

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Благовещенский государственный педагогический университет»

На правах рукописи

МИЛИНСКИЙ АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

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

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Барышников С.В.

Благовещенск – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Структурная неустойчивость в сегнетоэлектриках и связанная с ней нелинейность (литературный обзор).....	12
1.1. Природа сегнетоэлектричества	12
1.2. Теоретические основы нелинейного диэлектрического отклика в сегнетоэлектриках.....	22
1.3. Диэлектрические свойства неоднородных сегнетоэлектрических материалов	27
1.4. Особенности сегнетоэлектрических свойств наноматериалов.....	32
1.5. Методы измерения нелинейности в сегнетоэлектриках.....	35
Глава 2. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических материалов вблизи фазовых переходов (обзор экспериментальных работ).....	43
2.1. Сегнетоэлектрики с фазовыми переходами II рода.....	43
2.2. Сегнетоэлектрики с фазовыми переходами I рода	46
2.3. Особенности нелинейного отклика в других активных диэлектриках	49
2.4. Нелинейный диэлектрический отклик сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии.....	56
2.5. Особенности нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов.....	60
Глава 3. Объекты и методы исследования.....	66
3.1. Основные свойства исследуемых веществ.....	66
3.2. Характеристики пористых материалов, используемых для получения нанокомпозитов.....	76
3.3 Система автоматизации физического эксперимента.....	83
3.4. Методика измерения линейных диэлектрических свойств.....	89
3.5. Установка для исследований сегнетоэлектриков методом нелинейной диэлектрической спектроскопии.....	91
3.6. Исследование фазовых переходов методом дифференциального термического анализа.....	94
Глава 4. Взаимодействия компонентов, приводящие к сдвигу фазовых переходов в сегнетоэлектрических смесевых композитах	95
4.1. Сдвиг фазовых переходов в композитах $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$	95
4.2. Эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ и PbTiO_3	101
4.3. Влияние состава композитной керамики на фазовые переходы, линейные и нелинейные диэлектрические свойства в $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$	104
4.4. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в двойных солевых системах на основе нитрата калия.....	113
4.5. Природа взаимодействия компонентов в сегнетоэлектрических неоднородных системах.....	123

Глава 5. Фазовые переходы в матричных сегнетоэлектрических нанокompозитах	145
5.1. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в нанокompозитах на основе KNO_3	145
5.2. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 , находящегося в нанопористых матрицах	150
5.3. Диэлектрические свойства и сдвиг фазовых переходов в наноразмерном NH_4HSO_4	155
5.4. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрика $(NH_4)_2SO_4$, внедренного в нанопористые матрицы МСМ-41	159
5.5. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических нанокompозитах на основе $SC(NH_2)_2$	162
5.6. Исследование фазовых переходов в органических сегнетоэлектриках $C_6H_{16}NCl$, $C_6H_{16}NBg$ и $C_6H_{16}NI$, внедренных в нанопористые матрицы	167
5.7. Влияние матрицы на свойства сегнетоэлектрической компоненты в нанокompозитах.....	180
Заключение	192
Список основных публикаций по теме диссертации	196
Список литературы	204

Введение

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. В частности неоднородные сегнетоэлектрические материалы используются для создания миниатюрных конденсаторов с большой удельной емкостью, нелинейных элементов, энергонезависимой памяти, датчиков излучения и температуры, пироприемников и др. В связи с этим возникает необходимость в поиске материалов, обладающих лучшими характеристиками для практических применений.

Сегнетоэлектрические композиты могут иметь самую различную структуру: полярные частицы в слабополяризуемой матрице, полярные частицы в сильнополяризуемой матрице, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Существующие при этом взаимодействия между компонентами композита могут существенно влиять на условия протекания фазовых переходов.

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, пиро- и пьезоэффект 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 спонтанной 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 $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ увеличение доли BaTiO_3 приводит к росту нелинейности и понижению температуры Нееля BiFeO_3 .
4. Впервые установлено, что формирование сегнетоэлектрической фазы в иониде диизопропиламмония $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$ (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 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ (4,0 нм), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 нм) и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ (60 нм) соответственно.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для смеси сегнетоэлектрических порошков DIPAB и PbTiO_3 и композитов $(\text{DIPAB})_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ 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 $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ приводят к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевины. Наибольшее понижение температуры Кюри на 6 К наблюдается для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$.
3. В композитной керамике на основе мультиферроика и сегнетоэлектрика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ 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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ происходит расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, по сравнению с чистым нитратом калия, что связано с частичным образованием твердых рас-

- творов. Максимальный интервал существования сегнетоэлектрической фазы наблюдается для состава $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ 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 IV \rightarrow III и III \rightarrow II на 5 и 24 К. Для KIO_3 в порах нанокристаллической целлюлозы наблюдается повышение температуры структурных переходов IV \rightarrow III и III \rightarrow 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 располо-

жения компонентов в сегнетоэлектрических нанокompозитах 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) (Екатерин-

бург, 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 наименований. Общий объем диссертации – 232 стр. машинописного текста.

В первой главе представлены существующие в настоящее время подходы, применяемые для описания структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках. Рассмотрены теоретические основы нелинейности в сегнетоэлектриках и методы ее измерения, а также особенности сегнетоэлектрических наноматериалов.

Во второй главе сделан обзор существующих экспериментальных данных по исследованию нелинейности в сегнетоэлектриках с фазовыми переходами первого и второго рода, сегнетоэлектрических композитах и наноразмерных сегнетоэлектриках.

В третьей главе описаны методики приготовления и исследования образцов, сделан краткий обзор свойств исследуемых веществ и пористых материалов.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований 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 $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$), смесей сегнетоэлектрических порошков $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ и PbTiO_3 , композитной керамики $((\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x)$ и двойных солевых систем $((\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x)$ различными методами.

В пятой главе 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 , опалы, пористые стекла) и сегнетоэлектриков (KNO_3 , KIO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$).

Глава 1. Структурная неустойчивость в сегнетоэлектриках и связанная с ней нелинейность (литературный обзор)

1.1. Природа сегнетоэлектричества

Высокая нелинейность диэлектрических свойств сегнетоэлектрических материалов в полярной фазе и, в особенности, около фазовых переходов связана с природой сегнетоэлектричества. Первые попытки качественного объяснения причин возникновения в некоторой области температур спонтанной поляризации и роста диэлектрической проницаемости на несколько порядков были высказаны И.В. Курчатовым в 30-х годах двадцатого века [1]. Теория сегнетоэлектричества на основе микроскопических соображений была заложена в работах Дж. Слэтера [2,3]. Он рассматривал межъячеечное диполь-дипольное взаимодействие, в результате которого происходит понижение полной энергии кристалла. В качестве недостатков этой модели можно указать ее статичность, ограниченную применимость при описании электронного отклика сильно полярных кристаллов, невозможность использования для реальных кристаллов как систем с непрерывным распределением электронной плотности заряда.

В 50-х годах двадцатого века в трудах Л.Д. Ландау, В.Л. Гинзбурга и А.Ф. Девоншира была разработана феноменологическая теория сегнетоэлектричества [4–8]. В этой теории В.Л. Гинзбург применил разработанную Л.Д. Ландау общую теорию фазовых переходов к сегнетоэлектрикам с фазовым переходом второго рода. Для описания сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода теория Л.Д. Ландау была обобщена А.Ф. Девонширом.

В.Л. Гинзбург при создании феноменологической теории сегнетоэлектричества указал на связь коэффициента при квадратичном члене в разложении свободной энергии с коэффициентом упругости кристалла относительно некоторого нормального колебания решетки. Обнуление этого коэффициента в точке фазового перехода второго рода должно быть связано с существованием в системе критического колебания, частота которого стремится к нулю при приближении к температуре Кюри T_0 .

В работах П.В. Андерсона и В. Кокрена [9–11] возникновение спонтанной поляризации окончательно было связано с проблемой динамики решетки. В качестве причины «размягчения» активного оптического поперечного колебания указывается сокращение вклада сил близко- и дальнего действия в его частоту. В дальнейшем эти представления получили развитие в работах В. Вакса, Р. Коули, Б. Силвермена, В. Дворака и других авторов [12–15].

В 70-е годы И.Б. Берсукером, Б.Г. Вехтером [16,17], П.И. Консиным и Н.Н. Кристофелем [18,19] была создана так называемая межзонная теория сегнетоэлектричества. В ней сегнетоэлектрический фазовый переход возникает благодаря межзональному электрон-фононному взаимодействию. 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 ($A^{IV}B^{VI}$), в которых температура фазового перехода меняется от концентрации носителей.

В 90-е годы ученые вновь вернулись к идее о поляризационном механизме сегнетоэлектрической неустойчивости, предложенной Дж. Слэтером, но уже на квантовом уровне (микроскопическая теория *ab initio*) [20–32]. Из первых принципов был проведен расчет свойств ионных кристаллов, в том числе оксидов со структурой перовскита. Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание происхождения сегнетоэлектричества во множестве его различных проявлений. Одним из таких важных результатов является подтверждение больших ковалентных изменений, сопровождающих сегнетоэлектрические искажения [26] и их влияние на нестабильность [27]. В некоторых работах предполагается сильная ангармоничность гамильтониана взаимодействия металл-кислород, что может привести к смещению нецентрального переходного металла к атомам кислорода при стабилизации диполь-дипольным взаимодействием в кристалле [28,29]. Дальнейшие разработки в этой области привели к открытию нового класса веществ, называемых мультиферроиками, с сосуществующими и связанными сегнетоэлектри-

ческими и магнитными свойствами [30–32]. Между тем в серии экспериментов [33–41] были обнаружены некоторые важные особенности сегнетоэлектрических свойств в некоторых перовскитах, особенно в BaTiO_3 . Среди них наиболее важными являются мгновенные локальные нецентральные смещения ионов Ti вдоль тригональной оси во всех четырех фазах BaTiO_3 , а также наличие сильных, подавляющих компонентов порядка-беспорядка в фазовом переходе между ними. Все эти экспериментальные наблюдения и эмпирические данные [42] подтверждают предсказанную ранее [43] картину особого, индуцированного потенциалом восьми минимумов с двумя типами седловых точек в узле переходного металла, в котором ион В локально смещен вдоль одного из восьми тригональных направлений [111]-типа. В низкотемпературной фазе эти смещения полностью упорядочены, что приводит к наблюдаемой ромбоэдрической симметрии. При более высоких температурах переходы между минимальными ямами (путем преодоления соответствующих барьеров) приводят к последовательному частичному или полному беспорядку, обеспечивающему качественное и полуколичественное объяснение происхождения фазовых переходов и других экспериментальных данных [43–49].

Для описания нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектриков удобно использовать феноменологическую теорию Ландау-Гинзбурга-Девоншира, поэтому рассмотрим ее более подробно [4–8].

С микроскопической точки зрения эта теория эквивалентна нулевому приближению самосогласованного поля. Плотность термодинамического потенциала объемного одноосного сегнетоэлектрического кристалла представляется в виде разложения в ряд по некоторому малому параметру, в качестве которого выбрана поляризация P

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

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0),$$

где E – напряженность электрического поля, P – поляризация решетки (параметр порядка), T_0 – температура Кюри, α_0 , β и γ – коэффициенты, зависящие

от температуры. Член $(\text{grad}P)^2$ описывает флуктуации поляризации, оказывающие наиболее существенный вклад около температуры Кюри. Разложение термодинамического потенциала (1.1.1) справедливо около точки фазового перехода и описывает фазовый переход второго рода при $\beta > 0$ и $\gamma \geq 0$, а при $\beta < 0$ и $\gamma > 0$ – переход первого рода.

Из условия минимума термодинамического потенциала

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

может быть получено уравнение, связывающее поляризацию одноосного кристалла с электрическим полем:

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

Уравнение (1.1.3) является уравнением состояния сегнетоэлектрического кристалла и дает возможность проанализировать его поведение во внешнем поле напряженностью E как выше, так и ниже точки фазового перехода.

Для фазовых переходов второго рода ($\beta > 0, \gamma = 0$) связь поляризации и напряженности внешнего поля выразится уравнением

$$E = \alpha_o (T - T_o) P + \beta P^3. \quad (1.1.4)$$

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

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

В выражениях (1.1.5) для $\epsilon(T)$ фактически пренебрегают некоторым членом ϵ_o , несвязанным с переходом, и считают, что $\epsilon \gg 1$. В силу (1.1.5) получаем

$$\begin{aligned} \epsilon(T) &= \frac{2\pi}{\alpha_o (T - T_o)}, \quad T > T_o, \\ \epsilon(T) &= \frac{\pi}{\alpha_o (T_o - T)}, \quad T < T_o. \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

Таким образом, из теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира следует закон Кюри-Вейсса и так называемый «закон двойки», в силу которого при том же значении $|T - T_0|$ имеем

$$\frac{\varepsilon_{(T>T_0)}}{\varepsilon_{(T<T_0)}} = 2.$$

Дифференцируя (1.1.1) по P и учитывая условие (1.1.2) $(\partial^2 \Phi / \partial P^2) = 0$, получим, что при $T < T_0$ возникает спонтанная поляризация

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta}. \quad (1.1.7)$$

При температурах выше T_0 спонтанная поляризация обращается в ноль, и имеет место параэлектрическая фаза.

Теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира с момента ее создания непрерывно совершенствовалась и модернизировалась. Случай одномерного кристалла был обобщен на многоосные сегнетоэлектрики. Впервые это было выполнено в 50-х годах двадцатого века Девонширом для титаната бария [49–51]. В последующие годы были разработаны модификации теории для описания фазовых переходов в антисегнетоэлектрических кристаллах [52], в несобственных сегнетоэлектриках [53], в сегнетоэлектриках, обладающих несоизмеримой фазой [54]. Также было учтено влияние свободных носителей заряда [55], дефектов [56] и размерных эффектов [57].

В качестве преимуществ термодинамической теории можно выделить простоту математического аппарата, широкую область применения и возможность установления связей между различными макроскопическими параметрами сегнетоэлектриков. Ее ограниченность обусловлена макроскопическим подходом, который не позволяет обсуждать микроскопический характер сегнетоэлектрического фазового перехода, а также применимостью только для равновесных процессов.

Рассмотрим влияние постоянного электрического поля на кристалл сегнетоэлектрика, используя разложение (1.1.1). При температурах, близких к точке Кюри, поляризация, индуцируемая внешними полями, может быть

очень велика. При этом большое значение приобретает и диэлектрическая нелинейность. Нелинейным диэлектрическим членом низшего порядка в разложении (1.1.1) является коэффициент при P^4 , т. е.

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}\alpha_o(T - T_o)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 - PE. \quad (1.1.8)$$

Дифференцируя (1.1.8) по P , получим зависимость

$$E = \alpha_o(T - T_o)P + \beta P^3, \quad (1.1.9)$$

которая графически показана на рис. 1.1.1.

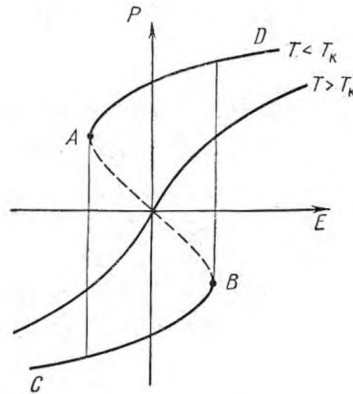


Рис. 1.1.1. Зависимость поляризации от напряженности поля в случае фазового перехода второго рода

Приближение к температуре T_o приводит к проявлению нелинейности даже при малых значениях поля, и в самой точке Кюри T_o линейный член в уравнении (1.1.9) обращается в ноль. Выше температуры Кюри спонтанная поляризация P_s равна нулю, но тем не менее наблюдается нелинейная зависимость индуцированной поляризации от внешнего электрического поля. Следует отметить, что в обычных диэлектриках нелинейность поляризации вообще не проявляется вплоть до электрического пробоя.

В полярной фазе ($T < T_c$) при наличии поля поляризация равна сумме спонтанной P_s и индуцированной P_i ($P = P_s + P_i$). Так как линейный член в уравнении (1.1.9) становится отрицательным, появляется область значений E и P , соответствующих неустойчивому состоянию, в котором мог бы находиться кристалл (см. рис. 1.1.1). На участке AB имеем $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} < 0$, что противоречит условию термодинамической устойчивости. В отсутствии поля поляри-

зация не уменьшается до нуля, как в случае параэлектрической фазы, а остается равной спонтанной поляризации. Непрерывное изменение величины и знака поля приводит к зависимости $P(E)$ в виде кривой CBD в одну сторону и кривой DAC – в другую, очерчивая характерную для сегнетоэлектриков петлю гистерезиса (рис. 1.1.2, *а*). На рис. 1.1.2, *б* показано изменение диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx \partial P / \partial E$) при переполяризации сегнетоэлектрика.

Значение поляризации P' , при которой кристалл, минуя область неустойчивых состояний, переходит из A в B или из D в C , можно определить из условия:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 2\alpha_o(T - T_o) + 12\beta P^2 = 0, \quad (1.1.10)$$

$$P' = \mp \left[\frac{\alpha_o(T_o - T)}{6\beta} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.1.11)$$

Подставив (1.1.11) в уравнение (1.1.10), получим значение поля, при котором происходит изменение направления спонтанной поляризации кристалла – коэрцитивное поле:

$$E_c = \mp 8\beta \left[\frac{\alpha_o(T_o - T)}{6\beta} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (1.1.12)$$

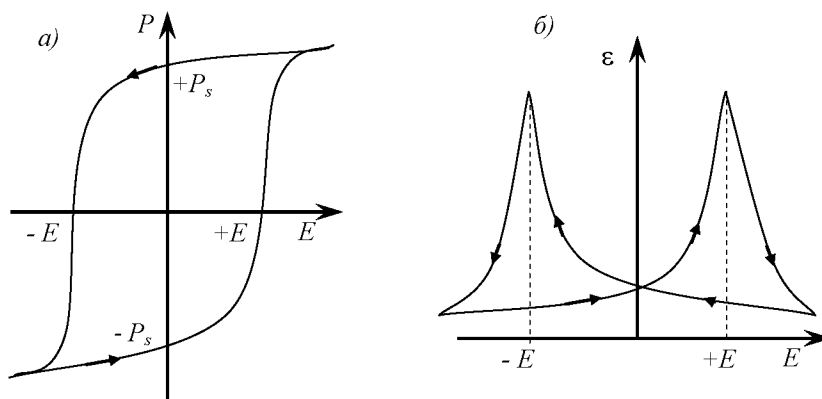


Рис. 1.1.2. Зависимость поляризации – *а*, и диэлектрической проницаемости – *б* от напряженности поля

Существенно, что соотношение (1.1.12) справедливо в том случае, когда изменение направления P_s происходит во всем объеме кристалла одно-

временно. В действительности реальный кристалл, как правило, поляризован неоднородно, и переполаризация осуществляется путем перестройки его доменной структуры. Поэтому все выводы термодинамической теории, касающиеся поведения кристалла в электрических полях, в сегнетоэлектрической фазе имеют качественный характер и не претендуют на количественные оценки.

В многодоменном кристалле изменение спонтанной поляризации осуществляется за счет движения доменных стенок и образования новых доменов с направлением спонтанной поляризации, близким к направлению электрического поля. В слабых полях поляризованность линейно зависит от поля. При этом преобладают процессы обратимого смещения доменных стенок, и диэлектрическая проницаемость почти не зависит от поля. По мере увеличения поля наблюдается рост одних доменов и уменьшение других так, чтобы результирующий момент был направлен преимущественно по полю, что приводит к увеличению поляризованности и, соответственно, диэлектрической проницаемости. При некотором значении напряженности поля кристалл становится монодоменным, т.е. все домены ориентированы только в сторону поля, и достигается насыщение. В области насыщения ориентация доменов прекращается, и диэлектрическая проницаемость падает.

Для получения зависимости $P(E)$ для фазовых переходов первого рода в уравнении (1.1.3) надо положить $\beta < 0$, и получим

$$E = \alpha_o(T - T_o)P + \beta P^3 + 6\gamma P^5. \quad (1.1.13)$$

Графически зависимость поляризации от электрического поля для фазовых переходов первого рода представлена на рис. 1.1.3. В отличие от ранее рассмотренного случая, гистерезис сохраняется и выше точки Кюри. Теперь уравнение (1.1.13) при $T > T_K$ описывает характерные для фазовых переходов первого рода двойные петли гистерезиса. В параэлектрической фазе около точки перехода за цикл изменения поля кристалл четыре раза оказывается в неустойчивом состоянии, характеризуемым отрицательным значением $(\partial^2 \Phi / \partial P^2)$. Когда величина $(\partial^2 \Phi / \partial P^2)$ становится отрицательной, кривая на

рис. 1.1.3 переходит в вертикальную прямую до тех пор, пока последняя не пересечет эту же кривую в точке, где $(\partial^2 \Phi / \partial P^2)$ снова положительна.

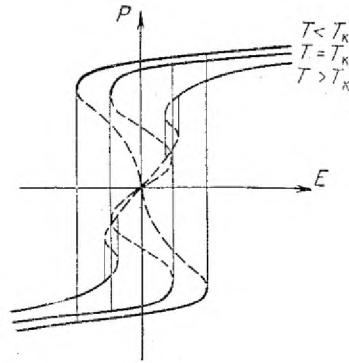


Рис. 1.1.3. Зависимость поляризации от напряженности поля для фазовых переходов первого рода

Это явление наблюдается лишь в узком температурном интервале выше точки Кюри и связано со смещением ее под действием электрического поля. «Критическую точку» T_K на кривой равновесия можно определить из условия [58]

$$\frac{\partial E}{\partial P} = 0; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 0 \quad (1.1.14)$$

как температуру, при которой на кривой $P(E)$ возникает точка перегиба. Тогда имеем

$$\begin{cases} 2\alpha_o(T_K - T_o) + 12\beta P_K^2 + 30\gamma P_K^4 = 0, \\ 24\beta P_K + 120\gamma P_K^3 = 0. \end{cases} \quad (1.1.15)$$

Определив из второго уравнения P_K и подставив в первое, получим:

$$P_K^2 = -\frac{\beta}{5\gamma}; \quad T_K = T_o + \frac{3}{5} \frac{\beta^2}{\alpha_o \gamma}. \quad (1.1.16)$$

Из (1.1.16) видно, что выше критической температуры T_K двойные петли уже не возникают, и зависимость $P(E)$ становится однозначной. Экспериментально двойные петли наблюдаются во многих кристаллах. Например, в BaTiO_3 такие петли могут возникать вплоть до температур на 9 градусов выше точки Кюри.

Зная зависимость поляризации кристалла от электрического поля (1.1.13), можно проанализировать поведение диэлектрической проницаемо-

сти свободного от механических напряжений кристалла в окрестности фазового превращения:

$$\varepsilon^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha_o(T - T_o) + 3\beta P^2 + 30\gamma P^4. \quad (1.1.17)$$

В этих выражениях под P понимается и спонтанная, и индуцированная полем поляризация. В слабом поле при $T > T_o$ ($P \sim 0$) относительная диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри-Вейсса независимо от знака коэффициента β , т. е. от характера фазового перехода.

Согласно (1.1.17), обратная диэлектрическая проницаемость, определенная в слабом поле, зависит от квадрата поляризации. Следовательно, по результатам измерения диэлектрической проницаемости, в зависимости от величины приложенного поля можно судить о вкладе членов высших порядков в разложение (1.1.8) и о температурной зависимости коэффициента β .

При малых полях (когда закон Кюри – Вейсса выполняется) из уравнения (1.4.10) можно получить

$$\varepsilon^{-1} \approx \alpha_o(T - T_o) + \frac{3\beta}{\alpha_o^2(T - T_o)^2} E^2 + \frac{30\gamma}{\alpha_o^4(T - T_o)^4} E^4, \quad (1.1.18)$$

а для более сильных полей, когда преобладает первый нелинейный член [59]

$$\varepsilon^{-1} \approx -\alpha_o(T - T_o) + 3(\beta E^2)^{1/3}. \quad (1.1.19)$$

В кристаллах с фазовыми переходами первого рода сегнетоэлектрическую фазу можно индуцировать внешним электрическим полем при температурах немного выше температуры Кюри. Изменение температуры Кюри T_o можно рассчитать из уравнения типа Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{\Delta T_o}{\Delta E} = \frac{\Delta P}{\Delta S}, \quad (1.1.20)$$

где ΔS и ΔP – скачки энтропии и электрической поляризации при T_o . Записав энтропию в рамках приближения Девоншира $\Delta S \approx 1/2\alpha_o P^2$ и $\Delta P \approx P$ в низшем порядке, получим

$$\Delta T_o = \frac{2}{\alpha_o \Delta P} \Delta E. \quad (1.1.21)$$

Влияние электрического поля на поляризацию, ожидаемое из термодинамической теории, схематически показано на рис. 1.4.4.

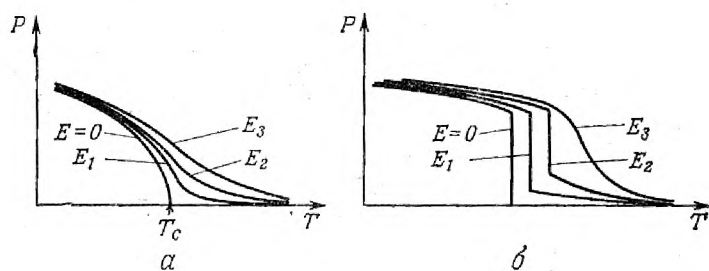


Рис. 1.1.4. Схематическое изображение поведения сегнетоэлектрика при наложении электрического поля: *a* – при переходе второго рода; *б* – при переходе первого рода

Если к сегнетоэлектрику при температуре, немного превышающей температуру перехода первого рода, приложить переменное поле большой величины, то будут наблюдаться двойные петли гистерезиса точно так же, как в антисегнетоэлектрических материалах, в которых переход в сегнетоэлектрическую фазу индуцируется полем.

1.2. Теоретические основы нелинейного диэлектрического отклика в сегнетоэлектриках

Случай малых полей. Исследование нелинейного диэлектрического отклика сегнетоэлектриков осуществляется при помощи метода нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), суть которого заключается в определении нелинейных диэлектрических проницаемостей (восприимчивостей) n -го порядка ϵ_n (α_n), которыми нельзя пренебрегать даже в относительно слабых полях. Для электрического поля E много меньшего, чем коэрцитивное поле E_c , переключение поляризации P не имеет места, и электрическое смещение D разлагается как степенной ряд по E :

$$D = P_s + \epsilon_0 \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \epsilon_0^2 \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \epsilon_0^3 \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots + \frac{1}{n!} \epsilon_0^n \frac{\partial^n P}{\partial E^n} E^n = \quad (1.2.1)$$

$$= P_s + \epsilon_1 \epsilon_0 E + \epsilon_2 \epsilon_0^2 E^2 + \epsilon_3 \epsilon_0^3 E^3 \dots,$$

где P_s – спонтанная поляризация образца, коэффициент ϵ_1 обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а ϵ_2 и ϵ_3 – диэлектрические проницаемости второго и третьего порядков соответственно. Величина ϵ_n сильно убывает при увеличении номера n , поэтому в разложении (1.2.1) достаточно учи-

тивать только диэлектрические проницаемости второго ε_2 и третьего ε_3 порядков.

Получим выражения для ε_2 и ε_3 в рамках феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, следуя работе [60]. Запишем термодинамический потенциал (1.1.1) в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6, \quad (1.2.2)$$

где T – температура образца, T_c – температура Кюри, α , β , γ – коэффициенты, зависящие от температуры. В правой части соотношения (1.2.2) Φ_0 обозначает свободную энергию при $P = 0$. Гармонический член, пропорциональный P^2 , отвечает за параэлектрические свойства, которым соответствует $\varepsilon_1 E$ в выражении (1.2.1). Третий и четвертый члены выражают ангармонические свойства. Фазовый переход происходит благодаря температурной зависимости коэффициента при P^2 . Как было сказано в параграфе 1.2, знаки коэффициентов α , β и γ определяют род фазового перехода.

В случае фазового перехода второго рода, для простоты рассмотрения, можно принять $\gamma = 0$ без изменения природы перехода. После дифференцирования Φ относительно P получим связь между E и P , которая дает линейную восприимчивость

$$\chi_1 = \frac{\partial P}{\partial E} = [\alpha(T - T_0) + 3\beta P_s^2]^{-1}. \quad (1.2.3)$$

Дальнейшее дифференцирование (1.2.3) приводит к выражениям для ε_2 и ε_3 :

$$\varepsilon_2 = -3\beta P_s \chi^3, \quad (1.2.4)$$

и

$$\varepsilon_3 = (-\beta + 18\beta^2 P_s^2 \chi) \chi^4. \quad (1.2.5)$$

При температурах, меньших температуры Кюри T_c ($T_c = T_0$ для фазовых переходов 2 рода), спонтанная поляризация P_s может быть записана как

$$P_s^2 = \alpha(T_0 - T)/\beta. \quad (1.2.6)$$

Диэлектрическая проницаемость второго порядка ε_2 , как следует из (1.2.4), пропорциональна поляризации P_s , поэтому она должна менять знак

при изменении направления P_s . Кроме того, ε_2 всегда отрицательна ниже температуры Кюри и обращается в ноль при $P_s = 0$, поэтому ε_2 должна выступать как критерий наличия спонтанной поляризации, но она не подходит для определения рода фазового перехода. В соотношениях (1.2.3) и (1.2.5) χ_1 и ε_3 зависят от квадрата поляризации, что делает их нечувствительными к ориентации поляризации. Более того, χ_1 и ε_3 не исчезают при $P_s = 0$. Для классических сегнетоэлектриков спонтанная поляризация P_s исчезает при нагреве до точки фазового перехода и равна нулю в параэлектрической фазе, в которой уравнение (1.2.5) упрощается:

$$\varepsilon_3 = -\beta\chi_1^4. \quad (1.2.7)$$

В связи с положительным коэффициентом β , проницаемость ε_3 отрицательна выше точки фазового перехода второго рода. В сегнетоэлектрической фазе P_s определяется выражением (1.2.6) и ε_3 имеет положительный знак

$$\varepsilon_3 \approx 17\beta\chi_1^4. \quad (2.1.8)$$

Таким образом, согласно выражениям (1.2.7) и (1.2.8), при температуре фазового перехода второго рода диэлектрическая проницаемость третьего порядка ε_3 меняет свой знак. Как будет показано ниже, при фазовом переходе первого рода изменения знака ε_3 не происходит.

В случае фазового перехода первого рода ситуация несколько усложнена по сравнению с предыдущим случаем. Полагаем, что коэффициенты $\beta < 0$ и $\gamma > 0$. Аналогично случаю, рассмотренному для фазового перехода второго рода, получим

$$\chi_1 = [\alpha(T - T_0) + 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4]^{-1}, \quad (1.2.9)$$

$$\varepsilon_2 = -(3\beta + 10\gamma P_s^2)P_s\chi^3, \quad (1.2.10)$$

$$\varepsilon_3 = -[\beta + P_s^2(10\gamma - 18\chi\beta^2 - 120\chi\beta\gamma P_s^2 - 200\chi\gamma^2 P_s^4)]\chi^4. \quad (1.2.11)$$

Температура Кюри T_c задана как

$$T_c - T_0 = 3\beta^2/16\alpha\gamma. \quad (1.2.12)$$

Когда $T < T_c$, имеем

$$P_s^2 = \left\{ -\beta + [\beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_0)]^{1/2} \right\} / 2\gamma. \quad (1.2.13)$$

В этом случае, согласно (1.2.10), ε_2 имеет противоположный знак с поляризацией P_s . Подставляя в (1.2.11) соотношение (1.2.13), получим для ε_3 :

$$\varepsilon_3 = - \left\{ 16\beta[\beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_0)]^{1/2} - 49\beta^2 + \right\} / [\beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_0)]^{1/2}. \quad (1.2.14)$$

Учитывая, что

$$\beta^2 - (80/49)\alpha\gamma(T - T_0) > \beta^2 - 4\alpha\gamma(T - T_0) > 0,$$

диэлектрическая проницаемость третьего порядка ε_3 положительна при температурах $T < T_c$.

При $T > T_c$ ситуация аналогична переходу второго рода:

$$P_s = 0, \quad \varepsilon_2 = 0, \quad (1.2.15)$$

поэтому

$$\varepsilon_3 = -\beta\chi_1^4 > 0. \quad (1.2.16)$$

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

Таким образом, анализируя температурную зависимость ε_3 в интервале, охватывающем фазовый переход, можно определить род и температуру фазового перехода согласно изменению знака. 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.

Случай сильных полей. Все соотношения, полученные выше, были найдены в приближении малости электрического поля в сравнении с коэрцитивным полем ($E \ll E_c$). Для полей, которые больше коэрцитивного, происходит переключение спонтанной поляризации P_s , и использовать разложение (1.2.1) нельзя.

Из теории гармонического анализа известно, что любой сигнал, выраженный функцией от времени, можно представить в виде суммы гармонических составляющих, отличающихся друг от друга амплитудой, частотой и начальной фазой. В случае периодической функции $u(t)$ с периодом T ее спектр состоит из бесконечного числа гармонических составляющих, частоты которых равны $n\Omega$, где $\Omega = 2\pi/T$ ($n = 1, 2, 3 \dots$).

Амплитуды спектральных составляющих являются в этом случае коэффициентами ряда Фурье [61]:

$$u(t) = \frac{U_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n \cos(n\Omega t - \varphi_n), \quad (1.2.17)$$

где U_0 – напряжение на нулевой частоте, U_n – амплитуда n -й гармоники:

$$U_0 = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) dt, \quad U_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{b_n}{a_n}, \quad (1.2.18)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) \cos(n\Omega t) dt, \quad b_n = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) \sin(n\Omega t) dt. \quad (1.2.19)$$

Если переключение поляризации аппроксимировать прямоугольными импульсами, то амплитуда гармоник будет определяться формулой

$$\begin{aligned} U_n &= \sqrt{a_n^2 + b_n^2} = \frac{E}{\pi n} \sqrt{\sin^2(n\Omega t_u) + (1 - \cos(n\Omega t_u))^2} = \\ &= \frac{2E}{\pi n} \left| \sin\left(\frac{n\Omega t_u}{2}\right) \right|, \end{aligned} \quad (1.2.20)$$

где E – амплитуда импульсов, пропорциональная напряжению на образце:

$$E \sim RI. \quad (1.2.21)$$

Согласно соотношению (1.2.20), амплитуда гармоник U_n будет периодически меняться и уменьшаться с увеличением n . Если положить, что длительность импульса $t_u \approx T/2$, то из (1.2.20) следует, что максимум амплитуды будет иметь третья гармоника.

При больших полях ($U_n \sim P_s$) наблюдается переключение спонтанной поляризации с $-P_s$ на $+P_s$, и ток через резистор будет определяться как ток переполаризации

$$j_{\text{перекл}} = dP/dt = (dP/dE)(dE/dt), \quad (1.2.22)$$

где t – время переключения. Таким образом, E определяется через $j_{\text{перекл}}$, т.е.

$$dP/dE \sim \Delta P/\Delta E \sim P_s/E_c, \text{ т.е. } E \sim P_s/E_c, \quad (1.2.23)$$

где E_c – коэрцитивное поле.

1.3. Диэлектрические свойства неоднородных сегнетоэлектрических материалов

Неоднородными сегнетоэлектрическими материалами называют материалы, в которых поляризация распределена неоднородно. Это могут быть вещества, в которых присутствуют включения других фаз, поликристаллы, сегнетоэлектрические твердые растворы, композиты на основе сегнетоэлектриков и т. д.

Неоднородные сегнетоэлектрические материалы, состоящие из различных по свойствам компонентов или фаз (композиты), часто являются более перспективными для практического использования, по сравнению с однородными веществами. Такие композиты могут состоять из полярных частиц в слабо или сильно поляризуемых матрицах, полярных частиц в полярной матрице и т.д. Физические свойства композитов определяются соотношением компонентов, размером и формой частиц. Существенную роль в таких неоднородных структурах могут играть взаимодействия частиц включений между собой и/или с матрицей [62,63].

Определим эффективную диэлектрическую проницаемость неоднородной среды ε_{eff} как коэффициент, связывающий средние по объему значения индукции и поля

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E} \rangle. \quad (1.3.1)$$

В случае линейной электродинамики связь между индукцией и напряженностью поля подчиняется принципу причинности [64]

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon^* \mathbf{E} = \int_{-\infty}^t \varepsilon(t, t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (1.3.2)$$

или при переходе к Фурье-компонентам:

$$\mathbf{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{D}(t)e^{i\omega t} dt, \quad \mathbf{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(t)e^{i\omega t} dt, \quad \mathbf{D}(\omega) = \left[\int_0^{+\infty} \varepsilon(\tau)e^{i\omega\tau} d\tau \right] \mathbf{E}(\omega). \quad (1.3.3)$$

Из (1.3.3) следует, что для Фурье компонент материальные уравнения имеют привычный вид, используемый в электродинамике

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad \text{причем } \varepsilon(\omega) = \int_0^{\infty} \varepsilon(\tau)e^{i\omega\tau} d\tau, \quad \varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = |\varepsilon|e^{i\delta}. \quad (1.3.4)$$

Для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} неоднородных диэлектрических материалов существует множество соотношений. Вычисление ε_{eff} мелкодисперсных смесей при близких концентрациях компонентов осуществляется при помощи формулы Лихтенекера. При равномерном распределении включений по объему основного компонента используют формулу Лоренц-Лорентца. Формулы Бруггемана применяются для частиц в форме сфер и плоских дисков. Для хаотического распределения частиц включений – формула Оделевского [65–68]. Расчеты по этим формулам дают приближенные значения эффективной диэлектрической проницаемости. Более точное решение задачи о нахождении ε_{eff} можно получить, рассматривая конкретную периодическую структуру [69,70].

Описанию сегнетоэлектрических композитов посвящены лишь единичные работы [71]. Композиты являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела. Свободная энергия сегнетоэлектрических композитов (в нулевом внешнем электрическом поле) записывается как сумма энергий частиц первого и второго компонента, а также энергии их взаимодействия F_{dd} [72,73]

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T_c - T) P^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \beta P^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \gamma P^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda (\nabla P(\mathbf{r}))^2 + F_{dd}. \quad (1.3.5)$$

Коэффициент λ в (1.3.5) учитывает вид неоднородности, а в качестве энергии взаимодействия компонентов выбирается энергия диполь-дипольного взаимодействия

$$F_{dd} = - \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* = \sum_{i,j} \iint_{VV} \left[\frac{\mathbf{p}_i^* \mathbf{p}_j^*}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i^*)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j^*)}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j, \quad (1.3.6)$$

где V_i, V_j и $\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j$ – объемы и поляризация частиц матрицы и частиц включений соответственно; r_{ij} – экстраполяционная длина, определяющаяся распределением частиц в образце.

Рассматривая взаимодействия частиц, обладающих дипольным моментом, и поляризуемой среды, необходимо учитывать отличие действующего на диполь поля от макроскопического поля. Это отличие учитывается введением в энергию диполь-дипольного взаимодействия эффективных дипольных моментов \mathbf{p}^* и некоторого эффективного поля \mathbf{E}^* , действующего на i -й диполь со стороны ближайших частиц [74,75]. В [75] при рассмотрении сильно поляризуемых матриц обнаружена пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости, которая существенна для сред с большим значением поляризуемости. Локальное поле при этом будет определяться соотношением

$$\mathbf{E}^*(\mathbf{r}) = \sum_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[\frac{4\pi}{3} L \mathbf{P}_q - \frac{4\pi\mathbf{q}}{q^2} (\mathbf{q}\mathbf{P}_q) (1 - \delta_{q0}) \right], \quad (1.3.7)$$

где \mathbf{P}_q – фурье-компоненты поляризации, L – фактор локального поля в месте нахождения диполя.

Первое слагаемое в (1.3.7) учитывает отличие внутреннего поля, действующего на диполь, от поля макроскопического. Второе слагаемое соответствует макроскопическому полю, усредненному по некоторому элементарному объему. Введение символа Кронекера δ_{q0} обусловлено тем, что при возникновении в образце однородной поляризации макроскопическое поле становится равным нулю. Влияние величины дипольного момента частиц на фактор L рассматривалось в модели точечных диполей [72].

В сегнетоэлектрических системах, обладающих неоднородностью, в которых хотя бы одна из компонент обладает отличной от нуля электропроводностью, появляются дополнительные механизмы, меняющие диэлектрическую проницаемость и нелинейность. Это связано с тем, что в проводящих кристаллах поле деполяризации уменьшается не при разбиении на домены, а при экранировании свободными зарядами [76]. После исчезновения фазовой

границы или доменной стенки в данном месте кристалла может оставаться объемный электрический заряд.

Поляризация типа Максвелл-Вагнера может давать существенный вклад в эффективную проницаемость, возникающую на границе раздела двух сред, отличающихся диэлектрическими проницаемостями ε'_1 , ε'_2 и электропроводностями σ_1 , σ_2 . Например, в модели Вагнера включения с диэлектрической проницаемостью ε'_2 и электропроводностью σ_2 , имеющие форму сфер малого радиуса и распределенные в диэлектрической матрице с диэлектрической проницаемостью ε'_1 и малой электропроводностью, приводят к следующим соотношениям для расчета диэлектрической проницаемости [77]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.3.8)$$

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon'_1 \left[1 + \frac{3s(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2} \right], \quad k = \frac{9s\varepsilon'_1}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2}, \quad \tau = \frac{\varepsilon_0(2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)}{\sigma_2}. \quad (1.3.9)$$

В [78] для описания системы, состоящей из полупроводниковых включений (проводимость σ_2 и диэлектрическая проницаемость ε_2), окруженных средой с малой проводимостью $\sigma_1 \ll \sigma_2$ и диэлектрической проницаемостью ε_1 , было получено соотношение типа формулы Дебая

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1/X}{1 + \omega^2 \tau_2^2}, \quad (1.3.10)$$

где $\tau_1 = \varepsilon_0(\varepsilon_1^2/\sigma_1\sigma_2 X)^{1/2}$, $\tau_2 = \varepsilon_0\varepsilon_1/\sigma_2 X$ – времена релаксации, X – отношение толщины.

На нелинейные свойства сегнетоэлектрических материалов может оказывать влияние как объемная неоднородность (в виде кристаллитов и доменов), так и неоднородность, связанная с поверхностными слоями. Диэлектрическая проницаемость неоднородных материалов можно определить в рамках теории эффективной среды, в которой существенную роль играет перераспределение поля при поляризации [79]. Для смеси частиц двух сортов предполагается справедливое допущение, что для частицы i -го типа связь между локальным полем E_i и средним полем E может быть определена по той же

формуле, что и для сферической частицы с проницаемостью ε_i , погруженной в среду с некоторой эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{ef}

$$E_i = \frac{3\varepsilon_{ef}}{2\varepsilon_{ef} + \varepsilon_i} \bar{E}, \quad i = 1, 2. \quad (1.3.11)$$

Если объемная концентрация первой компоненты равна w , а второй – $(1 - w)$, то в результате усреднения поля по образцу должна получиться величина, равная E . Тогда с учетом (1.3.11) имеет место условие самосогласования, из которого можно найти ε_{ef}

$$w \frac{3\varepsilon_{ef}}{2\varepsilon_{ef} + \varepsilon_1} + (1 - w) \frac{3\varepsilon_{ef}}{2\varepsilon_{ef} + \varepsilon_2} = 1. \quad (1.3.12)$$

Обобщая эту модель на нелинейный случай, диэлектрическую проницаемость каждой из фаз считают изотропной, а к диэлектрику прикладывают статическое поле смещения $\bar{E}^{(0)}$ и переменное поле $\bar{E}^{(1)}$ с частотой ω . Для малых амплитуд поля $\bar{E}^{(1)}$ применимы соотношения линейной теории (1.3.11) и (1.3.12). Таким образом, величины ε_i являются функциями статической поляризации частиц i -го сорта, зависящей от среднего поля \bar{E} . При $\varepsilon \gg 1$:

$$dP_i = \frac{\varepsilon_i}{4\pi} dE_i = \frac{3\varepsilon_{ef}\varepsilon_i}{2\varepsilon_{ef} + \varepsilon_i} \frac{dE}{4\pi}. \quad (1.3.13)$$

Для выявления свойств изолированных частиц в композитной структуре в работе [80] использовалась формула, позволяющая вычислить среднее электрическое поле E_p , действующее на частицы:

$$E_p = \frac{2\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{fe} + v_{fe}(\varepsilon_m - \varepsilon_{fe})} E_{app}, \quad (1.3.14)$$

где ε_m и ε_{fe} – диэлектрические проницаемости матричного полимера и изолированных частиц, соответственно, v_{fe} – объемная доля частиц в композите, E_{app} – приложенное поле.

Уравнения (1.3.13) и (1.3.14) определяют функциональную зависимость ε_{ef} от поля $\bar{E}^{(0)}$. Итак, нелинейные свойства неоднородных сегнетоэлектриков могут существенно отличаться от соответствующих свойств объемных кри-

сталлов, что определяется не только свойствами самого вещества, но и условиями на границе раздела зерен. Механизмы, обусловленные накоплением носителей заряда на границах доменных стенок и на границах зерен, могут приводить к образованию гетеропереходов, которые дают дополнительный вклад в нелинейность.

Влияние большого количества случайно распределенных в объеме заряженных дефектов рассматривалось в [79]. Наряду с поляризацией, индуцированной внешним полем, в них присутствуют дополнительные локальные поля и статическая поляризация P , обусловленная неравновесным зарядом. В свою очередь эта поляризация индуцирует в нелинейном диэлектрике дополнительную неоднородность проницаемости.

1.4. Особенности сегнетоэлектрических свойств наноматериалов

При создании устройств микро- и наноэлектроники используют сегнетоэлектрические кристаллы, на свойства которых могут сильно влиять форма и размер кристалла. Возникающие при ограничении размеров кристалла изменения физических свойств в одном, двух или трех измерениях принято называть размерным эффектом. Рассмотрим причины изменения свойств наноразмерных сегнетоэлектрических кристаллов в рамках существующих теорий.

Используя теорию Ландау-Гинзбурга, Р. Кретшмер и К. Биндер [81] рассматривали размерные эффекты с использованием характерных корреляционной и экстраполяционной длин.

Идея основывается на концепции корреляционного объема, определяющего количество упорядоченных диполей, необходимое для появления сегнетоэлектричества [82]. Сильные дальнедействующие взаимодействия вдоль сегнетоэлектрической оси и более слабое взаимодействие в направлении, перпендикулярном полярной оси, приводят к анизотропии корреляционного объема. Уменьшение размера кристалла менее критической длины, параллельной полярной оси, меняет баланс короткодействующих сил, которые способствуют формированию центросимметричной парафазы. Для тонких пленок толщиной меньше критического размера сегнетоэлектричество

может оказаться неустойчивым. Значение корреляционной длины ζ определяется тем, как близко находится система около температуры фазового перехода. Далеко от температуры перехода эта величина составляет несколько постоянных решетки.

Для изучения сегнетоэлектрических тонких пленок ряд авторов предложили модели, основанные на теории кинетики кристаллизации Колмогорова-Аврами [83–91]. Особое внимание в них сосредоточено на статистике образования доменов. Другой подход базируется на разложении свободной энергии неоднородной полярной системы, которая рассматривается как совокупность дискретных решеток электрических диполей [92]. Все упомянутые модели не учитывают поверхностные эффекты, которые оказывают влияние на фазовые перестройки в сегнетоэлектрических пленках и малых частицах.

Учет поверхностного влияния на поляризацию впервые был сделан Р. Кретшмером и К. Биндером в 1979 году. Позже данный подход был расширен в 1984 году Д.Р. Тилли и Б. Жекшем для описания изменения поляризации на поверхности пленки [93]. В разложение свободной энергии Ландау-Гинзбурга был введен член, учитывающий поверхностный эффект, что привело к появлению длины экстраполяции δ :

$$dP/dz = -P/\delta. \quad (1.4.1)$$

Рассмотрим пленку сегнетоэлектрика толщиной L , имеющую координаты $z = \pm L/2$, и спонтанную поляризацию P , направленную перпендикулярно поверхности. Поляризация P пленки является функцией расстояния от поверхности, поэтому в свободной энергии (при $E = 0$) должны быть учтены члены, зависящие от градиента поляризации $(\nabla P)^2$ и скачка поляризации на поверхности $(\Delta P)^2$:

$$F = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{D}{2\delta} \left[(\Delta P_+)^2 + (\Delta P_-)^2 \right], \quad (1.4.2)$$

где D – корреляционный фактор, ΔP_{\pm} – значения спонтанной поляризации на границах пленки $z = \pm L/2$ (при нахождении пленки в неполярной среде $\Delta P_{\pm} =$

P_{\pm}). Численное решение (1.4.3) с учетом граничных условий позволяет получить размерный эффект в виде $P = P(L)$.

Учет поверхностной энергии приводит к возникновению в пленке градиента поляризации. Чем меньше абсолютные значения длины экстраполяции δ , тем сильнее проявляется поверхностный эффект. При $\delta > 0$ поляризация вблизи поверхности уменьшается, тогда как при $\delta < 0$ поляризация вблизи поверхности больше, по сравнению со значением поляризации в объеме.

Учет деполяризующего поля, возникающего на границах ($z = \pm L$), приводит к появлению дополнительного слагаемого в разложении свободной энергии

$$F = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{D}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{D}{2\delta_k} [P_+^2 + \Delta P_-^2] - \int_{-L/2}^{+L/2} \left[\frac{V}{L + L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z) P(z) \right] dz \quad (1.4.3)$$

Причем вклад поля деполяризации зависит не только от размера частицы, но и от ее формы [94].

