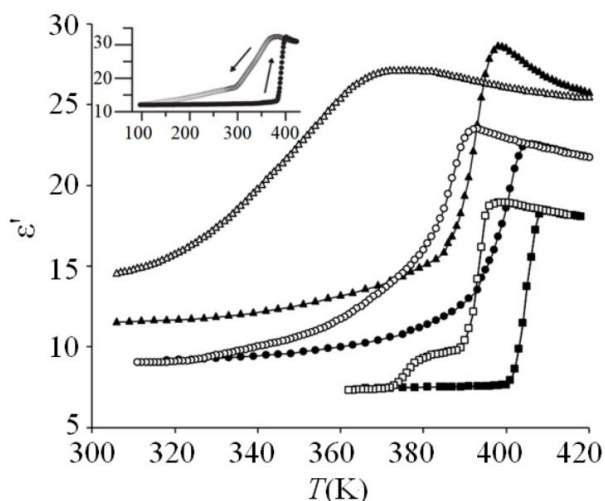


Рис. 7. Зависимости $\epsilon'(T)$, полученные на частоте 1 МГц, для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ ($x = 0$ – квадраты, $x = 0,05$ – круги, $x = 0,10$ – треугольники). На вставке показана зависимость $\epsilon'(T)$ в интервале 90–420 К. Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

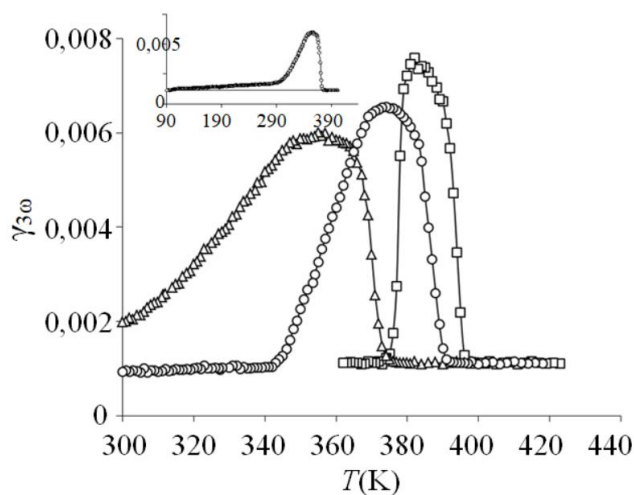


Рис. 8. Температурные зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$, полученные для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ ($x = 0$ – квадраты, $x = 0,05$ – круги, $x = 0,10$ – треугольники). На вставке показана зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ при охлаждении от 453 до 90 К

Для двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ так же, как и для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ указывают на расширение температурного интервала ΔT , в котором существует сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия. В таблице 1 представлены значения температур T_{c1} и T_{c2} , а также температурного интервала ΔT для исследованных двойных солевых систем на основе нитрата калия.

Таблица 1. Значения T_{c1} , T_{c2} и ΔT для KNO_3 и двойных солевых систем на его основе

Образец	T_{c1}, T_{c2}, K	$\Delta T, \text{K}$
KNO_3 (поликристалл)	397, 373	24
$(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_2)_{0,1}$	370, 323	47
$(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,1}$	394, 299	95
$(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_3)_{0,1}$	376, 100	276

Причиной расширения температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия является частичное образование твердых растворов в двойных солевых системах [7]. Согласно результатам рентгенофазовых исследований при комнатной температуре, двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_2)_{0,10}$, $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ и $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,10}$ являются двухфазными, в которых происходит частичное образование твердых растворов. О последнем свидетельствует увеличение параметров решетки нитрата калия в двойных солевых системах.

Таким образом, в двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ происходит расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия при охлаждении, которое возрастает с увеличением x по сравнению с чистым нитратом калия. Максимальный интервал существования сегнетоэлектрической фазы, около 270 К, наблюдается для состава $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$.

Результаты исследований, представленные в главе 4, опубликованы в работах [A1-A3, A6, A11, A15, A17-A19, A24, A28, A48, A50].

В пятой главе «Фазовые переходы в матричных сегнетоэлектрических нанокompозитах» представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств нанокompозитов на основе пористых матриц (мезопористые силикатные матрицы SBA-15 и MCM-41; пленки Al_2O_3 , пористые стекла, искусственные опалы) и сегнетоэлектриков (KNO_3 , KIO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$).

На рис. 9 показаны температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = (\varepsilon - \varepsilon_{\min}) / (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min})$ для KNO_3 в порах пленки MCM-41 (4,0 нм), объемного KNO_3 и KNO_3 в порах порошка MCM-41 (3,7 нм). В ходе измерений образцы нагревались от комнатной температуры до 463 К и затем охлаждались.

На зависимостях $\varepsilon'(T)$, полученных в процессе охлаждения, для всех образцов видны двойные ступеньки, которые связаны с формированием промежуточной сегнетоэлектрической фазы. Для KNO_3 в пленке MCM-41 происходит заметное уширение температурной области существования сегнетоэлектриче-

ской фазы по сравнению с объемным KNO_3 , а также по сравнению с нитратом калия, введенным в поры порошка МСМ-41.

На рис. 10 приведены зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ в исследованных образцах, полученные при охлаждении. Интервал существования сегнетоэлектрической фазы для нанокомпозитных образцов значительно шире по сравнению с объемным KNO_3 за счет понижения температуры перехода III→II. Для случая нитрата калия в пленке МСМ-41 и порошке МСМ-41 интервал полярной фазы расширяется до 70 К и 44 К соответственно.

Для установления влияния размера пор порошков МСМ-41 на интервал полярной фазы в KNO_3 были проведены сравнительные исследования нанокомпозитов на основе МСМ-41 с размером пор 3,7 и 2,6 нм. Результаты диэлектрических исследований указывают на расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы при уменьшении размера пор. Так, для $\text{KNO}_3/\text{МСМ-41}$ (2,6 нм), заполненных нитратом калия, полярная фаза нитрата калия расширяется до 50 К.

Различие в сдвигах фазовых переходов для нитрата калия в пленке и порошке МСМ-41 может быть связано с нарушением структуры пор в процессе прессования порошка МСМ-41 и соответствующего уменьшения степени упорядочения сетки пор.