Эта модель имела большой успех для объяснения диэлектрических свойств и фазовых переходов в тонких сегнетоэлектрических пленках [95–98]. В [99,100] объяснили явления переключения поляризации второго порядка для сегнетоэлектрических пленок и характеристики петли гистерезиса от приложенного синусоидального поля. Было показано, что при постоянной температуре размер петли гистерезиса увеличивается с ростом толщины пленки для $\delta > 0$ и убывает для $\delta < 0$. Для пленки фиксированной толщины размер петли гистерезиса уменьшается при нагревании в случаях $\delta > 0$ и $\delta < 0$.

Размерный эффект приводит к возникновению критического размера L_{cr} , при котором сегнетоэлектричество исчезает. Так, например, для эпитаксиальных пленок PbTiO_3 , выращенных на грани (001) SrTiO_3 , критический размер равен 1,2 нм (3 элементарные ячейки) [101]. В перовските $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ сегнетоэлектричество обнаружено до толщин около 4 нм

[102], а для тонких полимерных пленок, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, критический размер вовсе не был обнаружен [103]. Размерный фактор может влиять и на изменение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Ряд работ был посвящен исследованию свойств нитрита натрия, введенного в нанопористые матрицы, фотонные кристаллы и пористые стекла (см. [94] и ссылки в этой работе). Обнаружены незначительные сдвиги сегнетоэлектрического фазового перехода, увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости. Проведенные диэлектрические и дилатометрические исследования нитрата калия, внедренного в пористые стекла со средним размером пор 23 и 160 нм из расплава и из раствора, показали, что размер пор заметным образом влияет на температурный интервал стабильности сегнетоэлектрической структуры [104].

1.5. Методы измерения нелинейности в сегнетоэлектриках

Измерение нелинейного диэлектрического отклика сегнетоэлектриков можно выполнить при помощи двух различных экспериментальных методов. Первый метод основан на исследовании линейной диэлектрической восприимчивости на переменном токе при приложении постоянного смещающего напряжения. Схематически этот метод показан на рис. 1.5.1. На образец подаются переменное электрическое поле небольшой величины и постоянное поле смещения E_B . Изменяя значение постоянного электрического поля в месте наклона кривой поляризации, можно проводить измерения в разных точках петли гистерезиса. Амплитуда смещающего поля при таких исследованиях может достигать $5,5 \cdot 10^7$ В/м [105].

Для сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода зависимость линейной восприимчивости χ от напряженности электрического поля E в параэлектрической фазе имеет следующий вид [106]:

$$\frac{1}{\chi^3(E)} + \frac{3}{\chi^2(E)\chi(0)} - \frac{4}{\chi^3(0)} = 27\epsilon_0^3 \beta E^2, \quad (1.5.1)$$

и для сегнетоэлектрической фазы

$$\frac{1}{\chi^3(E)} - \frac{3}{2\chi^2(E)\chi(0)} + \frac{1}{2\chi^3(0)} = 27\varepsilon_0^3\beta E^2, \quad (1.5.2)$$

где $\chi(E)$ и $\chi(0)$ – восприимчивости в поле напряженностью $E \neq 0$ и $E = 0$ соответственно, β – коэффициент в разложении (1.1.1). Используя формулы (1.5.1) и (1.5.2) можно определить температурную зависимость коэффициента нелинейности β в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Зная зависимость $\beta(T)$, можно определить температурную зависимость нелинейной диэлектрической восприимчивости третьего порядка χ_3 .

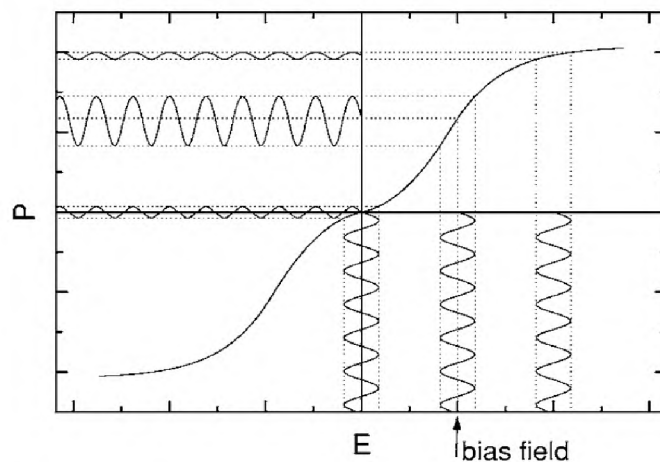


Рис. 1.5.1. Измерение нелинейного диэлектрического отклика с использованием постоянного смещающего поля большой величины и слабого зондирующего переменного поля E [107]

К сожалению, описанный выше метод имеет ограничения. А именно, в процессе нагрева/охлаждения при высоких полях смещения может появляться остаточная поляризация исследуемого образца. Кроме того, высокие смещающие поля могут индуцировать фазовый переход в параэлектрическую фазу, что наблюдается, например, для титаната бария [108].

Второй способ измерения нелинейного диэлектрического отклика сегнетоэлектриков лишен от упомянутых выше ограничений. Схематически суть этого метода показана на рис. 1.5.2. В процессе определения зависимости линейной и нелинейных диэлектрических восприимчивостей на образец подается только переменное зондирующее поле достаточно большой амплитуды. Именно поэтому измеренную нелинейную восприимчивость можно назвать динамической нелинейной восприимчивостью. Обычно амплитуда пе-

ременного зондирующего поля намного меньше, чем величина смещающего поля, используемого в первом методе. В результате нелинейной зависимости $P(E)$ форма сигнала исказится от идеального тем больше, чем больше нелинейность исследуемого образца. Искаженный сигнал может быть подвергнут Фурье-анализу для выявления всех гармонических составляющих нелинейного сигнала. Используя плотности тока j_n на частотах $n\omega$, кратных частоте основного сигнала ω , можно рассчитать линейную χ_1 и нелинейные χ_n ($n = 2, 3, 4, \dots$) диэлектрические восприимчивости следующим образом [109]:

$$\chi_1 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-1} (j_1 + j_3 + j_5 + j_7) - 1, \quad (1.5.3)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-2} (j_2 + 2j_4 - 3j_6), \quad (1.5.4)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-3} \left(-\frac{4}{3} j_3 - 4j_5 - 8j_7 \right), \quad (1.5.5)$$

$$\chi_4 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-4} (-2j_4 + 8j_6), \quad (1.5.6)$$

$$\chi_5 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-5} \left(\frac{16}{5} j_5 + 16j_7 \right), \quad (1.5.7)$$

$$\chi_6 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-6} \left(-\frac{16}{3} j_6 \right), \quad (1.5.8)$$

$$\chi_7 = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} E_0^{-7} \left(-\frac{64}{7} j_7 \right), \quad (1.5.9)$$

где E_0 – амплитуда приложенного электрического поля соответственно. Необходимо отметить, что оборудование, применяемое в данном методе для определения нелинейных восприимчивостей χ_n , должно обладать высокой точностью [110].

Имея сдвиги фаз гармоник тока j_n , можно рассчитать реальную χ'_n и мнимую χ''_n , части всех восприимчивостей, и, следовательно, определить род фазового перехода по знаку диэлектрической проницаемости третьего порядка ε_3 в сегнето- и параэлектрической фазах. Это невозможно, когда измерения производятся с электрическим полем постоянного смещения. Таким об-

разом, метод с использованием зондирующего переменного поля большой величины – метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС) – обладает целым рядом преимуществ по сравнению с методом, основанным на использовании постоянного смещающего поля большой величины.

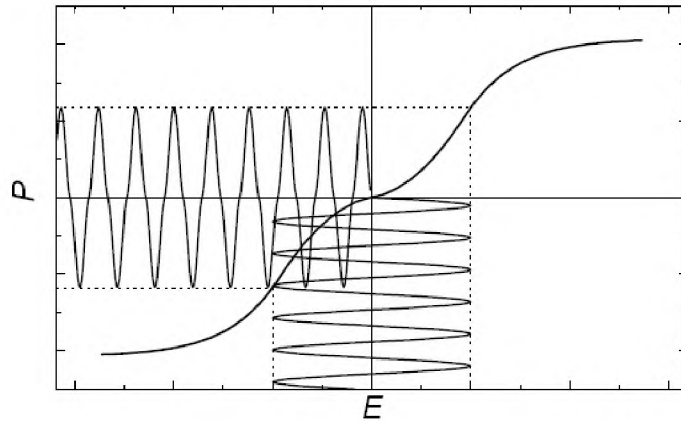


Рис. 1.5.2. Измерение нелинейного диэлектрического отклика с использованием зондирующего переменного поля большой амплитуды [107]

Получим соотношения для токов $I_{но}$, следуя [111,112]. Комплексный ток в цепи, показанной на рис. 2.4.1, определяется соотношением

$$I = I_R + I_C = \frac{U}{R} + \frac{d(CU)}{dt}, \quad (1.5.10)$$

где I_R , I_C – активная и реактивная компоненты тока, соответственно, R – омическое сопротивление образца, U – напряжение на образце.

В случае нелинейных диэлектриков емкость образца является функцией напряжения и не может быть вынесена из под знака производной. Из этого следует, что емкостная компонента тока может быть представлена в виде [112]

$$\begin{aligned} I_C &= \frac{d(CU)}{dt} = C(U) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC(U)}{dt} = \\ &= (C_0 + U(t) \frac{dC}{dU}) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt} = C_0 \frac{dU}{dt} + 2U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt}, \end{aligned} \quad (1.5.11)$$

где $C_0 = C|_{U=0}$. Предполагая, что емкость слабо зависит от поля при малых напряженностях на образце, в ряде Тейлора ограничимся двумя членами.

Если к образцу приложено синусоидальное поле $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, то соотношение (1.5.11) принимает вид

$$\begin{aligned}
I_C &= C_0 \omega U_0 \cos(\omega t) + 2U_0 \sin(\omega t) \frac{dC}{dU} \omega U_0 \cos(\omega t) = \\
&= \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{dC}{dU},
\end{aligned} \tag{1.5.12}$$

или

$$I_C = \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{S}{h^2} \frac{d\chi}{dE}, \tag{1.5.13}$$

где χ – значение диэлектрической восприимчивости, S и h – площадь и толщина образца соответственно. Последнее слагаемое отражает нелинейный вклад и проявляется в появлении гармоник.

Согласно феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, вклад в свободную энергию сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией P , может быть представлен в виде ряда (1.2.2). Минимизируя свободную энергию (1.2.2), можно найти уравнение состояния в электрическом поле (1.1.3).

Чтобы получить нелинейный вклад, определяемый последним членом в (1.3.3), необходимо найти производную по полю от диэлектрической восприимчивости χ , которая определяется из (1.3.3) дифференцированием по поляризации:

$$P = \chi E, \quad \chi = \frac{dP}{dE}, \quad \chi^{-1} = \frac{dE}{dP}, \tag{1.5.14}$$

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \tag{1.5.15}$$

Интересующая нас производная получается дифференцированием выражения, обратного к (1.5.15), то есть

$$\chi = \frac{dP}{dE} = \frac{1}{\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4}, \tag{1.5.16}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\chi}{dE} &= \frac{d\chi}{dP} \frac{dP}{dE} = -\frac{1}{(\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)^2} (6\beta P \frac{dP}{dE} + 20\gamma P^3 \frac{dP}{dE}) = \\
&= -\frac{1}{\chi^2} \chi (6\beta P + 20\gamma P^3) = -\chi^3 (6\beta P + 20\gamma P^3).
\end{aligned} \tag{1.5.17}$$

В случае малых полей поляризацию можно выразить в приближенном виде

$$P \approx P_s + E\chi_s \quad (1.5.18)$$

где P_s – спонтанная поляризация. С учетом (1.5.18) соотношение (1.5.17) примет вид

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3 [6\beta(P_s + E\chi) + 20\gamma(P_s + E\chi)^3], \quad (1.5.19)$$

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3 [6\beta P_s + 6\beta E\chi + 20\gamma P_s^3 + 60\gamma P_s^2 E\chi + 60\gamma P_s E^2 \chi^2 + 20\gamma E^3 \chi^3]. \quad (1.5.20)$$

Так как последнее слагаемое в (1.5.13) отражает нелинейный вклад, то необходимо определить

$$I_{\text{нелин}} = \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \frac{d\chi}{dE}. \quad (1.5.21)$$

Если поле гармоническое $E = E_0 \sin(\omega t)$, то (1.5.20) с учетом (1.5.19) примет вид

$$\begin{aligned} I_{\text{нелин}} = & -\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) [6\beta P_s \chi^3 + 6\beta E_0 \sin(\omega t) \chi^4 + 20\gamma P_s^3 \chi^3 + \\ & + 60\gamma P_s^2 E_0 \sin(\omega t) \chi^4 + 60\gamma P_s E_0^2 \sin^2(\omega t) \chi^5 + 20\gamma E_0^3 \sin^3(\omega t) \chi^6]. \end{aligned} \quad (1.5.22)$$

Для дальнейшего преобразования (1.5.20) используем известные тригонометрические формулы и найдем следующие выражения

$$\sin(2\omega t) \sin(\omega t) = \frac{1}{2} [\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)], \quad (1.5.23)$$

$$\begin{aligned} \sin(2\omega t) \sin^3(\omega t) &= \frac{1}{2} [\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)] \sin^2(\omega t) = \\ &= \frac{1}{2} [\cos(\omega t) \sin^2(\omega t) - \cos(3\omega t) \sin^2(\omega t)] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \sin(2\omega t) \sin(\omega t) - \frac{1}{2} (\sin(4\omega t) - \sin(2\omega t)) \sin(\omega t) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) - \frac{1}{4} (\cos(3\omega t) - \cos(5\omega t)) - \right. \\ &\quad \left. - \cos(\omega t) - \cos(3\omega t) \right] = \\ &= \frac{1}{8} [2 \cos(\omega t) - 3 \cos(3\omega t) + \cos(5\omega t)] \end{aligned} \quad (1.5.24)$$

$$\begin{aligned} \sin(2\omega t) \sin^2(\omega t) &= \frac{1}{2} [\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)] \sin(\omega t) = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \sin(2\omega t) - \frac{1}{2} \sin(4\omega t) + \frac{1}{2} \sin(2\omega t) \right] = \\ &= \frac{1}{4} [2 \sin(2\omega t) - \sin(4\omega t)]. \end{aligned} \quad (1.5.25)$$

С учетом выражений (1.5.23) – (1.5.25) соотношение (1.5.22) будет иметь вид

$$\begin{aligned}
I_{\text{нелин}} = & -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) 6\beta P_s \chi^3 + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 6\beta E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma P_s^3 \chi^3 \sin(2\omega t) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s^2 E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{4} (2\sin(2\omega t) - \sin(4\omega t)) + \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma E_0^3 \chi^6 \frac{1}{8} (2\cos(\omega t) - 3\cos(3\omega t) + \cos(5\omega t))]
\end{aligned} \tag{1.5.26}$$

Группируя слагаемые в (1.5.26) по $\sin(2\omega t)$, $\sin(3\omega t)$, $\sin(4\omega t)$ и $\sin(5\omega t)$, получим нелинейные вклады до пятой гармоники:

$$\begin{aligned}
I_{2\omega} = & -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 6\beta P_s \chi^3 \sin(2\omega t) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma P_s^3 \chi^3 \sin(2\omega t) + \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{2} \sin(2\omega t)] = \\
= & -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 2\sin(2\omega t) \{3\beta P_s \chi^3 + 10\gamma P_s^3 \chi^3 + 15\gamma P_s E_0^2 \chi^5\}] = \\
= & -2[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \{\chi^3 (3\beta P_s + 10\gamma P_s^3) + 15\gamma P_s \chi^5 \frac{U_0^2}{h^2}\}],
\end{aligned} \tag{1.5.27}$$

$$\begin{aligned}
I_{3\omega} = & -[-\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 3\beta E_0 \chi^4 \cos(3\omega t) - \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 30\gamma P_s^2 E_0 \chi^4 \cos(3\omega t) - \\
& - \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \frac{15}{2} \gamma E_0^3 \chi^6 \cos(3\omega t)] = \\
= & 3\chi^4 \omega S \frac{U_0^3}{h^3} \cos(3\omega t) \{\beta + 10\gamma P_s^2\} + \frac{15}{2} \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \gamma \chi^6 \cos(3\omega t),
\end{aligned} \tag{1.5.28}$$

$$I_{4\omega} = -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{4} \sin(4\omega t)] = 15\omega S \frac{U_0^4}{h^4} \gamma P_s \chi^5 \sin(4\omega t), \tag{1.5.29}$$

$$I_{5\omega} = -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma E_0^3 \chi^6 \frac{1}{8} \cos(5\omega t)] = -\frac{5}{2} \gamma \chi^6 \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \cos(5\omega t). \tag{1.5.30}$$

Таким образом, в сегнетоэлектриках нельзя пренебрегать нелинейными членами даже в относительно слабых электрических полях. Используя экспериментальные значения токов $I_{n\omega}$ и выражения (1.5.3) – (1.5.9) и (1.5.27) – (1.5.30), можно определить температурные зависимости диэлектрических восприимчивостей χ_n , а также коэффициентов α , β , γ в разложении Ландау-Гинзбурга-Девоншира (1.1.1).

Как следует из обзора литературы, теория Ландау-Гинзбурга позволяет описать эффекты, связанные с нелинейностью сегнетоэлектриков. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии позволяет определить коэффициенты разложения свободной энергии. Исследуя температурную зависимость высших гармоник, можно определить температуру и род сегнетоэлектрических переходов, интервал существования сегнетоэлектрической фазы и ход спонтанной поляризации сегнетоэлектриков.

Величина нелинейности определяется тем, насколько близко от точки Кюри проводятся измерения, от вида исследуемого сегнетоэлектрика. Метод НДС позволяет достаточно хорошо количественно описать только монокристаллические образцы, описываемые в рамках теории Ландау-Гинзбурга. Для неоднородных сегнетоэлектрических материалов результаты метода НДС имеют качественный характер.

Глава 2. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических материалов вблизи фазовых переходов (обзор экспериментальных работ)

Величина диэлектрической нелинейности зависит от типа исследуемого сегнетоэлектрика, от того, насколько далеко от фазового перехода проводятся измерения и в каком состоянии (сегнетоэлектрическом или параэлектрическом) находится вещество. Для некоторых материалов нелинейность проявляется в области слабых полей, для других – в области достаточно высоких напряженностей. Исследованию нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектриков посвящен ряд монографий [113,114] и научных статей [115–140]. Ниже мы рассмотрим нелинейные эффекты, связанные с генерацией гармоник для различных сегнетоэлектрических материалов.

2.1. Сегнетоэлектрики с фазовыми переходами II рода

Нелинейные диэлектрические свойства вблизи фазовых переходов второго рода исследовались для монокристаллов сегнетовой соли [117], триглицинсульфата [118] и диглициннитрата [119].

Сегнетова соль. На рис. 2.1.1 представлены температурные зависимости действительных частей диэлектрических восприимчивостей первого χ_1 , второго χ_2 и третьего χ_3 порядков для сегнетовой соли [117]. В процессе измерений на образец подавалось переменное электрическое поле амплитудой 5 В/см. На зависимости $\chi_1(T)$ наблюдаются максимумы при температурах 24,4 и $-18,5$ °С, соответствующие фазовым переходам. Нелинейная восприимчивость третьего порядка χ_3 меняет знак при температурах фазового перехода в связи с обнулением спонтанной поляризации кристалла. Знак восприимчивости второго порядка χ_2 меняется при температуре около 0 °С, что указывает на изменение доменной структуры кристалла сегнетовой соли, находящегося в сегнетоэлектрической фазе. Еще одно изменение знака χ_2 при низкотемпературном фазовом переходе авторы связывают с различными механизмами поляризации образца выше и ниже перехода.

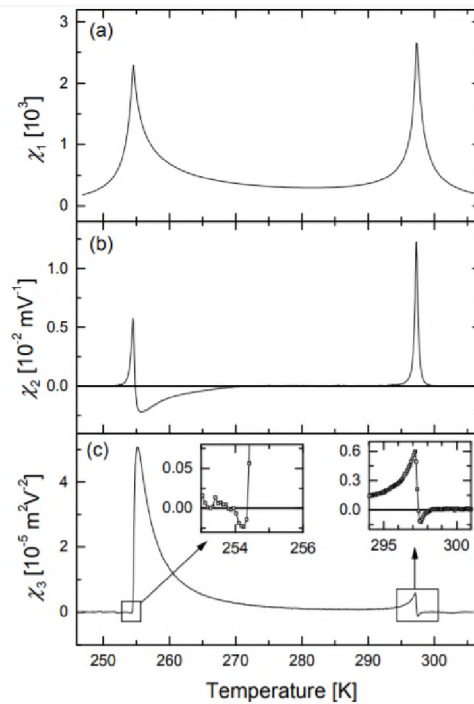


Рис. 2.1.1. Температурные зависимости восприимчивостей χ_1 (a), χ_2 (b) и χ_3 (c) для кристалла сегнетовой соли [117]

Триглицинсульфат является классическим сегнетоэлектриком с фазовым переходом второго рода. Температурная зависимость линейной диэлектрической восприимчивости χ_1 , показанная на рис. 2.1.2, имеет максимум около 322 К [118]. Восприимчивости второго и третьего порядков, полученные при подаче на образец переменного электрического поля амплитудой 5 В/см, представлены на рис. 2.1.3. В точке фазового перехода χ_3 меняет знак, что характерно для переходов второго рода. Восприимчивость второго порядка χ_2 при переходе имеет минимум и при дальнейшем повышении температуры стремится к нулю, меняя знак. Изменение знака авторы связывают со сменой направления суммарной поляризации образца, согласно выражению 1.2.4.

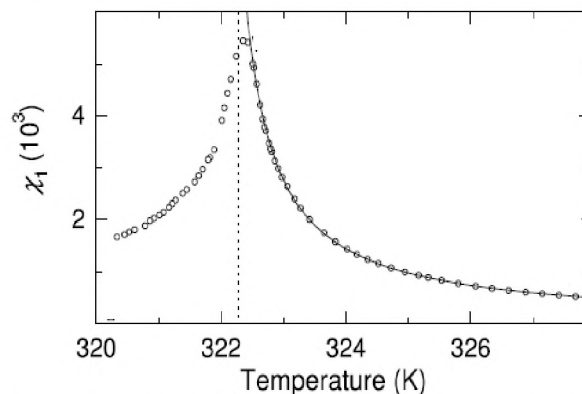


Рис. 2.1.2. Температурная зависимость линейной диэлектрической восприимчивости χ_1 для кристалла триглицинсульфата [118]

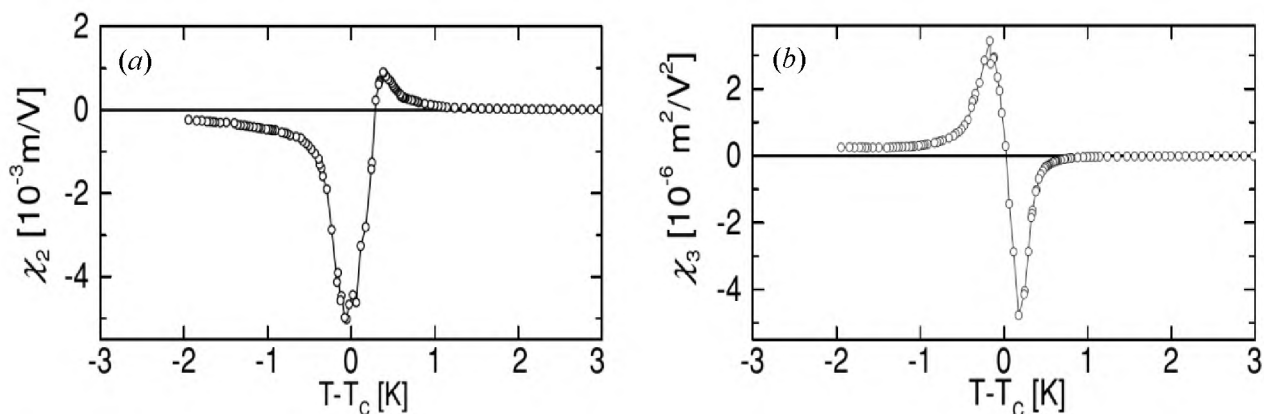


Рис. 2.1.3. Температурные зависимости диэлектрических восприимчивостей второго (а) и третьего (б) порядков для кристалла триглицинсульфата вблизи фазового перехода [118]

Диглициннитрат. В кристаллах диглициннитрата наблюдается фазовый переход второго рода при температуре 206 К. Исследование нелинейного отклика диглициннитрата проводилось с использованием двух разных амплитуд зондирующего поля [119]. Для измерения восприимчивостей χ_1 , χ_2 и χ_3 в сегнетоэлектрической фазе и χ_1 , χ_2 в параэлектрической использовалось поле амплитудой 2 В/см. Измерение восприимчивости третьего порядка χ_3 в параэлектрической фазе проводилось при подаче на кристалл поля 25 В/см.

Результаты измерений температурных зависимостей линейной и нелинейных диэлектрических восприимчивостей второго и третьего порядков представлены на рис. 2.1.4. Линейная диэлектрическая восприимчивость имеет максимум при температуре фазового перехода около 206 К (рис. 2.1.4, а). Восприимчивость второго порядка χ_2 отлична от нуля в сегнетоэлектрической фазе в связи с отличной от нуля поляризацией образца (рис. 2.1.4, б). Увеличение χ_2 при приближении к точке фазового перехода связано с ростом линейной восприимчивости.

На рис. 2.1.4, с показана температурная зависимость нелинейной восприимчивости третьего порядка χ_3 . В параэлектрической фазе восприимчивость χ_3 меньше нуля, и ее модуль увеличивается при приближении к точке фазового перехода. В точке фазового перехода χ_3 меняет знак и становится положительной в пределах сегнетоэлектрической фазы, что подтверждает

непрерывный характер сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах диглициннитрата.

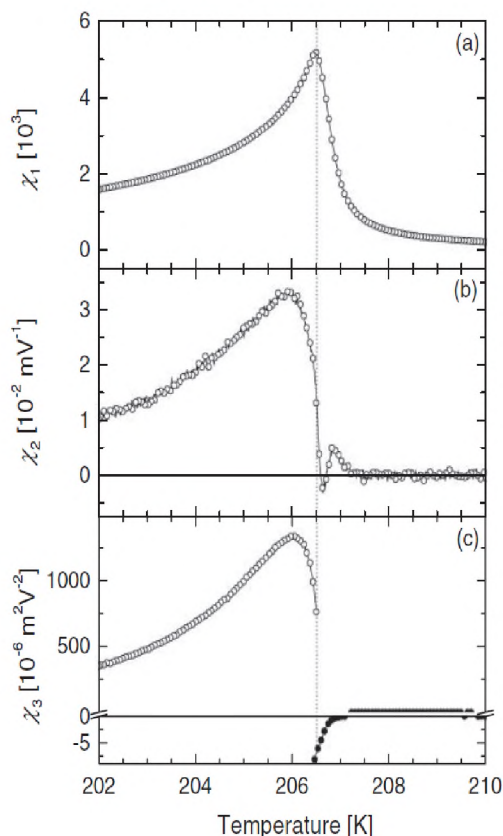


Рис. 2.1.4. Температурная зависимость диэлектрических восприимчивостей первого (a), второго (b) и третьего (c) порядков для кристалла диглициннитрата вблизи фазового перехода [119]

2.2. Сегнетоэлектрики с фазовыми переходами I рода

Нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектриков с фазовыми переходами второго рода исследовались для титаната бария и титаната бария с внедренным гелием [118,120,121].

Титанат бария. Исследования температурных зависимостей диэлектрических восприимчивостей первого χ_1 , второго χ_2 и третьего χ_3 порядков для кристалла титаната бария BaTiO_3 проводились при подаче на образец переменного поля амплитудой 75 В/см [118]. На рис. 2.2.1 показана зависимость $\chi_1(T)$ около перехода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами при нагреве и охлаждении. Наблюдаемый гистерезис линейной восприимчивости свидетельствует о первородности перехода в титанате бария. Диэлектрическая восприимчивость второго порядка χ_2 отлична от нуля перед

фазовым переходом и выше перехода монотонно уменьшается (рис. 2.2.2). Ненулевое значение χ_2 сохраняется в температурном интервале около 40 градусов выше точки Кюри. Авторы объясняют это наличием поверхностных заряженных слоев в параэлектрической фазе.

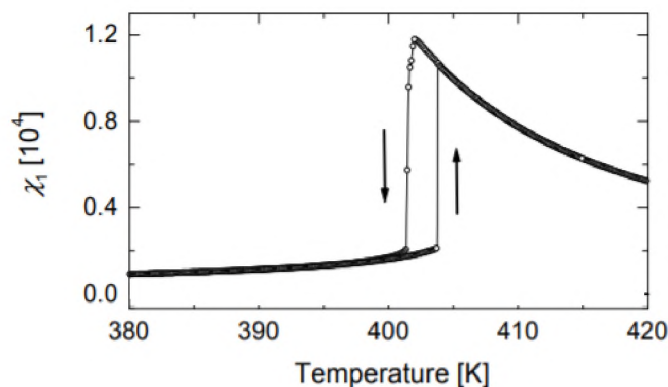


Рис. 2.2.1. Температурная зависимость линейной диэлектрической восприимчивости χ_1 для кристалла титаната бария, полученная при нагреве и охлаждении [118]

На рис. 2.2.3 приведена диэлектрическая восприимчивость третьего порядка для кристалла BaTiO_3 . Во всем температурном интервале восприимчивость χ_3 положительна. В параэлектрической фазе значение χ_3 намного меньше, чем в сегнетоэлектрической фазе, что связано с исчезновением спонтанной поляризации. Положительный знак χ_3 для кристалла титаната бария в исследованном температурном интервале согласуется с предсказанием теории для сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода (см. параграф 1.2).

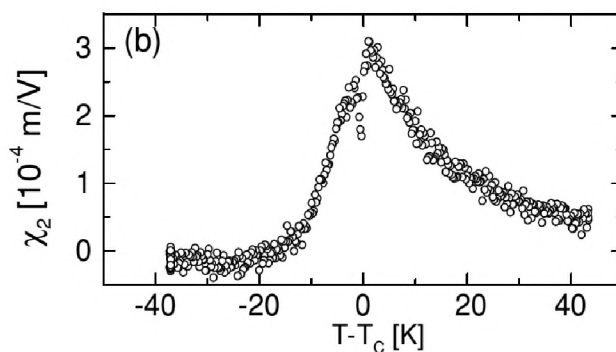


Рис. 2.2.2. Температурная зависимость восприимчивости χ_2 кристалла титаната бария [118]

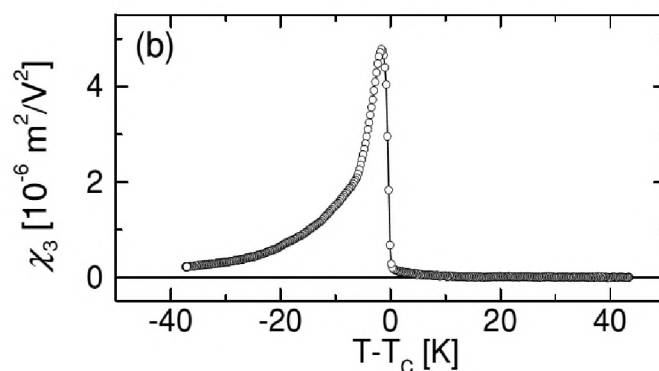


Рис. 2.2.3. Температурная зависимость восприимчивости χ_3 для кристалла титаната бария [118]

В работе [120] исследовалось влияние гелия, внедренного в кристаллическую решетку, на нелинейный отклик кристаллов титаната бария. Растворенный гелий вызывает увеличение объема элементарной ячейки, что можно интерпретировать как «отрицательное» давление [122]. Помимо дефектных кристаллов, в работе [121] также исследовались чистые кристаллы BaTiO_3 .

На рис. 2.2.4 сравниваются температурные зависимости амплитуды третьей гармоники $U_{3\omega}$ чистого и дефектного кристалла BaTiO_3 , полученные при приложении на образец переменного поля амплитудой 100 В/см. Видно, что фазовые переходы для дефектного BaTiO_3 смещаются в область высоких температур и размываются. Большие значения $U_{3\omega}$ в параэлектрической фазе указывают на наличие полярных областей, которые сохраняются как минимум до температуры 150 °С.

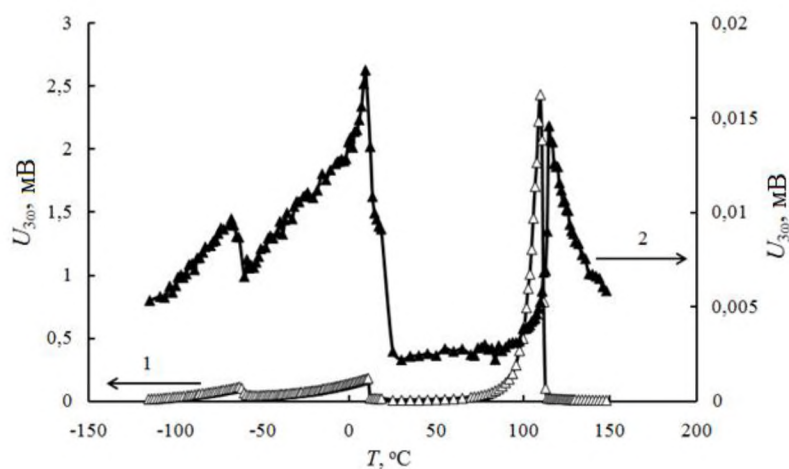


Рис. 2.2.4. Зависимости $U_{3\omega}(T)$ для чистого монокристаллического (1) и дефектного монокристаллического (2) образцов BaTiO_3 . Кривые получены при нагревании [121]

2.3. Особенности нелинейного отклика в других активных диэлектриках

Особенности нелинейного диэлектрического отклика также были исследованы в релаксорах [123], параэлектриках [126–128], сегнетоэлектрической керамики [129], мультиферроиках [131] и сополимерах винилиденфторида и трехфтористого этилена [132].

Релаксоры. Нелинейный диэлектрический отклик классического релаксорного сегнетоэлектрика свинцового ниобата магния $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ исследован в работе [123]. На рис. 2.3.1 представлены температурные зависимости линейной χ_1 (a) и третьего χ_3 (b) порядка диэлектрических восприимчивостей для монокристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, измеренные вдоль направления [100]. Амплитуда переменного электрического поля в процессе измерения составляла 120 В/см. Линейная восприимчивость имеет широкий и частотно-зависимый пик, что характерно для релаксоров. Восприимчивость третьего порядка положительна на всем исследованном диапазоне температур. Максимум χ_3 так же смещается к высоким температурам при повышении частоты.

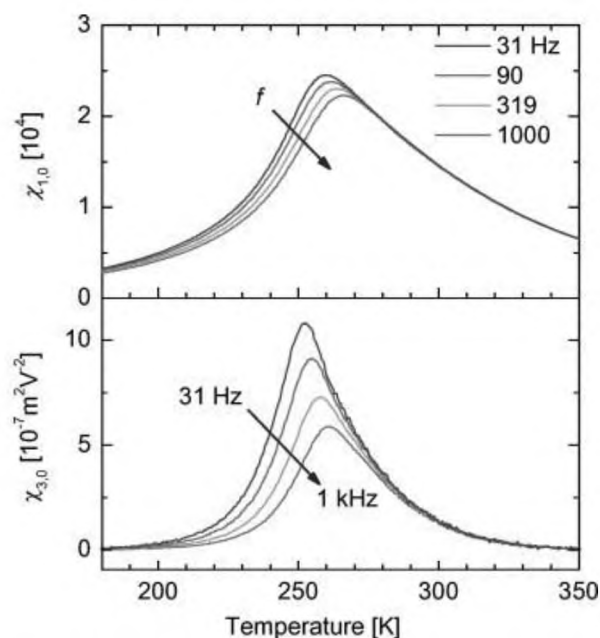


Рис. 2.3.1. Температурные зависимости χ_1 (a) и χ_3 (b) для кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, измеренные для разных частот [123]

На рис. 2.3.2 представлены результаты спектрального анализа тока для релаксора ниобата стронция-бария (SBN61). Измерения проводились в окре-

стности точки фазового перехода и в параэлектрическом состоянии при температуре на 30 К выше перехода при подаче на образец переменного поля амплитудой 43 В/см [118]. Как видно, образец сильно нелинейный и амплитуды высших гармоник при $n > 3$ относительно большие. Значительное уменьшение нелинейности при температурах выше фазового перехода авторы связывают с исчезновением полярных нанобластей, свойственных для релаксоров.

На рис. 2.3.3 представлены температурные зависимости вещественных частей диэлектрических восприимчивостей первого, второго и третьего порядков для монокристалла SBN61. Положительный знак восприимчивости третьего порядка как выше, так и ниже фазового перехода может указывать на то, что система SBN имеет черты, характерные для фазового перехода первого рода. Линейная восприимчивость отображает релаксорные особенности, т.е. имеет широкий и частотно-зависимый пик. Рис. 3.3.3, *b* и *c* демонстрируют температурные зависимости χ_2 и χ_3 , которые положительны на всем исследованном диапазоне температур.

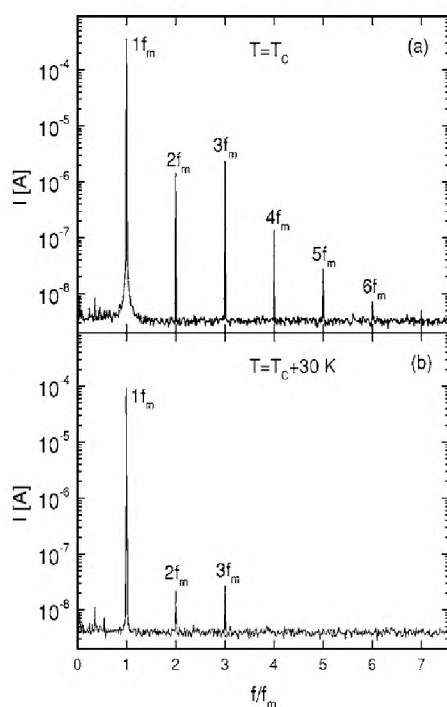


Рис. 2.3.2. Результаты спектрального анализа тока для образца SBN61 в окрестности точки фазового перехода при $T = 351$ К (*a*) и в параэлектрическом состоянии при $T = T_c + 30$ К (*b*), полученные на частоте 1007,08 Гц [118]

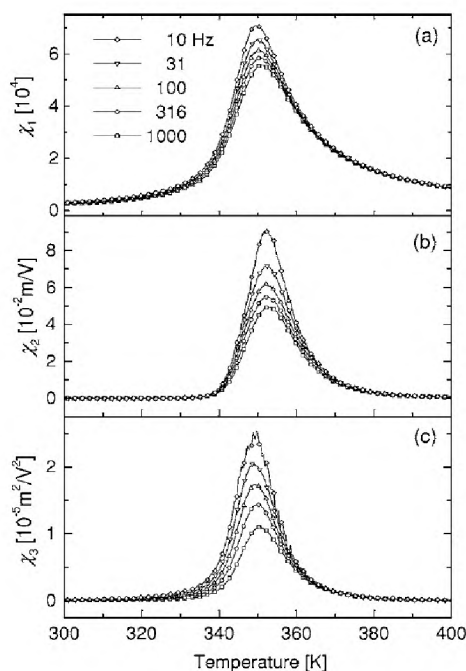


Рис. 2.3.3. Температурные зависимости χ_1 (a), χ_2 (b) и χ_3 (c) для кристалла SBN61, измеренные на разных частотах [118]

Танталат калия KTaO_3 является параэлектриком. Он сохраняет центросимметричную кубическую структуру вплоть до температуры 0,003 К и не подвергается сегнетоэлектрическому фазовому переходу из-за квантовых флуктуаций [124]. В связи с сильно поляризуемой решеткой, свойства KTaO_3 очень чувствительны даже к небольшому количеству легирующих примесей, таких как Li^+ [124]. Танталат калия, легированный литием $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$, представляет собой очень сложную полярную систему. При концентрации ионов лития более 2,2% сегнетоэлектрическое состояние формируется даже при отсутствии внешнего электрического поля [125]. Исследования температурной зависимости линейной χ_1 и нелинейных χ_2 и χ_3 диэлектрических восприимчивостей танталата калия, легированного литием концентрацией 3,4, 4,3 и 8,0%, были проведены в работах [126–128].

На рис. 2.3.4. показаны температурные зависимости диэлектрических восприимчивостей первого, второго и третьего порядков для $\text{K}_{0,966}\text{Li}_{0,034}\text{TaO}_3$, полученные при подаче на образец переменного поля напряженностью 150 В/см. Аномалии восприимчивостей около фазового перехода зависят от частоты, демонстрируя слабые релаксорные свойства кристалла $\text{K}_{0,966}\text{Li}_{0,034}\text{TaO}_3$.

Температура фазового перехода 54 К. Фазовый переход демонстрирует черты перехода первого рода: температурный гистерезис около 3 К и отсутствие изменения знака восприимчивости χ_3 . При содержании ионов лития 4,3 и 8% наблюдается увеличение температуры фазового перехода и размытие аномалий восприимчивостей χ_1 , χ_2 и χ_3 [127,128]. Тем не менее зависимости $\chi_1(T)$, $\chi_2(T)$ и $\chi_3(T)$ качественно схожи.

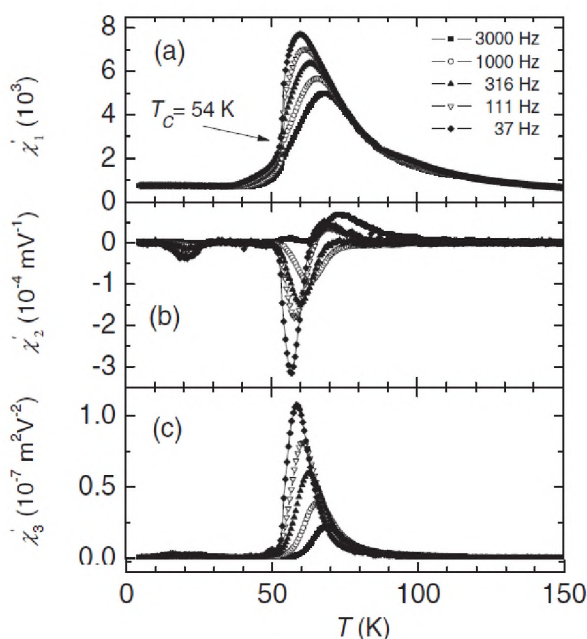


Рис. 2.3.4. Температурные зависимости восприимчивостей χ_1 (a), χ_2 (b) и χ_3 (c) кристалла $\text{K}_{0,966}\text{Li}_{0,034}\text{TaO}_3$, полученные на разных частотах [126]

Сегнетоэлектрическая керамика $0,4\text{NaBi}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3 - 0,45\text{SrTiO}_3 - 0,15\text{PbTiO}_3$ ($0,4\text{NBT}-0,45\text{ST}-0,15\text{PT}$) исследовалась в работе [129]. Нелинейный диэлектрический отклик определялся при подаче на образец переменного электрического поля амплитудой 160 В/см и частотой от 80 до 5000 Гц. Перед измерениями образец поляризовался в постоянном поле. Температурная зависимость восприимчивости 1-го порядка показана на рис. 2.3.5. В диапазоне температур выше 360 К керамика ведет себя как релаксорный сегнетоэлектрик, то есть, максимум реальной части комплексной восприимчивости с увеличением частоты сдвигается в сторону более высоких температур. В окрестности 350 К наблюдается падение восприимчивости, что может быть связано с фазовым переходом первого рода. На рис. 2.3.6 показана температурная зависимость реальной части восприимчивости 3-го, которая име-

ет положительный знак. Это признак возникновения фазового перехода первого рода.

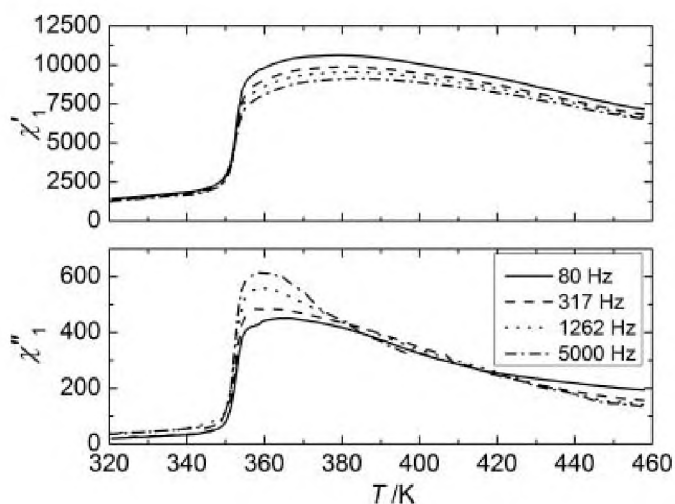


Рис. 2.3.5. Температурные зависимости линейной восприимчивости χ_1' и χ_1'' для керамики 0,4NBT-0,45ST-0,15PT, полученные на разных частотах [129]

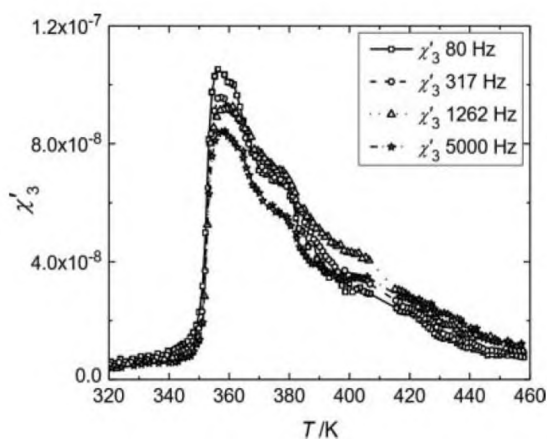


Рис. 2.3.6. Температурные зависимости восприимчивости χ_3 керамики 0,4NBT-0,45ST-0,15PT, полученные на разных частотах [129]

Мультиферроик CuO. Исследования линейного и нелинейного диэлектрического отклика мультиферроика CuO проводились в работе [130]. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определялись при подаче на образец переменного поля амплитудой 0,7 В и постоянного смещающего поля амплитудой 5 В. Нелинейный отклик определялся при подаче на образец переменного поля амплитудой 5 В/см.

Оксид меди имеет магнитное упорядочение с температурами Нееля $T_{N1} = 213$ К и $T_{N2} = 230$ К. Между этими температурами оксид меди является сег-

нетоэлектриком [133]. На рис. 2.3.7 приведены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для CuO. С увеличением температуры наблюдаются возрастание ϵ' и $\text{tg}\delta$ и незначительные аномалии при температуре T_{N2} .

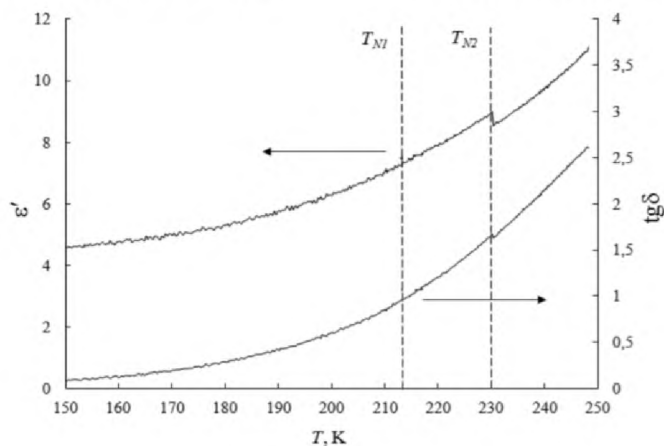


Рис. 2.3.7. Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ для CuO на частоте 300 КГц [130]

На рис. 2.3.8. представлены температурные зависимости второй U_2 и третьей U_3 гармоник тока. Из графиков следует, что максимальные значения обеих гармоник приходятся на середину температурного интервала $[T_{N1}; T_{N2}]$. Кроме того, амплитуда второй гармоники больше, чем третьей. В качестве причины, приводящей к большему значению амплитуды второй гармоники, по сравнению с третьей, авторы указывают взаимодействие пьезоэлектрического эффекта и магнитострикции.

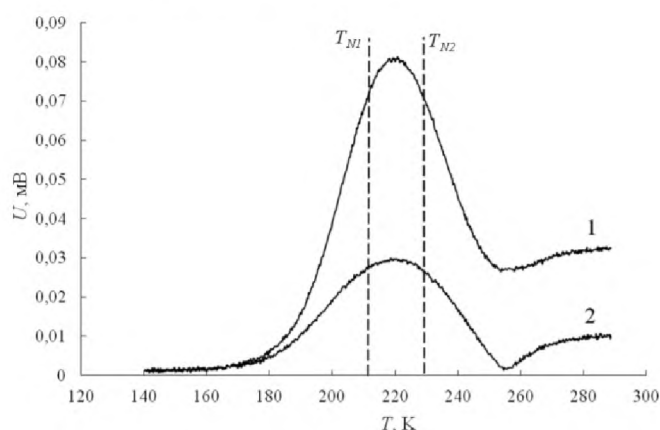


Рис. 2.3.8. Температурные зависимости второй (1) и третьей (2) гармоник тока для CuO [130]

Сополимеры ВДФ/ТрФЭ. Нелинейный диэлектрический отклик сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и трехфтористого этилена (ТрФЭ) исследу-

довался в работе [132]. Эти сополимеры с содержанием ВДФ более 50% претерпевают переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Температура перехода увеличивается с ростом количества ВДФ. Сополимеры с содержанием ВДФ более 60% обнаруживают тепловой гистерезис фазового перехода, что указывает на его первородность.

На рис. 2.3.9 представлены температурные зависимости ϵ_2 сополимеров ВДФ/ТрФЭ с содержанием ВДФ 65 и 73 молярных процентов (65- и 73-сополимеры) соответственно. При температуре Кюри ϵ_2 уменьшается в результате обнуления спонтанной поляризации. По данным рис. 2.3.9, температура фазового перехода для 65- и 73-сополимеров составляет приблизительно 110 и 123 °С, соответственно.

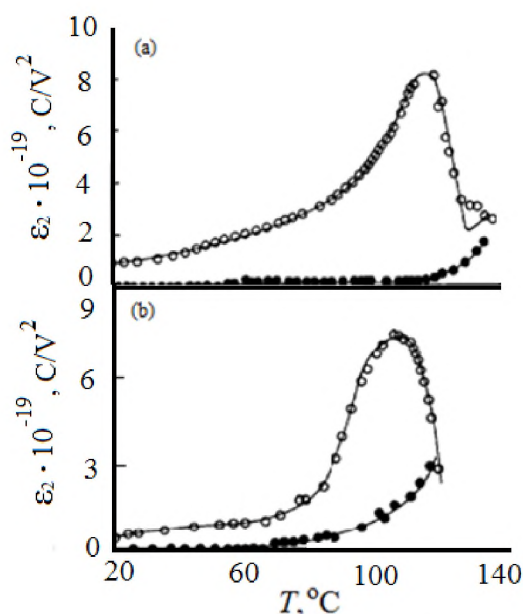


Рис. 2.3.9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости второго порядка ϵ_2 для сополимеров ВДФ/ТрФЭ с содержанием ВДФ 65 (а) и 73 (б) молярных процентов (° – нагрев, • – охлаждение) [132]

На рис. 2.3.10 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости третьего порядка ϵ_3 для 65- и 73-сополимеров. Значения ϵ_3 больше нуля выше и ниже фазового перехода, который определен по максимуму ϵ_3 . Наблюдаемые для 65- и 73-сополимеров гистерезис и отсутствие изменения знака ϵ_3 подтверждают, что наблюдаемый фазовый переход – первого рода.

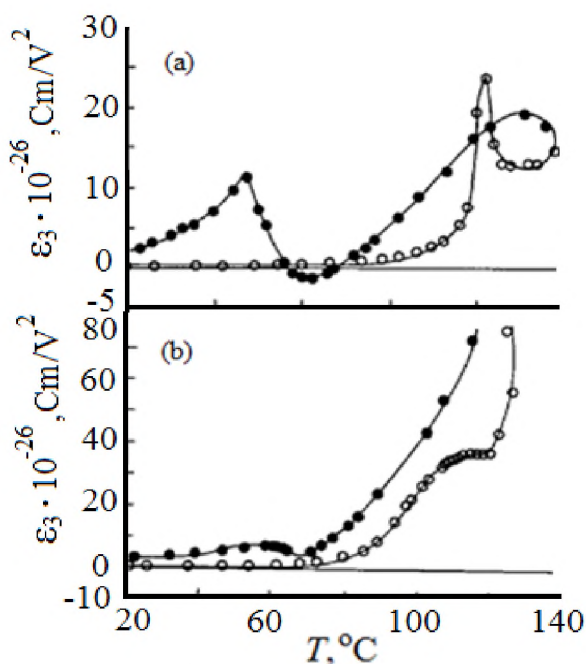


Рис. 2.3.10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости третьего порядка ϵ_3 для сополимеров ВДФ/ТрФЭ с содержанием ВДФ 65 (а) и 73 молярных процентов (b) (\circ – нагрев, \bullet – охлаждение) [132]

2.4. Нелинейный диэлектрический отклик сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии

Исследование нелинейного диэлектрического отклика сегнетоэлектриков, находящихся в наноразмерном состоянии, представляет большой научный интерес, связанный с их применением в устройствах нанoeлектроники. В частности это связано с потенциальной возможностью изменения сегнетоэлектрических свойств за счет вариации размеров и геометрии наноразмерных сегнетоэлектриков. Рассмотрим особенности линейного и нелинейного диэлектрического отклика для различных наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов.

Сверхтонкие пленки поливинилиденфторида. Авторы [133] исследовали нелинейный диэлектрический отклик сверхтонких пленок поливинилиденфторида (ПВДФ) при измерительном напряжении 0,5 В, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт. На рис. 2.4.1 представлены температурные зависимости первой Φ_{ω} и третьей $\Phi_{3\omega}$ гармоник тока для пленок ПВДФ. Стрелки на рисунке показывают нагрев и охлаждение образца. Для пленки ПВДФ толщиной 5 слоев диэлектрическая проницаемость имеет гистерезис, что

указывает на первородность фазового перехода (кривая 1 на рис. 2.4.1, *a*). Увеличение толщины пленки до 10 слоев (кривая 1 на рис. 2.4.1, *b*) приводит к уменьшению температурного гистерезиса, а максимумы смещаются к более высоким температурам. Дальнейший рост толщины пленки ПВДФ до 36 слоев сопровождается смещением фазового перехода в высокотемпературную область так, что он фактически попадает в область плавления и становится виртуальным. Эти экспериментальные данные авторы работы [133] объясняют тем, что с уменьшением толщины пленки вклад в свободную энергию, вызванный поверхностным взаимодействием, становится более существенным на фоне вклада от объемной части образца. Сдвиг фазового перехода в область более низких температур происходит за счет взаимодействия поляризации с поверхностью. Поскольку поверхностное взаимодействие локализовано, можно говорить о «поверхностно-индуцированном» фазовом переходе, относящемся к тонким приповерхностным слоям. Таким образом, в сверхтонких пленках чистого ПВДФ проявляется суперпозиция двух сегнетоэлектрических фазовых переходов: «поверхностно-индуцированного» и объемного.

Существование фазового перехода первого рода подтверждается и выраженной сменой знака токового отклика на третьей гармонике (кривая 2 на рис. 2.4.1, *a*) при температурах 156 °С (нагрев) и 132 °С (охлаждение). Однако уже в 10- и 36-слойных пленках трудно судить о смене знака третьей гармоники (рис. 2.4.1, *b* и *c*) в ходе нагрева, но охлаждение позволяет зафиксировать смену знака в окрестности $T = 132$ °С. Таким образом, при измерении токового отклика третьей гармоники можно наблюдать изменение баланса между «поверхностно-индуцированным» и объемным сегнетоэлектрическими фазовыми переходами с ростом толщины пленки.

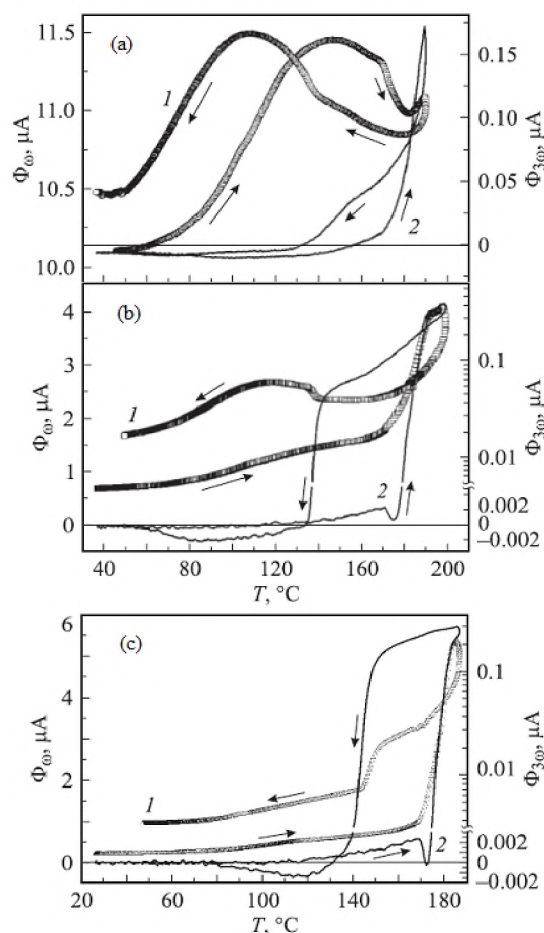


Рис. 2.4.1. Температурные зависимости первой Φ_{ω} (1) и третьей $\Phi_{3\omega}$ (2) гармоник тока для пленок ПВДФ толщиной 5 (a), 10 (b) и 36 (c) слоев. Правая шкала на графиках b и c поделена на линейную и логарифмическую [133]

На рис. 2.4.2 показаны зависимости $A_3(T)$, полученные при напряжении 0,5 В для пленок ПВДФ толщиной 5 и 10 слоев. Величина A_3 является наглядной для описания сегнетоэлектрических свойств однородного образца и выражается через первую и третью гармоники тока (см. [133]). Для пленки толщиной в 5 слов значение A_3 равно нулю при температуре 156 °С в режиме нагрева и при 132 °С в режиме охлаждения. В параэлектрической фазе спонтанная поляризация равна нулю и величина A_3 должна быть отрицательной независимо от температуры. При нагревании 5-слойной пленки ПВДФ (рис. 2.4.2, a) в интервале температур 120–150 °С A_3 слабо зависит от температуры, а при охлаждении в интервале 130–90 °С. Несмотря на положительное значение A_3 , авторы относят эти температурные области к параэлектрическому состоянию приповерхностных частей пленки. Значение $A_3 > 0$ в указанных температурных интервалах авторы объясняют положительным фоном, создан-

ным объемной частью пленки, находящейся в сегнетоэлектрической фазе. Наличие такого фона затрудняет анализ «поверхностно-индуцированного» фазового перехода (рис. 2.4.2, *b*). Можно заключить, что только в 5-слойной пленке, в отличие от более толстых пленок ПВДФ, температурная зависимость A_3 проявляет особенности, характерные для «поверхностно-индуцированного» сегнетоэлектрического фазового перехода.

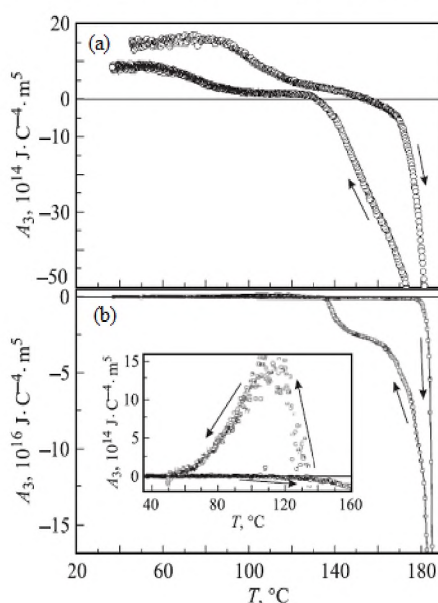


Рис. 2.4.2. Зависимости $A_3(T)$ для пленок ПВДФ толщиной 5 (*a*) и 10 (*b*) слоев. Стрелки показывают нагрев и охлаждение образца. На вставке – увеличен масштаб коэффициента A_3 [133]

Пленки фталоцианина меди, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт.

В работе [112] исследовались гармоники тока и коэффициенты разложения Ландау пленок Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина меди (ФЦМ) при подаче на них переменного поля амплитудой 500 мВ. Авторами обнаружено, что знак сигнала третьей гармоники $I_{3\omega}$ в параэлектрической фазе ($P_s = 0$), регистрируемый синхронным детектором, позволяет определять род фазового перехода. При достаточно большом значении спонтанной поляризации возможно изменение знака третьей гармоники тока $I_{3\omega}$ в сегнетоэлектрической фазе или в области сосуществования фаз.

На рис. 2.4.3 показана Y -компонента (опорный сигнал, используемый для синхронного детектирования, сдвинут на 90°) токового отклика на третьей гармонике, приложенного к образцу синусоидального напряжения. Во-

первых, в параэлектрической фазе при температуре 40 °С Y -компонента отрицательна. Во-вторых, при нагревании до температуры 15 °С сигнал достигает минимума и меняет свой знак, поэтому имеет место фазовый переход первого рода. При понижении температуры возрастает абсолютное значение сигнала, что связано с ростом диэлектрической восприимчивости, так как нелинейный отклик пропорционален ее четвертой степени. При термоциклировании наблюдается температурный гистерезис, который также подтверждает первородность фазового перехода.

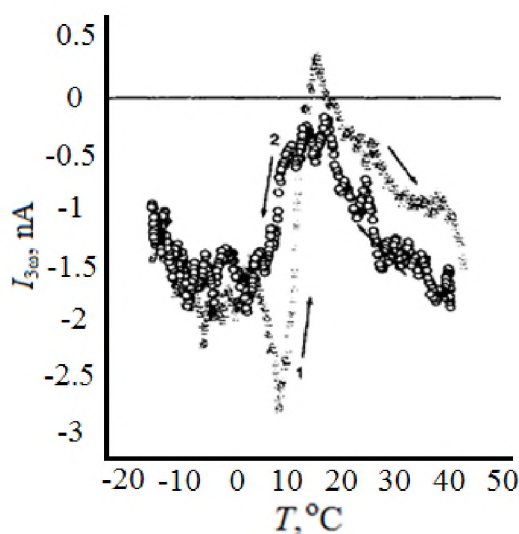


Рис. 2.4.3. Y -компонента токового отклика на третьей гармонике (1 – нагрев, 2 – охлаждение) [112]

2.5. Особенности нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов

Имеется ряд работ, в которых исследовался нелинейный диэлектрический отклик композитов на основе нитрата калия KNO_3 . Интерес к нитрату калия связан с тем, что он рассматривается как перспективный материал для создания энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти [134,135]. Однако его сегнетоэлектрическая фаза является метастабильной и проявляется только при охлаждении в узком температурном интервале [136]. Авторы [137–139] с целью стабилизации сегнетоэлектрической фазы изготавливали на основе KNO_3 композиты с включением сегнетоэлектриков $BaTiO_3$ [137], $KNbO_3$

[138] и PbTiO_3 [139], имеющие различные значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости.

Композит $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$. Для прессованных композитов на основе KNO_3 с добавкой от 5 до 50 объемных процентов малых частиц (5–30 мкм) измельченной поляризованной керамики BaTiO_3 изучались линейные и нелинейные диэлектрические свойства [137]. Как показали исследования диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник, для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ наблюдается увеличение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с чистым нитратом калия. На рис. 2.5.1 показаны зависимости от температуры приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{привед}}$ для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при разных x . Согласно полученным данным, увеличение в композите содержания частиц BaTiO_3 от 5 до 40 объемных процентов приводит к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы, а при достижении количества частиц титаната бария 50 процентов и более сегнетофаза не возникает вовсе. Полученные результаты согласуются с выводами, которые можно сделать на основании измерения нелинейного диэлектрического отклика (рис. 2.5.2), а именно: увеличение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы при росте x до 40 процентов.

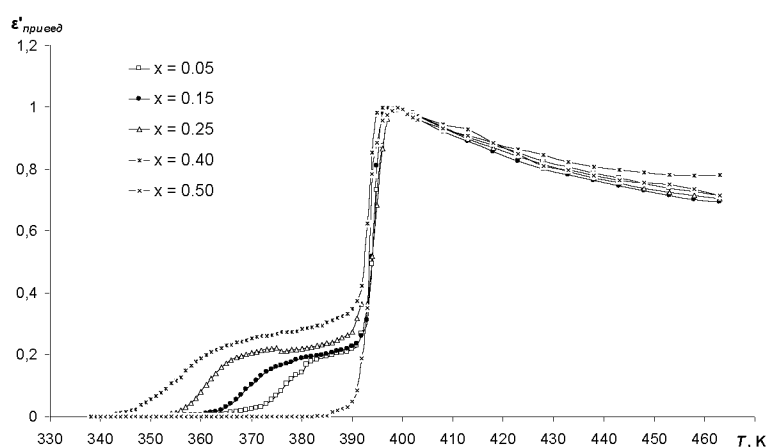


Рис. 2.5.1. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости ($\epsilon'_{\text{привед}} = (\epsilon - \epsilon_{\text{min}})/(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$) композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, полученная в режиме охлаждения на частоте 1 МГц [137]

Таким образом, при увеличении объемного содержания частиц BaTiO₃ происходит расширение температурной области существования полярной фазы от 12 К для поликристаллического нитрата калия до 65 К для композита с содержанием частиц титаната бария 40%. В отличие от чистого KNO₃, где для появления сегнетофазы образец требуется прогреть до 453 К, в компози- тах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогревании уже до 423 К.

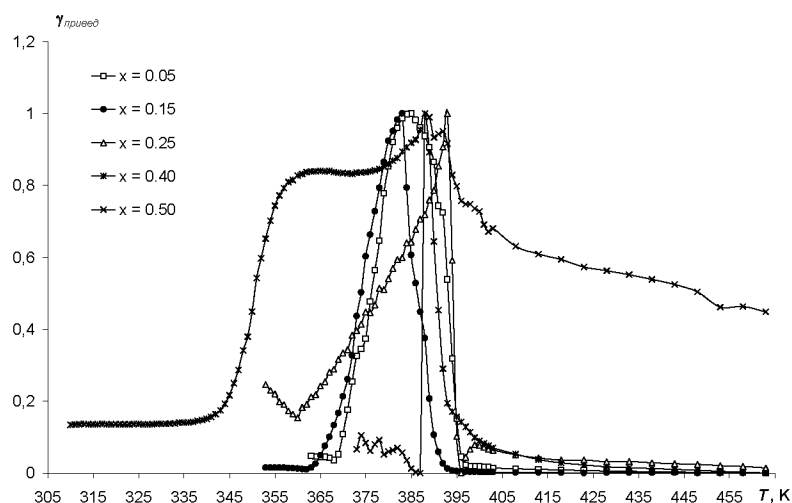


Рис. 2.5.2. Температурная зависимость приведенного к единице коэффициента третьей гармоники ($\gamma_{привед} = (\gamma - \gamma_{min})/(\gamma_{max} - \gamma_{min})$), полученная при охлаждении для композита $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ [137]

Композит $(KNO_3)_{1-x}/(KNbO_3)_x$. Согласно результатам, полученным для $(KNO_3)_{1-x}/(KNbO_3)_x$, увеличение содержания ниобата калия до 60% приводит к росту температурной области существования полярной фазы в нитрате калия [138]. Тем не менее по результатам исследования диэлектрической проницаемости трудно точно установить границы сегнетоэлектрической фазы для композита с содержанием ниобата калия 60% (рис. 2.5.3). Для установления области существования сегнетоэлектрической фазы был исследован нелинейный отклик. Согласно температурной зависимости коэффициента гармоник, для композита $(KNO_3)_{0,4}/(KNbO_3)_{0,6}$ наблюдается сильное размытие нижнего перехода и одновременное сосуществование в этой области сегнето- и парафаз (рис. 2.5.4). Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что сегнетоэлектрическое состояние композита $(KNO_3)_{0,40}/(KNbO_3)_{0,60}$,

обусловленное наличием спонтанной поляризации в нитрате калия, сохраняется вплоть до 303 К.

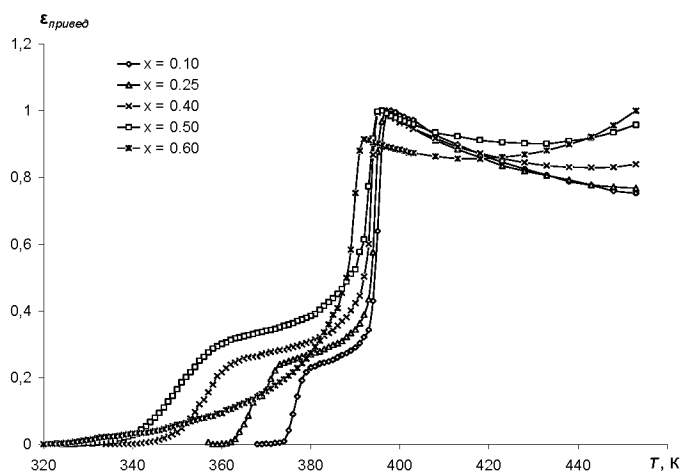


Рис. 2.5.3. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{привед}}$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ при охлаждении [138]

На основании полученных экспериментальных данных, авторы указали следующие особенности, присущие композиту $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$. Во-первых, эффекты взаимодействия частиц в композите приводят к расширению сегнетоэлектрической фазы KNO_3 , однако это расширение меньше, чем для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при том же процентном содержании объемной доли включений. Во-вторых, в отличие от BaTiO_3 , введение в состав композита частиц KNbO_3 при $x \geq 0,50$ не приводит к исчезновению сегнетоэлектрической фазы.

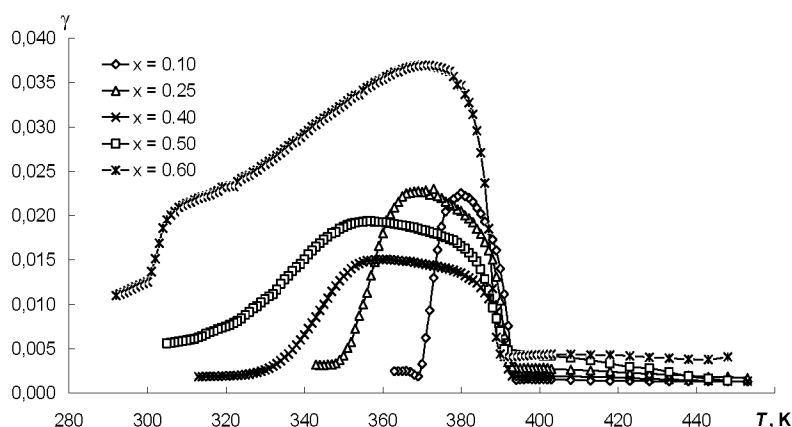


Рис. 2.5.4. Зависимость коэффициента гармоник от температуры для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ при охлаждении [138]

Композит $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$. Результаты исследования нелинейного диэлектрического отклика прессованных образцов нитрата калия с добавкой малых частиц (≤ 30 мкм) титаната свинца PbTiO_3 от 5 до 60% показаны на рис. 2.5.5. При увеличении содержания PbTiO_3 наблюдается расширение температурного интервала существования полярной фазы, по сравнению с чистым KNO_3 на 23 К [139].

Таким образом, для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ обнаружено расширение сегнетоэлектрической фазы нитрата калия. Влияние частиц включений на нелинейный диэлектрический отклик нитрата калия определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.

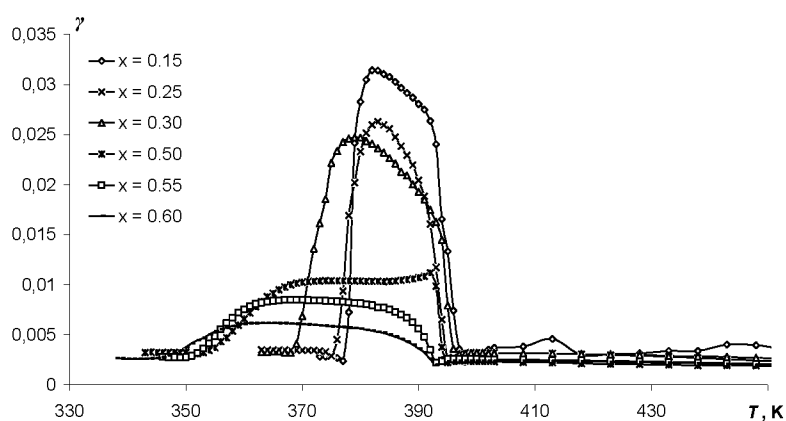


Рис. 2.5.5. Зависимость коэффициента гармоник от температуры для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ при охлаждении [139]

На основании результатов литературного обзора, представленного в 1 и 2 главах, была сформулирована цель диссертационного исследования: выявить и исследовать механизмы, влияющие на диэлектрические свойства и температуры фазовых переходов компонентов в смесевых и матричных композитах на основе сегнетоэлектриков.

Для установления указанных особенностей были исследованы образцы:
 – 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 $C_6H_{16}NBr$ и $PbTiO_3$ и композиты $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ на их основе;
- композитная керамика сегнетоэлектрик-мультиферроик $((BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x)$;
- двойные солевые системы: сегнетоэлектрик-параэлектрик $((KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x)$ и $(KNO_3)_{1-x}/(NH_4NO_3)_x$; сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик $((KNO_3)_{1-x}/(NaNO_2)_x)$;
- 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 , $(NH_4)_2SO_4$, $SC(NH_2)_2$, $C_6H_{16}NCl$, $C_6H_{16}NBr$, $C_6H_{16}NI$).

В качестве основных методов исследования использовались методы нелинейной диэлектрической спектроскопии и дифференциального термического анализа.

Глава 3. Объекты и методы исследования

3.1. Основные свойства исследуемых веществ

Для исследований были выбраны сегнетоэлектрические материалы, отличающиеся структурой, природой фазового перехода, величиной спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости, степенью однородности и размерами компонентов. Рассмотрим основные свойства веществ, используемых для создания образцов.

Нитрат калия (KNO_3).

Существование полиморфных превращений в KNO_3 было обнаружено в работе [140]. Согласно полученной фазовой диаграмме, при атмосферном давлении могут реализовываться три фазы (рис. 3.1.1). При комнатной температуре KNO_3 имеет ромбическую структуру (пространственная группа $R\bar{m}cn$) с параметрами ячейки: $a = 5,414 \text{ \AA}$, $b = 9,164 \text{ \AA}$, $c = 6,431 \text{ \AA}$. Эту фазу часто обозначают как фаза II [136,141]. При нагреве около 401 К происходит реконструктивный переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру с симметрией $R\bar{3}m$. В фазе I около T_c диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри-Вейса: $\epsilon' = C/(T - T_0)$, где $C = 6,1 \cdot 10^3 \text{ K}$, а $T_0 = 314 \text{ K}$ [136].

При охлаждении в зависимости от тепловой предыстории нитрат калия может перейти около 397 К из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией $R3m$ и только при дальнейшем охлаждении до 383 К в фазу II [141,136]. Необходимое условие появления фазы III при атмосферном давлении – нагрев KNO_3 до температуры 453 К [136]. Переходы между фазой II и фазами I и III не подчиняются соотношению группа-подгруппа и являются переходами первого рода, поэтому демонстрируют изменение объема и скрытого тепла [140].

Промежуточная фаза III является сегнетоэлектрической. Спонтанная поляризация возникает вдоль оси c благодаря смещению ионов NO_3^- на расстояние около $0,55 \text{ \AA}$ от центра элементарной ячейки [142]. Значение спон-

танной поляризации, полученное из петель гистерезиса и пироэлектрических измерений, составляет 8 мкКл/см^2 и 10 мкКл/см^2 соответственно [143].

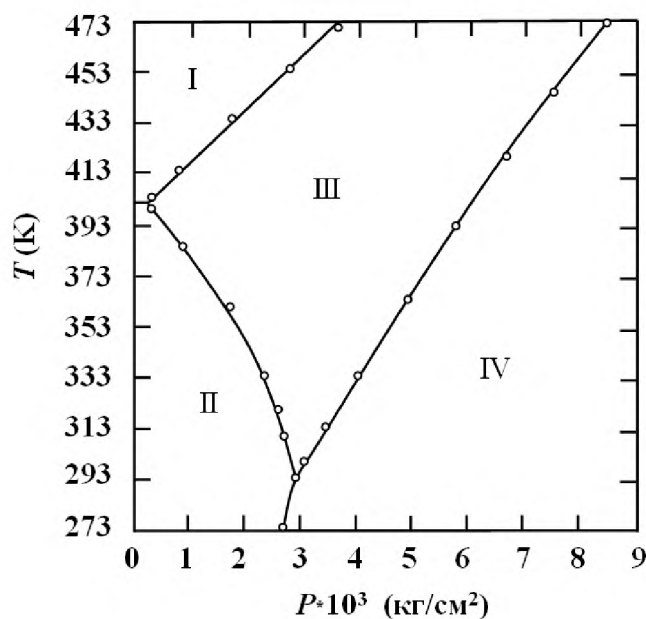


Рис. 3.1.1. Фазовая p – T диаграмма для KNO_3 [140]

В работе исследовались поликристаллические образцы нитрата калия и изготовленные на его основе 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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$, а также нанокомпозиты, полученные путем внедрения KNO_3 в поры матриц MCM-41 и Al_2O_3 . Для приготовления образцов был использован нитрат калия (ОСЧ 7-4) производства «Вектон».

Двойные солевые системы на основе нитрата калия 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 6000–7000 кг/см^2 прессовались образцы в виде таблеток диаметром около 1 см и толщиной 1,2 мм.

Нитрат натрия (NaNO_3).

Нитрат натрия (NaNO_3) при комнатной температуре обладает кристаллической ромбоэдрической структурой кальцита $R\bar{3}c$. Параметры ячейки равны $a = 5,0688 \text{ \AA}$, $b = 5,0694 \text{ \AA}$, $c = 16,8151 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 89,995^\circ$,

$\gamma = 119,996^\circ$. При нагревании до 548 К NaNO_3 переходит в разупорядоченную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a = 6,460 \text{ \AA}$, $\alpha = 45,31^\circ$ [144]. Обе фазы NaNO_3 не являются сегнетоэлектрическими. Нитрат натрия (ХЧ) производства «Вектон» использовался для создания двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$.

Нитрат аммония (NH_4NO_3).

Нитрат аммония обладает сложной последовательностью фазовых превращений. Было обнаружено [145] 5 полиморфных модификаций при атмосферном давлении в температурном интервале от -18°C до 169°C (рис. 3.1.2): I-кубическая, II-тетрагональная, III-орторомбическая, IV-орторомбическая, V-тетрагональная. Большинство исследователей придерживаются данной последовательности фазовых переходов. Тем не менее переход IV→II является метастабильным, и при определенных условиях два перехода – при 32°C и 84°C – заменяются одним при 51°C . Позже была обнаружена шестая фаза, формирующаяся при высоком давлении [146]. Переходы между фазами сопровождаются изменениями кристаллической структуры, т.е. являются переходами первого рода. Пространственные группы и значения параметров решетки в различных фазах представлены в табл. 3.1.1 [147]. Ни одна из фаз нитрата аммония не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Нитрат аммония (ХЧ) фирмы «Вектон» использовался для получения двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$.

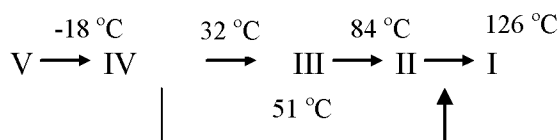


Рис. 3.1.2. Схема фазовых переходов в нитрате аммония

Табл. 3.1.1 Структурные данные о фазах в нитрате аммония [147]

Модификация	Пространственная группа	a	b	c
IV	Орторомбическая $Pnmm$	4,929	5,441	5,753
III	Орторомбическая $Pbmm$	7,28	7,710	5,837
II	Тетрагональная $P4bm$	5,706	4,916	0,8615
I	Кубическая	4,358		

Нитрат серебра (AgNO_3).

Нитрат серебра (AgNO_3) при комнатных температурах имеет упорядоченную centrosymmetric ромбическую структуру (фаза II, пространственная группа $Pbca$) [148]. При 433 К происходит структурный переход в тригональную фазу I с симметрией $R\bar{3}m$. Переход между фазами II и I не подчиняется соотношению группа-подгруппа, как и для KNO_3 , тем не менее нитрат серебра не является сегнетоэлектриком. Следует отметить, что существуют данные относительно возможности появления метастабильных фаз AgNO_3 при охлаждении из высокотемпературной фазы [149]. Нитрат серебра (ХЧ) производства «Реахим» использовался для получения нитрита натрия-серебра $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$.

Нитрит натрия (NaNO_2).

Нитрит натрия (NaNO_2) является сегнетоэлектриком при комнатной температуре со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе $Im2m$. Размеры элементарной ячейки по данным рентгеновских исследований [150,151] при 338 К имеют значения: $a = 3,5817 \text{ \AA}$, $b = 5,5873 \text{ \AA}$, $c = 5,3869 \text{ \AA}$. В сегнетоэлектрической фазе дипольные моменты ионов NO_2 направлены вдоль оси b . При $T = T_c \approx 436 \text{ К}$ имеет место сегнетоэлектрический фазовый переход. Особенность фазового перехода в нитрите натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы с орторомбической симметрией несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около 1–1,5 К.

В работе нитрит натрия (ХЧ) использовался для получения $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$.

Нитрит натрия-серебра ($\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$).

Сегнетоэлектричество в $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ было обнаружено в 1969 году. $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ представляет собой сегнетоэлектрик [152], который претерпевает фазовый переход первого рода, близкий ко второму с температурой Кюри 38 °С. В сегнетоэлектрической фазе кристалл принадлежит к орторомбиче-

ской группе $m2m$, спонтанная поляризация направлена вдоль оси b ($P_s \sim 8$ мкКл/см²). Параметры элементарной ячейки: $a = 7,89 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$, $c = 10,846 \text{ \AA}$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $a = 8,05 \text{ \AA}$, $b = 10,773 \text{ \AA}$, $c = 10,760 \text{ \AA}$ при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ [153]. Предполагается, что спонтанная поляризация возникает за счет упорядочения полярных групп NO_2 . Исследования влияния гидростатического давления на температуру фазового перехода $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ выполнены в [154]. С ростом давления происходит линейное повышение температуры Кюри ($dT/dp = (9,41 \pm 0,19) \text{ К/кбар}$).

Для исследований кристаллы $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ изготавливались из порошков NaNO_2 (ХЧ) и AgNO_2 (ХЧ) по методике, описанной в [153]. С использованием $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ изготавливались кополиты $(\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ и $(\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2)_{0,9}/(\text{NaNO}_2)_{0,1}$.

Титанат бария (BaTiO_3).

Титанат бария является классическим многоосным сегнетоэлектриком и испытывает три фазовых перехода типа смещения [155]. Переходы сопровождаются изменением структуры, теплоемкости и энтропии. Выше фазового перехода при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ титанат бария обладает перовскитоподобной кубической кристаллической структурой с пространственной группой $Pm3m$. Между температурами $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и $5 \text{ }^\circ\text{C}$ BaTiO_3 имеет полярную тетрагональную симметрию $P4mm$. В тетрагональной фазе при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ скачком возникает спонтанная поляризация P_s , величина которой увеличивается от 18 мкК/см^2 вблизи T_0 до 26 мкК/см^2 при комнатной температуре. При температуре $5 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается второй фазовый переход в ромбическую фазу. В интервале температур от $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ в кристаллах BaTiO_3 наблюдается третий фазовый переход в ромбоэдрическую структуру. Все переходы демонстрируют температурный гистерезис и являются переходами первого рода.

В работе использовались монокристаллы BaTiO_3 , выращенные в лаборатории РГПУ им. А.И. Герцена по модифицированной методике Ремейка [156] (из раствора в расплаве KF). Кроме того, из порошка титаната бария (ХЧ) производства «Вектон» изготавливались керамические образцы BaTiO_3 ,

композиты $(\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ и композитная керамика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$.

Феррит висмута (BiFeO_3).

Феррит висмута BiFeO_3 является важным мультиферроиком, имеющим высокое значение спонтанной поляризации и сильную магнито-электрическую связь [157]. Он имеет сегнетоэлектрическую температуру Кюри 1103 К и антиферромагнитную температуру Нееля около 643 К. При комнатной температуре BiFeO_3 обладает ромбоэдрической структурой с пространственной группой $R3c$ и антиферромагнитной упорядоченностью. С ростом гидростатического давления происходит увеличение температуры Нееля ($dT_c/dp = 4-7,5$ К/ГПа) [158].

Получение BiFeO_3 осуществлялось методом твердофазного синтеза с использованием прекурсоров Bi_2O_3 (ЧДА) и Fe_2O_3 (ЧДА) производства «Химреактивснаб». На основе феррита висмута и титаната бария была получена композитная керамика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$.

Иодат калия (KIO_3).

Согласно недавним исследованиям [159], KIO_3 является несобственным сегнетоэлектриком, который претерпевает пять фазовых переходов при температурах около 485 К (из фазы I в фазу II), 345,5 К (из фазы II в фазу III), 258 К (при охлаждении) / 263 К (при нагреве) (из фазы III в фазу IV), 113 К (из фазы IV в фазу V) и при 33 К (из фазы V в фазу VI). Кроме того, наблюдается аномалия при температуре 428 ± 2 К, соответствующая изменению типа проводимости и не относящаяся к структурному фазовому переходу [160].

Кристалл KIO_3 в фазе I обладает ромбоэдрической структурой с симметрией $R3m$ и является сегнетоэлектриком с полярной исходной фазой [161]. Моноклинная фаза II обладает симметрией Pm , а триклинная фаза III – симметрией $P1$ [159]. Низкотемпературные фазы KIO_3 также имеют триклинную структуру, а переходы III-IV и IV-V связаны лишь с незначительными изменениями в расположении атомов [159,162].

Согласно [163], полная спонтанная поляризация P_s в моноклинном KIO_3 состоит из двух качественно различных взаимно перпендикулярных составляющих: трех непереориентируемых компонент, параллельных полярным осям исходной фазы I, и трех переключаемых на 120° компонент. Эти составляющие получили названия непереориентируемая пироэлектрическая поляризация P_{sp} и переориентируемая сегнетоэлектрическая поляризация P_{sf} . Обе составляющие P_{sp} и P_{sf} зависят от температуры. Особенностью KIO_3 является тот факт, что $P_{sp} \gg P_{sf}$. Фазовый переход при температуре 485 К сопровождается обнулением сегнетоэлектрической компоненты P_{sf} , и общая поляризация образца становится равной P_{sp} . В наших исследованиях из порошка иодата калия (ОСЧ 5-3) производства «Вектон» изготавливались поликристаллические образцы и наноккомпозиты, полученные путем внедрения KIO_3 в поры анодного оксида алюминия Al_2O_3 и нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) *Acetobacter xylinum*.

Гидросульфат аммония (NH_4HSO_4).

Гидросульфат аммония (NH_4HSO_4) при комнатной температуре и атмосферном давлении находится в параэлектрической моноклинной фазе (фаза I) и обладает пространственной группой $P21/c$ с восемью формульными единицами на элементарную ячейку [164]. Он претерпевает два структурных фазовых перехода: при $T_1 \approx 270$ К и $T_2 \approx 154$ К при охлаждении и ~ 160 К при нагревании. Фазовый переход при температуре T_1 имеет второй род, а при T_2 – первый. Структура сегнетоэлектрической фазы (фаза II) так же является моноклинной с пространственной группой Pc . Структура низкотемпературной фазы (фаза III) так же моноклинная с пространственной группой $P1$. Оба перехода связаны с ориентационным упорядочением групп SO_4 . При повышении давления температуры переходов T_1 и T_2 растут [165] (рис. 3.1.3).

В данной работе из порошка гидросульфата аммония (ЧДА) производства «Вектон» изготавливались поликристаллические образцы, а также наноккомпозиты, полученные путем внедрения NH_4HSO_4 в поры опалов, пористых стекол и молекулярных решеток SBA-15.

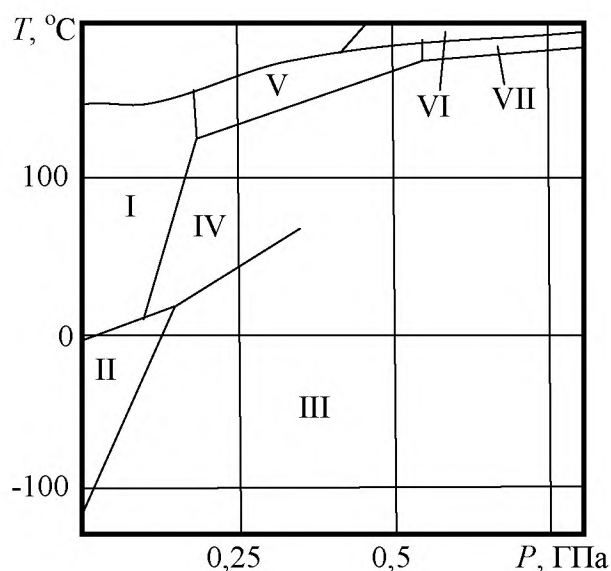


Рис. 3.1.3. Фазовая p - T диаграмма для NH_4HSO_4

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Сульфат аммония широко используется в пищевой промышленности, фармакологии и агротехнике. Сегнетоэлектрические свойства сульфата аммония были обнаружены в [166]. Объемный сульфат аммония испытывает псевдособственный сегнетоэлектрический фазовый переход с удвоением объема элементарной ячейки при температуре Кюри около 223 К из высокотемпературной ромбической фазы с симметрией $Pnma$ в низкотемпературную ромбическую фазу с симметрией $Pna2_1$. Ниже перехода возникает поляризация вдоль оси с [167,168]. Фазовый переход сульфата аммония понижается с ростом давления: $dT_c/dp \approx -57$ К/ГПа при нагреве и $dT_c/dp \approx -45$ К/ГПа при охлаждении [169]. В наших исследованиях из сульфата аммония (ХЧ) производства «Вектон» изготавливались поликристаллические образцы и нанокомпозиты $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{MCM-41}$.

Тиомочевина $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

Кристаллы тиомочевины $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ обнаруживают сложную последовательность структурных фазовых переходов [170]. При комнатной температуре кристалл принадлежит к центросимметричной группе $Pnma$ (D_{2h}^{16}) с параметрами ячейки $a = 7,65 \text{ \AA}$, $b = 8,53 \text{ \AA}$, $c = 5,52 \text{ \AA}$ (фаза V). При понижении температуры между 202 К и 180 К появляется неполярная несоразмерная фа-

за (фаза IV). Между 180 К и 176 К формируется полярная фаза (фаза III) со значением спонтанной поляризации $P_s \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$ Кл/см². Между 176 К и 169 К находятся неполярная несоизмеренная фаза (фаза II) и ниже –169 К полярная фаза (фаза I) со спонтанной поляризацией вдоль оси a , равной $P_s \approx 3 \cdot 10^{-6}$ Кл/см². На зависимости $\varepsilon'(T)$ присутствуют три аномалии, соответствующие температурам: $T_{c1} = 169$ К, $T_{c2} = 176$ К и $T_i = 202$ К. Все фазовые переходы тиомочевины понижаются с ростом давления (см. таблицу 3.1.2) [171]. В работе на основе порошка тиомочевины (ХЧ) производства «Химреактивснаб» изготавливались моно- и поликристаллические образцы, а также наноккомпозиты, полученные внедрением SC(NH₂)₂ в поры молекулярных решеток SBA-15, MCM-41 и Al₂O₃.

Таблица 3.1.2 Барические коэффициенты для фазовых переходов тиомочевины

Переход	dT/dp , К/ГПа
V-IV	-190 ± 10
IV-III	-340 ± 20
III-II	-310 ± 20
II-I	-260 ± 20

Сегнетоэлектрики на основе диизопропиламина.

В последние годы был открыт ряд органических соединений с полярной точечной группой при комнатной температуре и относительно высокой точкой плавления (~ 450 К). К таким сегнетоэлектрикам относятся диизопропиламмония хлорид (C₆H₁₆NCl, DIPAC) [172], диизопропиламмония бромид (C₆H₁₆NBr, DIPAB) [173] и диизопропиламмония иодид (C₆H₁₆NI, DIPAI) [174].

DIPAC показывает самую высокую температуру Кюри T_c (442,5 К) среди известных молекулярных сегнетоэлектриков [172]. Ниже T_c диизопропиламмония хлорид имеет большую спонтанную поляризацию $P_s \approx 8,9$ мкКл/см². Хлорид диизопропиламмония претерпевает фазовый переход

при T_c из параэлектрической фазы с моноклинной точечной симметрией $2/m$ в сегнетоэлектрическую фазу с моноклинной точечной симметрией 2 .

DIPAB при комнатной температуре может существовать в двух различных полиморфных фазах с пространственной симметрией $P2_1$ или $P2_12_12_1$, в зависимости от условий получения и термальной истории [173–176]. Моноклинная фаза с симметрией $P2_1$ является сегнетоэлектрической. При температуре около 425 К она претерпевает структурный переход в неполярную моноклинную фазу с симметрией $P2_1/m$. Сегнетоэлектрический переход в DIPAB относится к переходам первого рода и обнаруживает гистерезис около 4 градусов. Вторая стабильная при комнатной температуре фаза имеет ромбическую симметрию с пространственной группой $P2_12_12_1$ и сегнетоэлектрически неактивна. При нагреве она так же переходит в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$, но с образованием промежуточной полярной структуры с симметрией $P2_1$, которая существует в интервале от 421 до 425 К. В процессе охлаждения при 418 К структура DIPAB меняется непосредственно с $P2_1/m$ на $P2_1$, и ромбическая фаза больше не образуется.

DIPAI при комнатной температуре принадлежит к орторомбической неполярной хиральной пространственной группе $P2_12_12_1$ (фаза I) [174,177,178]. Однако, при нагревании, в зависимости от растворителя, в котором происходила перекристаллизация DIPAI, возможны два сценария. Согласно работе [177], в которой использовался этанол, увеличение температуры до 369 К приводит к возникновению полярной моноклинной фазы с симметрией $P2_1$ (фаза II), стабильной до 415 К. Выше 415 К DIPAI переходит в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$ (фаза III). В процессе охлаждения до 407 К наблюдается один фазовый переход, при котором DIPAI превращается непосредственно из $P2_1/m$ в полярную моноклинную фазу с симметрией $P2_1$ и остается в этом состоянии вплоть до комнатной температуры.

При использовании раствора этанол-метанол (1:1) авторы работы [178] не обнаружили в полученных образцах полярной фазы $P2_1$. При нагреве об-

разца до температуры 376 К происходит фазовый переход из неполярной орторомбической фазы $P2_12_12_1$ в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$.

В работе диизопропиламмония иодид был получен реакцией диизопропиламина с водным раствором иодоводородной кислоты (мольное соотношение 1:1). При выполнении работы использовали диизопропиламин (95,95%) и HI ($\geq 47,0\%$) производства «Sigma-Aldrich». Реакционную смесь выдерживали в течение 30 минут. Раствор фильтровали. Твердый остаток (DIPAI) перекристаллизовывали из горячего этилового спирта (77 °C). По испарению растворителя наблюдали образование игольчатых бесцветных кристаллов иодида диизопропиламмония, которые сушили в эксикаторе над хлоридом кальция. Образовавшийся после сушки порошок промывали диэтиловым эфиром и снова сушили над хлоридом кальция.

Кристаллические хлорид и бромид диизопропиламмония были получены по аналогичной методике с использованием 30%-го водного раствора HCl и 48%-го водного раствора HBr производства «Вектон» соответственно.

Порошки DIPAC, DIPAB и DIPAI синтезировались в лаборатории химии элементоорганических соединений БГПУ (И.В. Егорова). В работе исследовались поликристаллические образцы DIPAC, DIPAB и DIPAI и нанокompозиты на основе нанопористых матриц (Al_2O_3 , MCM-41 и опал).

3.2. Характеристики пористых материалов, используемых для получения нанокompозитов

Для создания нанокompозитов на основе сегнетоэлектриков были выбраны пористые матрицы из разных материалов, имеющие различные размеры и геометрию пор. Рассмотрим технологию получения и основные свойства матриц, используемых в работе.

Мезопористые матрицы. Мезопористые мезоструктурированные материалы (МММ) называют молекулярными ситами в связи с их способностью разделять молекулы по размерам. Диаметр пор в МММ, в зависимости от технологии получения, может варьироваться в диапазоне от 0,2 до 10 нм и

более. В сравнении с цеолитами, большинство МММ обладают большими в несколько раз удельной поверхностью и объемом пор [179–182].

МММ изготавливаются путем самоорганизованной сборки из неорганического компонента на мицеллярной поверхности поверхностно-активного вещества [179]. На рис. 3.2.1 показано строение мезопористого силикатного материала МСМ-41, который является наиболее популярным в связи с относительно простой технологией получения.

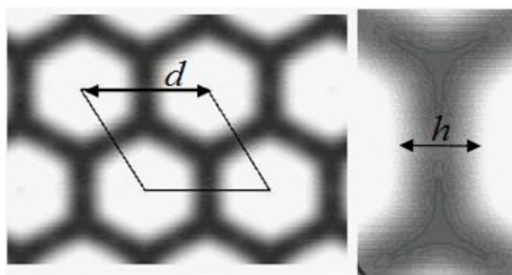


Рис. 3.2.1. Распределение электронной плотности для МСМ-41 [182]

МСМ-41 обладает гексагональной структурой типа пчелиных сот. Толщина стенок h варьируется от 0,6 до 0,8 нм, а размер каналов-пор d можно изменять на стадии получения в диапазоне 2–10 нм. МСМ-41 синтезируется с использованием поверхностно-активного вещества $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$, где $n = 12–18$. Стенки пор МММ имеют аморфную внутреннюю структуру, а сам материал обладает высокоупорядоченной «дальней» структурой.

Матрицы МСМ-41 и SBA-15, используемые в работе, изготавливались в Лейпцигском университете Германии (D. Michel и W. Böhlmann) и в Институте химии и химической технологии СО РАН (В.А. Парфенов, С.А. Козлова). Размер пор, удельная площадь поверхности и удельный объем пор используемых МММ представлены в таблице 3.2.1. Синтез МСМ-41 и SBA-15 осуществлялся по методике, описанной в [183].