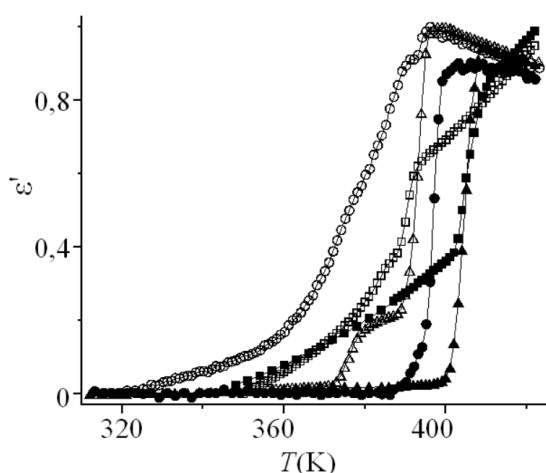


Рис. 9. Температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости ϵ' для KNO_3 в порах пленки МСМ-41 (круги), в порах прессованного порошка МСМ-41 (квадраты) и для объемного KNO_3 (треугольники) на частоте 1 МГц. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

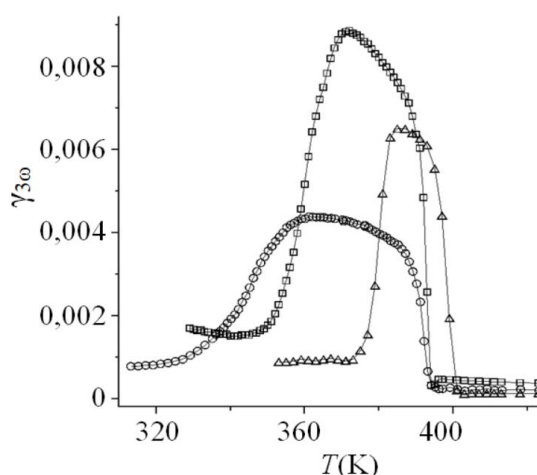


Рис. 10. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для KNO_3 в порах пленки МСМ-41 (круги), в порах прессованного порошка МСМ-41 (квадраты) и для объемного KNO_3 (треугольники), полученные при охлаждении

На рис. 11 показаны температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon' = (\epsilon - \epsilon_{\min}) / (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min})$ для KNO_3 в пленках Al_2O_3 в сравнении с объемным KNO_3 . Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$, полученные при охлаждении, приведены на рис. 12. Для KNO_3 в пленках Al_2O_3 с размерами пор 240 и 45 нм интервал существования сегнетоэлектрической фазы составляет 40 и 90 К соответственно.

Таким образом, внедрение KNO_3 в нанопористые матрицы (MCM-41, Al_2O_3) приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы за счет понижения температуры перехода из ромбоэдрической фазы III в ромбическую фазу II.

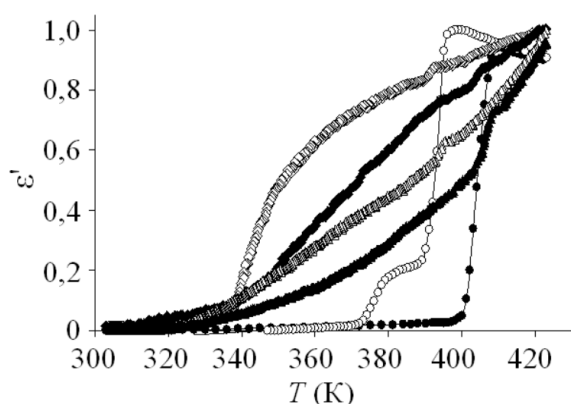


Рис. 11. Зависимости $\epsilon'(T)$ для KNO_3 в пленках Al_2O_3 с размерами пор 240 (ромбы) и 45 нм (треугольники) и для объемного KNO_3 (круги) на частоте 1 МГц. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

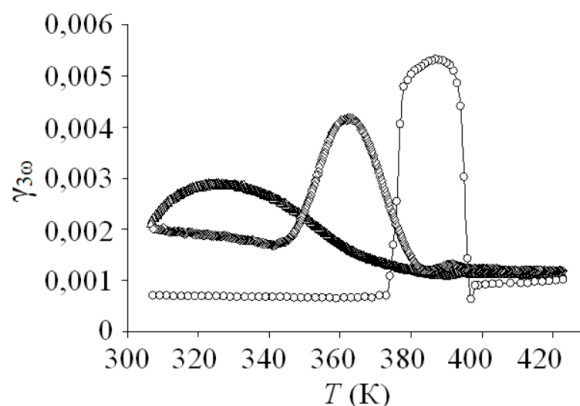


Рис. 12. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для KNO_3 в пленках Al_2O_3 с размерами пор 240 (ромбы) и 45 нм (треугольники) и для объемного KNO_3 (круги), полученные при охлаждении

Для KIO_3 зависимость $\epsilon'(T)$ имеет четыре аномалии в интервале температур 80 – 500 К: наблюдаются пики диэлектрической проницаемости при 113, 263 и 345 К, а также резкое уменьшение ϵ' около 485 К (рис. 13, а), что характерно для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Согласно результатам измерений, коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ поликристаллического KIO_3 зависит от температуры и имеет аномалии при переходах V→IV, IV→III, III→II (рис. 13, б). Аномалий при фазовом переходе II→I не наблюдается. Можно предположить, что высокая нелинейность связана с пьезоэлектрическими свойствами иодата калия в параэлектрической фазе вследствие его нецентросимметричной структуры.

Для композита $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на зависимости $\epsilon'(T)$ (рис. 13, а) видны две аномалии, соответствующие фазовым переходам IV→III и III→II, которые сдвинуты в область низких температур на $5 \pm 0,5$ и 24 ± 1 К соответственно. Согласно результатам измерений, представленным на рис. 13, б, на зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ видна только одна аномалия, соответствующая переходу II→III. Минимум коэффициента $\gamma_{3\omega}$ наблюдается при температуре около 268 К, что на 5 К меньше, чем для поликристалла KIO_3 .