В работе, помимо порошка МСМ-41, использовались пленки МСМ-41, выращенные на поверхности алюминия (предоставлены Патрушевым Ю.В., Новосибирск, Институт катализа СО РАН). Для получения пленок МСМ-41 на поверхности алюминиевой фольги в реакционную смесь, содержащую предшественника твердой фазы (ПТФ), в качестве которого применялся тет-

раэтоксисилан в растворенной форме, добавлялось поверхностно-активное вещество (ПАВ) – цетилтриметиламмоний бромид. При определенных условиях молекулы ПАВ самоорганизуются в устойчивые идентичные структуры (мицеллы), зависящие от природы ПАВ и состава реакционной смеси. Золь-гель реакции с участием ПТФ приводит к образованию периодической жесткой наноструктуры. После этого ПАВ удаляется термообработкой, и остается твердый мезопористый скелет. Пленка формировалась на поверхности алюминиевой фольги и имела толщину 5–10 мкм и систему однонаправленных пор диаметром 3–4 нм.

Таблица 3.2.1. Характеристики используемых в работе МММ

№	МММ	d , нм	m^2/g	cm^3/g
1	MCM-41	4,0	810	0,99
2	MCM-41	3,7	988	0,90
3	MCM-41	2,6	1150	0,81
4	SBA-15	5,2	785	1,02
5	SBA-15	7,5	580	0,84

Опаловые матрицы. Природные и искусственные опалы состоят из аморфных сфер SiO_2 с диаметром 260–270 нм. Сферы SiO_2 в опале располагаются упорядоченно с кубической или гексагональной плотной упаковкой, а пустоты между сферами распределены периодически. С учетом размера сфер SiO_2 октаэдрические и тетраэдрические пустоты (диаметры вписанных в них сфер) имеют размеры ~ 45 – 55 и ~ 85 – 105 нм соответственно. Они и будут определять размер «квазиатома» кластерной подрешетки при внедрении в пустоты различных материалов. В случае идеальных сфер SiO_2 пустоты соединены каналами, которые в сечении имеют форму треугольника с вогнутыми сторонами. Диаметр вписанного в треугольник цилиндра варьируется от 30 до 40 нм (см., например [184] и ссылки в ней). Наличие каналов обеспечивает последовательное заполнение всех пор внедряемым веществом. Для получения высококачественных трехмерных кластерных структур используют «монокристаллические» опалы (см. рис. 3.2.2). В наших исследованиях

использовались опаловые матрицы, изготовленные в московском ЦНИИТИ «Техмаш» (М.И. Самойлович).

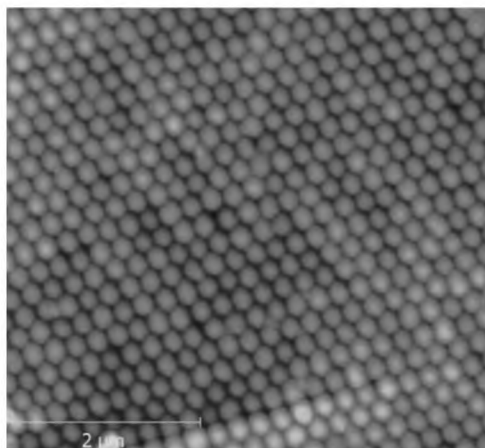


Рис. 3.2.2. Изображение опаловой матрицы

Матрицы пористого оксида алюминия. Пористый анодный оксид алюминия обладает рядом свойств, которые позволяют использовать его для создания наноструктур [185]. К ним можно отнести регулярную, упорядоченную структуру; простоту управления размерами пор; широкий диапазон диаметров пор и ячеек (от 10 нм до 1 мкм); высокую однородность пленок, которые могут быть получены на большой площади. Характеристики пористого Al_2O_3 определяются типом электролита, напряжением и временем анодирования.

В наших исследованиях использовались пленки оксида алюминия, полученные на подложке из алюминия фирмой «TopMembranes Technology» (China). Характеристики используемых пленок представлены в таблице 3.2.2. Электронные фотографии поверхности некоторых пленок Al_2O_3 показаны на рисунке 3.2.3. Торцы одной из пленок показан на рис. 3.2.4.

Таблица 3.2.2. Характеристики используемых в работе пленок Al_2O_3

№	Размер ячейки, нм	Диаметр пор, нм	Глубина пор, нм
1	450	330	50
2	450	300	50
3	450	240	50
4	450	190	50
5	125	100	50
6	125	90	50
7	125	60	50
8	125	45	50

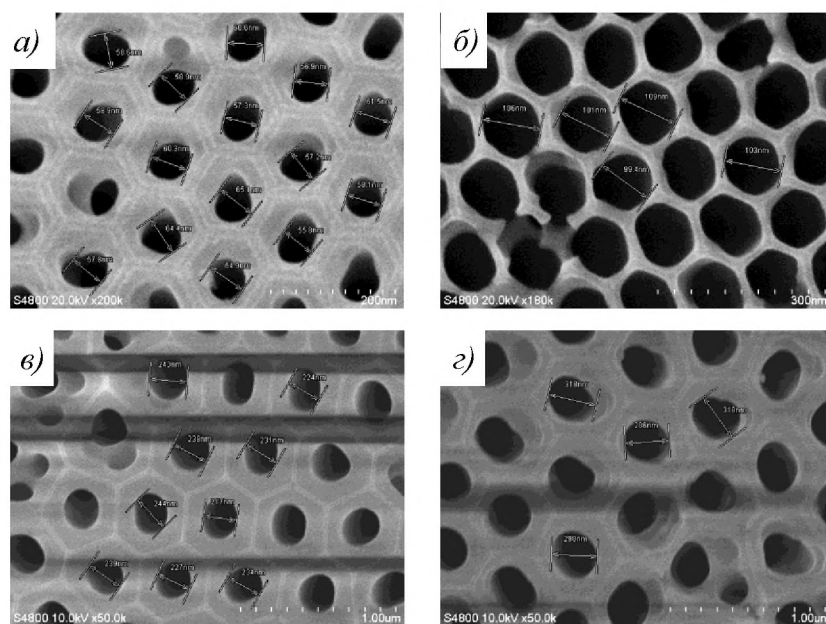


Рис. 3.2.3. Изображение поверхности пленок Al_2O_3 с размерами пор 60 (а), 100 (б) 240 (в) и 300 (г) нм

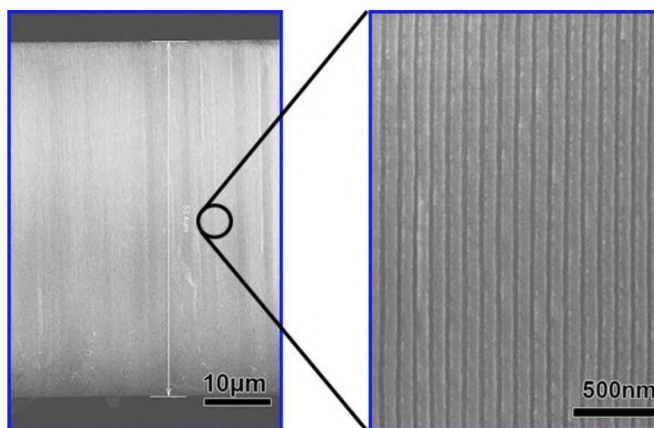


Рис. 3.2.4. Изображение торца пленки Al_2O_3

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) *Acetobacter xylinum* может быть использована как нанопористая матрица для создания нанокомпозитов [186,187]. Имея большое количество параллельных друг другу наноканалов диаметром 50–100 нм и длиной, превышающей этот диаметр во много раз, а также за счет существования активных полярных гидроксильных групп (OH^-) нанокристаллическая целлюлоза обладает большой сорбционной способностью [187].

Предоставленная Hoai Thuong Nguyen (Ho Chi Minh City, Ton Duc Thang University, Vietnam) нанокристаллическая целлюлоза *Acetobacter*

хуlinum изготавливалась по методике, описанной в [187]. Фотография поверхности НКЦ до внедрения показана на рис. 3.2.5.

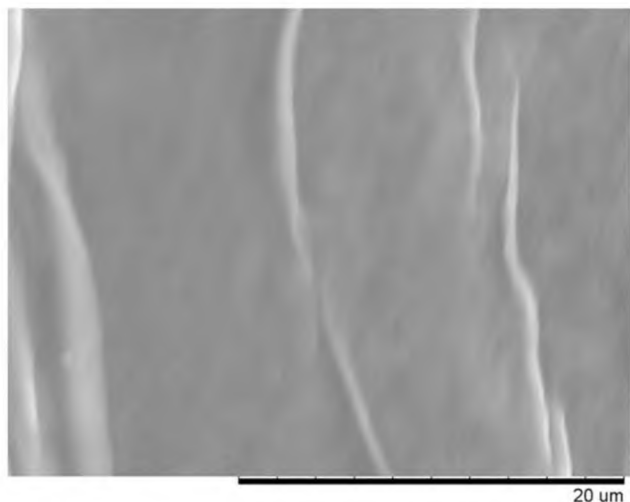


Рис. 3.2.5. Изображение НКЦ до внедрения

Пористые стекла.

Пористые стекла (ПС) на 96% состоят из оксида кремния, что определяет их физические и химические свойства. В зависимости от технологии получения размеры пор ПС могут составлять от единиц до сотен нанометров, а объемная доля пустот достигать 70% [188]. Структура пор разветвленная и сквозная с узким распределением по размерам. Фотография изображения поверхности пористого стекла приведена на рис. 3.2.6.

В работе использовались пористые стекла, изготовленные из боросиликатного стекла методом кислотного выщелачивания. Средний размер пор и пористость полученных стекол составлял 7,1 нм и 48,8% соответственно.

Заполнение пор порошков MCM-41 и SBA-15 проводилось из насыщенного сегнетоэлектриком водного раствора. Частицы силикатных матриц засыпались в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры. После этого смесь высушивалась при температуре около 420 К, и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Количество сегнетоэлектрика, не вошедшего в поры MCM-41 и SBA-15, оценивалось при помощи метода ДТА и составляло менее 5 %, что не могло сказаться на результатах измерений.

Из полученных порошков при давлении 6000–7000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром около 1 см и толщиной 1,2 мм. В качестве электродов использовалась серебряная и In–Ga паста при измерениях ниже и выше комнатной температуры соответственно.

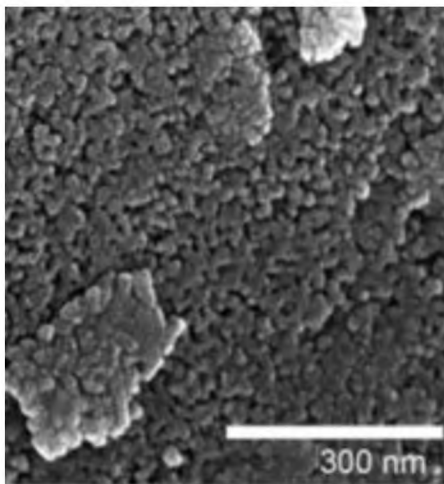


Рис. 3.2.6. Изображение пористого стекла, полученное с помощью электронного микроскопа [188]

Заполнение пленок MCM-41, Al₂O₃, опалов и пористых стекол осуществлялось из насыщенного сегнетоэлектриком водного раствора (для DAPAB, DIPAC и DIPAI использовался насыщенный раствор в метаноле) под вакуумом. Затем образец медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы. Не вошедшее в поры вещество удалялось влажным тампоном. В качестве нижнего электрода для пленок MCM-41 и Al₂O₃ при диэлектрических измерениях использовалась алюминиевая подложка. Верхний электрод получался путем нанесения In–Ga пасты. Для опалов и пористых стекол в качестве электродов использовалась In–Ga паста.

Коэффициент заполнения пор оценивался по изменению массы пористых матриц до и после внедрения при помощи аналитических весов AND VM-252G (0,01 мг).

Вопрос о размере частиц аналогичных веществ, образующихся внутри нанопористых материалов, рассматривался в работах [189-191]. Было показано, что внутри матриц со связанной системой пор могут образовываться кристаллиты как больше, так и меньше среднего размера пор в зависимости от

способа внедрения. В случае нанокompозитов на основе пористых материалов с изолированными параллельными порами размер кристаллитов в поперечном направлении пор ограничен их диаметром. Однако рост кристаллитов может происходить вдоль поры, имея длину, намного превышающую диаметр.

3.3 Система автоматизации физического эксперимента

При проведении экспериментальных исследований использовался программный комплекс, спроектированный и созданный в рамках данной работы [A51–A57]. Программный комплекс имеет клиент-серверную архитектуру и реализует концепцию «виртуального» прибора, который представляет собой абстракцию над конкретными реализациями получения измерительной информации. Создание программной прослойки позволяет упростить процесс сбора и обработки данных.

Сопряжение приборов в данной системе осуществляется по сети с использованием протокола UDP. Для автоматического обнаружения виртуальных узлов используется UDP с мультикаст запросами. Таким образом, программный комплекс может работать на нескольких устройствах в локальной сети. Данные в UDP пакете передаются в текстовом формате JSON. Каждое сообщение содержит один JSON объект, обязательными полями которого являются: `uuid`, `type`, `code`. UUID (поле `uuid`) используется для формирования уникального идентификатора устройства и генерируется автоматически при запуске программы. Тип (`type`) определяет, чем является отправитель: сервером или клиентом, а код (`code`) используется для задания действия запроса. Диаграмма обмена сообщениями клиента и сервера с кодами действия представлена на рисунке 3.3.1. Клиент-серверное взаимодействие имеет 2 этапа. На первом осуществляется поиск устройств посредством отправки мультикаст сообщения на определенный порт. Получив данное сообщение, сервер отвечает информацией о его доступных каналах, данные с которых он может отправлять клиенту. На втором этапе производится настройка передачи посредством отправки сообщения с кодом SETUP, в котором клиент указывает

каналы для получения. Затем сервер отправляет клиенту измерительные данные по мере их появления, пока клиент не отправит сообщение с кодом CLOSE, что сообщает серверу о прекращении отправки информации.

Данная архитектура позволяет получать данные с одного сервера многим клиентам, а клиентским приложениям в свою очередь соединиться с несколькими серверами. Каждый «виртуальный» прибор может иметь несколько измерительных каналов. Полученный программный продукт был оформлен в библиотеку на языке программирования Java и использовался для связи устройств программно-аппаратного комплекса измерительных установок.

Основным приложением, реализующим клиента в программном комплексе, является «Самописец виртуальных приборов». Оно позволяет получать данные с виртуальных приборов, строить двухмерные графики в реальном времени, сохранять результаты измерений в файлах формата табличных процессоров *xlsx* и *ods*. Благодаря виртуализации, самописец позволяет регистрировать измерительные данные разного рода в любой зависимости. Пример интерфейса приложения «Самописец виртуальных приборов» представлен на рисунке 3.3.2.

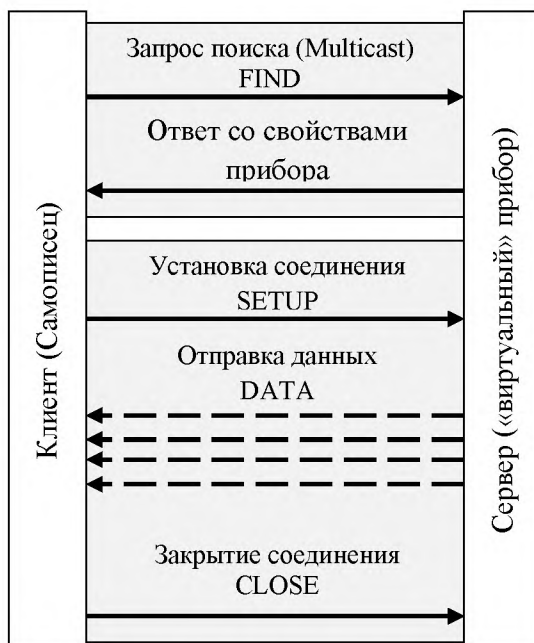


Рис. 3.3.1. Диаграмма обмена сообщениями клиента и сервера

Для настройки подключения необходимо указать один канал для оси абсцисс и любое количество измерительных каналов для оси ординат. При этом

можно задать режим записи после изменения всех выбранных значений или после каждого. Пороговое значение изменения для каждого канала задается в отдельности, по умолчанию оно равно нулю. Для удобства просмотра результатов измерений в реальном времени график поддерживает увеличение выделенной области. На рисунке 3.3.3 представлены дополнительные вкладки приложения, на которых производится настройка подключения и поиск приборов.

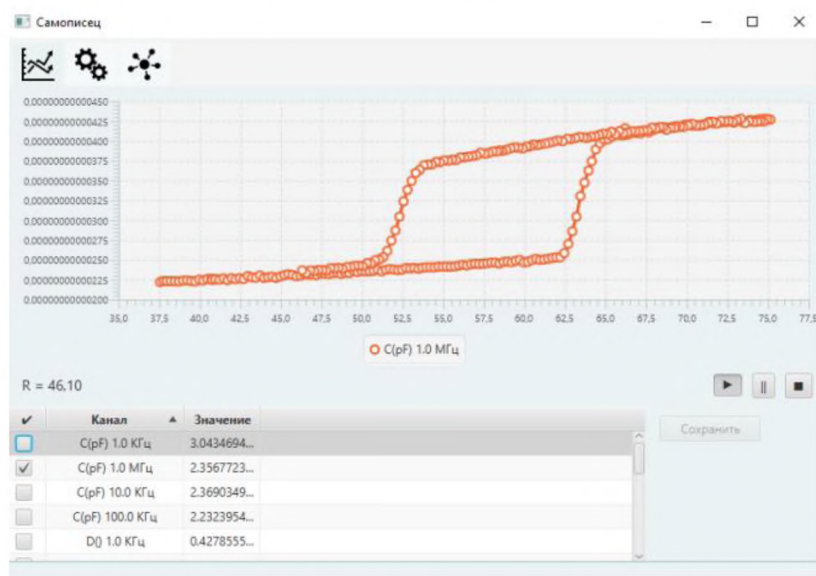


Рис. 3.3.2. Интерфейс программы «Самописец виртуальных приборов» – график

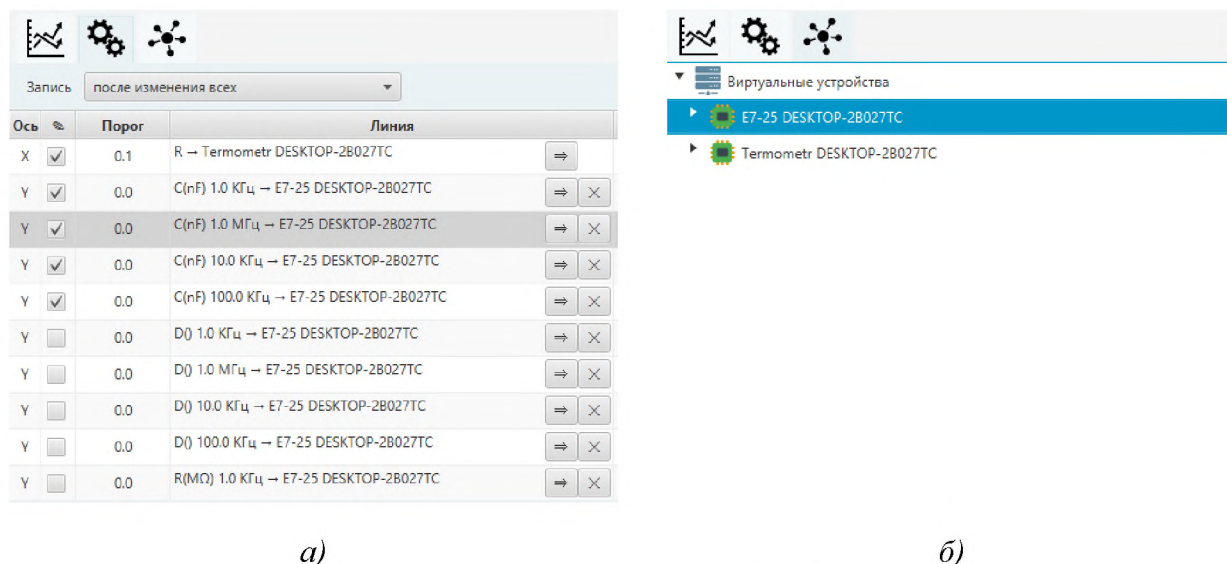


Рис. 3.3.3. Интерфейс программы «Самописец виртуальных приборов»: а – настройка подключения; б – поиск приборов

Рассмотрим реализованные сервера «виртуальных» приборов. Для получения данных с измерителя иммитанса E7-25 [192] была разработана про-

грамма «Регистратор диэлектрических свойств», интерфейс которой представлен на рисунке 3.3.4. Данное приложение создает измерительные каналы:

1. модуль комплексного сопротивления (Z);
2. емкость (C);
3. тангенс угла диэлектрических потерь (D);
4. сопротивление (R).

Регистратор диэлектрических свойств настраивается на работу со списком частот, измерения по которым производится последовательно. Для каждой частоты выделяется отдельный канал каждого параметра. Разрядность получаемых значений определяется автоматически при одиночном тестовом измерении. Связь с устройством осуществляется по виртуальному COM порту, эмулируемому драйвером устройства. В приложении реализован бинарный протокол обмена данными с прибором E7-25, который описан производителем.

Регистрация температуры производилась с термометров CENTER-304 [193] и ТС-6621 [194] посредством программ «виртуальных» приборов с единственным измерительным каналом температуры «Виртуальный термометр». Для термометра сопротивления при низкотемпературных измерениях приложение имеет режим с пересчетом по линейной формуле, коэффициенты которой определялись во время калибровки. Данные с этих приложений передавались на канал X «Самописца виртуальных приборов» и использовались для построения зависимостей.

Для ЦАП-АЦП ZET 230 [195] разработаны «виртуальный» прибор цифрового вольтметра и программа спектрального анализа нелинейных диэлектрических сигналов – «Модуль автоматизации спектрального анализа нелинейных диэлектрических сигналов». Вольтметр формирует измерительный канал с данными по напряжению с АЦП ZET 230. Пользовательский интерфейс представлен на рисунке 3.3.5. Подключение к ZET 230 производилось посредством динамической библиотеки Zadc.dll, поставляемой производителем оборудования.

Она предоставляет доступ к сигнальному процессору устройства и позволяет получать поток оцифрованного сигнала.

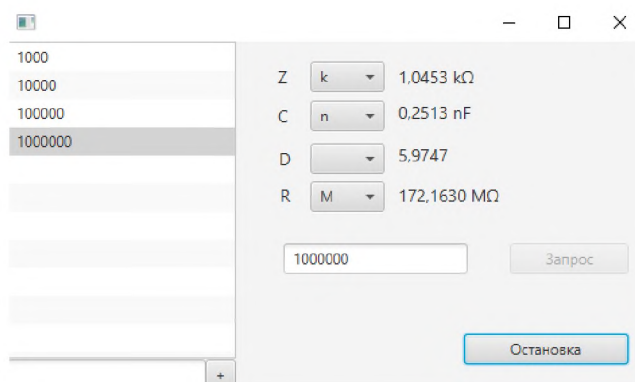


Рис. 3.3.4. Интерфейс программы «Регистратор диэлектрических свойств»

Приложение «Модуль автоматизации спектрального анализа нелинейных диэлектрических сигналов» позволяет получать спектр сигнала при помощи алгоритма быстрого преобразования Фурье. На рисунке 3.3.6 представлен интерфейс программы на вкладке анализа спектра. Поиск опорного сигнала и его гармоник производится автоматически. Виртуальный прибор формирует измерительные каналы по напряжениям и коэффициентам гармоник и опорного сигнала. Для одновременного исследования линейных и нелинейных диэлектрических свойств была разработана программа «Модуль параллельной регистрации линейных и нелинейных диэлектрических измерений».

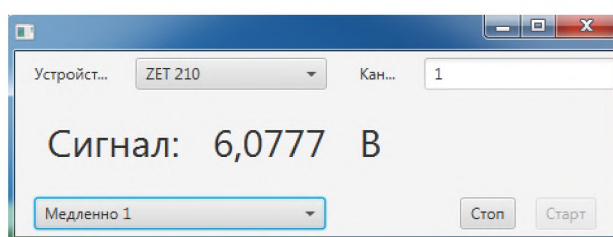


Рис. 3.3.5. Интерфейс программы цифрового вольтметра

Оператору предоставляется возможность произвести настройку частоты дискретизации, частотного разрешения, времени усреднения, весовой функции. Устанавливается количество обрабатываемых гармоник.

Контроль нагрева печи производился с помощью программы для управляемого блока питания Instek GPD-Series [196]. Для этого приложения не требуется реализации «виртуального» прибора, поэтому оно не имеет под-

ключения вышеописанной библиотеки. На рисунке 3.3.7 представлен интерфейс пользователя. Оператору предоставляется возможность сформировать план электропитания путем редактирования графика зависимости напряжения от времени. Этого функционала достаточно для гибкой настройки процесса нагрева и остывания печи измерительной установки. Связь с прибором осуществляется через серийный ввод-вывод (USB) по текстовому протоколу.

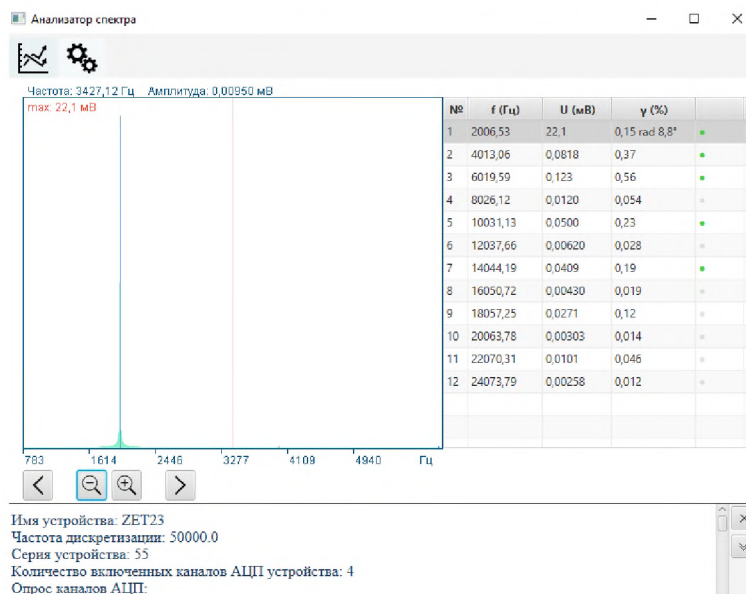


Рис. 3.3.6. Интерфейс программы «Модуль автоматизации спектрального анализа нелинейных диэлектрических сигналов»

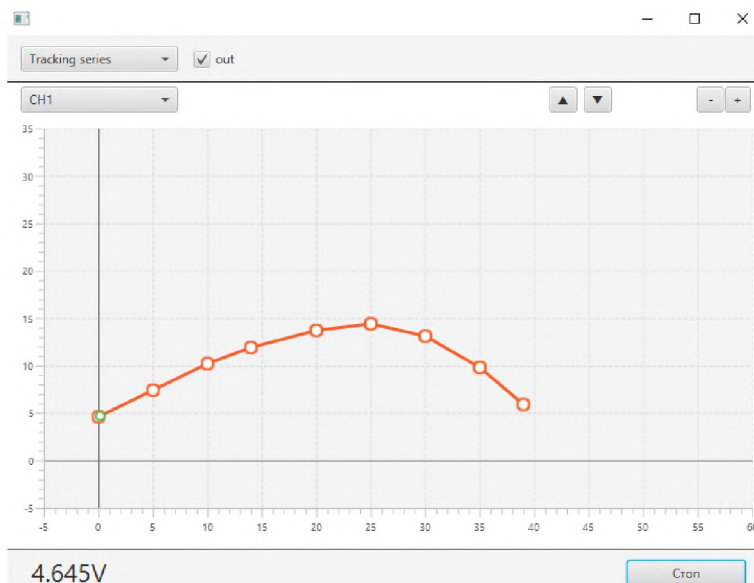


Рис. 3.3.7. Интерфейс программы управления блоками питания «Instek GPD-Series»

3.4. Методика измерения линейных диэлектрических свойств

Измерение электрических параметров образцов в интервале температур 300–780 К проводилось при помощи установки, показанной на рис. 3.4.1. Температурный диапазон измерений охватывал структурные фазовые переходы в исследуемых образцах.

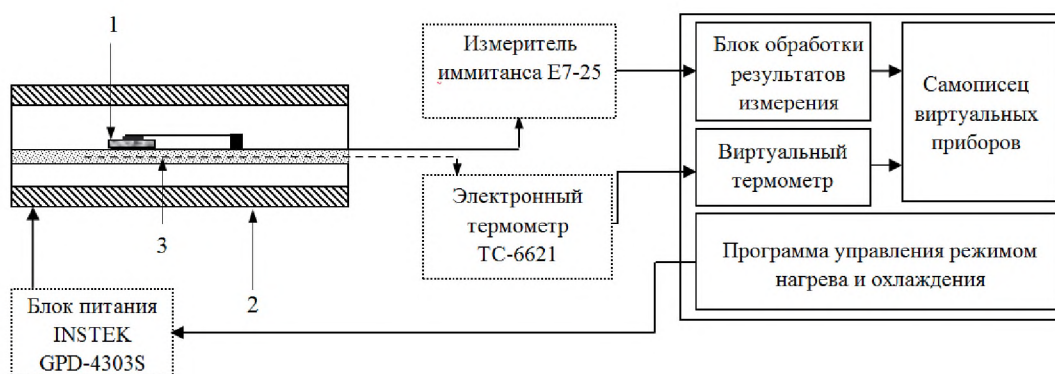


Рис. 3.4.1. Схема установки для температурных измерений линейных диэлектрических свойств: 1 – исследуемый образец; 2 – нагреватель; 3 – термопара

Для измерения линейных диэлектрических свойств использовался цифровой измеритель иммитанса E7-25 [192]. Измеритель E7-25 позволяет проводить измерения в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц. Уровень измерительного сигнала имеет два значения: 40 мВ и 0,7 В. Диапазоны измерения проводимости: 10^{-11} –10 См; модуля комплексного сопротивления: 10^{-5} – 10^9 Ом; угла сдвига фаз: -180° – $+180^\circ$; индуктивности: 10^{-11} – 10^4 Гн; емкости: 10^{-15} –1 Ф; тангенса диэлектрических потерь: 10^{-4} – 10^4 . Средняя погрешность прибора составляет 0,15%. В измерителе имеется возможность подачи постоянного смещающего напряжения в пределах: 0–60 В. Для повышения точности предусмотрен режим усреднения 10 и 100 одиночных измерений.

Температура определялась при помощи электронных термометров CENTER-304 [193] и ТС-6621 [194]. CENTER-304 имеет цену деления 0,1 К и скорость измерения 0,33 изм./с. При использовании хромель-алюмелевой термопары термометр позволяет проводить измерения в интервале от 73 К до 1643 К с базовой погрешностью $\pm 0,2\%$. В процессе измерений прибор автоматически учитывает температуру окружающей среды.

ТС-6621 является калибратором термопар, что позволяет использовать его со всеми известными типами термопар (К, Т, J, E, R, S, B, U, L, C, N, NiMo/NiCo Platine, Mo). В наших исследованиях использовалась термопара К-типа (хромель-алюмель). Погрешность измерений температуры калибратором составляет $\pm 0,02$ К. Прибор имеет возможность регистрации температуры с задаваемой частотой и хранения данных в памяти.

Перед проведением измерений образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом, изолированным слоем слюды, находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током при помощи программируемого блока питания INSTEK GPD-4303S. В качестве нагревательного элемента использовалась нихромовая проволока. Программируемый блок питания INSTEK GPD-4303S имеет два выхода, напряжение на которых может меняться в пределах от 0 до 30 В, а ток от 0 до 3 А. Время отклика 100 мкс. Точность изменения напряжения составляет 1 мВ [196].

Печь представляла собой керамическую трубу с нихромовым нагревателем длиной 35 см и внутренним диаметром 4 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи составляла 180 Вт, что позволяло проводить измерения до 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.

Результирующая погрешность при определении действительной части диэлектрической проницаемости исследуемых образцов составляла 2–5%. Для тангенса угла диэлектрических потерь – 5–10%.

Для проведения низкотемпературных измерений (77–300 К) образец помещался в вакуумный держатель ($P \approx 10^{-3}$ мм рт. ст.), измерительная камера которого для уменьшения градиента температур была изготовлена из нержавеющей стали. В нижнюю часть держателя помещался стакан из толсто-стенной меди (рис. 3.4.2). Для медленного изменения температуры держатель

охлаждался парами азота. Для определения температуры использовался медный термометр-сопротивление ($R_0 = 200 \text{ Ом}$), который гарантировал точность определения температуры $0,1 \text{ К}$.

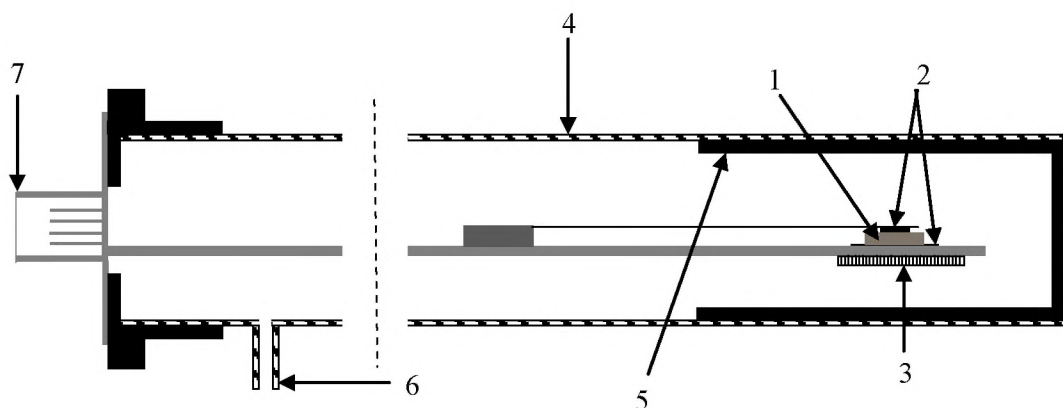


Рис. 3.4.2. Вакуумный держатель для измерений в интервале температур (77–300 К): 1 – образец, 2 – никелевые электроды, 3 – термометр-сопротивление, 4 – труба из нержавеющей стали, 5 – толстостенный медный стакан, 6 – патрубок для откачки воздуха, 7 – вакуумный разъем

3.5. Установка для исследований сегнетоэлектриков методом нелинейной диэлектрической спектроскопии

Как было показано в главе 1, анализ температурных зависимостей амплитуд гармоник высоких порядков может дать дополнительную информацию о диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации, роде и размытии фазового перехода. Схема установки для температурных исследований амплитуд высших гармоник показана на рис. 3.5.1. Измерительная система (рис. 3.5.1) представляла собой генератор ГЗ-112 с максимальным выходным напряжением 10 В. 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 сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы. Рассмотрим основные характеристики АЦП ZET 230.

ZET 230 с 24-разрядным АЦП предназначен для измерений параметров сигналов с высокой точностью, поступающих с различных первичных преобразователей. Модуль АЦП/ЦАП ZET 230 подключается к ПЭВМ по интерфейсу USB 2.0, Ethernet 10/100 или Wi-Fi. Основные технические характери-

стики АЦП ZET 230 [195]: количество входов – 4 синфазных/4 дифференциальных, частота преобразования по каждому каналу – до 100 кГц, количество разрядов АЦП – 24, максимальное входное напряжение – ± 10 В, входное сопротивление – 100 кОм, динамический диапазон – 100 дБ, частотный диапазон – от 2 Гц до 20 кГц, входная емкость – 20 пФ.

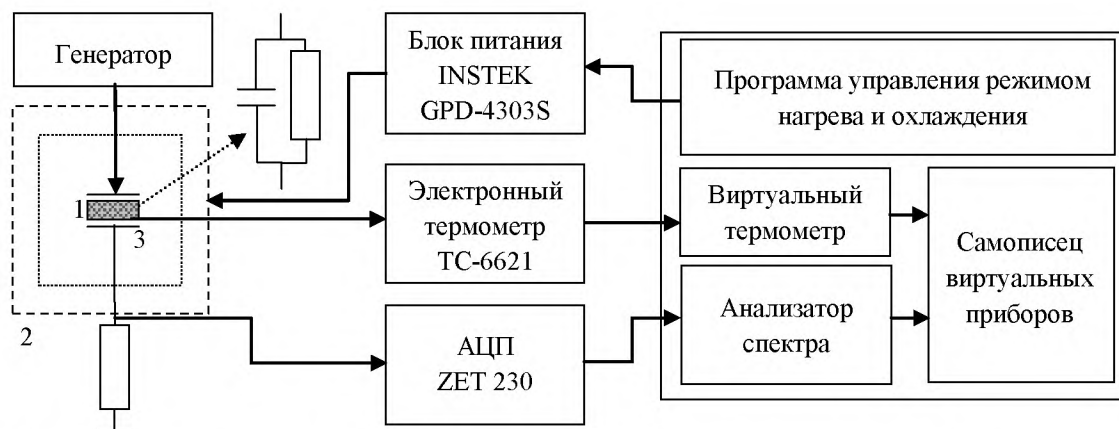


Рис. 3.5.1. Схема экспериментальной установки для исследования нелинейного диэлектрического отклика. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и емкостью C : 1 – исследуемый образец, 2 – термостат, 3 – термопара

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

При измерении нелинейности сегнетоэлектрических композитов следует выделить нанокompозиты на основе пористой диэлектрической матрицы с включениями сегнетоэлектрика. Определим, как зависит поле E , приложенное к сегнетоэлектрическим наночастицам в порах от коэффициента заполнения, диэлектрических проницаемостей матрицы и наполнителя. Рассмотрим нанокompозит, состоящий из частично заполненного непроводящим сегнетоэлектриком пористого оксида алюминия (рис. 3.5.2). Для оценки распределения электрических полей представим нанокompозит в виде эквивалентной схемы, показанной на рис. 3.5.2. При этом напряженность E на сегнетоэлектрическом компоненте C_x будет равна

$$E = \frac{U}{d} \left[\frac{\varepsilon_1 S_1}{\varepsilon_x S_x + k(\varepsilon_1 S_1 - \varepsilon_x S_x)} \right], \quad (3.5.1)$$

где k – коэффициент заполнения пор, S_1 , S_x и ε_1 , ε_x – площадь и диэлектрическая проницаемость матрицы и включения соответственно.

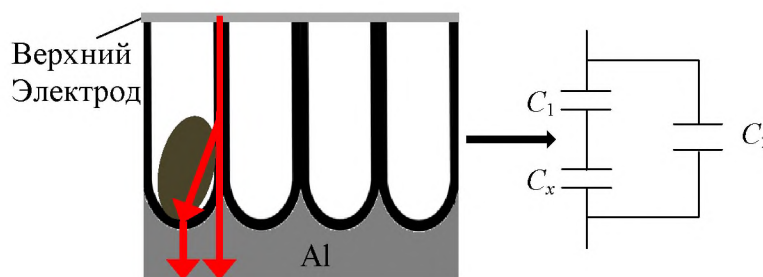


Рис. 3.5.2. Нанокompозит на основе пористого оксида алюминия с включениями сегнетоэлектрика. Стрелка показывает направление тока

Расчетные кривые поля E , полученные для разных значений k и S_x , представлены на рис. 3.5.3. Согласно результатам, величина поля на C_x падает при уменьшении коэффициента заполнения пор и при увеличении доли площади наполнителя. Кроме того, существует обратная зависимость поля от величины диэлектрической проницаемости наполнителя ε_x . Рост ε_x около сегнетоэлектрического фазового перехода приводит к существенному падению поля, что, в свою очередь, сказывается на значениях эффективной нелинейности нанокompозитов. Надо полагать, что истинные значения нелинейности сегнетоэлектрического наполнителя должны быть значительно больше.

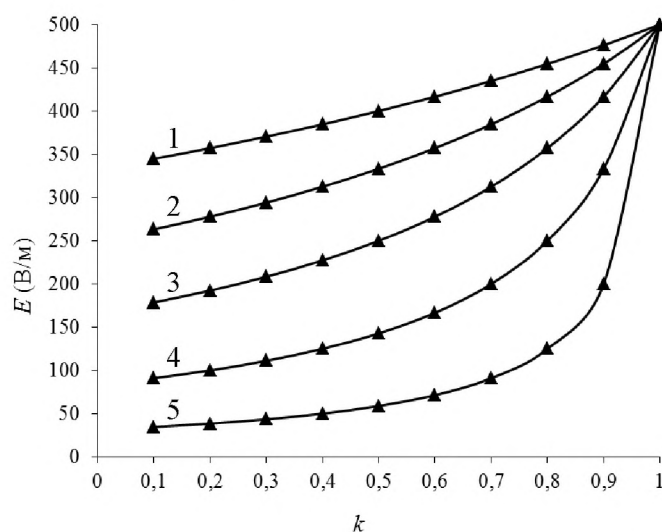


Рис. 3.5.3. Зависимости напряженности электрического поля E ($E_0 = 500$ В/см, $\varepsilon_x = 30$) от коэффициента заполнения пор k , полученные для разных соотношений площади матрицы и наполнителя (1 – $S_1/S_x = 2$; 2 – $S_1/S_x = 1,5$; 3 – $S_1/S_x = 1$; 4 – $S_1/S_x = 0,5$; 5 – $S_1/S_x = 0,25$)

3.6. Исследование фазовых переходов методом дифференциального термического анализа

Калориметрия представляет собой метод, при помощи которого можно определять теплоту и теплоемкость фазовых переходов. Одним из самых быстрых способов определения энтальпии и температуры фазового перехода является дифференциальный термический анализ (ДТА) [197].

Для исследования методом ДТА используют две ячейки: измерительную и эталонную. В измерительную ячейку помещается исследуемый образец, а в эталонную – образец, инертный в заданном диапазоне температур и по теплофизическим свойствам близкий к исследуемому образцу. Ячейки конструируют максимально симметрично, используя одинаковые тигли, одинаковые термопары, одинаковое расстояние от нагревателя до сенсора и т.д. Затем экспериментально измеряется температурная зависимость разницы температур между исследуемым и эталонным образцами.

В работе определение температурной зависимости сигнала ДТА производилось с использованием синхронного термоанализатора Linsies STA PT 1600 [198]. Прибор позволяет производить термогравиметрические измерения со скоростью нагрева от 0,01 до 100 К/мин в температурном интервале 25–1600 °С. Максимальное разрешение Linsies STA PT 1600 составляет 0,3 мкВт.

Глава 4. Взаимодействия компонентов, приводящие к сдвигу фазовых переходов в сегнетоэлектрических смесевых композитах

В данной главе 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 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ 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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$.

4.1. Сдвиг фазовых переходов в композитах $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$

В данном параграфе приводятся результаты исследования влияния включений частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 на диэлектрические свойства $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в композитах $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ [A19].

Для приготовления композитов использовались порошки тиомочевин, титаната бария, титаната свинца и ниобата лития с одинаковыми размерами частиц. Вещества, взятые в соответствующих объемных процентах, тщательно перемешивались, и из приготовленной смеси под давлением $6 \cdot 10^3$ кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной ~ 1 мм. Для исследования диэлектрических свойств в диапазоне частот от 0,1 Гц до 10 МГц использовался диэлектрический спектрометр Novoscontrol BDS-80. Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения со скоростью 1 К/мин в температурном интервале 77–300 К. Также для указанных композитов была исследована температурная зависимость коэффициента $\gamma_{3\omega}$.

На рис. 4.1.1 представлены зависимости $\varepsilon'(T)$ для монокристаллической и поликристаллической тиомочевин. Для монокристалла видны три фазовых перехода два из которых – сегнетоэлектрические при температурах 169 и 176 К, а третий – при 202 К – структурный. Для поликристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ хорошо

прослеживаются только два перехода. Ввиду того, что ФП при 176 К в монокристалле связан с очень небольшим изменением диэлектрической проницаемости, в поликристаллическом образце наблюдается аномалия в виде перегиба на кривой $\epsilon'(T)$ (рис. 4.1.1). Максимальные значения диэлектрической проницаемости для поликристалла и монокристалла $SC(NH_2)_2$ существенно отличаются: для монокристалла вдоль полярной оси $\epsilon' \approx 6000$, тогда как для поликристаллического образца $\epsilon' \approx 20$, что связано с одноосностью кристалла $SC(NH_2)_2$.

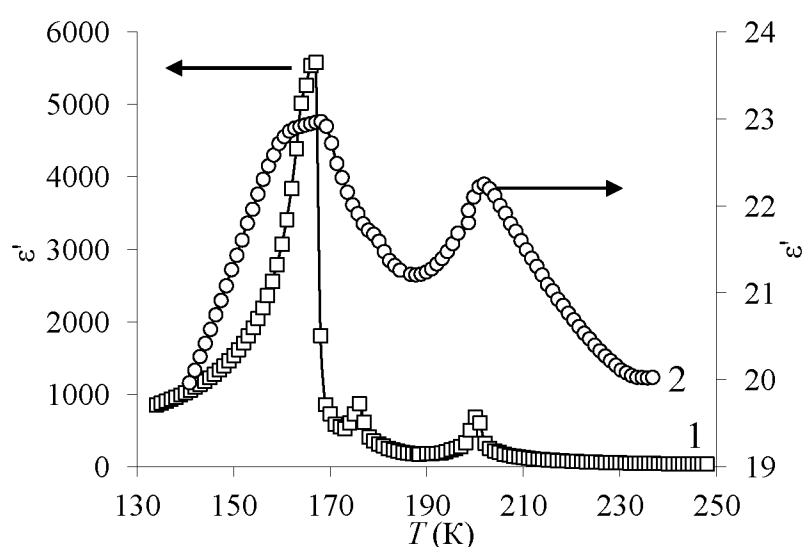


Рис. 4.1.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' моно- (1) и поликристаллического (2) образцов тиомочевины на частоте 10 кГц

На рис. 4.1.2 показана трехмерная температурно-частотная зависимость ϵ' для композита $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$, полученная в режиме охлаждения. Как следует из графика, присутствие частиц $BaTiO_3$ приводит к увеличению низкочастотной диэлектрической проницаемости при температурах выше 230 К, что, по-видимому, связано с наличием межслоевой поляризации.

Зависимости $\epsilon'(T)$ исследуемых композитов представлены на рис. 4.1.3. Для всех образцов видны только две аномалии $\epsilon'(T)$, 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 температура сегнетоэлектрического пе-

рехода при нагреве и охлаждении различна и зависит от типа частиц включений.

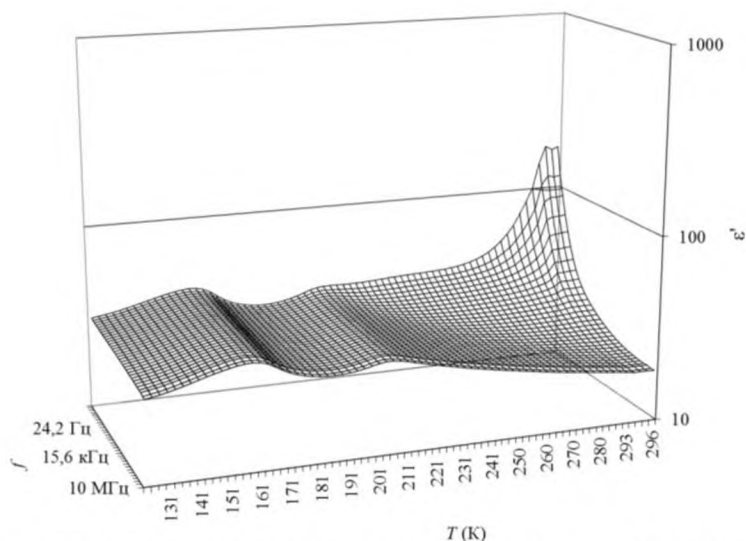


Рис. 4.1.2. Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, полученная при охлаждении

Согласно результатам исследования композитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии, наибольшее влияние на нелинейность и изменение температуры Кюри тиомочевины оказывает титанат бария. На рис. 4.1.4 показаны температурные зависимости коэффициента $\gamma_{3\omega}$ для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ в сравнении с поликристаллической тиомочевинной.

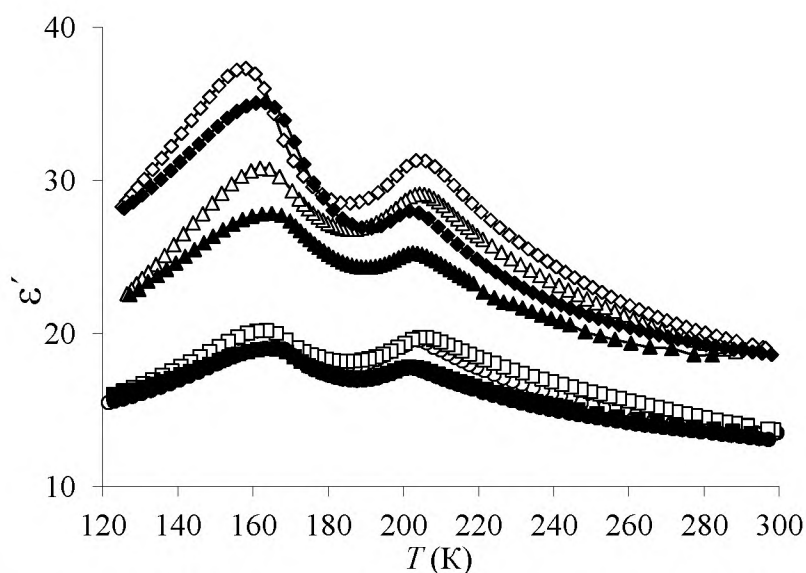


Рис. 4.1.3. Зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для образцов: $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ – ромбы; $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ – треугольники; $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ – квадраты; $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ – круги (заполненные символы – нагрев, пустые символы – охлаждение)

Таким образом, основные результаты экспериментальных исследований композитов на основе тиомочевины сводятся к следующему:

- присутствие частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 в тиомочевине приводит к размытию сегнетоэлектрического и структурного фазовых переходов, в сравнении с поликристаллической $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$;
- наибольшие значения диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники наблюдаются для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$; для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ эти значения меньше, а для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ практически совпадают с соответствующими значениями для поликристаллической тиомочевин;
- температурный гистерезис сегнетоэлектрического фазового перехода равен 2 К для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, тогда как для композитных образцов эта величина составляет 3 К для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$, 4 К для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и 5 К для $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$. С ростом величины гистерезиса постепенно понижается температура сегнетоэлектрического фазового перехода $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, уменьшаясь на 6 К при добавлении частиц BaTiO_3 .

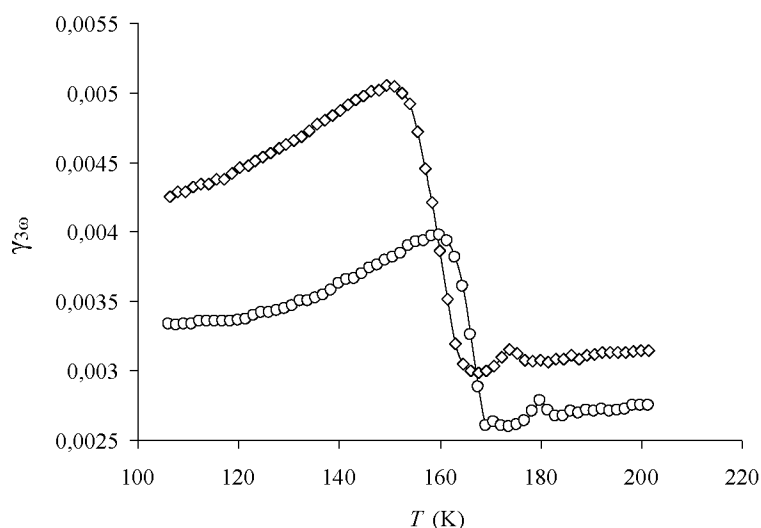


Рис. 4.1.4. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для композита $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ (ромбы) и поликристаллической тиомочевин (круги), полученные при охлаждении

Для расчета эффективной линейной диэлектрической проницаемости ε_{eff} композитов используется множество уравнений (см. параграф 1.3). Однако в литературе отсутствуют уравнения, позволяющие определить эффективные нелинейные диэлектрические проницаемости композитов в зависимости от характеристик компонентов, таких как диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация и др. В простейшем случае композит можно рассматривать как параллельное или последовательное соединение m диэлектриков, и эффективная диэлектрическая проницаемость будет определяться соотношением [199]

$$\varepsilon_{eff}^n = \sum_{i=1}^m f_i \varepsilon_i^n, \quad (4.1.1)$$

где f_i – объемная концентрация i -го диэлектрика, n – коэффициент, который в зависимости от состава композита может лежать в пределах от -1 до 1 . Для параллельного соединения двух диэлектриков с проницаемостями ε_1 и ε_2 при $n = 1$ получим уравнение

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1(1-f) + \varepsilon_2 f. \quad (4.1.2)$$

Используя (4.1.2), получим нелинейные диэлектрические проницаемости второго ε_{2eff} и третьего ε_{3eff} порядков для композита, состоящего из двух сегнетоэлектриков. Проницаемость основного компонента ε_a и компонента включения ε_b представим в виде ряда по степеням напряженности электрического поля E :

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a(0) + \varepsilon_{a1}E + \varepsilon_{a2}E^2 + \varepsilon_{a3}E^3 + \dots \quad (4.1.3)$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_b(0) + \varepsilon_{b1}E + \varepsilon_{b2}E^2 + \varepsilon_{b3}E^3 + \dots \quad (4.1.4)$$

Подставив (4.1.3) и (4.1.4) в (4.1.2) и сгруппировав коэффициенты при одинаковых степенях E , получим

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_a(0)(1-f) + \varepsilon_b(0)f + [\varepsilon_{a1}(1-f) + \varepsilon_{b1}f]E + [\varepsilon_{a2}(1-f) + \varepsilon_{b2}f]E^2 + [\varepsilon_{a3}(1-f) + \varepsilon_{b3}f]E^3, \quad (4.1.5)$$

откуда запишем выражения для ε_{2eff} и ε_{3eff} :

$$\varepsilon_{eff2} = \varepsilon_{a2}(1-f) + \varepsilon_{b2}f, \quad (4.1.6)$$

$$\varepsilon_{eff3} = \varepsilon_{a3}(1-f) + \varepsilon_{b3}f. \quad (4.1.7)$$

Далее, используя соотношения нелинейных диэлектрических восприимчивостей второго и третьего порядков, представленные в параграфе 1.2, получим выражения для ε_{eff2} и ε_{eff3} в 4 случаях:

- основной компонент и компонент включения обладают фазовыми переходами второго рода:

$$\varepsilon_{eff2} = 3\beta_a P_{sa} \chi_a^3 (f-1) - 3\beta_b P_{sb} \chi_b^3 f, \quad (4.1.8)$$

$$\varepsilon_{eff3} = (-\beta_a + 18\beta_a^2 P_{sa}^2 \chi_a) \chi_a^4 (1-f) + (-\beta_b + 18\beta_b^2 P_{sb}^2 \chi_b) \chi_b^4 f. \quad (4.1.9)$$

- основной компонент и компонент включения обладают фазовыми переходами первого рода:

$$\varepsilon_{eff2} = (3\beta_a + 10\gamma_a P_{sa}^2) P_{sa} \chi_a^3 (f-1) - (3\beta_b + 10\gamma_b P_{sb}^2) P_{sb} \chi_b^3 f, \quad (4.1.10)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{eff3} = & [\beta_a + P_{sa}^2 (10\gamma_a - 18\chi_a \beta_a^2 - 120\chi_a \beta_a \gamma_a P_{sa}^2 - 200\chi_a \gamma_a^2 P_{sa}^4)] \chi_a^4 (f-1) \\ & - [\beta_b + P_{sb}^2 (10\gamma_b - 18\chi_b \beta_b^2 - 120\chi_b \beta_b \gamma_b P_{sb}^2 - 200\chi_b \gamma_b^2 P_{sb}^4)] \chi_b^4 f. \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

- основной компонент обладает переходом второго рода, а компонент включения обладает фазовым переходом первого рода:

$$\varepsilon_{eff2} = (3\beta_a + 10\gamma_a P_{sa}^2) P_{sa} \chi_a^3 (f-1) - 3\beta_b P_{sb} \chi_b^3 f, \quad (4.1.12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{eff3} = & [\beta_a + P_{sa}^2 (10\gamma_a - 18\chi_a \beta_a^2 - 120\chi_a \beta_a \gamma_a P_{sa}^2 - 200\chi_a \gamma_a^2 P_{sa}^4)] \chi_a^4 (f-1) + \\ & + (-\beta_b + 18\beta_b^2 P_{sb}^2 \chi_b) \chi_b^4 f. \end{aligned} \quad (4.1.13)$$

- основной компонент обладает переходом первого рода, а компонент включения обладает фазовым переходом второго рода:

$$\varepsilon_{eff2} = 3\beta_a P_{sa} \chi_a^3 (f-1) - (3\beta_b + 10\gamma_b P_{sb}^2) P_{sb} \chi_b^3 f, \quad (4.1.14)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{eff3} = & (-\beta_a + 18\beta_a^2 P_{sa}^2 \chi_a) \chi_a^4 (1-f) \\ & - [\beta_b + P_{sb}^2 (10\gamma_b - 18\chi_b \beta_b^2 - 120\chi_b \beta_b \gamma_b P_{sb}^2 - 200\chi_b \gamma_b^2 P_{sb}^4)] \chi_b^4 f. \end{aligned} \quad (4.1.15)$$

Согласно полученным выражениям, на величину нелинейности сегнетоэлектрических композитов кроме объема включения f , спонтанной поляризации P_s , линейной диэлектрической восприимчивости χ и коэффициентов

разложения свободной энергии β , γ оказывает влияние род фазового перехода. Для композитов $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$ следует выбрать соотношения (4.1.12) и (4.1.13). Максимальное влияние титаната бария на увеличение нелинейности исследованных композитов, по сравнению с другими композитами, можно связать с его высоким значением диэлектрической проницаемости [200].

Таким образом, добавление полярных частиц ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$ или $LiNbO_3$) в $SC(NH_2)_2$ приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости, нелинейности и размытию фазовых переходов. Наибольшее влияние на свойства $SC(NH_2)_2$ оказывают частицы титаната бария, что проявляется в снижении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и увеличении его температурного гистерезиса.

4.2. Эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков $C_6H_{16}NBr$ и $PbTiO_3$

В данном параграфе приводятся результаты исследования влияния частиц $PbTiO_3$ на температуры фазовых переходов DIPAB в смеси порошков бромида диизопропиламмония и титаната свинца методом дифференциального термического анализа [A48]. В качестве сравнения использовались композиты $(DIPAB)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ тех же составов.

Образцы для исследований изготавливались с использованием порошков $PbTiO_3$ (с частицами размером ~ 1 мкм) и DIPAB (~ 10 мкм). Композитные образцы (содержащие от 5 до 45 объемных % $PbTiO_3$) были получены путем тщательного перемешивания и прессования порошков при давлении $\sim 10^4$ кг/см². Образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм; на их поверхность наносились серебряные электроды.

На рис. 4.2.1 показаны температурные зависимости сигнала ДТА для смеси порошков DIPAB и $PbTiO_3$. 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

дом 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 температурах T_1 и T_2 исчезают.

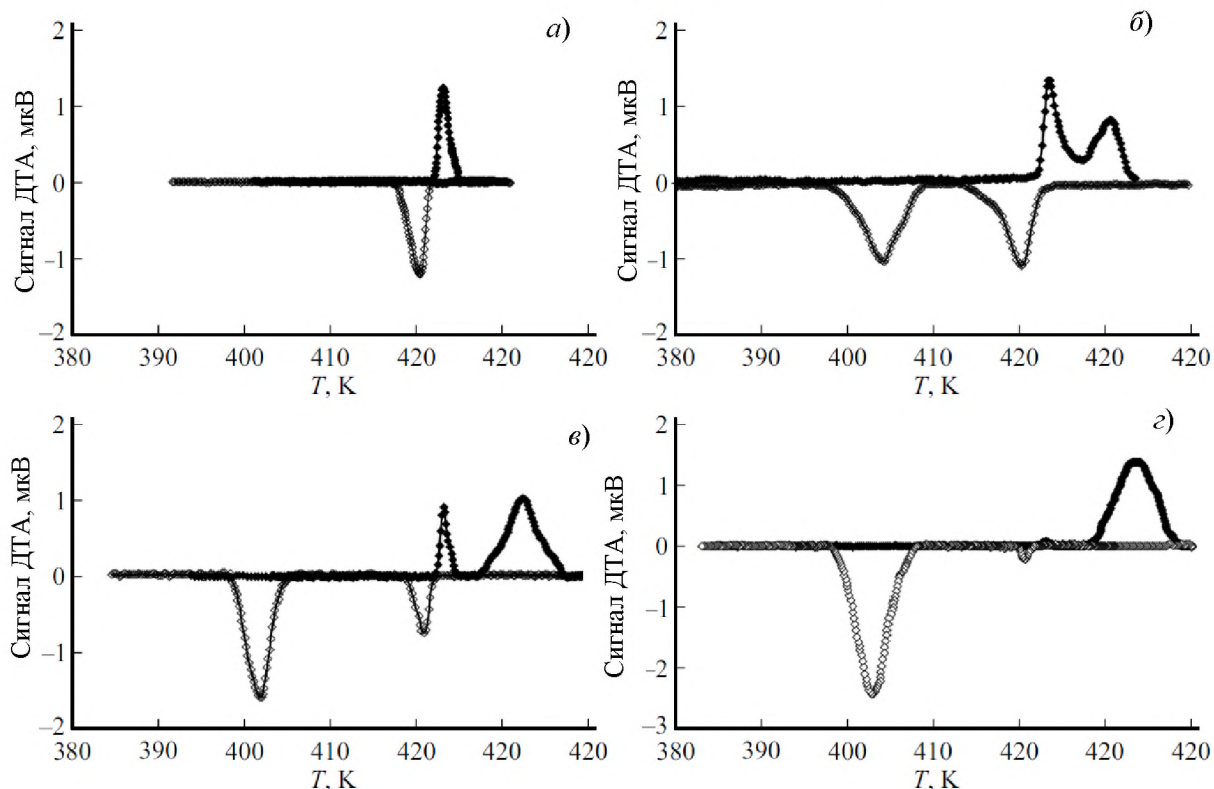


Рис. 4.2.1. Температурные зависимости сигнала ДТА для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 при $x = 0,05$ (а), $0,15$ (б), $0,30$ (в) и $0,45$ (г). Положительный сигнал – нагрев, отрицательный – охлаждение

Для композитов аномалии на температурных зависимостях сигнала ДТА наблюдаются при тех же температурах, что для порошков (с точностью до 1 К). Разница заключается лишь в том, что четыре перехода существуют в интервале x от 0,1 до 0,35.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ композита $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ при различных x представлены на рис. 4.2.2. Из зависимостей $\epsilon'(T)$ следует, что по данным диэлектрических измерений в интервале от $x \approx 0,1$ до 0,3 наблюдаются две аномалии в режиме нагрева при T_1 и T_3 и две в режиме охлаждения при T_2 и T_4 . При увеличении содержания

PbTiO_3 до $x = 0,35$ наблюдаются только две аномалии при температурах T_3 и T_4 .

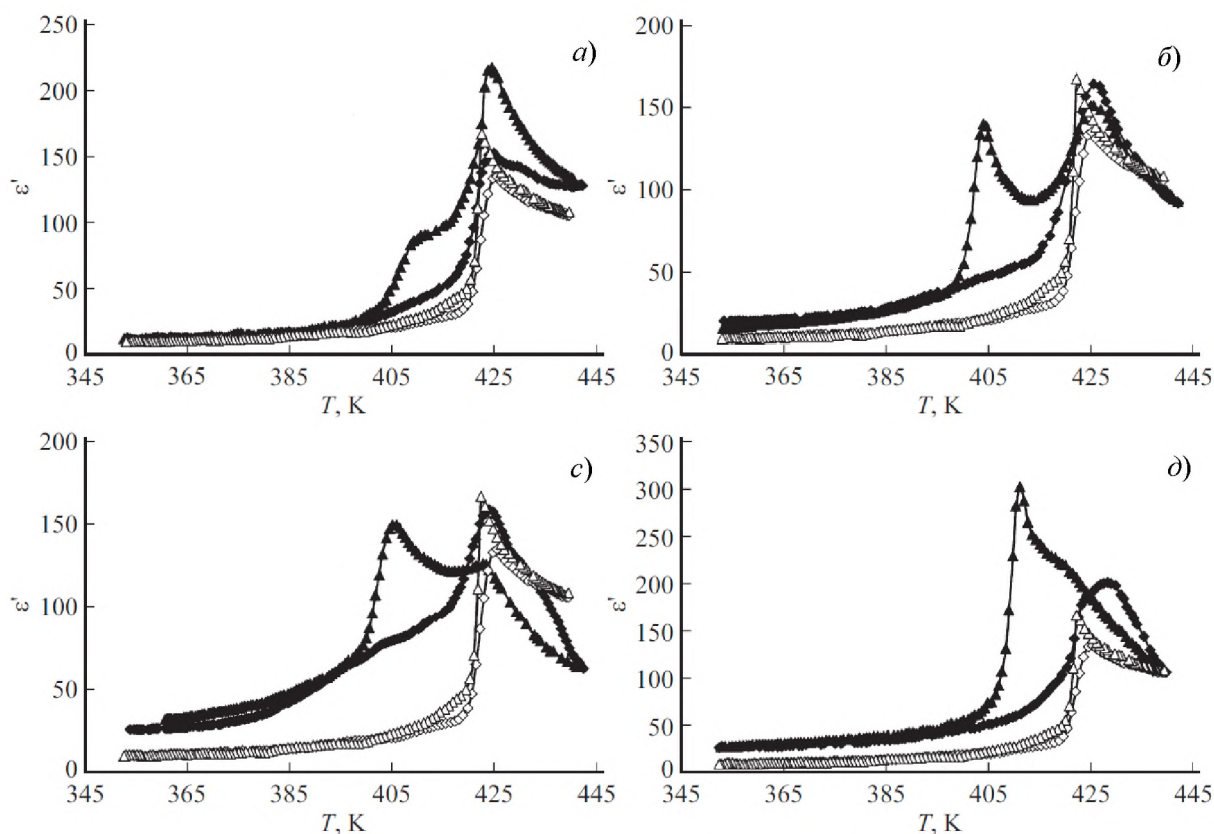


Рис. 4.2.2. Зависимости $\varepsilon'(T)$ для композита $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ при $x = 0,10$ (а), $0,20$ (б), $0,30$ (с) и $0,35$ (д) (темные символы) в сравнении с чистым DIPAB (светлые символы). Ромбы соответствуют нагреву, треугольники – охлаждению

На рис. 4.2.3 приведены зависимости температур фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 от концентрации титаната свинца, определенные по кривым ДТА.

Из результатов эксперимента следует, что четыре аномалии на кривых ДТА наблюдаются только в интервале от $x \approx 0,1$ до $x \approx 0,40$. Для композитов исчезновение фазовых переходов при температурах T_1 и T_2 происходит при меньшей концентрации титаната свинца ($x \approx 0,35$).

Проведенные нами исследования для смеси порошков DIPAC и PbTiO_3 [A50] тоже указывают на возникновение, в результате электрического взаимодействия, дополнительных фазовых переходов DIPAC при концентрации PbTiO_3 более 10%.

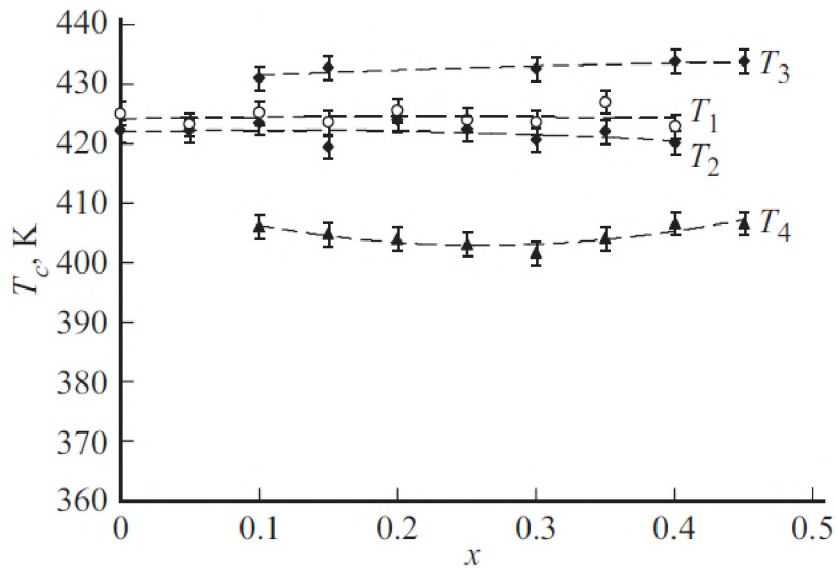


Рис. 4.2.3. Температуры фазовых переходов для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 в зависимости от концентрации титаната свинца x , определенные по данным ДТА

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

4.3. Влияние состава композитной керамики на фазовые переходы, линейные и нелинейные диэлектрические свойства в $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$

Мультиферроик феррит висмута BiFeO_3 является перспективным материалом для практических применений (см., например, [201–209]). Для керамики на основе BiFeO_3 (композитных керамик $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ [203–207] и $xP/(1-x)\text{BiFeO}_3$ [202,208,209]) наблюдалось значительное изменение спонтанной поляризации и других свойств. Было обнаружено понижение температуры Нееля для композитных керамик на основе феррита висмута, по сравнению с керамикой BiFeO_3 [210–213]. Изменение температуры Нееля не обсуждалось, и предполагалось, что для зерен достаточно большого размера эта температура остается равной температуре Нееля объемного образца.

Рассмотрим результаты исследований диэлектрических свойств композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1 [A15]. Для

них были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в диапазоне температур 296–723 К.

Для синтеза феррита висмута использовались порошки Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , которые спекались в течение трех часов при температуре 1133 К. Чтобы минимизировать появление примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, смесь оксидов бралась в нестехиометрическом соотношении (с избытком Bi_2O_3). Для получения керамики феррита висмута порошок BiFeO_3 прессовался в диски диаметром около 12 мм с добавлением поливинилового спирта в качестве связующего компонента и спекался три часа при температуре 1233 К.

Керамика титаната бария была получена спеканием в течение трех часов при 1523 К спрессованного в диски порошка BaTiO_3 с поливиниловым спиртом. Для получения композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,25, 0,5$ и $0,75$) порошки BaTiO_3 и BiFeO_3 смешивались в соответствующих пропорциях с добавлением поливинилового спирта и прессовались в форме дисков с последующим спеканием в течение трех часов при температуре 1373 К.

Изображения поверхности керамических образцов BiFeO_3 и $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при ($x = 0,25, 0,5$) представлены на рисунках 4.3.1 и 4.3.2 соответственно. Зерна в керамике BiFeO_3 имеют относительно правильную форму (рис. 4.3.1). Композитная керамика более плотная с неправильной формой зерен. Размер зерен для образца $(\text{BiFeO}_3)_{0,75}/(\text{BaTiO}_3)_{0,25}$ больше, чем для керамики чистого феррита висмута, и уменьшается для более высоких значений x . О подобном влиянии сообщалось ранее [214,215].

На рентгенограммах, полученных при комнатной температуре, для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,25, 0,5$ и $0,75$) наблюдалась суперпозиция пиков для BaTiO_3 и BiFeO_3 . На рис.4.3.3 в качестве примера показана рентгенограмма для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{0,25}/(\text{BaTiO}_3)_{0,75}$. Как было недавно обнаружено [216–218], BaTiO_3 и BiFeO_3 могут образовывать твердые растворы в результате твердотельной реакции в особых услови-

ях. Кристаллическая симметрия таких твердых растворов меняется при изменении доли титаната бария. Кубическая структура доминирует для твердых растворов с $0,3 < x < 0,9$, а композитная керамика сохраняет структуры чистого BaTiO_3 и BiFeO_3 . Полученная рентгенограмма подтверждает, что симметрия исследуемых керамических образцов не является кубической, и черты BaTiO_3 и BiFeO_3 сохраняются.

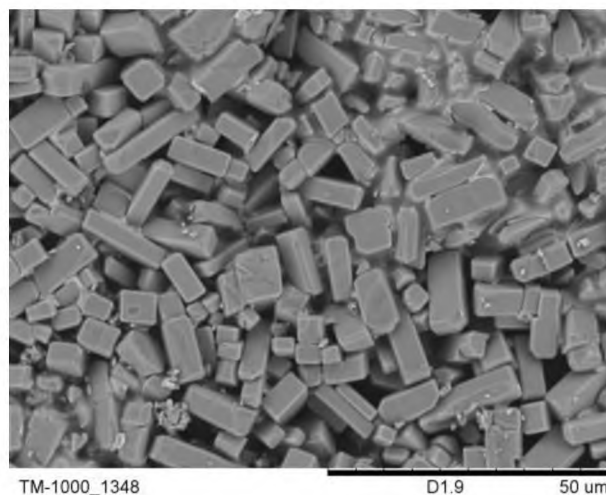


Рис. 4.3.1. Изображение поверхности керамики BiFeO_3

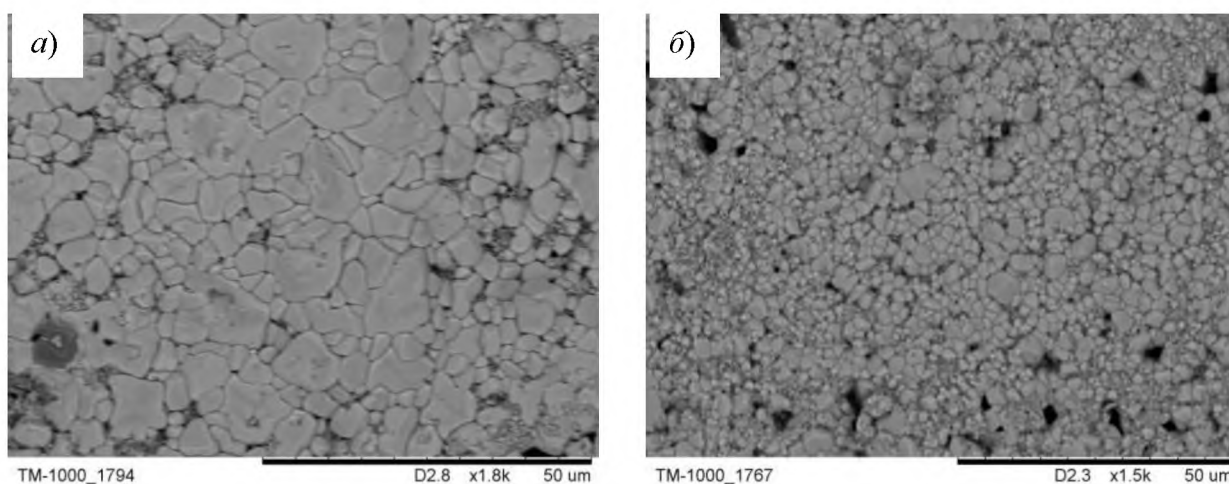


Рис. 4.3.2. Изображение поверхности композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с $x = 0,25$ (а) и $x = 0,5$ (б)

Температурный ход диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 1 кГц для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ представлен на рисунке 4.3.3. Максимумы диэлектрической проницаемости, которые видны на кривых $\epsilon'(T)$, полученных для чистой керамики титаната бария и композитной

керамики с максимальным количеством ($x = 0,75$) титаната бария при $T = 390$ К, близки к точке Кюри в монокристаллическом BaTiO_3 . Очень слабый пик наблюдается и у композитной керамики с $x = 0,5$, а для образца с $x = 0,25$ аномалия ϵ' около 390 К слабо различима.

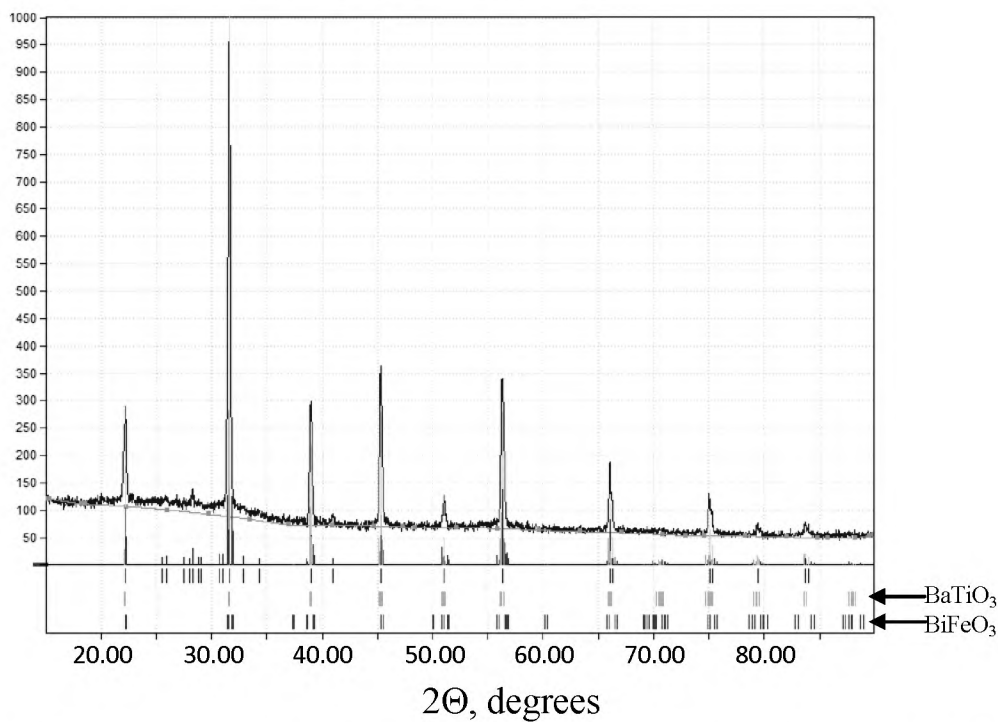


Рис. 4.3.3. Дифракционный спектр композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{0,25}/(\text{BaTiO}_3)_{0,75}$. Вертикальные линии – положения упругих пиков для BaTiO_3 и BiFeO_3

Керамика чистого BiFeO_3 около температуры Кюри в BaTiO_3 обладает низкими значениями диэлектрической проницаемости в связи с отсутствием фазовых переходов. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода, соответствующая титанату бария, в образцах $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ не зависит от состава. Она отмечена на рис. 4.3.4 вертикальной пунктирной линией.

При повышении температуры диэлектрическая проницаемость композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0, 0,25, 0,5$ и $0,75$) увеличивается (рис. 4.3.5). Наибольший рост был обнаружен для $(\text{BiFeO}_3)_{0,25}/(\text{BaTiO}_3)_{0,75}$. Диэлектрическая проницаемость керамики титаната бария выше точки Кюри с увеличением температуры постепенно уменьшается. На фоне повышения диэлектрической проницаемости с ростом температуры в композитной керамике и керамике BiFeO_3 наблюдаются широкие максимумы ϵ' , которые сме-

щаются в область низких температур с ростом x (рис. 4.3.5). Для керамики феррита висмута максимум ϵ' наблюдается около точки Нееля (~ 643 К).

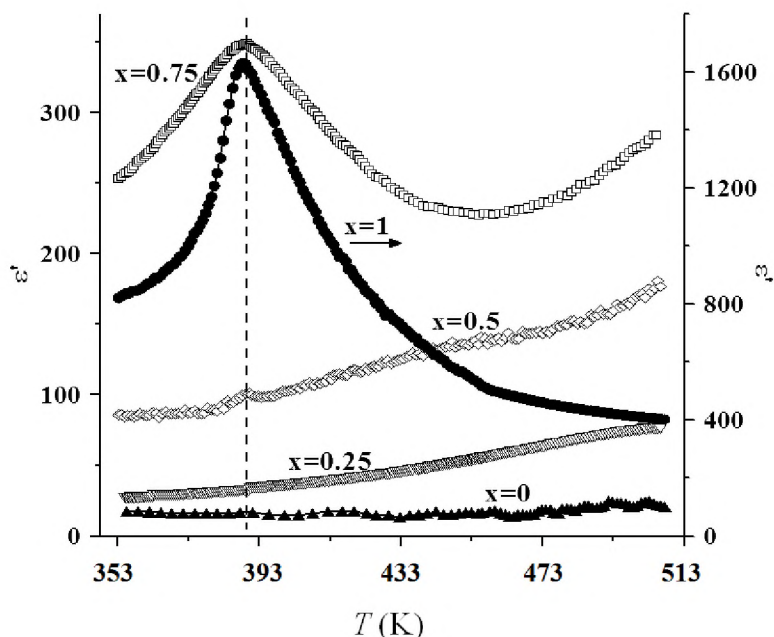


Рис. 4.3.4. Температурный ход действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 1 кГц для керамических образцов $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода в BaTiO_3 . Правая ось соответствует только $x = 1$

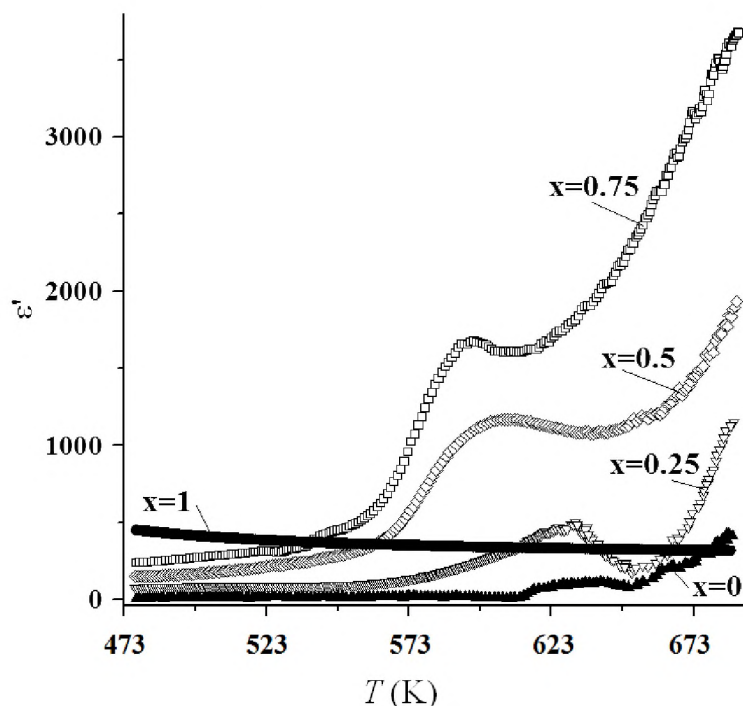


Рис. 4.3.5. Температурный ход диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 1 кГц для керамических образцов $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ вблизи антиферромагнитного фазового перехода BiFeO_3

Значения диэлектрической проницаемости для композитной керамики сильно зависят от частоты, уменьшаясь при ее увеличении. Для примера на рисунке 4.3.6 показаны зависимости $\varepsilon'(T)$ для $(\text{BiFeO}_3)_{0,5}/(\text{BaTiO}_3)_{0,5}$. Максимумы менее отчетливы на высоких частотах и постепенно разглаживаются. Тем не менее положения максимумов диэлектрической проницаемости для разных частот заметно не меняются.

Максимумы диэлектрической проницаемости вблизи 393 К (при их существовании) показывают, что фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние внутри композитного BaTiO_3 происходит при той же температуре, что и в чистом титанате бария. Однако можно видеть, что амплитуда диэлектрических максимумов сильнее уменьшается с уменьшением x , что следует ожидать от изменения относительного количества титаната бария.

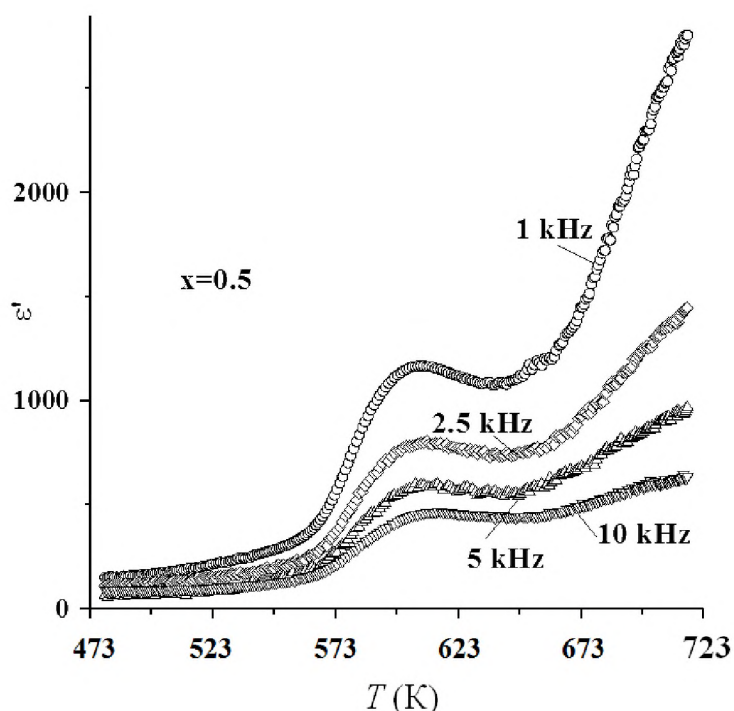


Рис. 4.3.6. Температурный ход действительной части диэлектрической проницаемости ε' композитной керамики с $x = 0,5$ для различных частот вблизи антиферромагнитного фазового перехода в BiFeO_3

Максимумы ε' около точки Нееля феррита висмута недавно были обнаружены в образцах композитной керамики на основе BiFeO_3 (см. [201,208,210] и ссылки в них). Положение максимумов меняется в зависимо-

сти от типа легирования. В [219–221] было высказано предположение, что максимумы ε' при температуре Нееля возникают в результате магнитоэлектрического взаимодействия. Для легированной керамики они свидетельствуют об изменении температуры Нееля. Рассматривая данную точку зрения, можно связать максимумы ε' , наблюдаемые для наших образцов композитной керамики (рис. 4.3.5), с антиферромагнитным переходом. Согласно результатам, представленным на рис. 4.3.5, температура Нееля в BiFeO_3 понижается с увеличением в композитной керамики 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 методом нелинейной диэлектрической спектроскопии и методом ДТА. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и керамики BiFeO_3 около температуры Нееля в BiFeO_3 показаны на рис. 4.3.7. С ростом температуры от 513 К $\gamma_{3\omega}$ уменьшается, проходя через минимум, и затем увеличивается, но значительно слабее. Минимум коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для керамики BiFeO_3 виден как раз вблизи температуры Нееля (643 К). Для образцов композитной керамики минимумы сдвигаются в сторону низких температур с увеличением доли титаната бария и становятся очень близки к максимумам ε' (рис. 4.3.5). Коэффициент $\gamma_{3\omega}$ для керамики титаната бария имеет соответствующие аномалии только вблизи его температуры Кюри (390 К).

Температурные зависимости сигнала ДТА для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$), полученные в режиме нагрева, показаны на вставке к рис. 4.3.7. Пик сигнала ДТА для керамики BiFeO_3 наблюдается при температуре Нееля. При увеличении содержания BaTiO_3 амплитуда пика уменьшается, и он сдвигается в сторону низких температур.

Полученные кривые $\gamma_{3\omega}(T)$ и температурные зависимости сигнала ДТА подтверждают зависимый от состава сдвиг антиферромагнитного фазового перехода в композитной керамике. Заметим, что измерения намагниченности не обеспечивают надежную информацию о температуре Нееля, вероятно, из-

за маскировки примесью $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, чей магнитный фазовый переход наступает при 873 К [216].

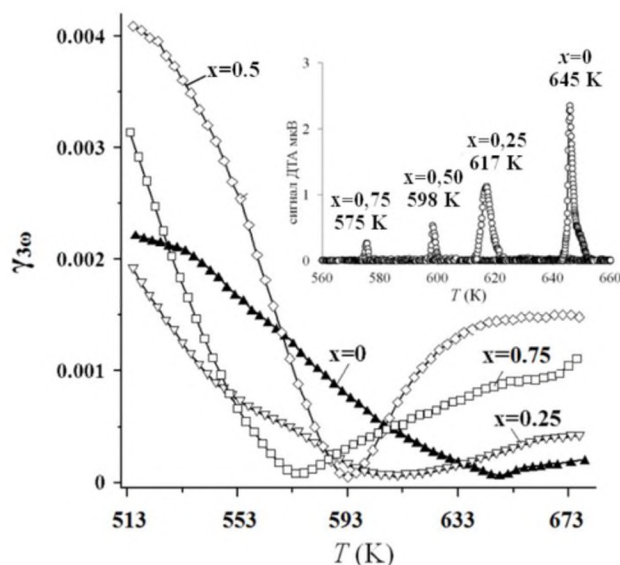


Рис. 4.3.7. Температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с x от 0 до 0,75 вблизи антиферромагнитного перехода в BiFeO_3 . На вставке показаны температурные зависимости сигнала ДТА для $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с x от 0 до 0,75

Исследования диэлектрических и тепловых свойств композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и керамики BiFeO_3 показали, что наличие второго компонента, несмотря на достаточно большой размер зерна, оказывает влияние на антиферромагнитный переход в BiFeO_3 . Антиферромагнитный переход смещается в область низких температур с увеличением содержания BaTiO_3 . Температура Нееля снижается пропорционально содержанию титаната бария примерно на 1 К/об. %. Интенсивность максимумов ϵ' при температуре Нееля возрастает при росте x (рис. 4.3.5), что указывает на усиление магнитоэлектрической связи в композитной керамике.

Выясним, как величина магнитоэлектрической связи в мультиферроиках оказывает влияние на их линейные и нелинейные диэлектрические свойства. Для этого получим выражения восприимчивостей χ_1 , χ_2 и χ_3 , рассмотрев одноосный мультиферроик с сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода. Термодинамический потенциал для образца, находящегося в электрическом и магнитном полях, можно записать в виде:

$$\Phi = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{4}\beta M^4 + \frac{1}{2}\kappa P^2 M^2 - EP - MH, \quad (4.3.1)$$

$$a = a_0(T - T_{C1}),$$

где H – напряженность магнитного поля, M – намагниченность, a – магнитная постоянная, κ – константа магнитоэлектрического взаимодействия, T_{C1} – температура точки Кюри ферромагнетика. В разложении (4.3.1) рассмотрен случай, когда связь между параметрами порядка принимает биквадратную форму $1/2 \kappa P^2 M^2$.

Минимизируя свободную энергию (4.3.1), получим уравнение состояния в электрическом поле при условии, что магнитное поле отсутствует ($H = 0$):

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \kappa P M^2. \quad (4.3.2)$$

Линейную диэлектрическую восприимчивость χ определим из (4.3.2) дифференцированием по поляризации:

$$\chi = \frac{1}{\alpha + 3\beta P^2 + \kappa M^2}. \quad (4.3.3)$$

Для получения нелинейной диэлектрической восприимчивости второго порядка найдем производную от χ по полю E :

$$\chi_2 = -\frac{1}{(\alpha + 3\beta P^2 + \kappa M^2)^2} \cdot 6\beta P \frac{\partial P}{\partial E} = -6\beta P \chi^3. \quad (4.3.4)$$

При дальнейшем дифференцировании получим нелинейную диэлектрическую восприимчивость 3-го порядка:

$$\chi_3 = \frac{\partial \chi_2}{\partial E} = \frac{\partial \chi_2}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial E} = 6\beta \left[\frac{18\beta P^2}{(\alpha + 3\beta P^2 + \kappa M^2)^4} - \frac{1}{(\alpha + 3\beta P^2 + \kappa M^2)^3} \right] \frac{\partial P}{\partial E},$$

$$\chi_3 = 6\beta \chi^4 (18\beta P^2 \chi - 1). \quad (4.3.5)$$

Подставив (4.2.3) в (4.2.5), получим:

$$\chi_3 = -6\beta \frac{\alpha - 15\beta P^2 + \kappa M^2}{(\alpha + 3\beta P^2 + \kappa M^2)^5}. \quad (4.3.6)$$

При нагревании до точки сегнетоэлектрического фазового перехода поляризация P обращается в ноль, вследствие чего уравнение (4.3.5) в параэлектрической фазе принимает следующий вид:

$$\chi_3 = -6\beta \chi^4. \quad (4.3.7)$$

Таким образом, в мультиферроиках восприимчивость третьего порядка должна иметь минимум в точке исчезновения спонтанной поляризации. Однако в BiFeO_3 температура сегнетоэлектрического перехода (1103 К) находится гораздо выше температуры Нееля (643 К). Наличие минимума на зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для керамики феррита висмута и композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ может быть связано только с усилением магнитоэлектрической связи вблизи антиферромагнитного фазового перехода. Действительно, численные расчеты демонстрируют уменьшение χ_3 при увеличении коэффициента магнитоэлектрической связи k .

4.4. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в двойных солевых системах на основе нитрата калия

Перед исследованием диэлектрических свойств двойных солевых систем на основе нитрата калия были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ и сигнала ДТА для поликристаллического KNO_3 [A7,A10]. Двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ 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. Полученные порошки двойных солевых систем и порошок нитрата калия пресовались при давлении 7500 кг/см^2 в таблетки диаметром 12 мм и толщиной около 1,3 мм. Electroдами служила In–Ga-паста. Напряженность поля на образцах нитрата калия и двойных солевых систем при исследовании $\gamma_{3\omega}(T)$ составляла 40–60 В/см. Исследования нитрата калия и двойных солевых систем проводились с одинаковыми скоростями нагрева и охлаждения и в одинаковых температурных интервалах.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для поликристаллического нитрата калия представлены на рис. 4.4.1. При нагреве от комнатной температуры до 423 К

аномалии на кривой $\varepsilon'(T)$ в режиме нагрева и охлаждения соответствуют фазовому переходу между фазами II и I. Наблюдаемый гистерезис обусловлен фазовым переходом первого рода. Других структурных переходов в процессе охлаждения не наблюдалось, что соответствует известным литературным данным в случае нагрева нитрата калия ниже 453 К [136]. Температура перехода T_{II-I} из фазы II в фазу I определялась по максимуму на зависимости $d\varepsilon'/dT$.

При нагреве KNO_3 от комнатной температуры до 453 К петля температурного гистерезиса ε' становится ассиметричной в связи с появлением дополнительной аномалии при охлаждении, которая указывает на появление сегнетоэлектрической фазы III [136]. Согласно результатам исследования коэффициента $\gamma_{3\omega}$ (см. рис. 4.4.1), сегнетоэлектрическая фаза в нитрате калия возникает только при охлаждении, что соответствует литературным данным [136]. Температурный интервал ее существования составляет примерно 24 К, что согласуется с наличием второй ступеньки на температурной зависимости линейной диэлектрической проницаемости при охлаждении (см. рис. 4.4.1).

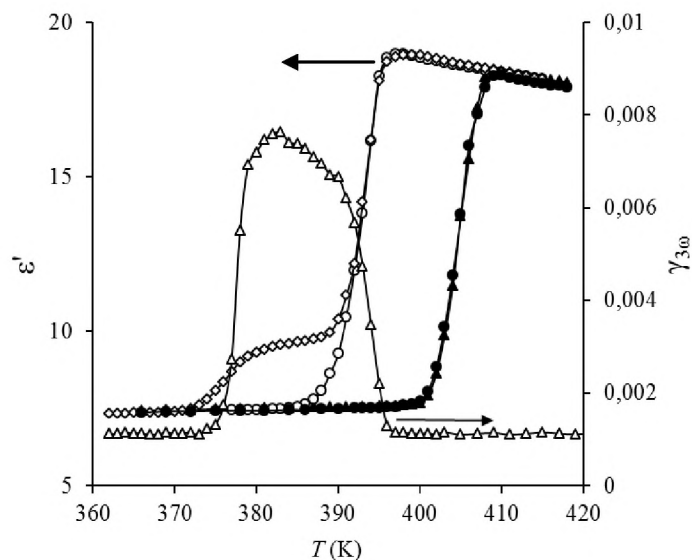


Рис. 4.4.1. Зависимости $\varepsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для поликристаллического KNO_3 при прогреве от комнатной температуры до 423 К (круги) и 453 К (ромбы). Заполненные и не заполненные символы соответствуют нагреву и охлаждению. Треугольники показывают температурную зависимость коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при охлаждении от 453 К

Двойные солевые системы $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x$ достаточно хорошо изучены, однако подробности ее фазовой диаграммы остаются спорными. По

крайней мере, для $x \leq 0,10$ могут образовываться твердые растворы в фазе I KNO_3 с сохранением пространственной симметрии $R\bar{3}m$ [222].

Как показали наши исследования [A1], добавление NaNO_3 существенно модифицирует свойства нитрата калия. Зависимости $\epsilon'(T)$ при нагреве до 453 К и последующем охлаждении для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ ($x = 0,05$ и $0,10$) и KNO_3 приведены на рис. 4.4.2. Температура перехода из фазы II в фазу I ($T_{\text{II-I}}$) снижается при увеличении содержания нитрата натрия (табл. 4.4.1). На рисунке видно, что петли температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости для $x = 0,05$ и $0,10$ являются расширенными, по сравнению с чистым нитратом калия ($x = 0$). При этом температура смыкания кривых, полученных в режиме нагрева и охлаждения, для $x = 0,10$ сместилась ниже комнатной температуры. Измерения при низких температурах показали, что кривые $\epsilon'(T)$ смыкаются при ~ 100 К (см. вставку к рис. 4.4.2).

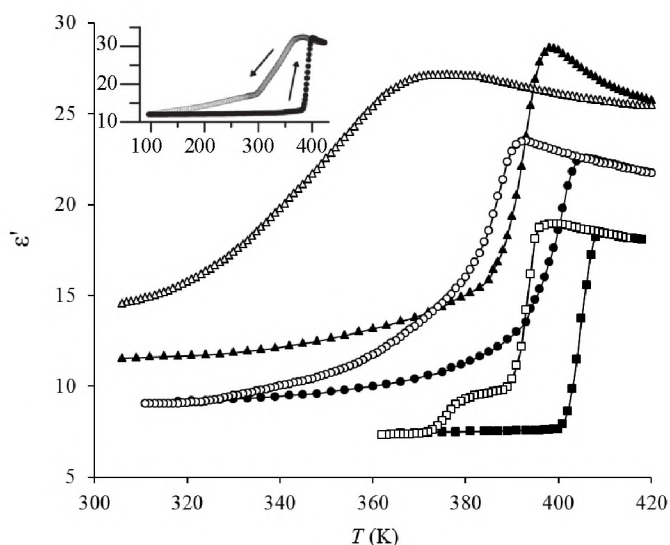


Рис. 4.4.2. Зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ ($x = 0$ – квадраты, $x = 0,05$ – круги, $x = 0,10$ – треугольники) при нагреве до 453 К. На вставке показана температурная зависимость $\epsilon'(T)$ для $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ в температурном интервале 90–420 К. Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ показаны на рис. 4.4.3. Добавление NaNO_3 приводит к понижению температуры фазового перехода из фазы I в фазу III ($T_{\text{I-III}}$) и увеличению температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы. Для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$, согласно температурной зависимо-

сти $\gamma_{3\omega}$, сегнетоэлектрическая фаза не исчезает вплоть до комнатной температуры.