Температурные зависимости емкости C и коэффициента $\gamma_{3\omega}$ для НКЦ, заполненной KIO_3 , показаны на рис. 14. На кривой $C(T)$ прослеживаются четыре аномалии при температурах 264 ± 1 , 283 ± 1 , 346 ± 1 и 370 ± 1 К, соответствующие фазовым переходам (рис. 14, а). Других аномалий в температурном интервале 80 – 360 К не наблюдалось. Присутствие объемного иодата калия, не вошедшего в поры, проявляется в наличии небольшого максимума на кривой $C(T)$ и минимума на температурной зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ (рис. 14, б) при температуре 264 ± 1 К, которые соответствуют фазовому переходу IV→III. Острый

максимум при температуре 283 ± 1 К на кривой $C(T)$ соответствует переходу IV→III для наноструктурированного КЮ₃, находящегося в каналах НКЦ.

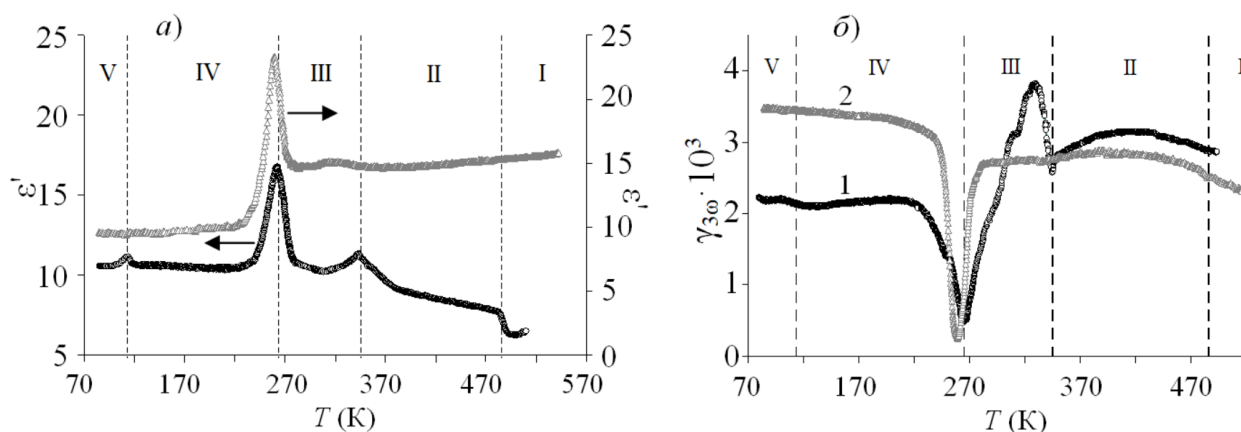


Рис. 13. Зависимости $\epsilon'(T)$ (а) и $\gamma_{3\omega}(T)$ (б) для поликристаллического КЮ₃ (1) и композита КЮ₃/Al₂O₃ (2). Пунктирными линиями обозначены температурные границы фаз в КЮ₃

Коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при фазовом переходе IV→III для наноструктурированного (как и для объемного) иодата калия (рис. 14, б) принимает минимальное значение и при дальнейшем нагревании возрастает примерно в четыре раза.

Фазовый переход III→II для нанокompозита КЮ₃/НКЦ также проявляется в виде двух размытых пиков на зависимости $C(T)$: первый – около 346 ± 1 К (он соответствует объемному КЮ₃), второй – при температуре 370 ± 1 К (соответствует наноструктурированному КЮ₃, см. вставку на рис. 14, а). Коэффициент $\gamma_{3\omega}$ при данных температурах аномалий не имеет, что связано с малыми изменениями емкости и малой спонтанной поляризацией КЮ₃ около температур 346 и 370 К (рис. 14, б).

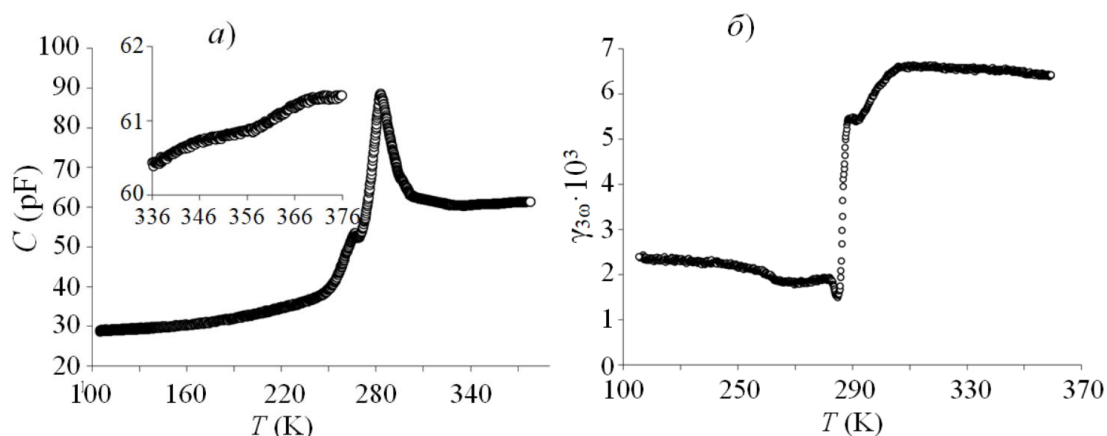


Рис. 14. Температурные зависимости емкости C (а) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (б) для нанокompозита КЮ₃/НКЦ (частота – 2 кГц). На вставке представлен температурный ход емкости в интервале 336 – 386 К (частота – 1 кГц)

Таким образом, сдвиг температуры фазовых переходов иодата калия зависит от типа матрицы. Для иодата калия в порах Al₂O₃ происходит понижение температуры структурных переходов IV→III и III→II на 5 и 24 К, а для КЮ₃ в порах нанокристаллической целлюлозы наблюдается повышение температуры структурных переходов IV→III и III→II относительно объем-

ного KIO_3 на 20 и 24 К соответственно.