Таблица 4.4.1. Значения T_{II-I} , T_{I-III} и ΔT_{III} для $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x$ ($x = 0, x = 0,05, x = 0,10$)

x	T_{II-I} (K)	T_{I-III} (K)	ΔT_{III} (K)
0	$404,0 \pm 0,3$	397 ± 1	24 ± 1
0,05	398 ± 1	392 ± 2	50 ± 4
0,10	$392,0 \pm 0,5$	376 ± 2	270 ± 10

Проведенные исследования температурной зависимости коэффициента $\gamma_{3\omega}$ ниже комнатной температуры показали, что исчезновение спонтанной поляризации в образце $(KNO_3)_{0,90}/(NaNO_3)_{0,10}$ происходит при температуре около 100 К (см. вставку к рис 4.4.3). В таблице 4.4.1 представлены значения температур фазового перехода T_{I-III} в $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x$ ($x = 0, 0,05, 0,10$) и температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы ΔT_{III} .

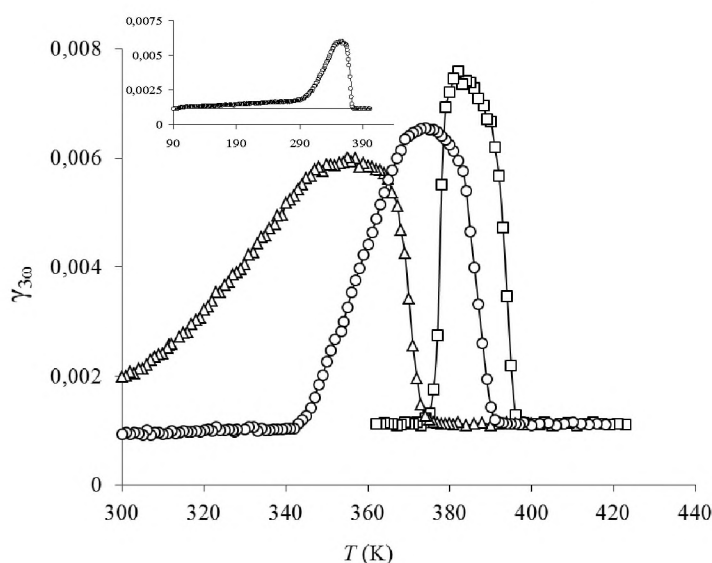


Рис. 4.4.3. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x$ ($x = 0$ – квадраты, $x = 0,05$ – круги, $x = 0,10$ – треугольники) полученные при охлаждении от 453 К. На вставке показана зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для $(KNO_3)_{0,90}/(NaNO_3)_{0,10}$ при охлаждении от 453 до 90 К

Двойные солевые системы $(KNO_3)_{1-x}/(NH_4NO_3)_x$ при $x \leq 0,05$ могут образовывать твердые растворы с сохранением симметрии нитрата калия [223]. В наших исследованиях были использованы образцы кристаллических двойных солевых систем $(KNO_3)_{1-x}/(NH_4NO_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035, 0,050, 0,100$).

При добавлении в нитрат калия NH_4NO_3 наблюдается рост диэлектрической проницаемости и изменение значений температур фазовых переходов при нагреве и охлаждении [A17,A18]. На рис. 4.4.4 в качестве примера показаны кривые $\varepsilon'(T)$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0, 0,025, 0,035$). По мере увеличения содержания NH_4NO_3 кривые $\varepsilon'(T)$, полученные в режимах нагрева и охлаждения, смыкаются при более низких температурах.

Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для KNO_3 и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0,025, 0,035$) представлены на рис. 4.4.5. Для двойных солевых систем температурный интервал, в котором наблюдался рост коэффициента третьей гармоники, расширился при увеличении x . Температура исчезновения аномалии коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при охлаждении соответствует ее значению, при котором смыкаются кривые диэлектрической проницаемости, полученные при нагреве и охлаждении (рис. 4.4.4). При нагреве коэффициент $\gamma_{3\omega}$ менялся незначительно. Для состава $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,10}$ аномалия коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при охлаждении исчезала при температуре 299 К, что свидетельствует о расширении сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия до комнатной температуры.

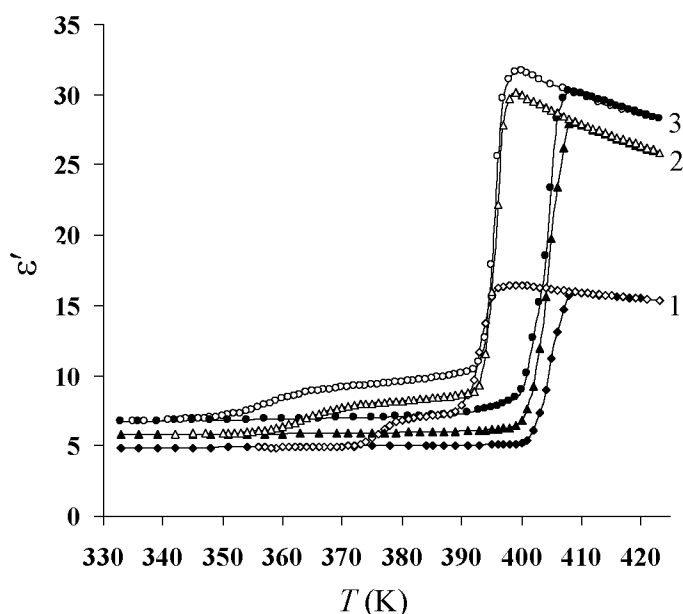


Рис. 4.4.4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для KNO_3 (1) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ с $x = 0,025$ (2) и $0,035$ (3). Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

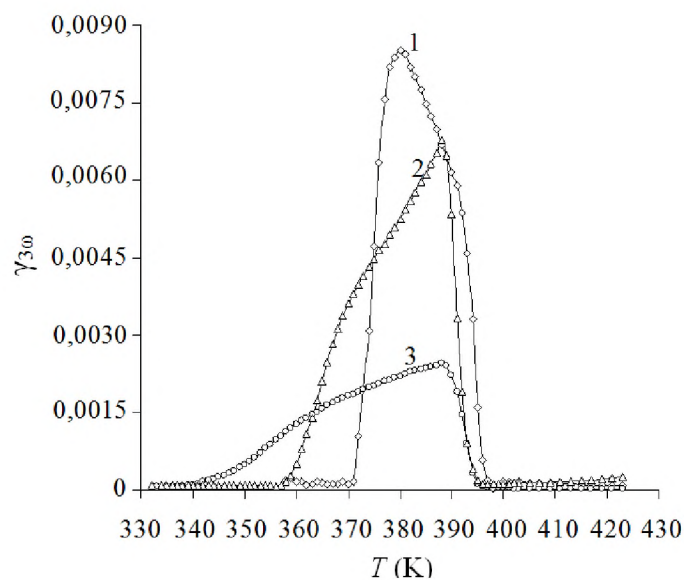


Рис. 4.4.5. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для KNO_3 (1) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ с $x = 0,025$ (2) и $0,035$ (3), полученные в режиме охлаждения

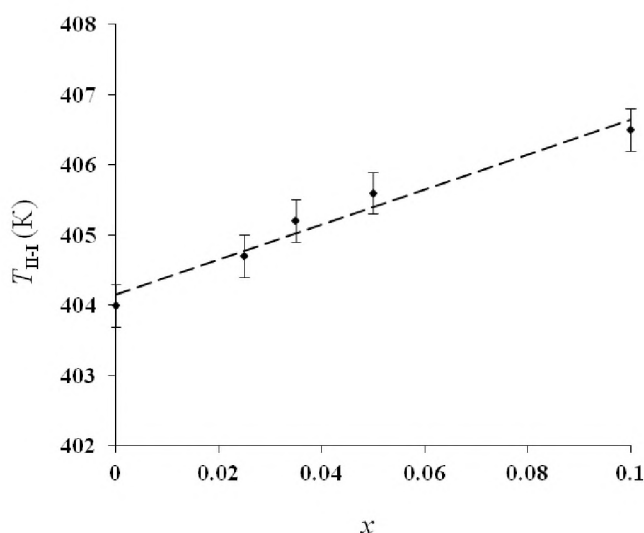


Рис. 4.4.6. Зависимость температуры перехода $T_{\text{II-I}}$ из фазы II в фазу I для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ от значения x (нулевая точка соответствует чистому нитрату калия)

Как следует из результатов исследования диэлектрической проницаемости, для двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ происходит сдвиг температуры фазового перехода из фазы II в фазу I в область более высоких температур при увеличении x . Температура $T_{\text{II-I}}$ определялась как максимальное значение $d\varepsilon'/dT$. На рисунке 4.4.6 показана зависимость температуры $T_{\text{II-I}}(x)$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$. Видно, что $T_{\text{II-I}}$ растет при увеличении содержания NH_4NO_3 . Этот результат согласуется с фазовой диаграммой [223].

Двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$. Несмотря на структурные различия, NaNO_2 и KNO_3 могут образовывать твердые растворы [224]. Нелинейные диэлектрические свойства $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$), насколько нам известно, ранее не исследовались.

Температурный ход диэлектрической проницаемости ε' для поликристаллического нитрата калия и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) показан на рис. 4.4.7 [A2,A11]. Исследуемые образцы нагревались от комнатной температуры до 453 К и затем охлаждались. Из рис. 4.4.7 видно, что для двойных солевых систем диэлектрическая проницаемость незначительно превышает проницаемость поликристаллических образцов KNO_3 и возрастает на 8–10% с увеличением содержания нитрита натрия до $x = 0,100$. Ступеньки на температурных зависимостях проницаемости при нагреве соответствуют переходу между фазами II и I.

Согласно рис. 4.4.7, для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ происходит сильное размытие всех фазовых переходов, причем тем больше, чем выше x . Температура $T_{\text{II-I}}$ фазового перехода из фазы II в фазу I, определенная как максимальное значение $d\varepsilon'/dT$, для образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) показана в таблице 4.4.2.

Таблица 4.4.2. Значения $T_{\text{II-I}}$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0, x = 0,05, x = 0,10$)

x	$T_{\text{II-I}}$ (K)
0	$404,0 \pm 0,3$
0,025	400 ± 2
0,050	397 ± 2
0,075	383 ± 3
0,100	378 ± 3

Согласно результатам исследования образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) методом нелинейной диэлектрической спектроскопии, происходит уширение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы при охлаждении. Расширение тем больше, чем выше содержание NaNO_2 . На рис. 4.4.8 в качестве примера показаны температурные зависимо-

сти коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для составов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ с $x = 0,025$ и $x = 0,075$ в сравнении с чистым нитратом калия.

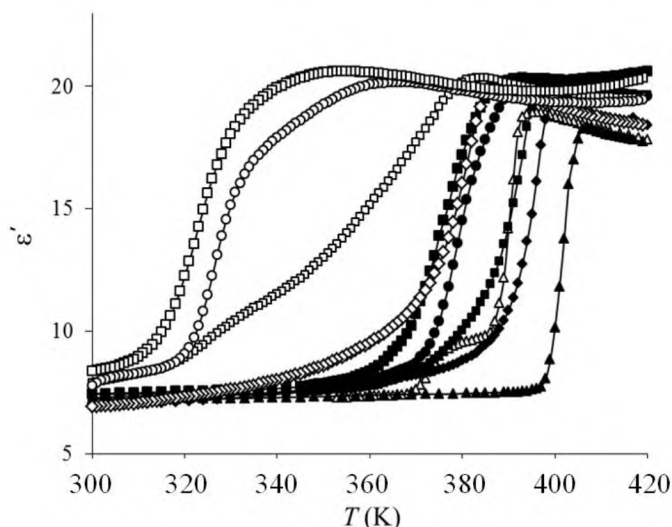


Рис. 4.4.7. Зависимости $\epsilon'(T)$ для KNO_3 (треугольники) и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ с $x = 0,025$ (ромбы), $x = 0,050$ (малые квадраты), $x = 0,075$ (круги), $x = 0,100$ (большие квадраты), полученные на частоте 1 МГц. Темные и светлые символы – нагрев и охлаждение соответственно

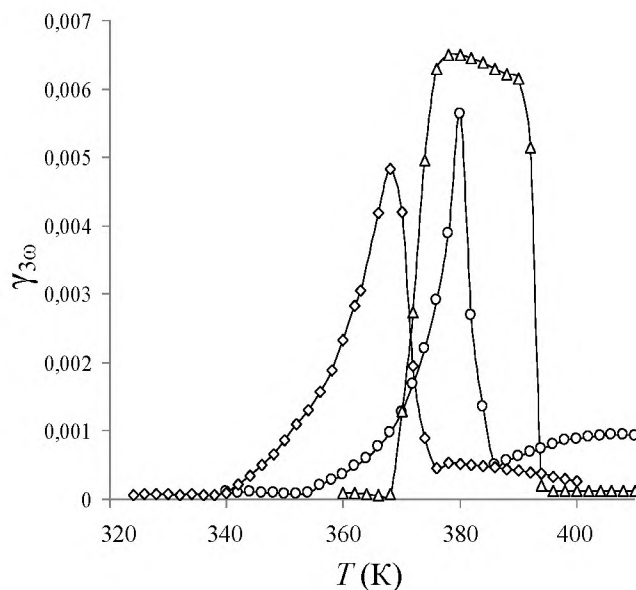


Рис. 4.4.8. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для KNO_3 (треугольники) и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ с $x = 0,025$ (круги) и $x = 0,075$ (ромбы)

Дополнительные исследования коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при последовательных циклах нагрев-охлаждение выявили значительные различия между чистым нитратом калия и двойной солевой системой $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$). Для чистого нитрата калия

при повторном нагреве температурная зависимость коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в целом повторяет ход $\gamma_{3\omega}(T)$ для первого нагрева, т.е. практически не изменяется с температурой. Однако для двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ наблюдается аномалия коэффициента $\gamma_{3\omega}$ в режиме нагрева. На рис. 4.4.9 в качестве примера показаны зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для $(\text{KNO}_3)_{0,900}/(\text{NaNO}_2)_{0,100}$, полученные при нагреве. Кривые соответствуют нагреву сразу после охлаждения от 453 К до 300 К, нагреву через пять дней и нагреву через две недели. Видно, что аномалия коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при нагреве уменьшается при длительной выдержке образца при комнатной температуре и через две недели вовсе исчезает. При повторных циклах нагрева-охлаждения образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ так же наблюдается изменение формы кривой $\varepsilon'(T)$, полученной при нагревании. На вставке к рис. 4.4.9 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для $(\text{KNO}_3)_{0,900}/(\text{NaNO}_2)_{0,100}$. В интервале температур, где коэффициент гармоник резко возрастает при нагревании, на кривой диэлектрической проницаемости появляется дополнительная аномалия.

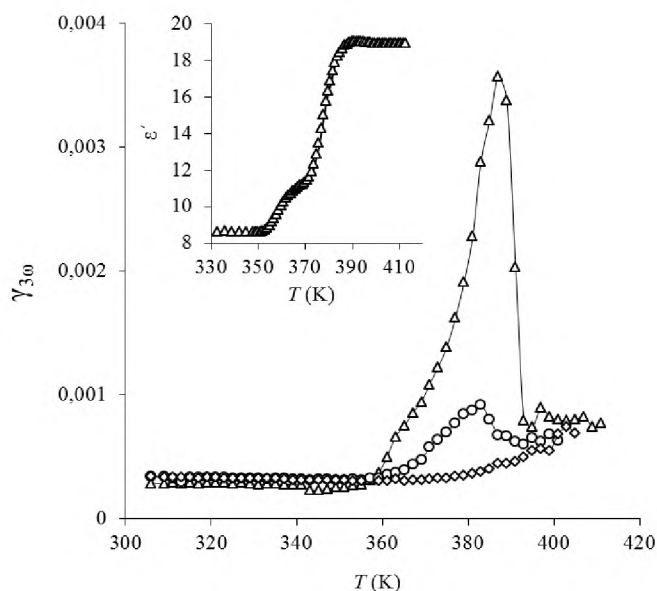


Рис. 4.4.9. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для $(\text{KNO}_3)_{0,900}/(\text{NaNO}_2)_{0,100}$. Треугольники соответствуют нагреву сразу после цикла нагрев-охлаждение, круги – нагреву спустя пять дней после цикла нагрев-охлаждение и ромбы – нагреву через две недели после цикла нагрев-охлаждение. На вставке показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε' для $(\text{KNO}_3)_{0,900}/(\text{NaNO}_2)_{0,100}$, измеренная на частоте 1 МГц

Следует отметить еще одно отличие поведения двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) от чистого нитрата калия. Как уже отмечалось, формирование сегнетоэлектрической фазы в KNO_3 происходит только в том случае, если образец был предварительно прогрет до 450 К. В двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) сегнетоэлектрическая фаза при охлаждении формируется независимо от температурной предыстории.

Полярное состояние в двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) существует в более широком интервале температур, чем в чистом нитрате калия. Для иллюстрации влияния количества нитрата натрия на температурный интервал существования сегнетоэлектричества в KNO_3 на рис. 4.4.10 представлена зависимость температурного интервала сегнетоэлектрической фазы ΔT_{III} от состава по данным генерации третьей гармоники. Максимальное расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы до ~ 47 К наблюдается для $(\text{KNO}_3)_{0,900}/(\text{NaNO}_2)_{0,100}$.

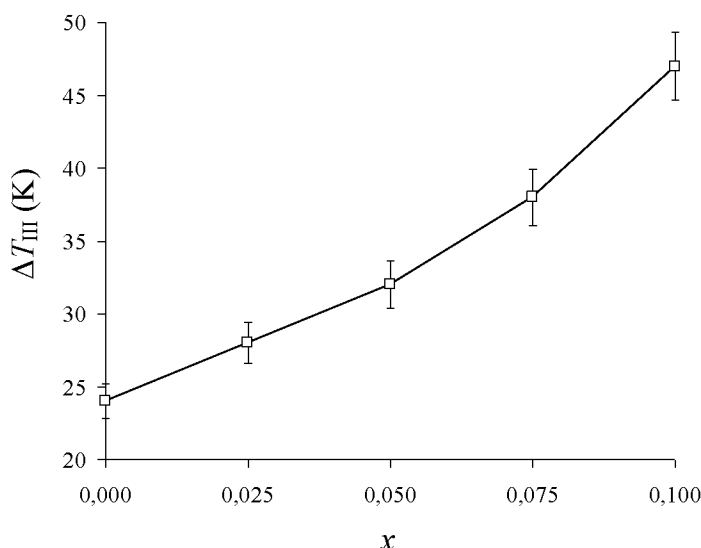


Рис. 4.4.10. Зависимость температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 ΔT_{III} в $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ от x . Точка ноль соответствует чистому KNO_3

Кроме того, нами были исследованы двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{AgNO}_3)_x$ с $x = 0,05$ и $0,1$ [А6]. В результате для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{AgNO}_3)_x$ ($x = 0,05$ и $0,1$) наблюдается незначительное расширение сегнетоэлектриче-

ской фазы III нитрата калия, что, вероятно, связано с невозможностью смеси нитратов калия и серебра образовывать твердые растворы при $x \leq 0,1$ [225].

Для получения нелинейных диэлектрических восприимчивостей χ_2 и χ_3 необходимо продифференцировать термодинамические потенциалы для твердых растворов [59], но при этом появляется много неизвестных параметров. В связи с этим количественное определение χ_2 и χ_3 проблематично.

Таким образом, проведенные исследования выявили изменения диэлектрических свойств и изменение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы 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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ по сравнению с чистым нитратом калия. Величина диэлектрической проницаемости и температурный интервал сегнетоэлектрической фазы зависят от концентрации и вида добавки. Обнаружена возможность формирования полярной фазы нитрата калия в режиме нагрева при его смешивании с сегнетоэлектриком NaNO_2 . Значения коэффициента третьей гармоники для двойных солевых систем уменьшались по мере роста x .

4.5. Природа взаимодействия компонентов в сегнетоэлектрических неоднородных системах

Композиты $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$

Эффекты влияния частиц BaTiO_3 , PbTiO_3 и LiNbO_3 на свойства тиомочевины сводятся к сдвигу температуры Кюри T_c , увеличению температурного гистерезиса фазового перехода ΔT и росту эффективной диэлектрической проницаемости ε' (таб. 4.5.1). Согласно литературным данным, основные механизмы взаимодействия частиц в композитах могут иметь механическую или электрическую природу [72,73]. Кроме того, наличие в молекуле тиомочевины атомов водорода предполагает возможность их участия в образовании водородных связей N–H...O с атомом кислорода титанат-иона. Подобные водородные связи наблюдались в [226].

Таблица 4.5.1. Значения T_c , ΔT и ϵ' при T_c для композитов на основе тиомочевины

Образец	T_c (К)	ΔT (К)	ϵ' при T_c
$SC(NH_2)_2$	169	2	18,8
$(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$	168	3	18,9
$(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$	167	4	27,7
$(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$	163	5	35,0

Спектры поглощения соединений записаны на Фурье-спектрометре ФСМ 2202 (в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) в таблетках с КВг. Полосы поглощения в ИК спектрах соединений относили в соответствии с данными работ [227–229].

В ИК спектре образца $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$, как и тиомочевины, имеются полосы поглощения в области валентных колебаний C–N и C–S при максимумах 1473 , 729 и 1413 см^{-1} (рис. 4.5.1). Полосы при 457 , 488 и 630 см^{-1} относятся к плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям скелета SCNN.

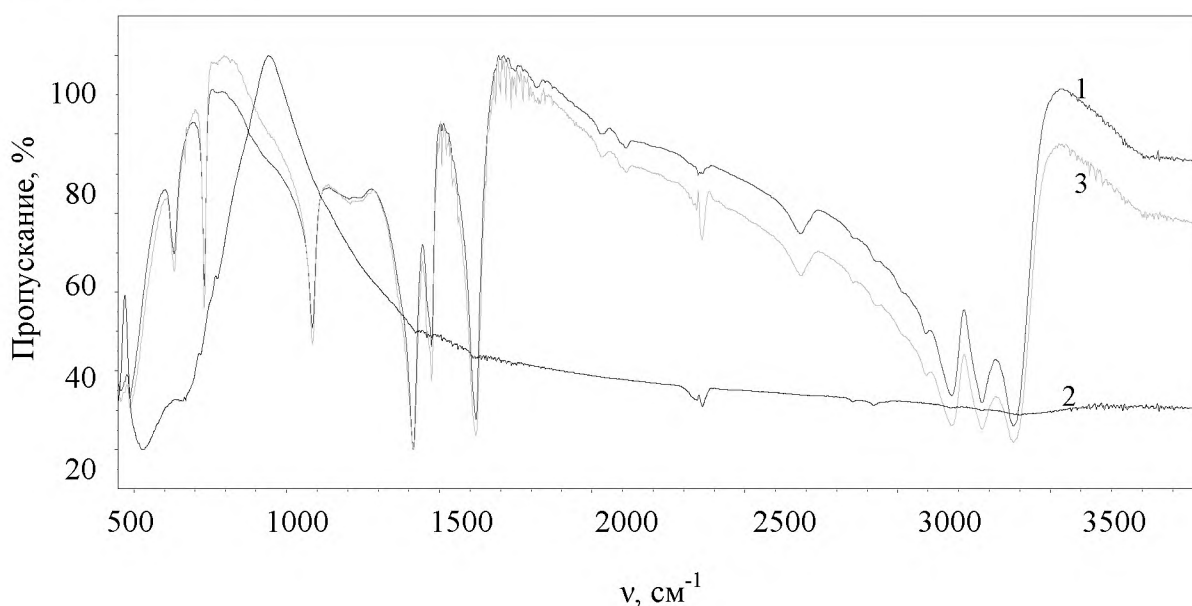


Рис. 4.5.1. ИК-спектры для $SC(NH_2)_2$ (1), $BaTiO_3$ (2) и $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$ (3)

Валентные колебания N–H связей аминогруппы находятся при 3380 , 3277 , 3179 см^{-1} . Сильная полоса с максимумом при 1618 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями группы NH_2 . Полоса при 1084 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям группы NH_2 . Очень слабая полоса при 769

см^{-1} относится к внеплоскостным деформационным (верным) колебаниям группы NH_2 .

Частота валентных колебаний NH_2 -группы зависит от степени ее участия в водородной связи. Образование водородных связей проявляется сдвигом полосы, соответствующей νNH , в сторону низких частот. В ИК спектре исследуемого образца $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0.90}/(\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ сдвига и изменения интенсивности полос валентных колебаний NH_2 -группы относительно аминокруппы тиомочевины не наблюдается, что обусловлено отсутствием водородной связи.

Фазовая p - T диаграмма, полученная в [171] для кристаллов тиомочевины, указывает на понижение температуры перехода из фазы I в фазу II при увеличении давления ($dT/dp \approx -260 \text{ К/ГПа}$). Оценим вклад барического эффекта – механизма изменения температуры Кюри, обусловленного различием коэффициентов теплового расширения α тиомочевины и BaTiO_3 , PbTiO_3 или LiNbO_3 . Для оценки давления p используем соотношение (см., например в [230]):

$$p = -\frac{E}{3(1-\mu)} \Delta\alpha\Delta T, \quad (4.5.1)$$

где E – модуль Юнга, μ – коэффициент Пуассона, $\Delta\alpha$ – разность линейных коэффициентов теплового расширения материалов и $\Delta T = 120 \text{ К}$ – разность температур ненапряженного и напряженного состояния композита. Различием E и μ находящихся в контакте материалов пренебрежем, поскольку такой учет не изменит порядок величины обсуждаемого эффекта.

У кристаллов тиомочевины около сегнетоэлектрического фазового перехода происходит значительное изменение линейных коэффициентов температурного расширения вдоль всех трех осей [171]. При температуре 273 К эти коэффициенты равны $\alpha_{11}(b) = 20 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_{22}(a) = 200 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_{33}(c) = 80 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а при температуре Кюри – $\alpha_{11}(b) \approx 0$, $\alpha_{22}(a) = 175 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_{33}(c) = -165 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Для оценки барического эффекта рассмотрим частицу тиомочевины, находящуюся в окружении BaTiO_3 , PbTiO_3 или LiNbO_3 . Используя коэффици-

енты, представленные в таблице 4.5.2, и барический коэффициент для тиомочевины, получим: $\Delta T_{c1} = -27$ К, $\Delta T_{c2} = -94$ К и $\Delta T_{c3} = -12$ К для композитов $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$, $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$ и $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$ соответственно. Учитывая, что содержание $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $LiNbO_3$ в композитах составляет 10 объемных процентов, то истинный сдвиг температуры Кюри в результате барического эффекта будет значительно меньше. Тем не менее, при прочих равных условиях максимальное понижение температуры Кюри должно наблюдаться для композита тиомочевины с титанатом свинца, что не подтверждается экспериментально (табл. 4.5.1).

Таблица 4.5.2 Значения α , E и μ для $SC(NH_2)_2$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $LiNbO_3$ [231]

Материал	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	$E, 10^{11} Pa$	μ
$SC(NH_2)_2$	20	-	-
$BaTiO_3$	4	1,15	0,3
$PbTiO_3$	-20	1,71	0,24
$LiNbO_3$	15	1,7	0,25

С другой стороны, механические напряжения, возникающие в результате прессования под давлением 10^4 кг/см², не должны оказывать существенное влияние, поскольку для чистой прессованной тиомочевины температура Кюри не меняется.

Для экспериментальной оценки вклада барического эффекта в изменение температуры Кюри тиомочевины были проведены исследования композита $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(TiO_2)_{0,10}$. Коэффициент α рутила около температуры Кюри тиомочевины совпадает с коэффициентом α титаната бария [231]. Согласно полученным результатам (рис. 4.5.2), температура Кюри тиомочевины в составе композита $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(TiO_2)_{0,10}$ в пределах 0,5 К совпадает с температурой Кюри чистой тиомочевины и, поэтому, барический эффект не оказывает существенного влияния на сдвиг температуры Кюри тиомочевины в составе композитов $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$, $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$ и $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$.

Для понимания роли диполь-дипольного взаимодействия в снижении температуры Кюри рассмотрим массив микрочастиц, находящихся в матрице

SC(NH₂)₂ на некотором расстоянии друг от друга. Используем разложение свободной энергии в соответствии с теорией Ландау – Гинзбурга для описания сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевины [4], где величина поляризации играет роль параметра порядка. Разложение плотности свободной энергии композита должно содержать энергию тиомочевины, энергию включений (BaTiO₃, PbTiO₃ или LiNbO₃) и энергию их взаимодействия с матрицей (см. (1.3.5)-(1.3.7)).

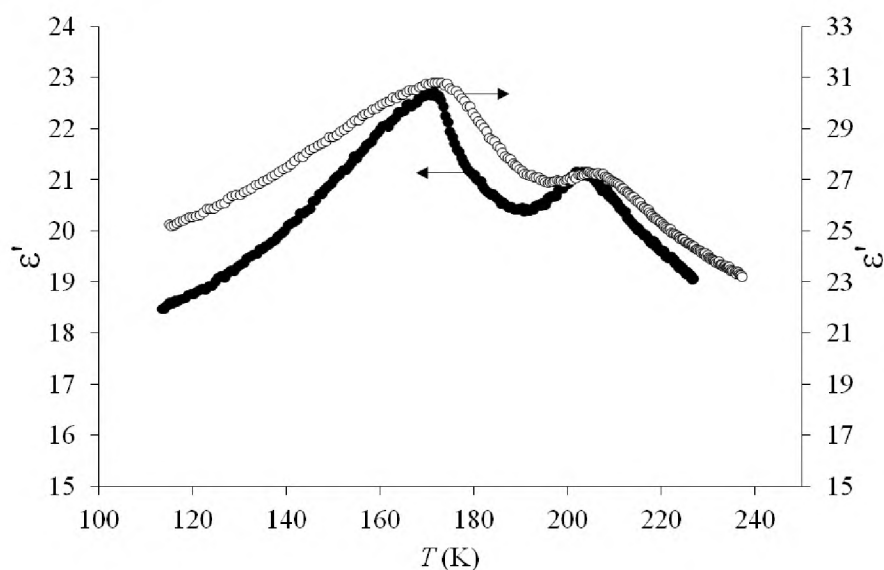


Рис. 4.5.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для SC(NH₂)₂ (заполненные символы) и композита (SC(NH₂)₂)_{0,90}/(TiO₂)_{0,10} (незаполненные символы)

Таким образом, свободную энергию системы смеси сегнетоэлектрических частиц можно записать в виде:

$$F = \sum_i \int_{V_i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \sum_j \int_{V_j} \left(F_{0j} + \frac{1}{2} \alpha_j P_j^2 + \frac{1}{4} \beta_j P_j^4 + \dots \right) dv_j + \Delta F_{ij}, \quad (4.5.1)$$

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 SC(NH₂)₂, P_j – поляризация частиц включений (BaTiO₃, PbTiO₃ или LiNbO₃), ΔF_{ij} – энергия взаимодействия между частицами.

Частицы внедрения различаются величинами спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости. 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, энергию взаимодействия двух дипольных частиц при условии, что диполи сонаправлены, можно записать в виде

$$F_{12} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2p_1 p_2}{R^3} + \frac{\epsilon_1 p_2^2}{\pi R^6} + \frac{\epsilon_2 p_1^2}{\pi R^6} \right], \quad (4.5.2)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, R – расстояние между частицами, первое слагаемое – это энергия Кеезома (энергия взаимодействия частиц с готовыми дипольными моментами), второе и третье – энергия Дебая (энергия взаимодействия дипольной и недипольной частиц, обусловленная наведенной поляризацией), а p_1, p_2 и ϵ_1, ϵ_2 – дипольные моменты и диэлектрические проницаемости частиц. Хотя энергия Дебая убывает пропорционально шестой степени расстояния, на малых расстояниях она соизмерима с энергией Кеезома.

Для системы дипольных частиц энергия ΔF_{ij} будет иметь вид:

$$\Delta F_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \left[\int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{2(P_i P_j)}{R_{ij}^3} \right) dv_i dv_j + \int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{\epsilon_i P_j^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j + \int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{\epsilon_j P_i^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j \right], \quad (4.5.3)$$

где под P_i и P_j следует понимать некоторые средние значения поляризации частиц, что обусловлено разбросом дипольных моментов частиц как по величине, так и по направлению; R_{ij} – расстояние между i -ой и j -ой частицами.

Температура фазового перехода в частицах $SC(NH_2)_2$ будет определяться из условия минимума свободной энергии системы частиц с учетом взаимодействия:

$$\frac{dF_i}{dP_i} = \frac{d}{dP_i} \left[\sum_i \int_{V_i} \left(\frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \Delta F_{ij} \right] = 0. \quad (4.5.4)$$

Из соотношений (4.5.3) и (4.5.4) следует, что температура фазового перехода системы частиц тиомочевина в композите, по сравнению с температурой фазового перехода в чистой тиомочевине, будет зависеть от концентрации и размеров частиц внедрения, величины их спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости.

Согласно литературным данным, в температурной области перехода сегнетоэлектрическая-параэлектрическая фаза титаната бария усредненное по осям значение диэлектрической проницаемости ϵ' для титаната бария меняется в пределах 450–500 и P_s – от 8 до 12 мкКл/см² [200]; для титаната свинца значение ϵ' меняется в пределах 80–90 и P_s в пределах 50–60 мкКл/см² [232]; для ниобата лития ϵ' меняется в пределах 40–48 и P_s – в пределах 70–75 мкКл/см² [232]. Численные расчеты показывают (рис. 4.5.3), 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 максимальным понижением температуры Кюри.

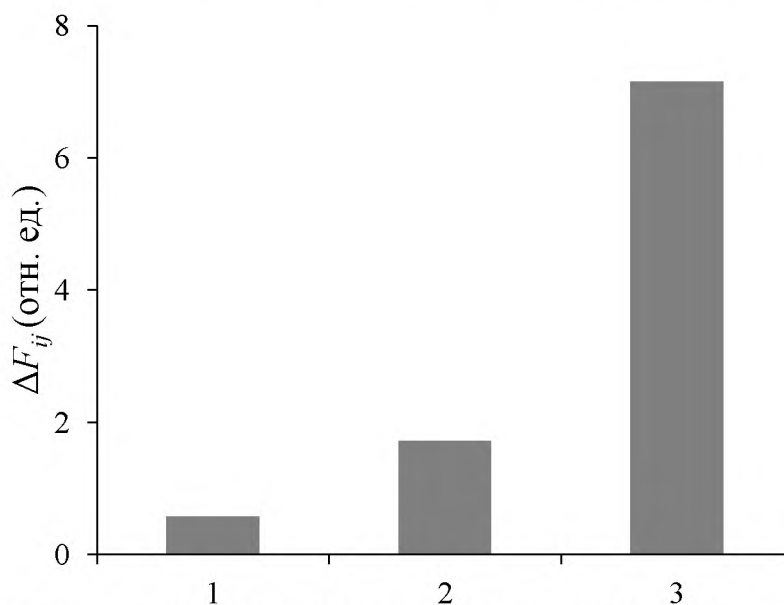


Рис. 4.5.3. Энергия диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{ij} для композитов $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ (1), $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ (2) и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ (3)

Изменение температуры Кюри наблюдалось для многих сегнетоэлектрических композитов [73,137–139,233]. Максимальный сдвиг фазового перехода на 10 К в сторону высоких температур наблюдался в исследованном нами композите $(\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ и интерпретировался как результат диполь-дипольного взаимодействия частиц $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ и BaTiO_3 [A28]. В пользу этого говорит отсутствие изменения температуры перехода в композите $(\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2)_{0,90}/(\text{NaNO}_2)_{0,10}$, полученном при тех же условиях.

Одной из причин размытия фазового перехода в композитах является наличие внутренних электрических и механических полей [234]. Для размы-

тых фазовых переходов характерно то, что переход растянут в определенном интервале температур, что обуславливает соответствующее поведение физических характеристик кристалла. Такое поведение может быть достаточно наглядно объяснено на основе модели фазовых флуктуаций Френкеля [4], получившей свое дальнейшее развитие в работах [234,235]. В предложенной модели предполагается, что при температурах, близких к точке фазового перехода, кристалл разбивается на области Кенцига, число которых постепенно уменьшается [234].

Возрастание диэлектрической проницаемости в композитах на основе тиомочевины пропорционально значениям диэлектрической проницаемости частиц внедрения. Однако количественно описать рост диэлектрической проницаемости не удастся ни одной из моделей, известных для смесей и композитов [58].

Наличие температурного гистерезиса фазового перехода, по-видимому, связано с тем, что энергия диполь-дипольного взаимодействия выше и ниже точки Кюри имеет разную величину, так как в полярной фазе взаимодействуют две системы с готовыми дипольными моментами. В параэлектрической фазе готовые дипольные моменты микрочастиц LiNbO_3 , PbTiO_3 или BaTiO_3 взаимодействуют с индуцированными в тиомочевине дипольными моментами. Разница энергии при подходе по температуре к фазовому переходу снизу и сверху приводит к дополнительному изменению энергии, а следовательно, и к усилению «первородности» фазового перехода.

Таким образом, в сегнетоэлектрических композитах может происходить влияние частиц внедрения на свойства тиомочевины. Механизм взаимодействия имеет электрическую природу, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием.

Смесь сегнетоэлектрических порошков DIPAB и PbTiO_3

Для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 эффекты влияния частиц PbTiO_3 приводят к возникновению дополнительных фазовых переходов при нагреве

и охлаждении. Диизопропиламмония бромид и титанат свинца были выбраны в связи с тем, что они обладают значительной спонтанной поляризацией (~ 23 мкКл/см² для DIPAB [173] и ~ 60 мкКл/см² для PbTiO₃ [232]), что должно обуславливать большое диполь-дипольное взаимодействие между частицами DIPAB и PbTiO₃.

ИК спектр DIPAB и смеси порошков DIPAB и PbTiO₃ для $x = 0,30$ показан на рис. 4.5.4. Полосы поглощения в ИК спектрах относили в соответствии с данными работ [236-238]. Для смеси порошков DIPAB и PbTiO₃, как и DIPAB, имеются полосы поглощения в области валентных колебаний структурного фрагмента CNC при максимуме 1183 см⁻¹. Валентным симметричным и асимметричным колебаниям C–H связей структурного фрагмента (CH₃)C соответствуют полосы при 2904, 2836 и 3159, 2968, 2918 см⁻¹. Деформационным колебаниям C–H связей (CH₃)C–фрагмента соответствуют полосы при 1473, 1420, 1398, 1381, 1357 см⁻¹.

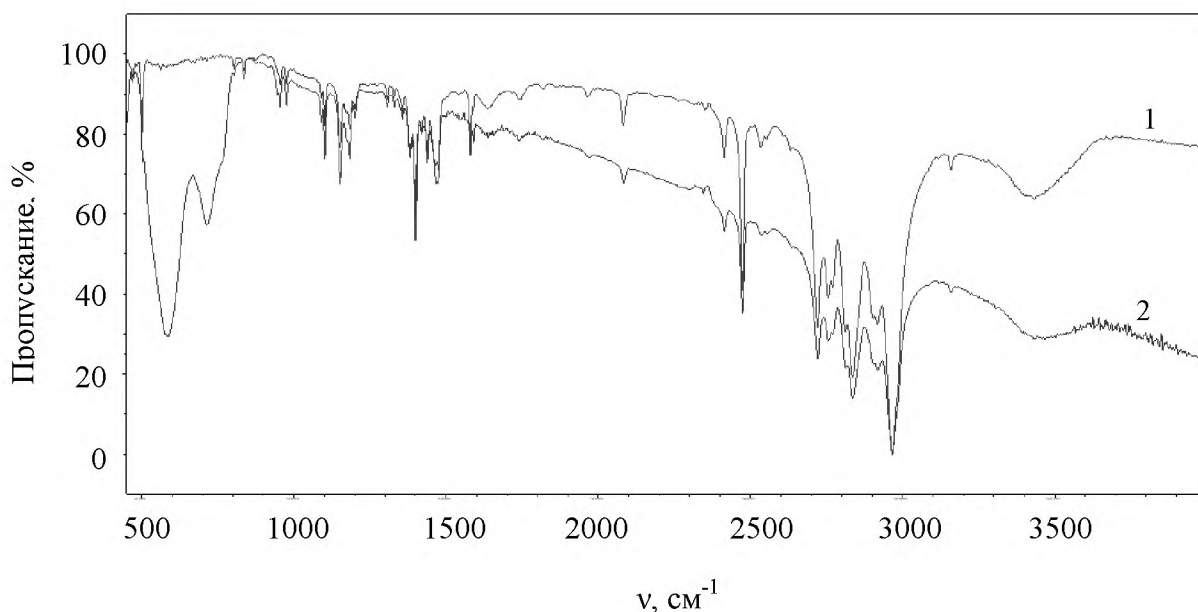


Рис. 4.5.4. ИК-спектры для DIPAB (1) и смеси порошков DIPAB и PbTiO₃ для $x = 0,30$ (2)

Валентные колебания N–H связей проявляются в виде группы полос при 2414, 2475, 2535, 2554, 2608, 2633 см⁻¹. Полосы при 1464, 1580, 1589 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями N–H связей.

Данные рентгеноструктурного анализа DIPAB подтверждают наличие водородной связи N–H...Br, которая проявляется в ИК спектре образца DIPAB – титанат свинца и DIPAB полосой при 2082 см^{-1} [238].

Наличие в молекуле DIPAB атомов водорода $(\text{CH}_3)\text{C}-$ и NH_2- групп предполагает возможность их участия, кроме того, в образовании водородных связей $(\text{CH}_3)\text{C}\dots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ с атомом кислорода титанат-иона. Подобные водородные связи наблюдались в [226]. Частота валентных колебаний данных групп зависит от степени их участия в водородной связи. Образование водородных связей проявляется сдвигом полос, соответствующих $\nu\text{ C}-\text{H}$ и $\nu\text{ N}-\text{H}$, в сторону низких частот. В ИК спектре смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 для $x = 0,30$ сдвига полос валентных колебаний $\text{C}-\text{H}-$ и NH_2- групп относительно DIPAB не наблюдается.

Если оценить напряженность электрического поля, создаваемую монодоменной частицей, на её поверхности по направлению поляризации, то получим: $\sim 7 \cdot 10^8\text{ В/см}$ для титаната свинца и $\sim 2,5 \cdot 10^8\text{ В/см}$ для DIPAB. Доменная структура монокристаллов DIPAB исследовалась в [239]. Данных по исследованию доменной структуры малых частиц DIPAB в публикациях пока нет, т.к. это новый сегнетоэлектрик, открытый только в 2013 г [173]. Доменная структура малых частиц PbTiO_3 исследовалась в [240], где было показано, что с уменьшением размера частиц размер доменов уменьшается и при размере около 30–20 нм происходит монодоменизация частиц. Микронные частицы PbTiO_3 не являются монодоменными, однако, обладают некоторым нескомпенсированным дипольным моментом, что следует из перераспределения частиц при фазовом переходе или во внешнем электрическом поле.

На вставке рис. 4.5.5 приведены фрагменты электронных фотографий, где наблюдается прилипание частиц PbTiO_3 к частицам DIPAB для $x = 0,05$ и $x = 0,25$. При среднем размере частицы DIPAB 10 мкм и PbTiO_3 1 мкм одна сферическая частица DIPAB теоретически может контактировать приблизительно с 70 сферическими частицами PbTiO_3 . На рис. 4.5.5 показана зависи-

мость числа частиц PbTiO_3 приходящихся на одну частицу DIPAB в смеси порошков в зависимости от x .

Напряженность электрического поля на поверхности поляризованной частицы можно записать в виде [241]

$$E_i = \frac{P_i \cos \vartheta_i}{\varepsilon_0} \quad (4.5.5)$$

где P_i – некоторое усредненное значение поляризации, ϑ_i – угол между направлением поляризации и нормалью к поверхности. 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:

$$\Delta F_i = \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_i P_j}{\varepsilon_0} + \sum_{j=1}^n k_{ij} V_j \frac{P_i^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_j} + \sum_{j=1}^n k_{ij} V_i \frac{P_j^2}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_i} + \dots \quad (4.5.6)$$

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 4.5.4.

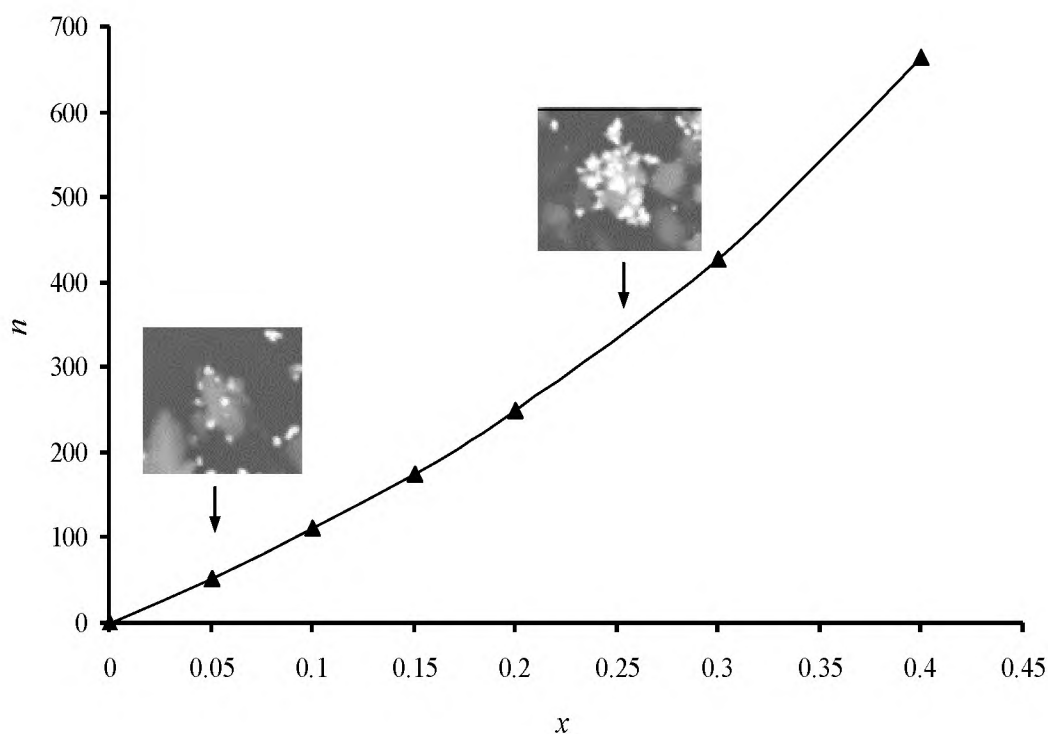


Рис. 4.5.5. Зависимость от x числа частиц PbTiO_3 приходящихся на одну частицу DIPAB. На вставках показаны фрагменты электронных фотографий смеси порошков для $x = 0,05$ и $x = 0,25$

Анализируя график зависимости температур фазовых переходов от объемного содержания титаната свинца (рис. 4.2.3), можно заключить, что в смеси присутствуют два состояния частиц DIPAB: первые – не имеющие в ближайшем окружении частиц PbTiO_3 , и их фазовые переходы (T_1 и T_2) соответствуют фазовым переходам изолированных частиц DIPAB; вторые – соседствующие с дипольными частицами PbTiO_3 , и их температуры фазовых переходов (T_3 и T_4) будут определяться с учетом энергии электрического взаимодействия 4.5.6. Это следует из того, что с ростом содержания PbTiO_3 площадь под пиком ДТА, отнесенная к массе образца увеличивается (рис. 4.5.6), поскольку частиц второго сорта становится больше и при $x \approx 0,45$ частиц первого сорта практически не остается. Температуры переходов T_3 и T_4 слабо зависят от концентрации частиц титаната свинца, что может свидетельствовать о том, что при этих температурах термодинамический потенциал имеет некоторые аномалии, и малое изменение энергии взаимодействия приводит к фазовым переходам.

Как показали проведенные исследования, 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 нанокомпозитов. 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 .

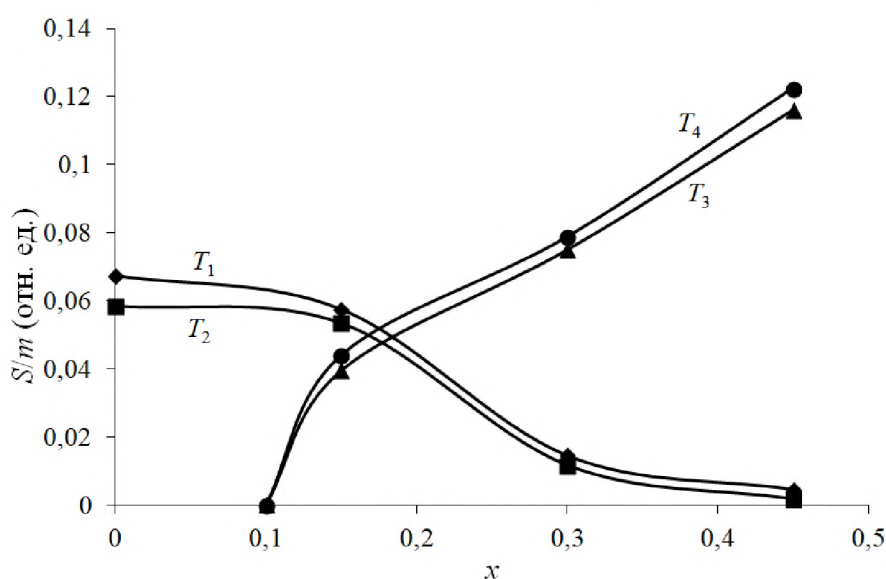


Рис. 4.5.6. Зависимость площади S под пиком ДТА, отнесенной к массе образца m

Композитная керамика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$

Эффекты влияния BaTiO_3 на свойства мультиферроика феррита висмута в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ сводятся к понижению температуры антиферромагнитного фазового перехода и росту эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' .

Возможны три механизма влияния титаната бария на температуру Нееля BiFeO_3 в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$. Один из них связан с наличием механических напряжений в керамических образцах. Согласно фазовой p - T диаграмме для феррита висмута [158], температура Нееля повышается с

ростом давления ($dT_c/dp = 4-7,5$ К/ГПа). Наблюдаемое нами понижение температуры Нееля для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ может быть связано с наличием деформаций растяжения, возникающих в связи с меньшим линейным коэффициентом теплового расширения феррита висмута $((6,5-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ [158] по сравнению с линейным коэффициентом теплового расширения титаната бария $((14-15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ [242]. Если для численных оценок давления на зерно феррита висмута, окруженное титанатом бария, использовать выражение (4.5.1) и известные значения параметров $E = 1,2 \cdot 10^{11}$ Па, $\mu = 0,3$ и $\alpha = 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для титаната бария и $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для феррита висмута, получим $\Delta T_c = -1,6$ К. Температура ненапряженного и напряженного состояния равна 1523 и 523 К соответственно. Таким образом, механические деформации растяжения, возникающие за счет разных значений коэффициентов теплового расширения, дают незначительный вклад в изменение температуры Нееля в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ в связи с низким значением коэффициента dT_c/dp .

Другим механизмом влияния может быть диполь-дипольное взаимодействие между зернами BiFeO_3 и BaTiO_3 , приводящее к появлению дополнительного вклада F_{dd} в выражении для плотности свободной энергии:

$$F = (1-x) \left[\frac{1}{2} \alpha_1 P_1^2 + \frac{1}{4} \beta_1 P_1^4 + \frac{1}{6} \gamma_1 P_1^6 + \frac{1}{2} a_1 M_1^2 + \frac{1}{4} b_1 M_1^4 + \frac{1}{2} \kappa_1 P_1^2 M_1^2 + \dots \right] + \\ + x \left[\frac{1}{2} \alpha_2 P_2^2 + \frac{1}{4} \beta_2 P_2^4 + \frac{1}{6} \gamma_2 P_2^6 + \dots \right] + F_{dd}.$$

Несмотря на то, что BaTiO_3 при температуре Нееля в BiFeO_3 (643 К) находится в параэлектрической фазе ($P_2 = 0$), зерна феррита висмута могут индуцировать дипольные моменты в зернах BaTiO_3 . Если оценить электрическое поле, создаваемое монодоменным зерном BiFeO_3 с $P_s = 8,9$ мкКл/см² и размером 10 мкм, то на расстоянии 100 мкм по направлению дипольного момента в вакууме напряженность составляет 10^5 В/см. Энергия взаимодействия F_{dd} готового дипольного момента BiFeO_3 с индуцированным моментом BaTiO_3 на малых расстояниях между зернами имеет большую величину в связи с тем, что она убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния между зернами.

При температурах выше 948 К на поверхности феррита висмута происходит окисление с образованием пленки $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [243,244]. В тоже время титанат бария, при высоких температурах отдает кислород [156]. 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 $27\text{--}30^\circ$ 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 [244]. Поэтому наиболее вероятным механизмом, приводящим к снижению 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.

О влиянии на температуру Нееля сообщалось, например, для композитов BiFeO_3 и $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [245]. Фракция $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ является ферромагнитной с температурой Кюри около 355 К. Сдвиг температуры Нееля и усиление магнитоэлектрической связи объяснялись обменной анизотропией между антиферромагнитным и ферромагнитным слоями. Изменение температуры Нееля в некоторых композитах [210–213] было связано с изменениями кристаллической структуры.

Отметим также, что резкое возрастание диэлектрической проницаемости при более высоких температурах для композитной керамики, за исключением чистой керамики BaTiO_3 , можно объяснить на основе поляризации Максвелла-Вагнера, которая в общем случае относится к межфазной поляризации, возникающей в электрически неоднородных системах [246]. Этот эффект был описан для многих керамик и связан со смещением зарядов [201,203–206]. Тот же механизм ответственен за сильную частотную зависимость диэлектрической проницаемости при температурах выше 523 К.

Двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$

Добавление NaNO_3 , NaNO_2 и NH_4NO_3 в нитрат калия приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы III KNO_3 и увеличению диэлектрической проницаемости. Для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ сегнетоэлектрическая фаза может формироваться при нагревании, в отличие от того, что для KNO_3 и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ она формируется только при охлаждении. Напомним, что двойные солевые системы изготавливались выпариванием водных растворов при температуре 423 К.

Одной из возможных причин расширения температурного интервала полярной фазы нитрата калия является образование твердых растворов в двойных солевых системах [222–224]. Поскольку ионный радиус K^+ (138 пм) отличается от ионных радиусов Na^+ (99 пм) и NH_4^+ (143 пм) то замещение ионов K^+ в KNO_3 ($a = 5,414 \text{ \AA}$, $b = 9,164 \text{ \AA}$, $c = 6,431 \text{ \AA}$, $V = 319,067 \text{ \AA}^3$) приводит к возникновению вынужденных внутренних напряжений, что может быть причиной наблюдаемого эффекта.

Рассмотрим результаты проведенных для $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_2)_{0,10}$, $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ и $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,10}$ рентгенофазовых исследований, полученные при комнатной температуре. На рис. 4.5.7 представлены дифрактограммы для состава $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_2)_{0,10}$. Хорошо видно, что образец двухфазный, дифрактограмма содержит пики, соответствующие KNO_3 и NaNO_2 . Параметры ячейки для KNO_3 в двойной солевой системе $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_2)_{0,10}$: $a = 5,423 \text{ \AA}$, $b = 9,171 \text{ \AA}$, $c = 6,441 \text{ \AA}$, $V = 320,339 \text{ \AA}^3$.

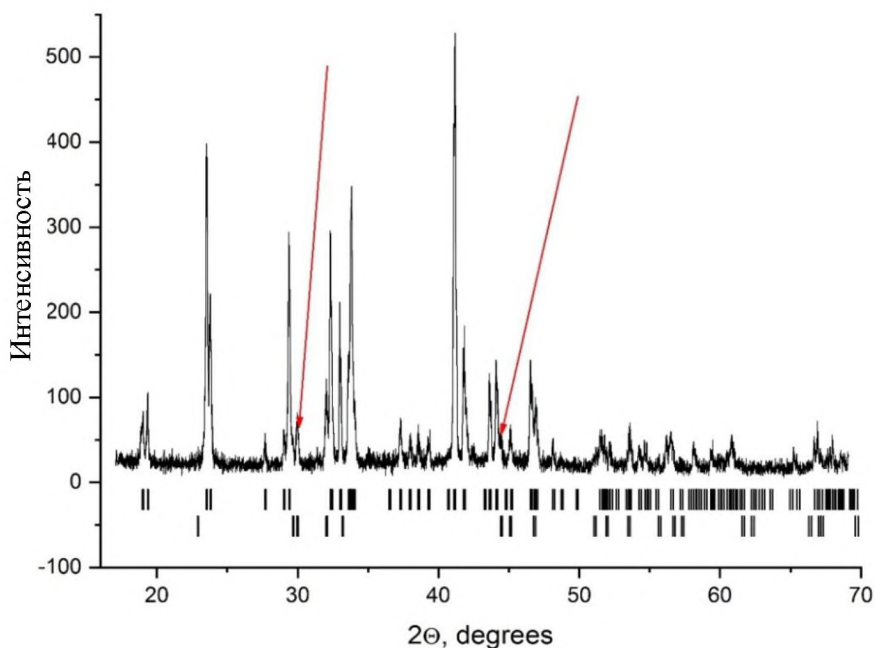


Рис. 4.5.7. Дифракционный спектр двойной солевой системы $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_2)_{0,10}$. Вертикальные линии – положения упругих пиков для KNO_3 (сверху) и NaNO_2 (снизу). Стрелками показаны наиболее отчетливо наблюдаемые пики NaNO_2

Диффрактограмма, полученная для состава $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ при комнатной температуре, указывает на то, что образец двухфазный (рис. 4.5.8). Стрелками обозначены наиболее отчетливо наблюдаемые пики NaNO_3 . Параметры решетки KNO_3 в двойной солевой системе $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$: $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,198 \text{ \AA}$, $c = 6,452 \text{ \AA}$, $V = 322,602 \text{ \AA}^3$.

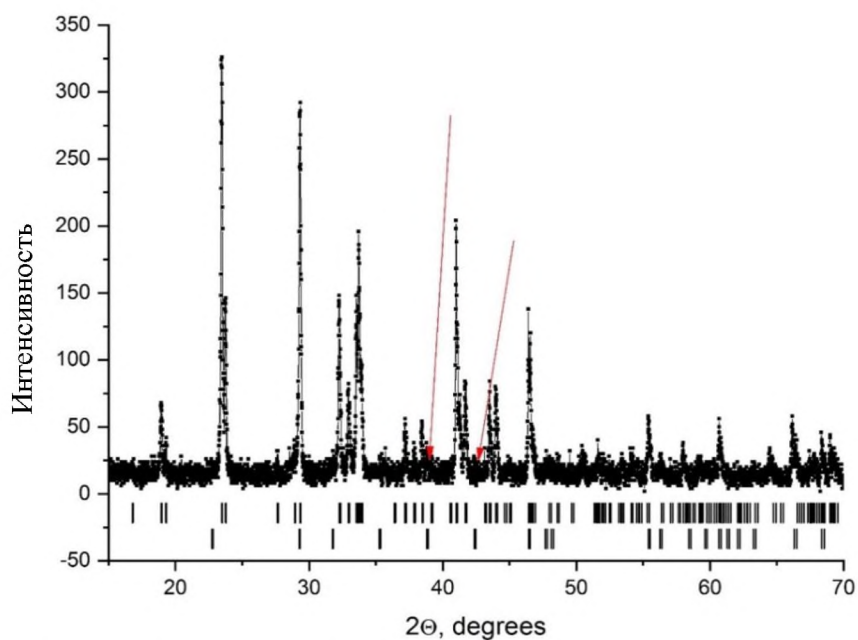


Рис. 4.5.8. Дифракционный спектр двойной солевой системы $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$. Вертикальные линии – положения упругих пиков для KNO_3 (сверху) и NaNO_3 (снизу)

В двойной солевой системе $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,10}$ кристаллическая структура KNO_3 сильно искажается ($a = 5,491 \text{ \AA}$, $b = 9,199 \text{ \AA}$, $c = 6,573 \text{ \AA}$, $V = 332,013 \text{ \AA}^3$). Дифрактограмма, представленная на рис. 4.5.9, не содержит пиков, соответствующих NH_4NO_3 .

Изменение свойств твердых растворов связано с постепенной заменой одних ионов другими при сохранении исходной структуры ячейки, в результате чего происходит своеобразное усреднение свойств взаимозаменяемых ионов [247,248]. В отличие от чистых кристаллов, твердый раствор наряду с обычными параметрами имеет еще дополнительные, учитывающие изменение термодинамического потенциала. Согласно [249], термодинамический потенциал сегнетоэлектрического твердого раствора можно рассматривать как сумму, состоящую из: термодинамического потенциала основной сегнетоэлектрической подсистемы Φ_s , раскладываемого по степеням поляризации; термодинамического потенциала концентрационной подсистемы Φ_x , который раскладывается по степеням концентрации примеси x

$$\Phi_x = \Phi_{ox} + C_1x + C_2(1-x) + C_3x(1-x) + \dots, \quad (4.5.5)$$

и термодинамического потенциала Φ_{sx} , который описывает взаимодействие двух подсистем. Взаимодействие подсистем, как правило, описывают перекрестными членами типа $x^i P^{2j}$ ($i = 1, 2, 3, \dots; j = 1, 2, 3, \dots$). Ограничиваясь квадратичным приближением по x , Φ_{sx} представим в виде

$$\Phi_{sx} = \alpha_1 x P^2 + \alpha_2 x^2 P^2 + \frac{1}{2} \beta_1 x P^4 + \frac{1}{2} \beta_2 x^2 P^4 + \frac{1}{3} \gamma_1 x P^6 + \frac{1}{3} \gamma_2 x^2 P^6. \quad (4.5.6)$$

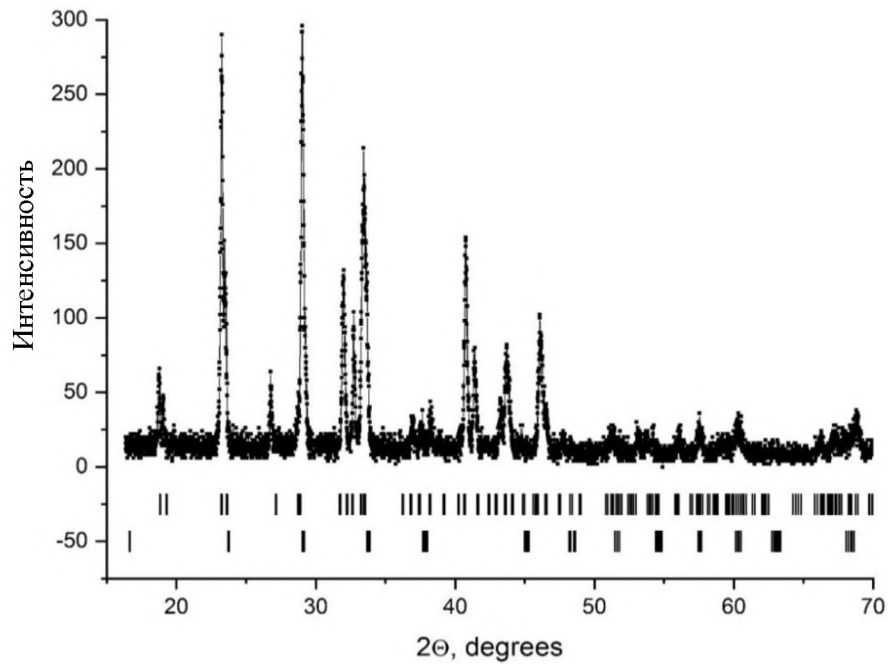


Рис. 4.5.9. Дифракционный спектр двойной солевой системы $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,10}$. Вертикальные линии – положения упругих пиков для KNO_3 (сверху) и NH_4NO_3 (снизу)

Группируя члены при одинаковых степенях поляризации, для твердого раствора получаем разложение Ландау с коэффициентами, являющимися функциями концентрации примеси x

$$\Phi = \Phi_0 + (\alpha + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2)P^2 + \frac{1}{2}(\beta + \beta_1 x + \beta_2 x^2)P^4 + \frac{1}{3}(\gamma + \gamma_1 x + \gamma_2 x^2)P^6. \quad (4.5.7)$$

Концентрационная зависимость термодинамического потенциала приводит к зависимости температуры фазового перехода основного сегнетоэлектрического компонента от количества примеси x

$$T_0(x) = T_{01} - \frac{C_w(x)}{2\pi}(\alpha_1 x + \alpha_2 x^2). \quad (4.5.8)$$

Проведенные исследования показали [235], что зависимость $T_0(x)$ почти линейна, а незначительное отклонение от линейности объясняется концентрационной зависимостью постоянной Кюри-Вейсса. В этой связи поправочный коэффициент α_2 в некоторых случаях можно принять равным нулю.

Ранее стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в твердых растворах $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$, полученных из расплава, была обнаружена в [250]. При добавлении 5% нитрата натрия сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 сохранялась при охлаждении вплоть до комнатной температуры.

Другой механизм, который может привести к расширению сегнетоэлектрической фазы нитрата калия – электрические взаимодействия между частицами KNO_3 и NaNO_2 , NaNO_3 и NH_4NO_3 . Поскольку NaNO_2 обладает спонтанной поляризацией ниже ~ 436 К, то энергия диполь-дипольного взаимодействия в двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ складывается из энергии Кеззома и энергии Дебая (4.5.2). Наличие спонтанной поляризации у NaNO_2 объясняет появление сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия при нагревании в двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$. Для образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ энергия диполь-дипольного взаимодействия равна энергии взаимодействия готовых дипольных моментов частиц KNO_3 с наведенными дипольными моментами в частицах NaNO_3 и NH_4NO_3 (энергия Дебая). Как было показано выше, на малых расстояниях энергия Дебая может быть сравнима с энергией Кеззома.

Для оценки влияния электрического взаимодействия между компонентами в двойных солевых системах были исследованы температурные зависимости сигнала ДТА композитов $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$, полученных в результате механического смешивания порошков нитратов калия и натрия. Выбор KNO_3 и NaNO_3 обусловлен тем, что в двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ наблюдается максимальное расширение полярной ромбоэдрической фазы нитрата калия. Согласно полученным результатам (рис. 4.5.10), пики на кривых ДТА для KNO_3 и композитов $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ наблюдаются при одинаковых температурах, что указывает на незначительный вклад энергии электрического взаимодействия в общую энергию композита $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$.

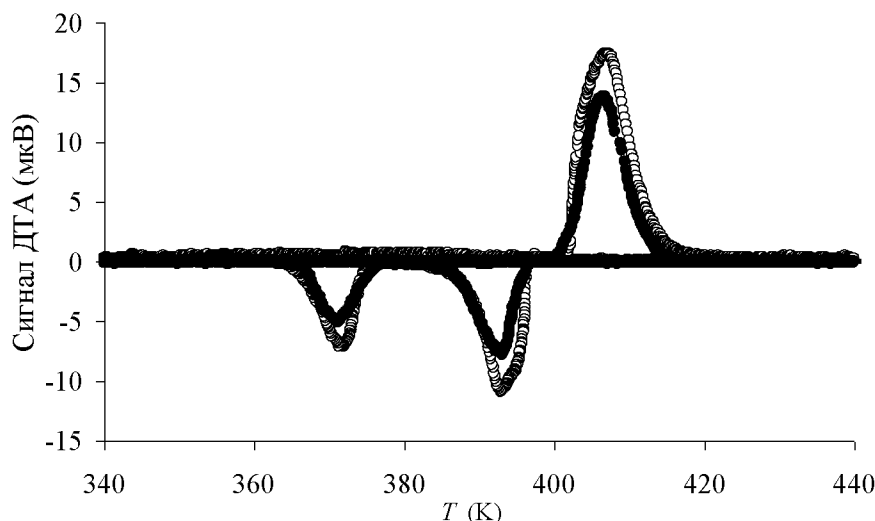


Рис. 4.5.10. Температурные зависимости сигнала ДТА для поликристаллического KNO_3 (незаполненные символы) и двойной солевой системы $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{NaNO}_3)_{0,10}$ (заполненные символы). Положительный сигнал – нагрев, отрицательные – охлаждение

Таким образом, исследованные двойные солевые системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ являются двухфазными, в которых происходит частичное образование твердых растворов. О последнем свидетельствует увеличение параметров решетки нитрата калия в двойных солевых системах.

Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют сделать следующие выводы:

- 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 $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ эффекты взаимодействия компонентов приводят к понижению температуры Кюри тиомочевины, увеличению диэлектрической проницаемости и нелинейности. Степень влияния частиц включений определяется спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.
- Полученные экспериментальные результаты для смеси порошков DIPAB и PbTiO_3 и композитов $(\text{DIPAB})_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ на их основе показали, что увеличение объемной доли титаната свинца приводит к возникновению дополнительных фазовых переходов при нагреве и охлаждении.

- Исследования, проведенные для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, показали, что добавка титаната бария существенно влияет на величину диэлектрической проницаемости и нелинейности композитной керамики вблизи антиферромагнитного фазового перехода. Помимо этого, по сравнению с керамикой чистого BiFeO_3 , происходит понижение температуры Нееля при росте доли BaTiO_3 в композитной керамике.
- Полученные результаты для 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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ свидетельствуют о расширении сегнетоэлектрической фазы нитрата калия за счет понижения температуры перехода из фазы III в фазу II, росте диэлектрической проницаемости и уменьшении нелинейности при увеличении x .
- Установлено, что для двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,05, 0,10$) сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия может формироваться в режиме нагрева.

Глава 5. Фазовые переходы в матричных сегнетоэлектрических нанокompозитах

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств матричных нанокompозитов на основе сегнетоэлектриков KNO_3 , KIO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$.

5.1. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в нанокompозитах на основе KNO_3

В этом параграфе приводятся результаты диэлектрических исследований нанокompозитов, полученных путем внедрения нитрата калия в пористые матрицы. В качестве матриц использовались: пленки пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размером пор 240 и 45 нм [A35], пленки MCM-41 с размером пор 4,0 нм [A12], а также порошки MCM-41 с размером пор 3,7 и 2,6 нм [A1, A7, A10, A12]. Коэффициент заполнения пор, определенный по изменению массы, составлял не менее 60–65% для порошков MCM-41, 80% для пленок MCM-41 и 65% для пленок Al_2O_3 . Заполнение пленок и порошков MCM-41 нитратом калия проводилось из водного раствора при комнатной температуре с последующей сушкой при ~ 420 К. Пористые пленки Al_2O_3 помещались в водный раствор KNO_3 , который испарялся при комнатной температуре.

Результаты исследования объемного нитрата калия (температурные зависимости диэлектрической проницаемости, коэффициента третьей гармоники и сигнала ДТА) приведены в параграфе 4.1. На рис. 5.1.1 показаны температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = (\varepsilon - \varepsilon_{\min})/(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min})$ для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сравнении с объемным KNO_3 . Как видно из рисунка, для нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (240 нм) температура перехода II→I в пределах погрешности измерений совпадает с объемным образцом, тогда как для $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (45 нм) переход сдвинут к высоким температурам на 2–3 К.

Температура начала фазового перехода I→III, по данным линейной диэлектрической проницаемости, для пленок Al₂O₃ с размерами пор 240 и 45 нм, заполненных нитратом калия, ниже, чем для объемного KNO₃ на $4 \pm 0,5$ и $2 \pm 0,5$ К соответственно (рис. 5.1.1).

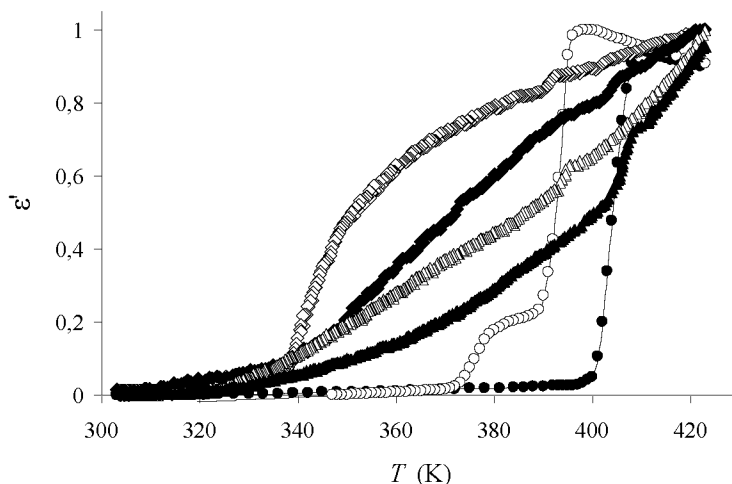


Рис. 5.1.1. Температурные зависимости приведенной линейной диэлектрической проницаемости ϵ' для нанокомпозитов KNO₃/Al₂O₃ с размерами пор Al₂O₃ 240 (ромбы) и 45 нм (треугольники) и для объемного KNO₃ (круги) на частоте 1 МГц. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

На рис. 5.1.2 приведены температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$, полученные при охлаждении. Напряженность электрического поля для поликристаллических и нанокомпозитных образцов KNO₃ составляла около 40–60 и 300–400 В/см соответственно. Как и на рис. 5.1.1, видно незначительное снижение температуры перехода I→III для нитрата калия в пленках Al₂O₃. Переход III→II сдвигается в сторону низких температур, причем тем больше, чем меньше размер пор. Для KNO₃ в пленках Al₂O₃ с размерами пор 240 и 45 нм интервал сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия составляет ~ 40 и ~ 90 К соответственно.

На рис. 5.1.3 показаны температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon' = (\epsilon - \epsilon_{\min}) / (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min})$ для объемного KNO₃ и нанокомпозитов KNO₃/MCM-41 (4,0 нм) и KNO₃/MCM-41 (3,7 нм). В процессе исследования образцы нагревались от 300 до 453 К и затем охлаждались.

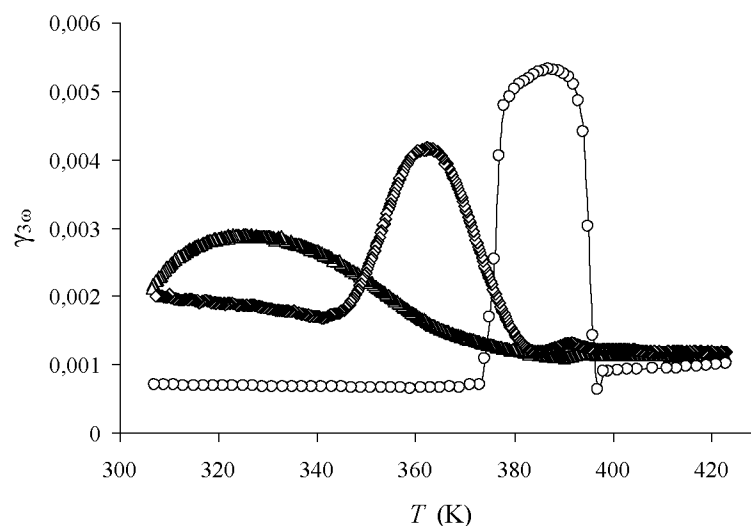


Рис. 5.1.2. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$, полученные при охлаждении, для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размерами пор Al_2O_3 240 (ромбы) и 45 нм (треугольники) в сравнении с объемным KNO_3 (круги)

На рис. 5.1.3 видно, что в режиме нагрева для всех образцов на кривых $\varepsilon'(T)$ наблюдается аномалия, соответствующая структурному фазовому переходу II→I. Для KNO_3 в пленке MCM-41 переход на 6–7 градусов смещен к низким температурам по сравнению с объемным нитратом калия, тогда как для образцов, полученных внедрением KNO_3 в порошки MCM-41 с последующим прессованием, температура перехода незначительно повышается. Таким образом, несмотря на близкие размеры пор в пленке и в порошке MCM-41, сдвиг фазового перехода II→I относительно объемного образца KNO_3 имеет противоположный знак. Отметим, что для пленки абсолютное изменение температуры перехода больше, чем для порошка MCM-41, несмотря на примерно одинаковый размер пор. Сдвиг температуры перехода II→I в сторону высоких температур также наблюдался нами и для нитрата калия в мезопористых ситах с размером пор 2,6 нм. Отметим, что диэлектрическая проницаемость ниже перехода II→I для объемного нитрата калия и для пленки MCM-41 слабо изменяется с температурой, тогда как для прессованного порошка MCM-41 она возрастает при повышении температуры. Такой рост диэлектрической проницаемости может быть связан с наличием объемной поляризации, обусловленной большой площадью границ раздела между KNO_3 и SiO_2 в прессованных образцах MCM-41.

На зависимостях $\epsilon'(T)$, полученных в процессе охлаждения для всех образцов, видны двойные аномалии, которые связаны с формированием промежуточной сегнетоэлектрической фазы III [136]. Температура слияния кривых, полученных при нагреве и охлаждении, указывает на завершение структурного перехода III \rightarrow II. Для KNO_3 в пленке MCM-41 область существования полярной фазы заметно расширяется по сравнению с объемным KNO_3 и нитратом калия, внедренным в поры порошка MCM-41 (3,7 нм).

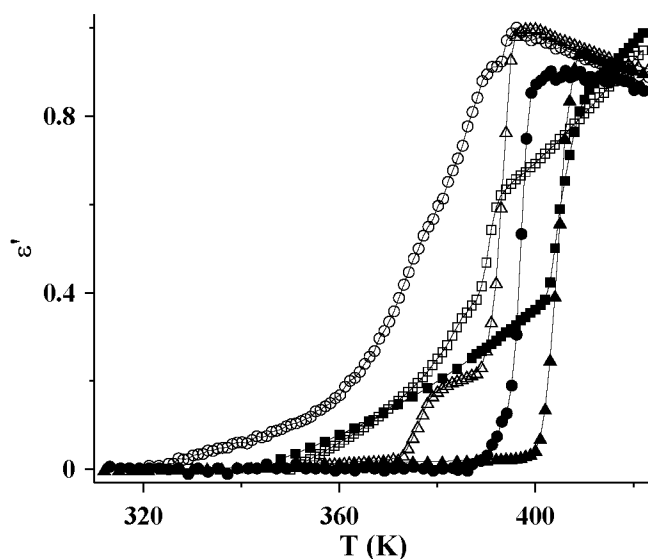


Рис. 5.1.3. Температурные зависимости приведенной линейной диэлектрической проницаемости ϵ' для KNO_3 в порах пленки MCM-41 (кружки), в порах прессованного порошка MCM-41 (квадраты) и для объемного KNO_3 (треугольники) на частоте 1 МГц. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

Температура начала фазового перехода I \rightarrow III, по данным линейной диэлектрической проницаемости, для пленки MCM-41 с нитратом калия ниже на 2 К, чем для объемного нитрата калия (рис. 5.1.3). Данный результат согласуется со значением, полученным для нитрата калия, введенного в порошок MCM-41 (3,7 нм).

На рис. 5.1.4 приведены температурные зависимости коэффициента $\gamma_{3\omega}$, полученные при охлаждении от 453 К, для KNO_3 в пленке (4,0 нм) и прессованных образцах на основе MCM-41 (3,7 нм) в сравнении с объемным нитратом калия. В областях температур, в которых, согласно измерениям линейной диэлектрической проницаемости, возникает полярная фаза, наблюдается резкий рост коэффициента третьей гармоники. Отметим, что при нагреве коэф-

коэффициент $\gamma_{3\omega}$ изменялся незначительно с монотонным характером для всех трех образцов. Как и на рис. 5.1.3, видно одинаковое незначительное снижение температуры перехода I→III для нитрата калия в пленке и порошке МСМ-41. Однако интервал существования сегнетоэлектрической фазы для нанокompозитных образцов значительно шире по сравнению с объемным KNO_3 за счет понижения температуры перехода III→II. Для случая нитрата калия в пленке МСМ-41 (4,0 нм) и порошке МСМ-41 (3,7 нм) температурный интервал полярной фазы равен ~ 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 нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ на основе порошка МСМ-41 с размером пор 3,7 и 2,6 нм и нитрата калия. Результаты исследований указывают на расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы при уменьшении размера пор. Температурная зависимость ДТА сигнала показана на рис. 5.1.5. Так, для нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ (2,6 нм) полярная фаза расширяется до ~ 50 К, что на 6 К больше, чем для нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ (3,7 нм), и на 26 К больше, чем для объемного KNO_3 .

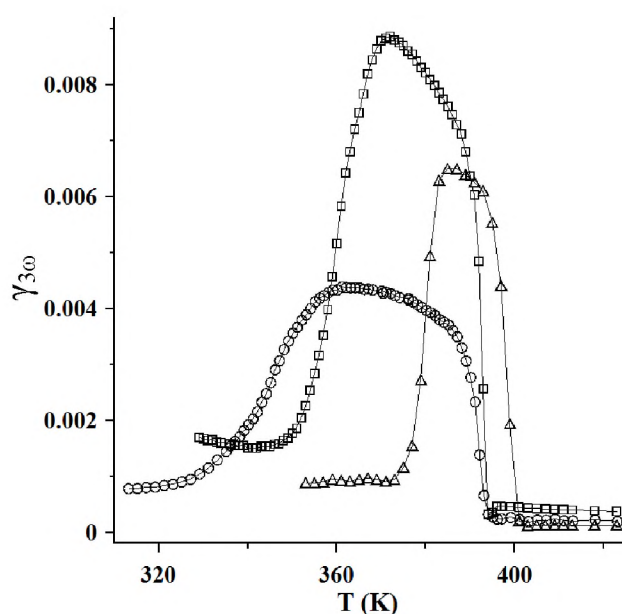


Рис. 5.1.4. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для KNO_3 в порах пленки МСМ-41 (круги), в порах прессованного порошка МСМ-41 (квадраты) и для объемного KNO_3 (треугольники), полученные при охлаждении

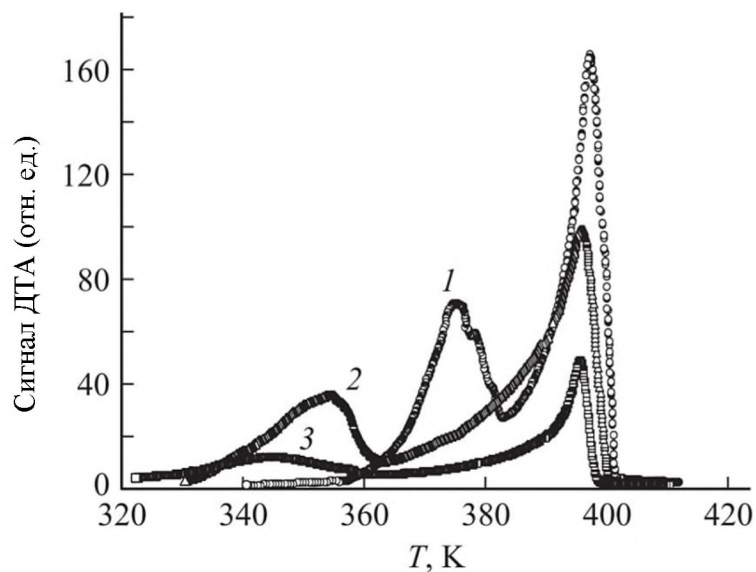


Рис. 5.1.5. Температурные зависимости сигнала ДТА для поликристаллического KNO_3 (1) и KNO_3 внедренного в порошок МСМ-41 с размерами пор 3,7 (2) и 2,6 (3) нм

Таким образом, проведенные диэлектрические исследования показали различие температур фазовых переходов для нитрата калия, внедренного в пористый оксид алюминия Al_2O_3 , порошок МСМ-41 и пленки МСМ-41 с однонаправленными порами. Область существования сегнетоэлектрической фазы, формирующейся при охлаждении, зависит не только от размера пор, но и от геометрии матриц. Наибольший интервал полярной фазы нитрата калия, около 90 К, наблюдался для нанокомпозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (45 нм).

5.2. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 , находящегося в нанопористых матрицах

Ниже приведены результаты исследований нанокомпозитов, полученных в результате внедрения иодата калия в нанопористые матрицы [A20, A24, A29, A30]. KIO_3 внедрялся в поры нанокристаллической целлюлозы *Acetobacter xylinum* диаметром 50–100 нм и в оксидные пленки Al_2O_3 с диаметром пор 240 нм. Внедрение KIO_3 в поры Al_2O_3 проводилось из насыщенного раствора при комнатной температуре. Степень заполнения пор Al_2O_3 , определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 60%. Заполнение пор НКЦ иодатом калия проводилось из насыщенного водного раство-

ра с последующей сушкой при температуре 270 К. Фотографии поверхности пленки Al_2O_3 и НКЦ после внедрения KIO_3 показаны на рис. 5.2.1. Степень заполнения пористых пленок Al_2O_3 , определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 60%.

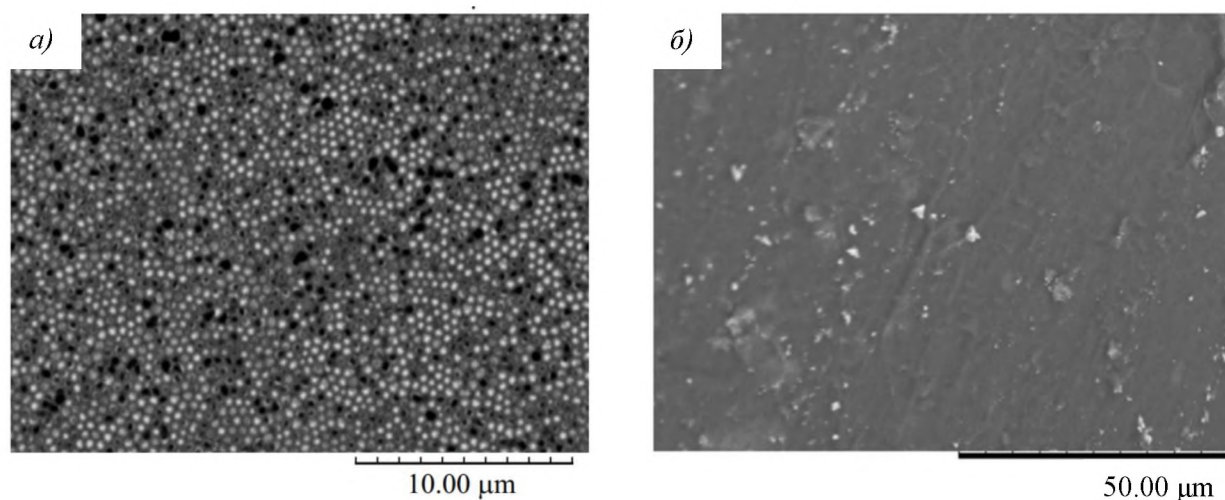


Рис. 5.2.1. Фотографии поверхности пленок Al_2O_3 (а) и НКЦ (б) после внедрения KIO_3 , полученные при помощи электронного микроскопа

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' для поликристаллического образца KIO_3 , определенная на частоте 1 кГц, показана на рис. 5.2.2, а. Видно, что зависимость $\epsilon'(T)$ имеет четыре аномалии в интервале температур 80–500 К: наблюдаются выраженные пики ϵ' при температурах 113, 263 и 345 К, а также резкое уменьшение ϵ' (485 К), что характерно для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов [251]. Аномалий вблизи температуры 428 К обнаружено не было. Пунктирными линиями на рис. 5.2.2, а отмечены температурные границы фаз в иодате калия [159].

Согласно результатам измерений, коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ поликристаллического KIO_3 зависит от температуры и имеет аномалии при фазовых переходах $\text{V} \rightarrow \text{IV}$, $\text{IV} \rightarrow \text{III}$, $\text{III} \rightarrow \text{II}$ (рис. 5.2.2, б). Аномалия при фазовом переходе $\text{II} \rightarrow \text{I}$ незначительная. Пунктирными линиями отмечены границы фаз. Напряженность электрического поля для поликристаллических и нанокompозитных образцов KIO_3 составляла около 300 В/см.

Обсудим возможные причины полученной зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$. Согласно работе [163], полная спонтанная поляризация P_s в моноклинном иодате калия состоит из непереориентируемой пироэлектрической поляризации P_{sp} и переориентируемой сегнетоэлектрической поляризации P_{sf} ($P_{sp} \gg P_{sf}$). Однако, как известно, в пироэлектрических кристаллах нелинейность диэлектрических свойств отсутствует даже в сильных электрических полях, и компонента P_{sf} не может быть причиной столь большого значения коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в параэлектрической фазе [59]. Можно предположить, что высокая нелинейность выше температуры Кюри связана с пьезоэлектрическими свойствами кристаллов иодата калия в параэлектрической фазе вследствие его нецентросимметричной структуры [159,161].

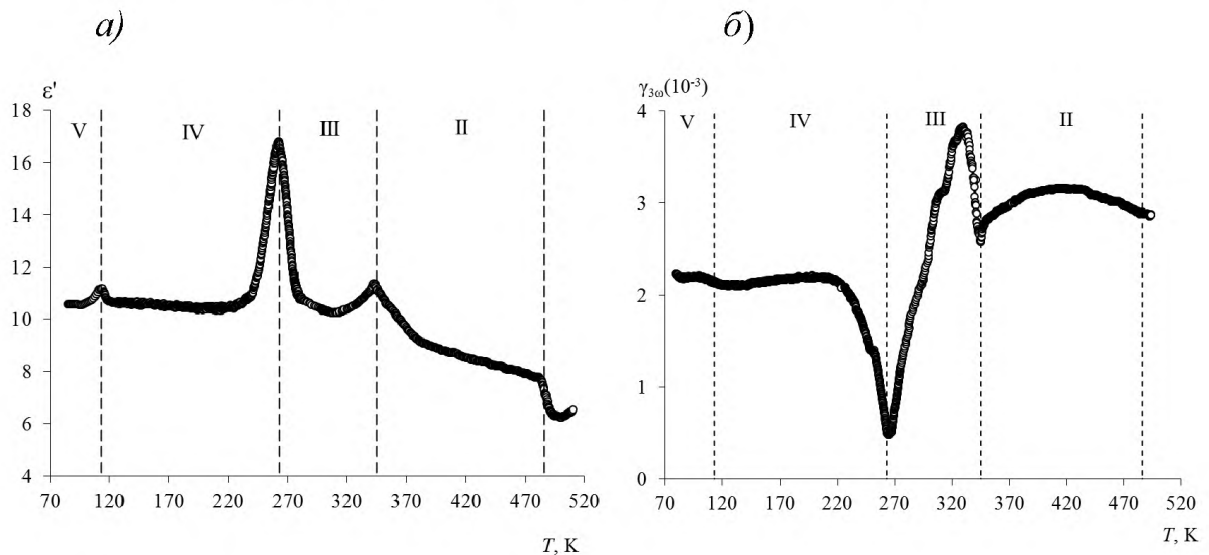


Рис. 5.2.2. Температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (б) поликристаллического иодата калия

Для нанокompозита $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на зависимости $\epsilon'(T)$ (рис. 5.2.3, а) видны две аномалии, соответствующие фазовым переходам $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$, которые сдвинуты в область низких температур на $5 \pm 0,5$ и 24 ± 1 К соответственно. При увеличении частоты имеет место дисперсия диэлектрической проницаемости. Тем не менее максимумы ϵ' , соответствующие переходам, наблюдаются при тех же температурах.

Согласно результатам измерений, представленным на рис. 5.2.3, б, на зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ видна только одна аномалия, соответ-

вующая переходу II→III. Минимум коэффициента третьей гармоники наблюдается при температуре около 268 К, что на 5 К меньше, чем для поликристаллического иодата калия.

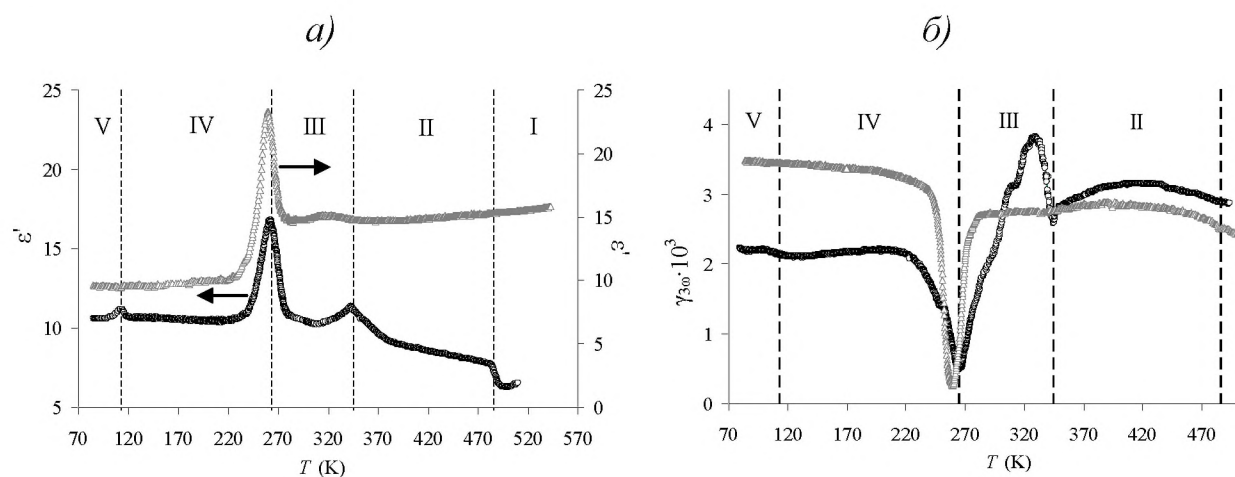


Рис. 5.2.3. Зависимости $\epsilon'(T)$ (а) и $\gamma_{3\omega}(T)$ (б) для нанокompозита $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (треугольники) в сравнении с аналогичными зависимостями для поликристаллического KIO_3 (круги)

Температурные зависимости емкости C и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для нанокompозита $\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$ показаны на рис. 5.2.4. На кривой $C(T)$ прослеживаются четыре аномалии при температурах 264 ± 1 , 283 ± 1 , 346 ± 1 и 370 ± 1 К, соответствующие фазовым переходам (рис. 5.2.4, а). Других аномалий в температурном интервале 80–360 К не наблюдалось. Присутствие объемного иодата калия, не вошедшего в поры, проявляется в наличии небольших максимума на кривой $C(T)$ и минимума на температурной зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ при температуре 264 ± 1 К (рис. 5.2.4, б), которые соответствуют фазовому переходу IV→III. Острый максимум при температуре 283 ± 1 К на кривой $C(T)$ соответствует фазовому переходу IV→III для наноструктурированного KIO_3 , находящегося в каналах нанокристаллической целлюлозы. Сильная низкочастотная дисперсия около перехода IV→III, вероятно, связана с поляризацией Максвелла-Вагнера (см. нижнюю вставку к рис. 5.2.4).

Коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при фазовом переходе IV→III для наноструктурированного (как и для объемного) иодата калия (рис. 5.2.4, б)

принимает минимальное значение и при дальнейшем нагревании возрастает примерно в четыре раза. Таким образом, по данным температурных исследований емкости и коэффициента третьей гармоники, повышение температуры перехода IV→III для KIO_3 в порах НКЦ, по сравнению с объемным KIO_3 , составляет около 20 К.

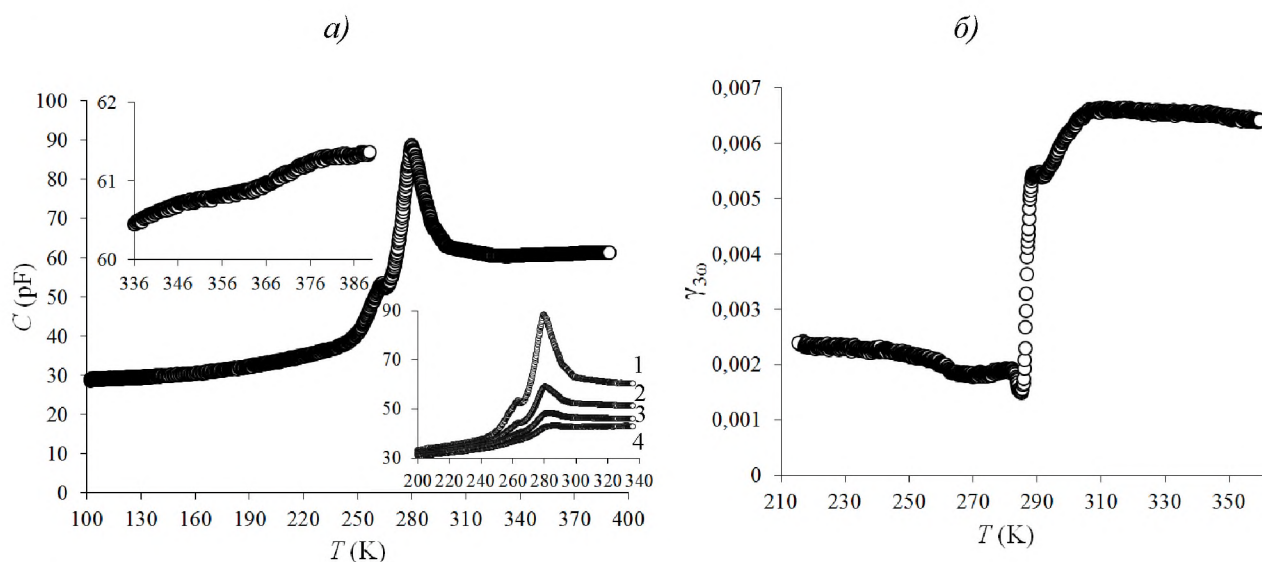


Рис. 5.2.4. Температурные зависимости емкости C (а) на частоте 1 кГц и коэффициента третьей гармоники (б) для нанокompозита $\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$. На верхней вставке представлена зависимость $C(T)$ в интервале 336–386 К (частота – 1 кГц). На нижней вставке представлен температурный ход емкости C на разных частотах: 1 – 1 кГц; 2 – 10 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 1000 кГц

Фазовый переход III→II для нанокompозита $\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$ также наблюдается в виде двух размытых пиков на зависимости $C(T)$ (см. вставку на рис. 5.2.4, а): первый – около 346 ± 1 К (соответствует объемному KIO_3), второй – при температуре 370 ± 1 К (соответствует наноструктурированному KIO_3). Коэффициент гармоник $\gamma_{3\omega}$ при данных температурах аномалий не имеет, что связано с малыми изменениями емкости и спонтанной поляризации нанокompозита около температур 346 и 370 К.

Отметим, что при фазовом переходе IV→III в объемном KIO_3 и в нанокompозитах $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$ наблюдаются ярко выраженные пики на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 5.2.5). Значения $\text{tg}\delta$ для композитных образцов иодата калия около перехода IV→III меньше, чем у поликристаллического KIO_3 , что делает их более привлекательными для использования в практических целях.