Исследования, проведенные для объемной тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 15), выявили две аномалии диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом T_c и несоразмерном T_i фазовых переходах. Зависимости $\epsilon'(T)$ для нанокомпозитных образцов сильно размыты и имеют активационный характер (рис. 15, 16). Максимумы $\epsilon'(T)$ для нанокомпозитов сдвинуты в область более высоких температур. Сдвиг температур T_c и T_i зависит от размера пор и от типа матриц. Аномалия, соответствующая промежуточной полярной структуре III, видна только на зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для нанокомпозитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 16).

Для нанокомпозитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 и 60 нм) минимум на зависимостях $\gamma_{3\omega}(T)$ наблюдается при более высоких температурах, по сравнению с поликристаллическим образцом, что свидетельствует о повышении температуры T_c . Увеличение температуры фазового перехода из фазы I в фазу II тем больше, чем меньше размер кристаллов тиомочевины (рис. 16).

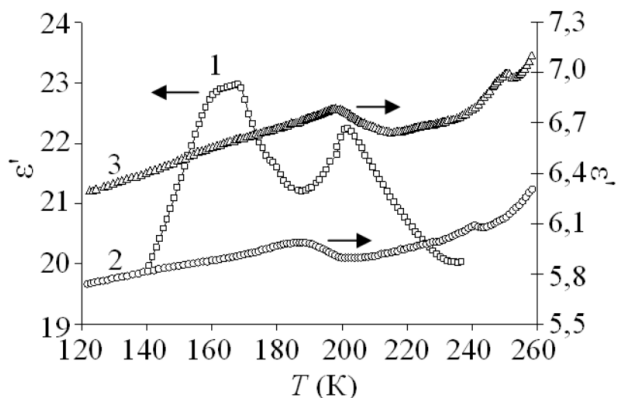


Рис. 15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 10 кГц для поликристаллической тиомочевины (1) и для тиомочевины в Al_2O_3 с размерами пор 100 нм (2) и 60 нм (3)

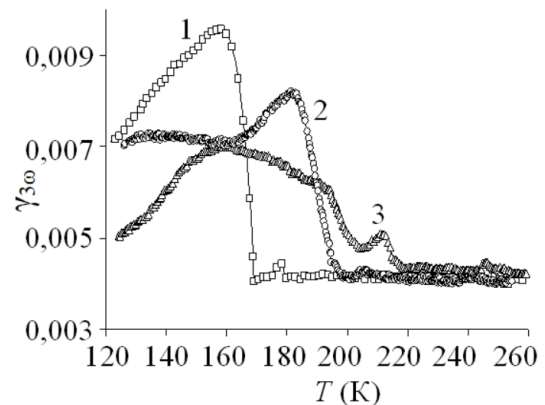


Рис. 16. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для поликристаллической тиомочевины (1) и для тиомочевины в Al_2O_3 с размерами пор 100 нм (2) и 60 нм (3)

Для нанокомпозитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{SBA-15}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ коэффициент $\gamma_{3\omega}$ показывает широкие пики (рис. 17), свидетельствующие о появлении полярных областей выше максимумов диэлектрической проницаемости, связанных с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Этот результат согласуется с сильным уширением пиков диэлектрической проницаемости в нанокомпозитах (рис. 18). Для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, внедренной в SBA-15 и MCM-41, повышение температуры T_c происходит на 2 и 15 К соответственно.

Таким образом, увеличение температуры Кюри для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в порах Al_2O_3 размером 60 и 100 нм составляет 21 и 31 К, тогда как для мезопористых силикатных матриц SBA-15 и MCM-41 с размерами пор 7,5 и 4,0 нм повышение составляет 2 и 15 К соответственно.

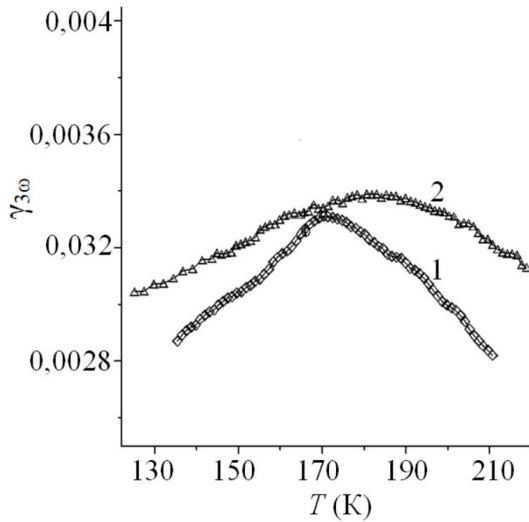


Рис. 17. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для композитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{SBA-15}$ (1) и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ (2)

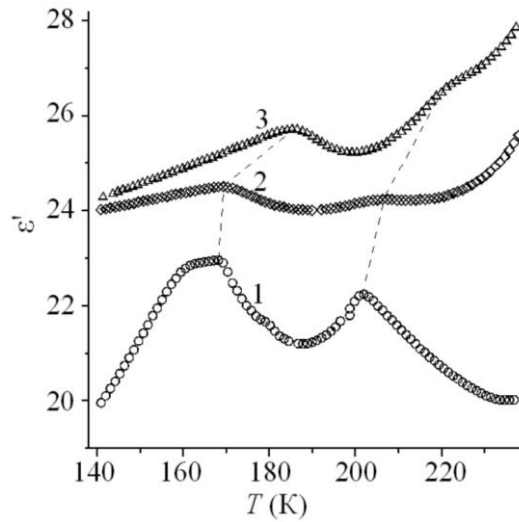


Рис. 18. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 10 кГц для поликристалла тиомочевины (1) и композитов с SBA-15 (2) и MCM-41 (3)

Основными механизмами, приводящими к изменению свойств сегнетоэлектрических частиц, находящихся в нанопористых матрицах, являются:

1. Размерные эффекты, характерные для изолированных частиц.

Для сферической частицы диаметром d зависимость температуры Кюри T_c от размера описывается уравнением

$$T_c = T_0 - \frac{6D}{\delta\alpha d}, \quad (10)$$

где T_0 – температура Кюри в объемном кристалле, α – коэффициент разложения Ландау, D – корреляционный фактор, δ – длина экстраполяции.

В сегнетоэлектрических нанокompозитах за счет развитой поверхности на границе раздела включение/матрица могут возникать дополнительные деполяризующие поля, учет которых для нанокompозитов со сферическими сегнетоэлектрическими включениями, встроенными в диэлектрическую матрицу, приводит к понижению температуры Кюри, равному отношению постоянной Кюри-Вейса C включений к диэлектрической проницаемости матрицы ϵ [9]:

$$T_c^* \approx T_c - \frac{C}{\epsilon}, \quad (11)$$

где T_c^* – температура Кюри с учетом влияния деполяризующих полей, T_c – температура Кюри без учета влияния деполяризующих полей.

2. Электрические взаимодействия. Поскольку природа сегнетоэлектричества связана с дальнедействующими дипольными силами, на свойства ограниченных сегнетоэлектрических частиц в нанокompозитах должно сильно влиять электрическое взаимодействие между частицами, ослабляя влияние размерных эффектов. Для массива электрически связанных малых частиц температура фазового перехода \tilde{T}_c меняется, по сравнению с температурой перехода в изолированных малых частицах T_c [10]

$$\tilde{T}_c = T_c - \frac{2Kvg^2}{\alpha}, \quad (12)$$

где K – размерный фактор, определяемый геометрией сети частиц и направлением поляризации, V – объем частицы, g – коэффициент, учитывающий уменьшение дипольной связи между частицами за счет компенсации поверхностными зарядами, α – коэффициент разложения Ландау.

3. Механические напряжения. Сегнетоэлектрические материалы, внедренные в нанопористую матрицу, испытывают зависящие от температуры упругие деформации сжатия или растяжения, вызванные различиями в тепловом расширении кристаллитов и матрицы.

Полученные результаты по сдвигу фазовых переходов KNO_3 в условиях ограниченной геометрии объясняются размерными эффектами, характерными для изолированных частиц, а также полями деполяризации. Обращает на себя внимание тот факт, что температурный интервал сегнетоэлектрической фазы нитрата калия шире для случая нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, не смотря на то что у МСМ-41 поры имеют гораздо меньший диаметр. Различия температур фазовых переходов нитрата калия в МСМ-41 и Al_2O_3 прежде всего могут быть связаны с электрическим взаимодействием между частицами KNO_3 в соседних порах, которое приводит к уменьшению влияния размерного эффекта [10]. Тонкие стенки пор в МСМ-41 (0,6–0,8 нм), по сравнению со стенками пор в пленках Al_2O_3 (260 и 20 нм), приводят к большему значению энергии диполь-дипольного взаимодействия частиц KNO_3 в МСМ-41, по сравнению с энергией между частицами нитрата калия в Al_2O_3 .

При внедрении KIO_3 в пленку Al_2O_3 (240 нм) происходит сдвиг перехода II-III к низким температурам на 5 К, что, связано с влиянием деполяризующих полей. Влиянием деформации сжатия на частицы иодата калия со стороны НКЦ можно пренебречь в связи с тем, что матрица НКЦ менее жесткая, а барический коэффициент dT/dp для перехода II-III KIO_3 имеет низкое значение (+1,7 К/ГПа).

Для KIO_3 в порах нанокристаллической целлюлозы (50–100 нм) переход II-III повышается на 20 К. Отличительная особенность НКЦ – наличие полярных гидроксильных OH^- групп на поверхности стенок пор, что может быть причиной фиксации поляризации, приводящей к стабилизации сегнетоэлектрической фазы в частицах иодата калия, внедренного в НКЦ.

Причиной повышения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевины, внедренной в нанопористые матрицы Al_2O_3 , SBA-15 и МСМ-41, является деформация растяжения, возникающая в результате разных коэффициентов теплового расширения $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и матриц.

Результаты исследований, представленные в главе 5, опубликованы в работах [A5, A7, A8-A10, A12-A14, A20-A27, A29-A47, A49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключительной части настоящей работы обобщены результаты проведенных автором научных исследований в соответствии с поставленными целью и задачами, перечисленными во введении, и сформулированы основные выводы.

1. Разработана установка для автоматизированного исследования сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии, позволяющая регистрировать температурные зависимости амплитуд высших гармоник. Показана эффективность метода для определения температуры, гистерезиса фазовых переходов и интервала сегнетоэлектрической фазы в неоднородных сегнетоэлектрических материалах.

2. Установлено, что для двойных солевых систем на основе нитрата калия максимальное расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы дают составы $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_3)_{0,1}$ и $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,1}$. Однако по величине диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и коэффициента нелинейности наиболее перспективным является состав $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_3)_{0,1}$.

Для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на основе нитрата калия обнаружено увеличение температурной области существования сегнетофазы и диэлектрических потерь с уменьшением размера пор Al_2O_3 ; коэффициент нелинейности практически совпадает с объемными образцами. Нанокompозиты на основе порошков МСМ-41 с малыми размерами пор демонстрируют увеличение нелинейности и диэлектрических потерь, тогда как для пленок МСМ-41 с однопорными порами диэлектрические потери и коэффициент нелинейности уменьшаются.

3. Для композитов на основе тиомочевинны $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ обнаружено, что наибольшее изменение линейных и нелинейных диэлектрических свойств и температуры Кюри наблюдается в $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$.

Установлено, что наибольшее повышение температуры Кюри тиомочевинны (31 К) происходит для нанокompозита $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (60 нм). Обнаружено, что для нанокompозитов на основе тиомочевинны и Al_2O_3 наблюдается повышение коэффициента нелинейности при уменьшении размера пор, по сравнению с объемной тиомочевинной.

Для нанокompозитов на основе силикатных матриц МСМ-41 (4,0 нм) и SBA-15 (7,5 нм) наблюдается увеличение эффективной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. При этом коэффициент третьей гармоники соответствует объемной тиомочевинне.

4. Установлено, что для нанокompозитов $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается понижение температуры фазовых переходов из триклинной фазы IV в триклинную фазу III (на 5 К) и из триклинной фазы III в моноклинную фазу II (на 24 К). Для нанокompозитов $\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$ наблюдается повышение температур фазовых переходов из триклинной фазы IV в триклинную фазу III (на 20 К) и из триклинной фазы III в моноклинную фазу II (на 24 К). Эффективная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для нанокompозитов увеличиваются. При этом коэффициент третьей гармоники для нанокompозита на основе нанокри-

сталлической целлюлозы (НКЦ) увеличивается в 1,5 раза, по сравнению с объемным иодатом калия.

5. Для нанокompозита на основе сульфата аммония и силикатных матриц МСМ-41 с размерами пор 4,0 нм обнаружено понижение температуры Кюри на 23 К. Эффективная диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и коэффициент третьей гармоники увеличиваются.

Установлено, что для всех нанокompозитов на основе гидросульфата аммония и различных матриц (опаловые матрицы (270–300 нм), пористые стекла (7,0 нм), силикатные матрицы SBA-15 (7,5 нм)) происходит смещение низкотемпературного фазового перехода в область низких температур. Наибольшее снижение на 24,5 К наблюдается для нанокompозитов на основе пористых стекол. Коэффициент третьей гармоники для нанокompозитов меньше, чем для объемного образца.

6. Для DIPAC в опале обнаружено понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода на 3,5 К, увеличение диэлектрической проницаемости, уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь и коэффициента третьей гармоники, по сравнению с объемным образцом.

Обнаружено, что для смеси порошков сегнетоэлектриков DIPAB и PbTiO_3 и композитов $(\text{DIPAB})_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ на их основе электрические взаимодействия приводят к возникновению новых фазовых переходов DIPAB. Установлено, что для нанокompозитов DIPAB/ Al_2O_3 с размерами пор Al_2O_3 330 и 100 нм температура Кюри понижается на 3,6 и 8 К соответственно, эффективная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь уменьшаются, по сравнению с объемными образцами. Коэффициент третьей гармоники для нанокompозита DIPAB/ Al_2O_3 (330 нм) в два раза выше, чем для объемного образца.

Выявлено влияние тепловой предыстории на возникновение сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония. Для DIPAI в порах Al_2O_3 сегнетоэлектричество наблюдается между двумя фазовыми переходами как при нагреве, так и при охлаждении. Уменьшение размеров пор Al_2O_3 приводит к снижению температурной области, в которой существует сегнетоэлектрическая фаза. Эффективная диэлектрическая проницаемость и коэффициент третьей гармоники для нанокompозитов меньше, чем для объемного образца.

7. Обнаружено снижение температуры Нееля BiFeO_3 в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при увеличении содержания BaTiO_3 . Температура фазового перехода снижается пропорционально содержанию титаната бария примерно на 1 К/об. %. Обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при увеличении x .

Обнаруженные эффекты по сдвигу сегнетоэлектрических фазовых переходов в композитах и нанокompозитах объясняются на основе теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга с учетом термодинамических потенциалов компонентов и энергий взаимодействия между ними.

Список работ автора по теме диссертации:

- A1. Baryshnikov, S.V. Phase transitions in $K_{1-x}Na_xNO_3$ embedded into molecular sieves / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, Cheng Tien and D. Michel // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V.21. – Iss.33. – P. 325902 (6pp)
- A2. Milinskiy, A.Yu. Phase transitions in $(KNO_3)_{1-x}(NaNO_2)_x$ embedded into molecular sieves / A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, D. Michel // *Rare Metals*. – 2009. – V.28. – P. 593-596.
- A3. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $NaNO_2-KNO_3$ в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, Cheng Tien, W. Böhlmann, D. Michel. // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – №6. – С. 1172-1176.
- A4. Барышников, С.В. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, Cheng Tien // *ФТТ*. – 2010. – Т.52. – №7. – С. 1347-1350.
- A5. Baryshnikov, S.V. Ferroelectricity in Rochelle salt nanoparticles confined to porous alumina / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, Cheng Tien // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.396. – Iss.1 – P. 3-9.
- A6. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей KNO_3-AgNO_3 в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, Cheng Tien, D. Michel // *ФТТ*. – 2010. – Т.52. – №2. – С. 365-369.
- A7. Baryshnikov, S.V. Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, Cheng Tien, D. Michel // *Physica B*. – 2010. – V. 405. – Iss.16. – P. 3299-3302.
- A8. 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 // *ФТТ*. – 2011. – Т.53. – №6. – С. 1146-1149.
- A9. Барышников, С.В. Исследование ТГС в наноразмерных силикатных матрицах методом нелинейной диэлектрической спектроскопии / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2011. – Т.75. – №8. – С. 1174-1176.
- A10. Барышников, С.В. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц MCM-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский Ю.А. Шацкая, D. Michel // *ФТТ*. – 2012. – Т.54. – №3. – С. 594-599.
- A11. Милинский, А.Ю. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в твердых растворах $(KNO_3)_{1-x}(NaNO_2)_x$ / А.Ю. Милинский, Ю.О. Иванюк, С.В. Барышников // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2012. – Т.14. – №4. – С. 141-147.

- A12. Барышников, С.В. Фазовые переходы в KNO_3 введенном в поры регулярной наноразмерной пленки MCM-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев // ФТТ. – 2013. – Т.55. – №12. – С. 2439-2442.
- A13. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства нанопористой матрицы MCM-41, заполненной сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, А.Ю. Гойхман, С. Tien, М.К. Lee, L.J. Chang // ФТТ. – 2013. – Т.55. – №5. – С. 987-990.
- A14. Baryshnikov, S.V. Dielectric Studies of thiourea, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, embedded into molecular sieves / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy // Ferroelectrics. – 2014. – V.471. – Iss.1 – P. 109-117.
- A15. Baryshnikov, S.V. Phase transitions in the $(\text{BaTiO}_3)_x/(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ composite ceramics: Dielectric studies / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskii, A.A. Antonov, A.S. Bugaev // Composites Part B: Engineering. – 2015. – V.80. – P. 15-19.
- A16. Барышников, С.В. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленочных гетероструктур BaTiO_3/Si , полученных методом импульсного лазерного осаждения / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Т.А. Меределина, А.Ю. Милинский, А.Ю. Гойхман, К.Ю. Максимова // ФТТ. – 2015. – 57. – №2. – С. 375-379.
- A17. Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства системы нитрат калия-нитрат аммония / А.Ю. Милинский, А.А. Антонов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2015. – Т.225. – №3. – С. 39-47.
- A18. Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т.58. – №9. – С. 93-98.
- A19. Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования композитов на основе тиомочевины / Е.В. Стукова, С.В. Барышников, Е.А. Королева, А.Ю. Милинский // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2015. – Т.213. – №1. – С. 21-28.
- A20. Милинский, А.Ю. Исследования диэлектрических свойств поликристаллов иодата калия / А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т.80. – №9. – С. 1194-1196.
- A21. Milinskiy, A.Yu. Dielectric studies of ferroelectric nanocomposites with KDP / A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya // Ferroelectrics. – 2016. – V. 501. – Iss.1 – P. 109-113.
- A22. Baryshnikov, S.V. Dielectric studies of ferroelectric NH_4HSO_4 nanoparticles embedded into porous matrices / S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, A.S. Bugaev & M.I. Samoylovich // Ferroelectrics. – 2016. – V. 493. – Iss.1 – P. 85-92.
- A23. Milinskiy, A.Yu. Dielectric Studies of ammonium hydrogen sulphate $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$, embedded into molecular sieves SBA-15 / A.Yu. Milinskiy, A.A. Antonov, S.V. Baryshnikov // Solid State Phenomena. – 2016. – V.249. – P. 85-90.

- A24. Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства композитов нанокристаллическая целлюлоза – иодат калия / А.Ю. Милинский // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2017. – Т.225. – №1. – С. 93-99.
- A25. Uskova, N.I. NMR and dielectric studies of ferroelectric nanocomposites with KDP / N.I. Uskova, D.Yu. Podorozhkin, E.V. Charnaya, S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, D.Yu. Nefedov, A.S. Bugaev, M.K. Lee & L.J. Chang // *Ferroelectrics*. – 2017. – V. 514. – Iss.1 – P.50-60.
- A26. Милинский, А.Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $SC(NH_2)_2$ в нанопористых матрицах на основе Al_2O_3 / А.Ю. Милинский С.В. Барышников, А.А. Антонов // ФТТ. – 2017. – Т.59. – №9. – С. 1759-1764.
- A27. Milinskii, A.Yu. Nonlinear Dielectric Response of Nanocomposites Based on Potassium Dihydrogen Phosphate / A.Yu. Milinskii, S.V. Baryshnikov, V.A. Parfenov, S.A. Kozlola, N.H. Thuong // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. – 2018. – V.19. – Iss.3. – P. 201-205.
- A28. Baryshnikov, S. Dielectric properties of the ferroelectric composites $[AgNa(NO_2)_2]_{0.9}/[NaNO_2]_{0.1}$ and $[AgNa(NO_2)_2]_{0.9}/[BaTiO_3]_{0.1}$ / S. Baryshnikov, A. Milinskiy, and E. Stukova // *Ferroelectrics*. – 2018. – V. 536. – Iss.1 – P.91-98.
- A29. Milinskii, A.Yu. Dielectric properties of nanocomposites based on potassium iodate with porous nanocrystalline cellulose / A.Yu. Milinskii, S.V. Baryshnikov & N.H. Thuong // *Ferroelectrics*. – 2018. – V. 524. – Iss.1 – P. 181-188.
- A30. Милинский, А.Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 в нанопористых матрицах на основе пленок Al_2O_3 / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников // ФТТ. – 2018. – Т.60. – №3. – С. 543-546.
- A31. Меределина, Т.А. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия / Т.А. Меределина, Е.В. Стукова, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2018. – Т.11. – №2. – С. 9-15.
- A32. Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических нанокompозитов на основе KD_2PO_4 / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, М.И. Самойлович // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т.61. – №5. – С. 164-168.
- A33. А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, А.А. Антонов. Диэлектрические свойства нанопористых пленок Al_2O_3 , заполненных сегнетоэлектриком $SC(NH_2)_2$ / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, А.А. Антонов // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т.82. – №3. – С. 283-286.
- A34. Baryshnikov, S.V. Impact of nanoconfinement on the diisopropylammonium chloride ($C_6H_{16}ClN$) organic ferroelectric / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, V.A. Parfenov & I.V. Egorova // *Phase Transitions*. – 2018. – V. 91. – Iss.3 – P. 293-300.
- A35. A.Yu. Milinskii, S.V. Baryshnikov. Phase Transitions in Nanocomposites Obtained by Introducing KNO_3 into the Pores of Nanosized Al_2O_3 Films / A.Yu.

- Milinskii, S.V. Baryshnikov // *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. – 2019. – V.9. – Iss.1. – P. 128-132.
- A36. Stukova, E.V. Size effects in ferroelectric NH_4IO_3 / E.V. Stukova, T.A. Meredelina, S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy // *Ferroelectrics*. – 2019. – V. 539. – Iss.1 – P. 33-38.
- A37. Барышников, С.В. Размерный эффект в нанокompозитах на основе молекулярного сегнетоэлектрика бромида диизопропиламмония / С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, Е.В. Чарная, И.В. Егорова // *ФТТ*. – 2019. – Т.61. – №2 – С. 273-277.
- A38. Milinskiy, A.Yu. Dielectric properties of ferroelectric diisopropylammonium iodide / A.Yu Milinskiy, S.V. Baryshnikov, I.V. Egorova & H.T. Nguyen // *Phase Transitions*. – 2019. – V.92. – Iss.4 – P. 406-410.
- A39. Milinskiy, A.Yu. Dielectric properties of an organic ferroelectric of bromide diisopropylammonium embedded into the pores of nanosized Al_2O_3 films / A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, I.V. Egorova and H.T. Nguyen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V.31. – Iss.48 – P. 485704 (6pp).
- A40. Uskova, N. ^{13}C NMR of DIPAC and DIPAB organic ferroelectrics / N. Uskova, E. Charnaya, D. Podorozhkin, S. Baryshnikov, A. Milinskiy, I. Egorova // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V.31. – Iss.50 – P. 505404.
- A41. Nguyen, H.T. Linear and Nonlinear Dielectric Properties of Nanocomposites Based on The Organic Ferroelectric of Diisopropylammonium Bromide / H.T. Nguyen. S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, I.V. Egorova // *Phase Transitions*. – 2019. – V.92. – Iss.10 – P. 899-906.
- A42. Milinskiy, A.Yu. Size effects in the ferroelastic LiCsSO_4 / A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, H.T. Nguyen // *Ferroelectrics*. – 2019. – V.543. – Iss.1 – P. 12-17.
- A43. Uskova, N.I. NMR Studies of a Nanocomposite Based on Molecular Ferroelectric Diisopropylammonium Bromide / N.I. Uskova, E.V. Charnaya, D.Yu. Podorozhkin, S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, I.V. Egorova, D.Yu. Nefedov // *Magnetic Resonance*. – 2020. – V.51. – Iss.2. – P. 129-134.
- A44. Ускова, Н.И. Структурная эволюция молекулярного сегнетоэлектрика хлорида диизопропиламмония (DIPAC) / Н.И. Ускова, Е.В. Чарная, Д.Ю. Подорожкин, С.В. Барышников, И.В. Егорова, А.Ю. Милинский // *ФТТ*. – 2020. – Т.62. – №7. – С. 1055-1058.
- A45. Милинский, А.Ю. Влияние наноконфайнмента на кинетику фазовых переходов в органическом сегнетоэлектрике DIPAI / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, И.В. Егорова, Н.И. Ускова // *ФТТ*. – 2020. – Т.62. – №7. – С. 1059-1063.
- A46. Milinskiy, A.Yu. Phase transitions in bulk and confined organic ferroelectric DIPAI / A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, I.V. Egorova, V.M. Sarnatskii // *Results in Physics*. – 2020. – V. 17. – P. 103069.
- A47. Милинский, А.Ю. Условия формирования сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В.

- Чарная, И.В. Егорова // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т.84. – №9. – С. 1276-1278.
- A48. Барышников, С.В. Милинский А.Ю. Эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков $C_6H_{16}NBr$ и $PbTiO_3$ / С.В. Барышников, А.Ю. Милинский // ФТТ. – 2020. – Т.62. – №11. – С. 1855-1859.
- A49. Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических нанокompозитов $C_6H_{16}NBr/Al_2O_3$ / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, И.В. Егорова // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т.84. – №12. – С. 1809-1812.
- A50. Барышников, С.В. Милинский А.Ю. Электрические взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков хлорида диизопропиламмония и титаната свинца / С.В. Барышников, А.Ю. Милинский // ФТТ. – 2021. – Т.63. – №6. – С. 772-775.
- A51. Антонов А.А. Модуль распознавания показаний цифровых индикаторов измерительных приборов / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2014661029 от 22.10.2014 г.
- A52. Антонов А.А. Регистратор диэлектрических свойств для прибора «Измеритель иммитанса E7-25» / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2015615394 от 18.05.2015 г.
- A53. Антонов А.А. Модуль автоматизации сетевой передачи показаний высокоточных измерительных приборов / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2017616306 от 06.06.2017 г.
- A54. Антонов А.А. Модуль автоматизации регистрации показаний высокоточных измерительных приборов / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2018618172 от 10.07.2018 г.
- A55. Антонов А.А. Модуль управления программируемыми блоками питания «Instek GPD-Series» / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2018618173 от 10.07.2018 г.
- A56. Антонов А.А. Модуль автоматизации спектрального анализа нелинейных диэлектрических сигналов приборов / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2019616374 от 22.05.2019 г.
- A57. Антонов А.А. Модуль параллельной регистрации линейных и нелинейных диэлектрических измерений / А.А. Антонов, А.Ю. Милинский // программа для ЭВМ. Свидетельство о гос. рег. №2019616376 от 22.05.2019 г.

Цитируемая литература

1. Ikeda, S. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // J. Appl. Phys. – 1987. – V.62. – Iss.8. – P. 3339-3342.
2. Юдин, С.Г. Сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина меди / С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, Н.Н. Петухова, С.П. Палто // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т.70. – №.9. – С. 625 – 631.
3. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1995. – 302 с.
4. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане / Перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
5. Sahni, M. Influence of Mn doping on structural, electrical and magnetic properties of (0.90)BiFeO₃-(0.10)BaTiO₃ composite / M. Sahni, N. Kumar, S. Singh, A. Jha, S. Chaubey, M. Kumar, M.K. Sharma // J Mater Sci: Mater Electron. – 2014. – V.25. – Iss.5. – P. 2199-2209.
6. Chen, A. Nature of ferroelectricity in KNO₃ / A. Chen, F. Chernow // Phys. Rev. – 1967. – V.154. – Iss.2. – P. 493-505.
7. Ролов, Б.Н. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Рига: «Зинатие», 1976. – 216 с.
8. Saripalli, R.K. Observation of ferroelectric phase and large spontaneous electric polarization in organic salt of diisopropylammonium iodide / R.K. Saripalli, D. Swain, S. Prasad, H. Nhalil, H.L. Bhat, T.N. Guru Row, and S. Elizabeth // J. Appl. Phys. – 2017. – V.121. – Iss.11. – P. 114101-5.
9. Darinskii, B. Influence of Depolarizing Fields and Screening Effects on Phase Transitions in Ferroelectric Composites / B. Darinskii, A. Sidorkin, A. Sigov and N. Popravko // Materials. – 2018. – V.11. – Iss.1. – P. 85.
10. Пирозерский, А.Л. Модель Изинга сегнетоэлектрического фазового перехода в системе взаимодействующих малых частиц / А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная // ФТТ. – 2010. – Т.52. – №3. – С. 572-576.
11. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш // Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1975. – 398 с.

Издательство Благовещенского государственного
педагогического университета
Лицензия ЛР № 040326 от 19 декабря 1997 г.
675000 Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104

Подписано в печать 19.07.2021 г.
Формат 60x84/16. Бумага писчая. Усл. печ. л. 1,86
Тираж 100 экз. Заказ № 2460. ООО «Типография», ИНН 2801145234
675000, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 55,
Тел.: (416-2) 21-40-83, 54-72-34, e-mail: amurtipograf@yandex.ru