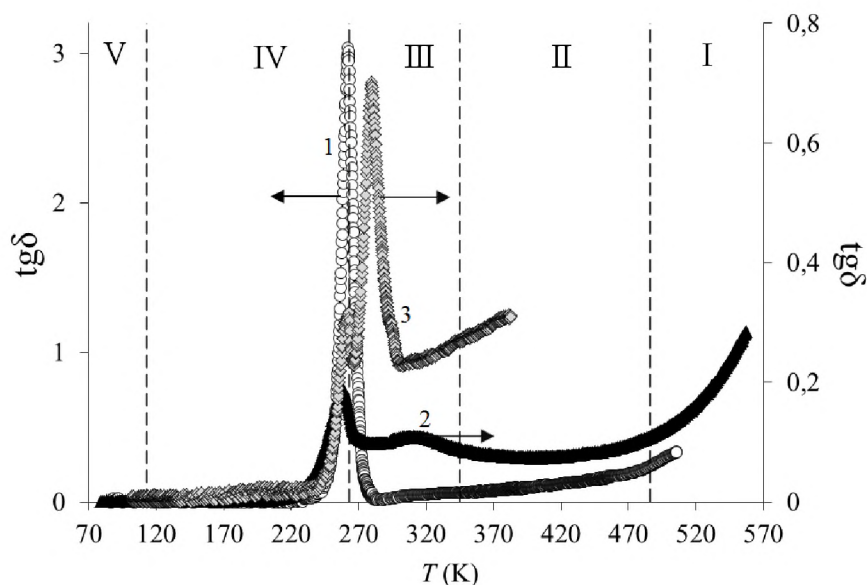


Рис. 5.2.5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для поликристаллического KIO_3 (1) и нанокомпозитов $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) и $\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$ (3), полученные на частоте 1 кГц

Таким образом, знак изменения температур фазовых переходов наноструктурированного иодата калия зависит от матрицы внедрения. Для иодата калия в порах Al_2O_3 происходит понижение температур структурных переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ на 5 и 24 К соответственно, а для KIO_3 в порах нанокристаллической целлюлозы наблюдается повышение температур структурных переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ относительно объемного KIO_3 на 20 и 24 К соответственно.

5.3. Диэлектрические свойства и сдвиг фазовых переходов в наноразмерном NH_4HSO_4

Ниже приведены результаты исследований нанокомпозитов, полученных путем внедрения гидросульфата аммония NH_4HSO_4 в SBA-15 (7,5 нм), опалы и пористые стекла (7 нм) [A22, A23]. Коэффициент заполнения пор пористых стекол, опала и SBA-15 составлял около 40, 55 и 60% соответственно.

На рисунках 5.3.1, 5.3.2 показаны температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для нанокомпозитных образцов, измеренные на частоте 1 МГц при охлаждении и последующем на-

греве. Результаты аналогичных измерений, полученные для объемного гидросульфата аммония, показаны на вставке к рисунку 5.3.1. Для всех исследуемых образцов наблюдаются две диэлектрические аномалии, относящиеся к структурным фазовым переходам. Форма высокотемпературных пиков типична для диэлектрических аномалий при переходе второго рода. Пики являются острыми для объемного гидросульфата аммония и размыты для наноконкомпозитов. Для всех образцов максимум ε' наблюдается при $T_1 \approx 271$ К. Положения пиков при охлаждении и нагреве совпадают друг с другом в пределах точности эксперимента, что соответствует фазовому переходу второго рода.

Низкотемпературные аномалии для объемного и наноконкомпозитных образцов имеют гистерезис, связанный с фазовым переходом первого рода. Можно видеть, что для наноконкомпозитов петля гистерезиса смещается в сторону низких температур и происходит расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с объемным NH_4HSO_4 . Температура фазового перехода T_2 при охлаждении и нагреве оценивалась по максимуму $d\varepsilon'/dT$. Данные, полученные для T_2 при охлаждении и нагреве, приведены в таблице 5.3.1.

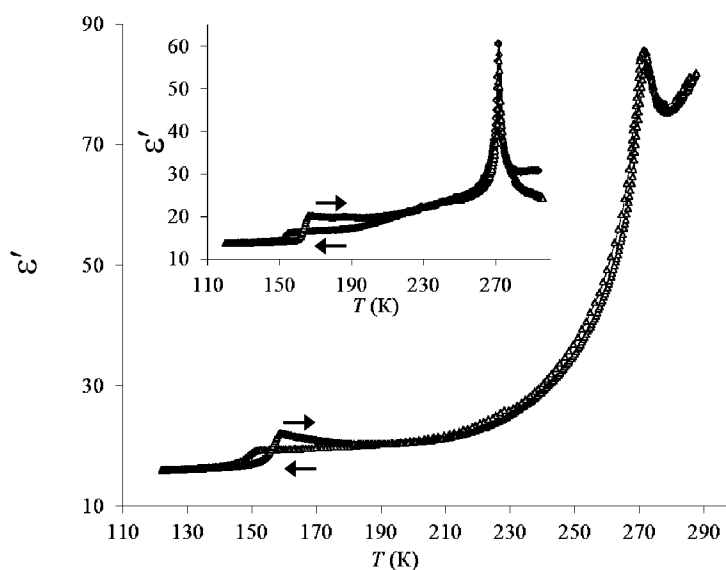


Рис. 5.3.1. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического наноконкомпозита $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ на частоте 1 МГц. Охлаждение и нагрев обозначены стрелками. На вставке аналогичная зависимость для объемного гидросульфата аммония

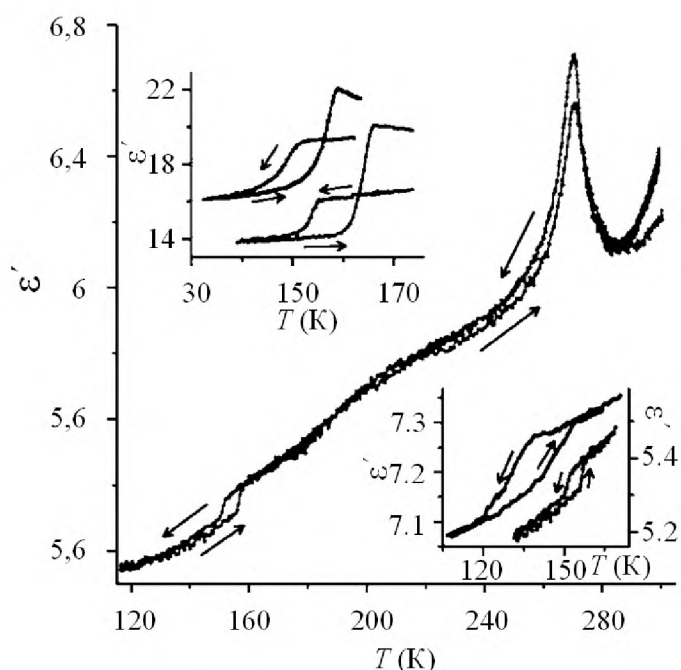


Рис. 5.3.2. Зависимость $\varepsilon''(T)$ для нанокompозита $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{опал}$. Верхняя вставка показывает $\varepsilon''(T)$ около фазового перехода II-III для объемного NH_4HSO_4 (справа) и $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ (слева). Нижняя вставка показывает $\varepsilon''(T)$ около фазового перехода II-III для $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{опал}$ (справа) и $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{пор. стекло}$ (слева). Охлаждение и нагрев показаны стрелками

Таблица 5.3.1. Значения температуры Кюри для нанокompозитов на основе NH_4HSO_4

Образец	T_2 (K) (охлаждение/ нагрев)	Гистерезис (K)	ΔT_2 (K) (охлаждение)	ΔT_2 (K) (нагрев)
NH_4HSO_4	153,5/163,5	10		
$\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$	149/156	7	-4,5	-7,5
$\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{опал}$	151/156,5	5	-2,5	-7
$\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{пор. стекло}$	130/139	9	-23,5	-24,5

Диэлектрическая проницаемость нанокompозитов заметно повышалась на низких частотах при температуре выше 200 К. В качестве примера на рис. 5.3.3 показаны зависимости $\varepsilon''(T)$ на разных частотах для $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$. Возникновение низкочастотной диэлектрической проницаемости, связано, вероятно, с поляризацией пространственного заряда [246]. Известно, что NH_4HSO_4 обладает высокой протонной проводимостью [252], поэтому необходимый избыток подвижных зарядов может быть обусловлен перераспределением протонов и структурными несовершенствами на поверхностях ограниченных частиц.

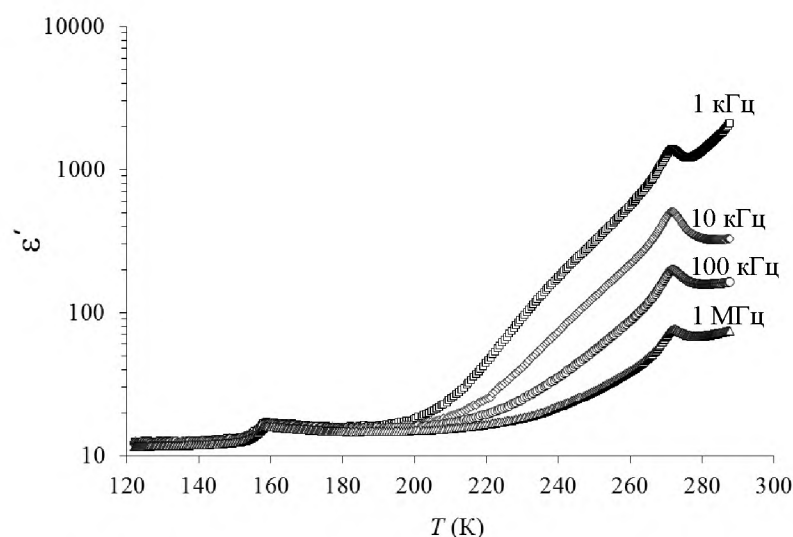


Рис. 5.3.3. Зависимости $\epsilon'(T)$ для нанокompозита $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ на разных частотах

Результаты исследования нанокompозитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии подтверждают понижение низкотемпературного фазового перехода T_2 в нанокompозитах, согласно измерениям линейной диэлектрической проницаемости ϵ' (см. таблицу 5.3.1). Однако для всех нанокompозитов зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ указывает на то, что температура T_1 увеличивается на ~ 3 К. Данный результат может быть связан с размытием фазового перехода для частиц NH_4HSO_4 , находящихся в порах нанопористых матриц. В качестве примера на рис. 5.3.4 показаны зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для нанокompозита $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ в сравнении с объемным образцом. Напряженность электрического поля при исследовании поликристаллических и нанокompозитных образцов NH_4HSO_4 составляла около 300 В/см.

Таким образом, для всех исследованных нанокompозитов на основе гидросульфата аммония наблюдается расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы гидросульфата аммония за счет понижения низкотемпературного фазового перехода T_2 . Величина сдвига температуры T_2 зависит от типа матрицы. Кроме того, по данным измерений коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$, полярное состояние в нанокompозитах сохраняется на 3–4 К выше температуры, при которой наблюдается максимум линейной диэлектрической проницаемости ϵ' ($T_1 \approx 271$ К).

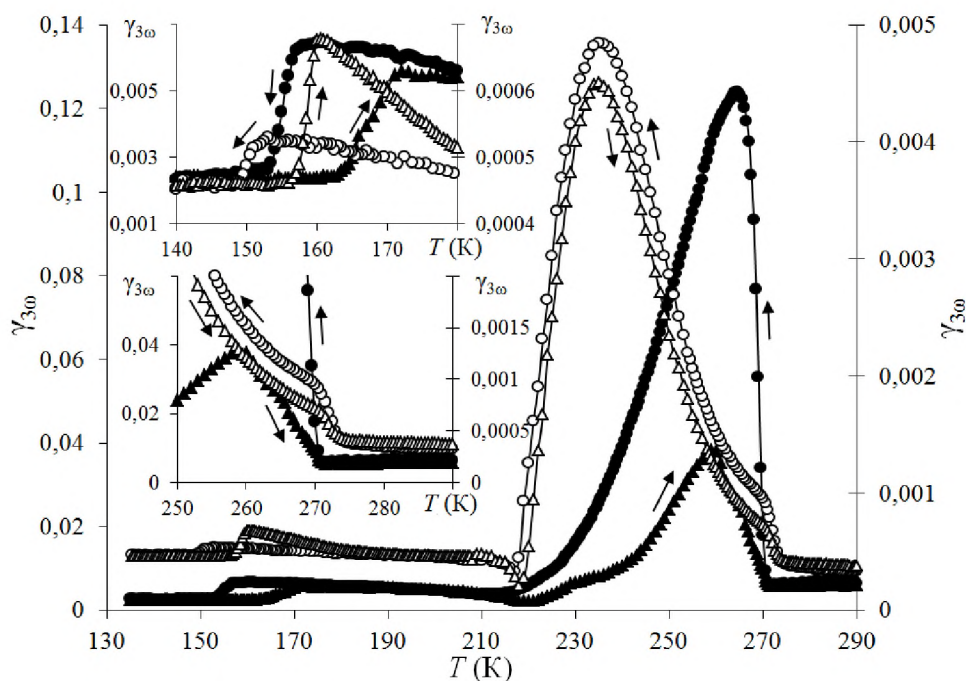


Рис. 5.3.4. Температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного NH_4HSO_4 (заполненные символы, левая ось) и для нанокompозита $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ (незаполненные символы, правая ось). На верхней и нижней вставке показаны зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного NH_4HSO_4 и для нанокompозита $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ около низкотемпературного и высокотемпературного фазовых переходов соответственно. Стрелки показывают направления изменения температуры

5.4. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрика $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, внедренного в нанопористые матрицы MCM-41

Ниже приведены результаты исследований нанокompозитов, полученных при заполнении порошка MCM-41 с размерами пор 4,0 нм сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [A13].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для нанокompозитного и объемного поликристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показаны на рис. 5.4.1. Кривые $\epsilon'(T)$ получены в режиме охлаждения от комнатной температуры до 100 К и последующем нагреве. Для объемного сульфата аммония кривые ϵ' получены на частоте 1 кГц, а для нанокompозитного – на частоте 10 кГц. Выбор частоты был обусловлен следующими соображениями. На низких частотах аномалии ϵ' при температуре Кюри маскировались за счет поляризации типа Максвелла-Вагнера, характерной для неоднородных материалов. С другой стороны, пик ϵ' при фазовом переходе в сульфате аммония сильно уменьшается с ростом частоты, что обусловлено особенностями

ми динамики сульфатных групп [168]. Зависимости $\varepsilon'(T)$, приведенные на рис. 5.4.1, соответствуют частотам, при которых наблюдались максимальные относительные изменения ε' около фазового перехода.

На рис. 5.4.1 видно, что максимумы диэлектрической проницаемости видны как для поликристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так и для нанокompозитного. В поликристаллическом образце максимум ε' при охлаждении возникает при температуре $(223,5 \pm 0,3)$ К, что согласуется с литературными данными для монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [168]. В режиме нагрева максимум ε' смещается в сторону высоких температур на $\sim 1,5$ градуса, что также согласуется с наблюдавшимся для монокристаллического сульфата аммония гистерезисом около 1 градуса [168]. Вид аномалий диэлектрической проницаемости в поликристаллическом сульфате аммония аналогичен тем, что наблюдались для монокристаллов вдоль оси c [169]. Однако максимальное значение ε' примерно в 5 раз меньше, что, по-видимому, связано с усреднением по ориентациям кристаллографических осей.

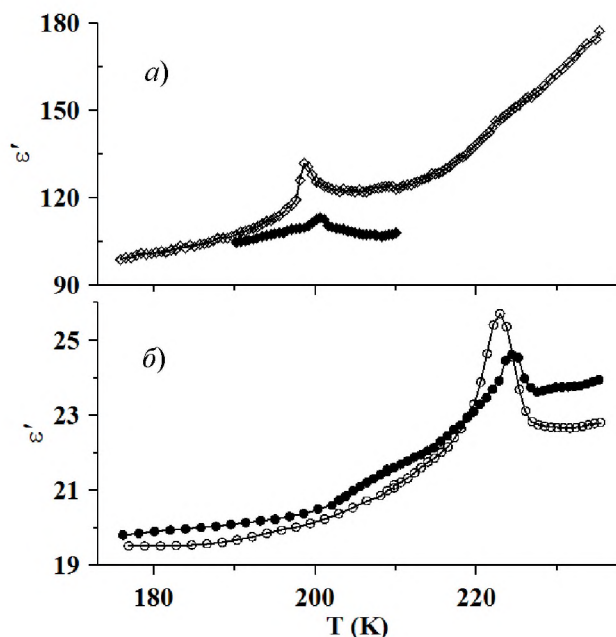


Рис. 5.4.1. Зависимость $\varepsilon'(T)$ для наноструктурированного (а) и объемного (б) сульфата аммония. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

Положения максимумов ε' , наблюдавшихся в режиме охлаждения и нагрева для композитного образца, значительно смещены в область низких температур. При охлаждении максимум ε' наблюдается около $198,6 \pm 0,3$ К и

при нагреве – $(200,6 \pm 0,3)$ К. Таким образом, фазовый переход в малых частицах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, находящихся в матрице МСМ-41, смещается в сторону низких температур примерно на 25 градусов, что соответствует относительному смещению $\Delta T_c/T_c$ более, чем на 10%. Тепловой гистерезис для частиц $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в порах МСМ-41 составляет около 2 К, что незначительно отличается от гистерезиса, наблюдаемого для моно- и поликристалллов сульфата аммония.

Отметим, что на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе сульфата аммония в ограниченной геометрии виден очень слабо выраженный пик. Тогда как для поликристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аномалии $\text{tg}\delta$ около фазового перехода выражены ярко (рис. 5.4.2). На вставке к рис. 5.4.2 видно, что кривая $\text{tg}\delta(T)$, полученная для нанокompозита, содержит аномалию около 220 К, которая, вероятно, возникает из-за небольшого количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, не вошедшего в поры.

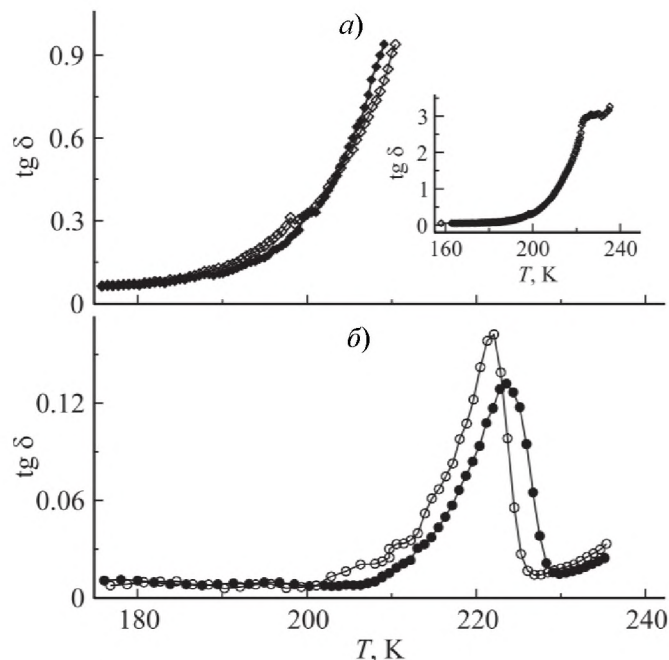


Рис. 5.4.2. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для наноструктурированного (а) и объемного (б) сульфата аммония. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение. На вставке показана зависимость $\text{tg}\delta(T)$ для нанокompозита полученная при охлаждении в более широком температурном интервале

Результаты, полученные методом нелинейной диэлектрической спектроскопии для поликристаллического и нанокompозитного сульфата аммония, представлены на рис. 5.4.3. Видно, что зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ не позволяет судить о температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном и нанокompозитном сульфате аммония, что может быть связано с малым изменением диэлектрической проницаемости при фазовом переходе и малым значением спонтанной поляризации. Таким образом, метод нелинейной диэлектрической спектроскопии является неэффективным в конкретном случае сульфата аммония.

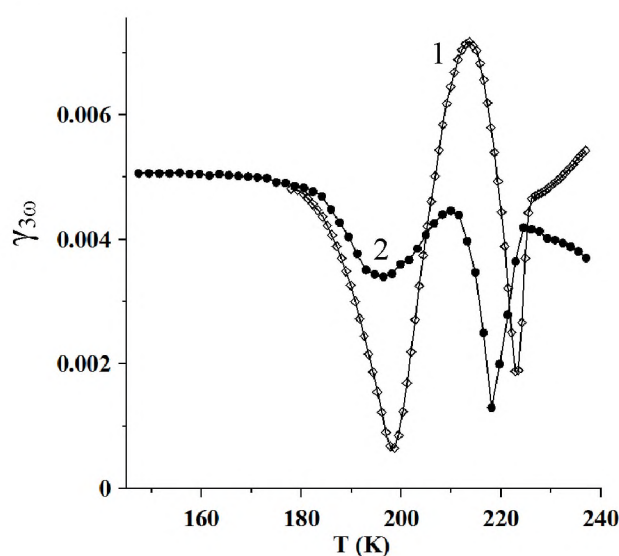


Рис. 5.4.3. Температурная зависимость коэффициента третьей гармоники для наноструктурированного (1) и объемного (2) образцов сульфата аммония

Таким образом, обнаружено существенное понижение температуры Кюри на ~ 25 градусов для наночастиц сульфата аммония, внедренного в поры мезопористых силикатных материалов MCM-41, по сравнению с объемным $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Температурный гистерезис фазовых переходов для нанокompозитов равнялся примерно 2 градусам, что близко к значению температурного гистерезиса в объемном сульфате аммония.

5.5. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических нанокompозитах на основе $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

Исследовались нанокompозитные образцы, полученные внедрением тиомочевин $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в пористые пленки оксида алюминия Al_2O_3 с размером пор 100 и 60 нм, а также в мезопористые силикатные материалы SBA-15

(7,5 нм) и MCM-41 (4,0 нм) [A14,A26,A33]. Коэффициент заполнения пор Al_2O_3 , SBA-15 и MCM-41, оцененный по изменению массы образцов, составлял ~ 60 , ~ 50 и ~ 55 % соответственно.

Температурная зависимость $\varepsilon'(T)$, полученная для монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, представлена на рис. 5.5.1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости в диапазоне 10^3 – 10^6 Гц практически отсутствует. Температурная зависимость ε' , полученная для монокристалла тиомочевины, хорошо согласуется с опубликованными ранее результатами [170]. Аномалия $\varepsilon'(T)$ при температуре $T_c \approx 169$ К соответствует фазовому переходу из сегнетоэлектрической фазы I в фазу II. Более слабый рост ε' виден около температуры T_i фазового перехода между несоизмерной фазой IV и параэлектрической фазой V. Максимум диэлектрической проницаемости в интервале промежуточных температур соответствует появлению сегнетоэлектрической фазы III.

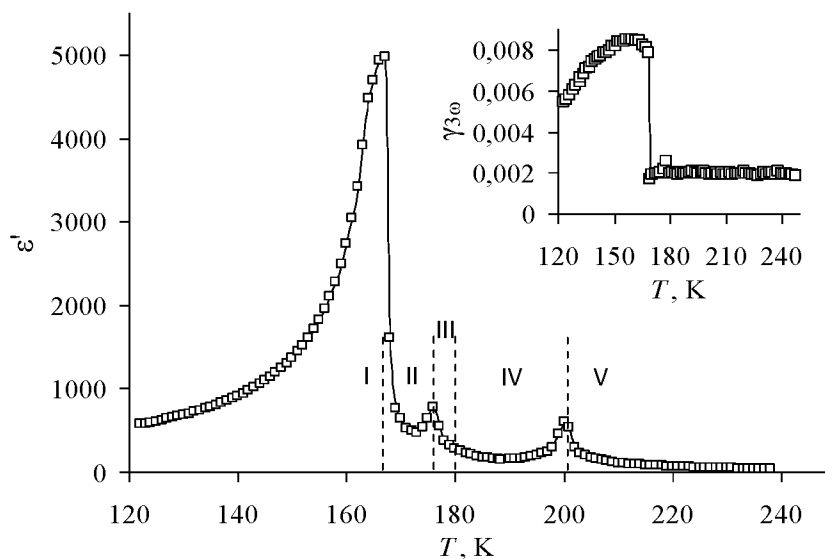


Рис. 5.5.1. Зависимость $\varepsilon'(T)$ для монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, полученная при измерении вдоль сегнетоэлектрической оси a на частоте 10 кГц. Пунктиром обозначены температурные границы фаз в тиомочевине. На вставке показана зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для монокристалла $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

В отличие от объемной тиомочевины, для нанокompозитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{SBA-15}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ наблюдается частотная зависимость диэлектрической проницаемости и сдвиг температур фазо-

вых переходов. На рис. 5.5.2 и 5.5.3 показаны температурные зависимости ϵ' , полученные для нанокompозитных образцов тиомочевины на основе пленок пористого оксида алюминия и мезопористых силикатных матриц соответственно, в сравнении с ϵ' поликристаллической тиомочевины.

Согласно рис. 5.5.2, *a*, для поликристаллической тиомочевины на зависимости $\epsilon'(T)$ наиболее заметны две аномалии при температурах T_c и T_i . Оба перехода размыты, что связано с тем, что в $SC(NH_2)_2$ значительные изменения диэлектрической проницаемости наблюдаются только вдоль оси *a*, а по осям *b* и *c* ϵ' меняется незначительно. Тем не менее температуры фазовых переходов T_c и T_i , определенные по максимумам ϵ' , соответствуют монокристаллическому образцу тиомочевины. Аномалия диэлектрической проницаемости, соответствующая сегнетоэлектрической фазе III, слабо различима.

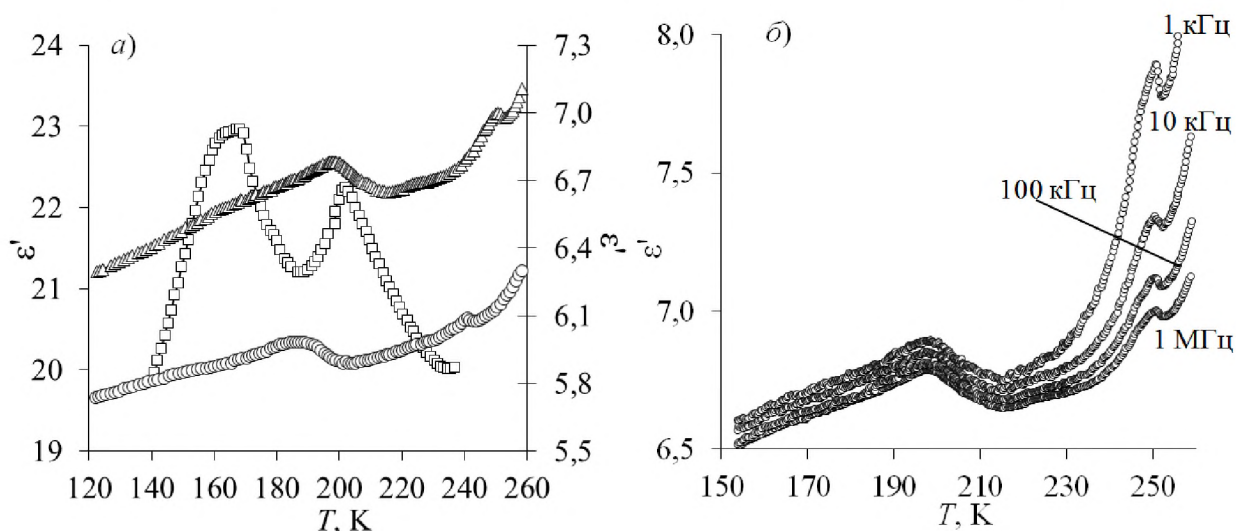


Рис. 5.5.2. Зависимости $\epsilon'(T)$, полученные на частоте 10 кГц для поликристаллической тиомочевины (квадраты, левая ось) и для тиомочевины, внедренной в пленки Al_2O_3 с размерами пор 100 нм (круги, правая ось) и 60 нм (треугольники, правая ось) (*a*). Зависимости $\epsilon'(T)$, полученные на разных частотах, для нанокompозита $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (*b*)

Для нанокompозитных образцов зависимости $\epsilon'(T)$ сильно размыты (рис. 5.5.2 и 5.5.3). Пики диэлектрической проницаемости, соответствующие фазовым переходам I→II и IV→V тиомочевины, внедренной в пористые матрицы, сдвинуты в область высоких температур. Величина сдвига температур T_c и T_i зависит от размера пор и от типа матриц. Аномалия диэлектрической проницаемости, которая соответствует промежуточной сегнетоэлектрической

фазе III, на зависимостях $\varepsilon'(T)$, полученных для нанокompозитной тиомочевины, не наблюдается. Однако на температурной зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ эта аномалия просматривается (рис. 5.5.4.).

На вставке рисунка 5.5.1 показана зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для монокристалла $SC(NH_2)_2$. Коэффициент $\gamma_{3\omega}$ резко уменьшается при температуре T_c за счет исчезновения спонтанной поляризации. Выше T_c коэффициент $\gamma_{3\omega}$ очень слабо меняется вплоть до комнатной температуры, за исключением незначительного роста в диапазоне появления промежуточной сегнетоэлектрической фазы III. Ранее нелинейные диэлектрические свойства изучались для монокристаллов $SC(NH_2)_2$ только в пределах промежуточной сегнетоэлектрической фазы III [253].

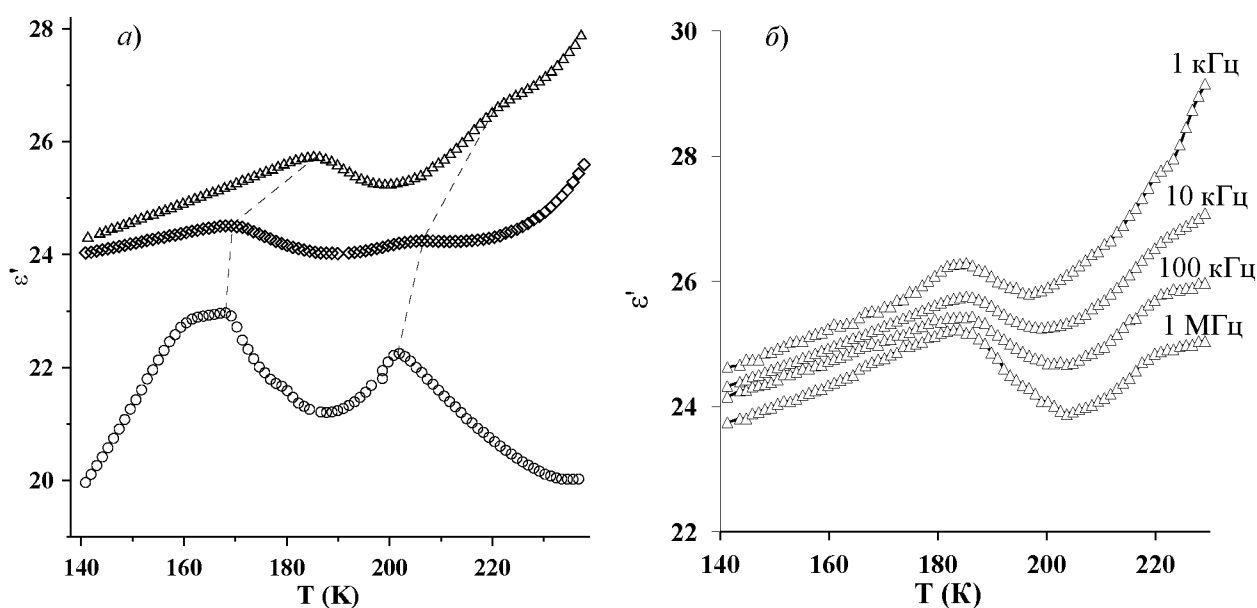


Рис. 5.5.3. Зависимости $\varepsilon'(T)$ на частоте 10 кГц для поликристалла тиомочевины (квадраты) и композитов с $SC(NH_2)_2/SBA-15$ (ромбы) и $SC(NH_2)_2/MCM-41$ (треугольники) (а). Зависимости $\varepsilon'(T)$, полученные на разных частотах, для $SC(NH_2)_2/MCM-41$ (б)

Для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ уменьшение коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ наблюдается при более высоких температурах по сравнению с поликристаллической тиомочевиной, что свидетельствует о сдвиге температуры T_c в область высоких температур. Сдвиг температуры фазового перехода I→II в область высоких температур тем больше, чем меньше размер

кристаллов тиомочевины (рис. 5.5.4). При дальнейшем нагревании наблюдается небольшой пик коэффициента $\gamma_{3\omega}$, соответствующий появлению фазы III. Температура перехода в фазу III так же повышается тем сильнее, чем меньше размер кристаллов $SC(NH_2)_2$ в порах Al_2O_3 .

Таким образом, по данным диэлектрических исследований, обнаружено существенное повышение температур фазовых переходов I→II, II→III и IV→V для тиомочевины, находящейся в порах Al_2O_3 . Для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (100 нм) и $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (60 нм) повышение температуры T_c тиомочевины происходит на 21 и 31 К соответственно. Температура T_i несоизмерного перехода увеличивается на 39 и 49 К соответственно.

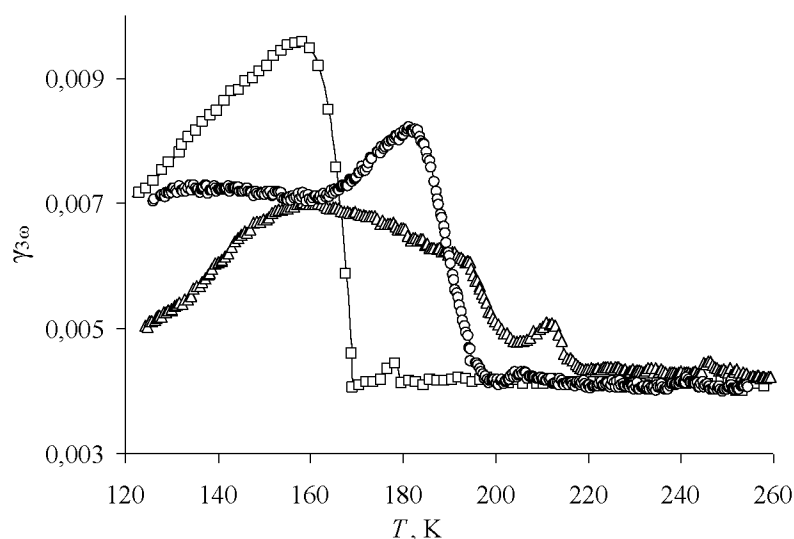


Рис. 5.5.4. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для поликристалла тиомочевины (квадраты) и для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (100 нм) (круги) и $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (60 нм) (треугольники)

На температурных зависимостях $\gamma_{3\omega}(T)$, полученных для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/SBA-15$ и $SC(NH_2)_2/MCM-41$, видны очень широкие пики (рис. 5.5.5), свидетельствующие о появлении полярных областей выше максимумов ϵ' при T_c . Этот результат согласуется с сильным уширением пиков ϵ' , наблюдаемых для нанокompозитов.

Температура, при которой наблюдается максимум $\gamma_{3\omega}$ для поликристаллической тиомочевины, находится ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c , тогда как максимумы $\gamma_{3\omega}$ для нанокompозитов находятся очень близко с максимумами ϵ' . Это позволяет предположить, что макси-

мальное значение коэффициента третьей гармоники для размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов наблюдается около точки сегнетоэлектрического фазового перехода. В этой связи измерения $\gamma_{3\omega}(T)$ можно использовать для определения температуры размытых фазовых переходов.

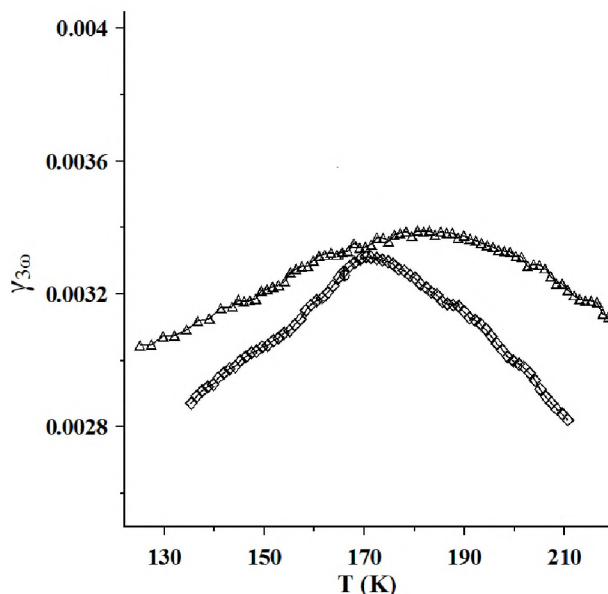


Рис. 5.5.5. Температурные зависимости коэффициента $\gamma_{3\omega}$ для композитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{SBA-15}$ (ромбы) и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ (треугольники)

Таким образом, для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, внедренной в SBA-15 и MCM-41, происходит повышение температуры T_c на 2 и 15 К соответственно. Температура несоразмерного перехода T_i увеличивается на 3 и 10 К соответственно.

5.6. Исследование фазовых переходов в органических сегнетоэлектриках $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ и $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$, внедренных в нанопористые матрицы

В данном параграфе приводятся результаты исследований нанокомпозитов, полученных при внедрении органических сегнетоэлектриков семейства диизопропиламмония (DIPAC, DIPAB, DIPAI) в нанопористые матрицы.

Хлорид диизопропиламмония использовался для создания нанокомпозитов на основе опала [A34, A40, A44]. Коэффициент заполнения пор опала составлял около 80%. Рентгенограммы поликристаллического (база данных ICDD, код 00-009-0589) и нанокомпозитного DIPAC показаны на рис. 5.6.1.

Рентгенограмма нанокомпозита DIPAC/опал имеет широкий пик с центром около 20° , обусловленный аморфным оксидом кремния. Также можно

увидеть основные пики кристаллического DIPAC. Кристаллическая структура на рис. 5.6.1, б подтверждает формирование структуры DIPAC в порах опала.

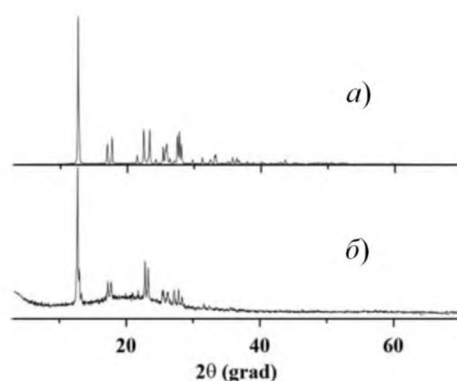


Рис. 5.6.1. Рентгенограммы поликристаллического DIPAC (а) и нанокompозита DIPAC/опал (б)

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , полученные на нескольких частотах для поликристаллического DIPAC (рис. 5.6.2, а), согласуются с данными для объемного DIPAC, приведенными в [172]. Острый максимум на кривых $\epsilon'(T)$, который соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу, наблюдается при 442,5 К при нагревании и при 439,1 К при охлаждении. Положение пика не зависит от частоты, в то время как значение ϵ' уменьшается с ростом частоты.

Диэлектрические аномалии для DIPAC в опале смещены к низким температурам и размыты (рис. 5.6.2, б). Локальные максимумы ϵ' видны около 439 К при нагревании и 427 К при охлаждении. Температурный гистерезис увеличился с $\Delta T_c = 3,4$ К для объемного DIPAC до $\Delta T_c = 12$ К для наночастиц DIPAC в опале. Разница между температурами фазового перехода при нагревании и охлаждении обычно свидетельствует о переходе первого рода, поэтому увеличение ΔT_c для DIPAC в опаловой матрице, по сравнению с объемным DIPAC, может указывать на сдвиг перехода от трикритической точки [59]. Значения $\epsilon'(T)$, измеренные на частоте 10 кГц для нанокompозита из опала, заметно выше, чем в объеме, в то время как пики менее выражены. Можно предположить, что такой общий рост диэлектрической проницаемости в широком интервале температур обусловлен поляризацией Максвелла-Вагнера [246]. Уменьшение диэлектрической проницаемости с увеличением

частоты значительно сильнее для DIPAC в опаловой матрице, чем для объемного хлорида диизопропиламмония, что может быть связано с усилением поляризации Максвелла-Вагнера [246].

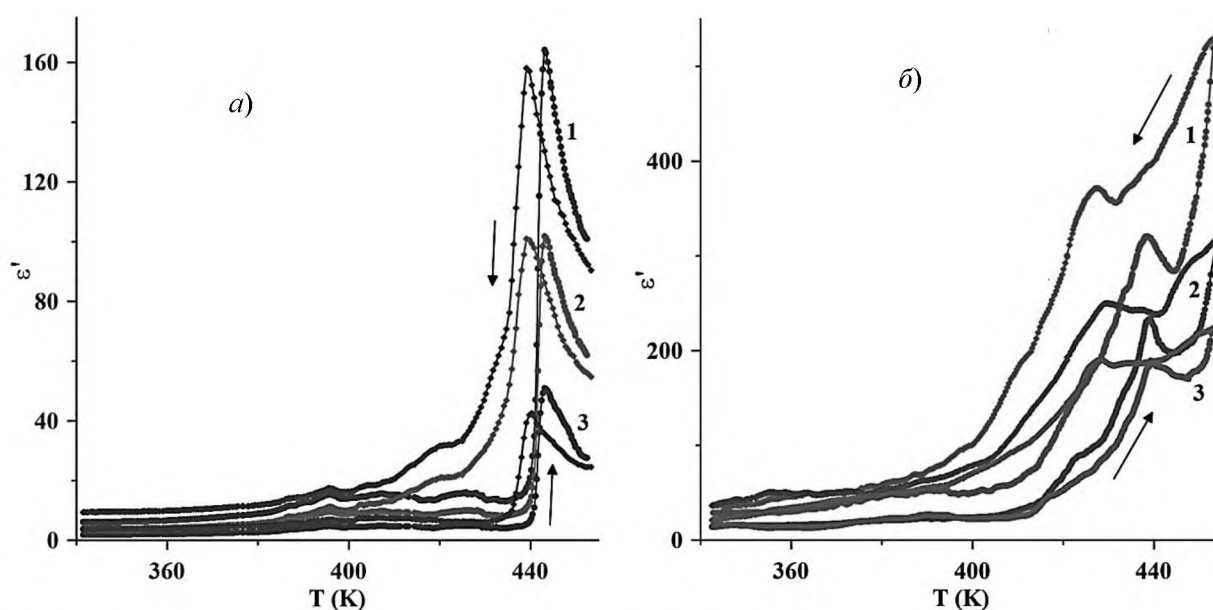


Рис. 5.6.2. Зависимости $\epsilon''(T)$ для объемного DIPAC (а), полученные на частотах 10 кГц (1), 100 кГц (2) и 1 МГц (3) и для нанокompозита DIPAC/опал (б), полученные на частотах 10 кГц (1), 20 кГц (2) и 30 кГц (3). Стрелки показывают направление изменения температуры

Результаты исследований температурных зависимостей сигнала ДТА объемного DIPAC и нанокompозита DIPAC/опал показаны на рис. 5.6.4. Эндотермические и экзотермические пики, соответствующие фазовым переходам первого рода в объемном и нанокompозитном образцах, были обнаружены при нагревании и охлаждении соответственно. Пики для нанокompозита DIPAC/опал заметно сместились к низким температурам, по сравнению с объемным DIPAC. Появление эндотермических и экзотермических пиков в объемном DIPAC согласуется с данными дифференциальной сканирующей калориметрии, представленными в [172].

Исследования объемного DIPAC и нанокompозита DIPAC/опал методом нелинейной диэлектрической спектроскопии представлены на рис. 5.6.4. Кривые $\gamma_{3\omega}(T)$, полученные при нагреве и охлаждении, указывают на понижение температуры Кюри и увеличение термического гистерезиса фазового перехода для нанокompозита DIPAC/опал, по сравнению с объемным DIPAC.

Температуры, при которых наблюдаются минимумы коэффициента третьей гармоники в режиме нагрева и охлаждения, соответствуют данным, представленным на рис. 5.6.2, б и рис. 5.6.3.

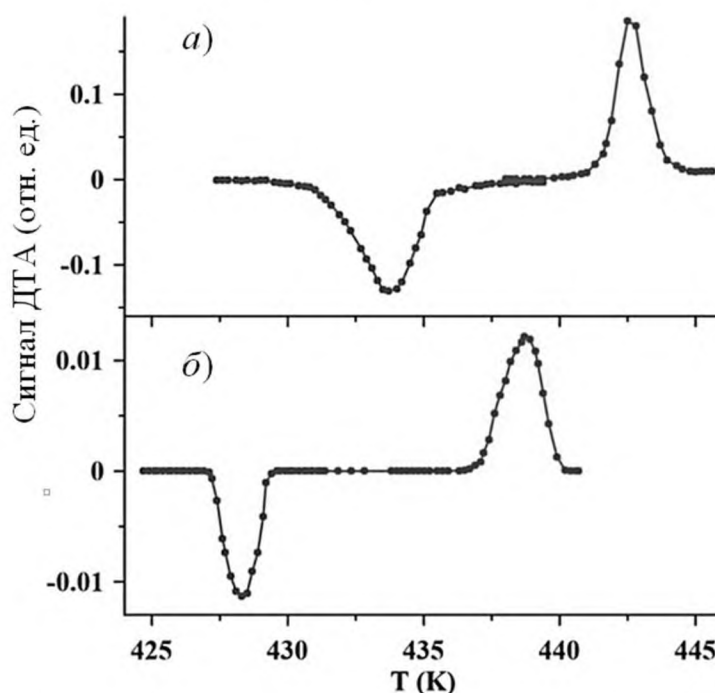


Рис. 5.6.3. Температурные зависимости сигнала ДТА для объемного DIPAC (а) и нанокompозита DIPAC/опал (б)

В заключение, сегнетоэлектрический фазовый переход для нанокompозитов DIPAC/опал смещен к низким температурам, по сравнению с объемным DIPAC. Кроме того, увеличивается температурный гистерезис фазового перехода.

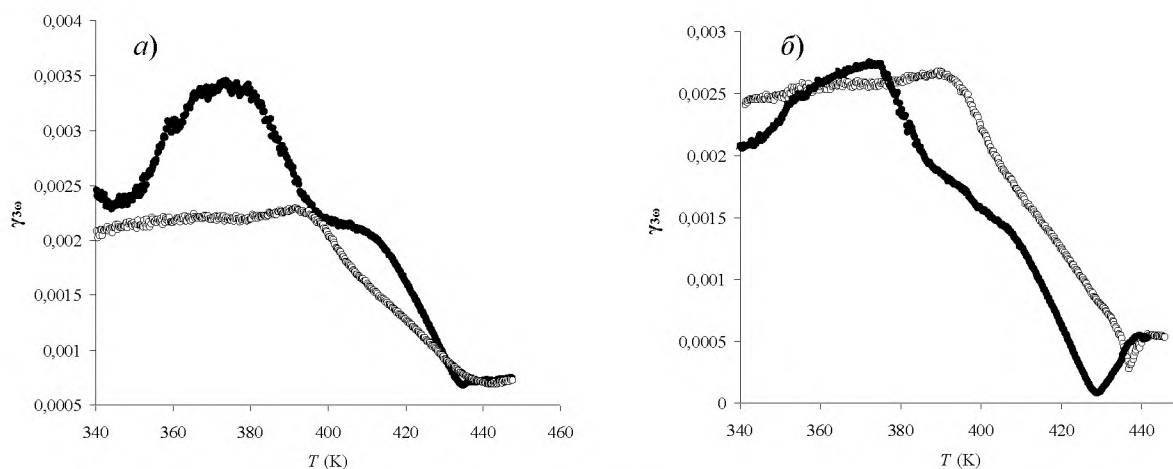


Рис. 5.6.4. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного DIPAC (а) и нанокompозита DIPAC/опал (б). Незаполненные символы соответствуют нагреву, заполненные – охлаждению

Из бромиды диизопропиламмония создавались наноконпозиты, полученные путем внедрения DIPAB в пленки пористого оксида алюминия, имеющие диаметр пор 330, 100 и 60 нм [A37, A39–A41, A43, A49]. Степень заполнения пор Al_2O_3 , определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 60%.

Согласно рентгенограмме, полученной при комнатной температуре, DIPAB имеет структуру $P2_1$, при которой в процессе нагрева и охлаждения возникает один фазовый переход (карточка CCDC №770675). Результаты, полученные методом ДТА для объемного DIPAB, приведены на рис. 5.6.5.

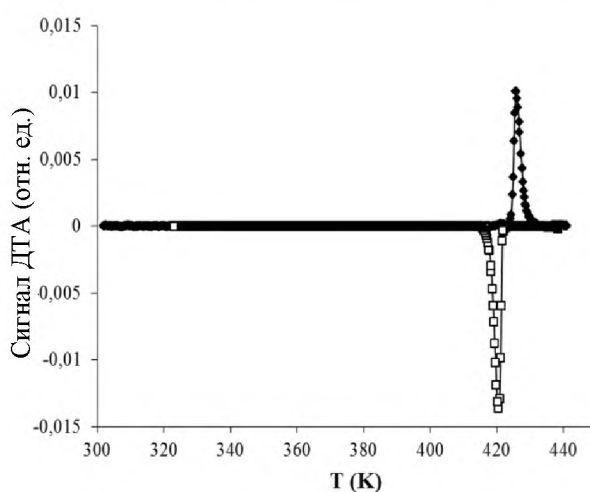


Рис. 5.6.5. Температурная зависимость сигнала ДТА для порошка DIPAB. Заполненные символы соответствуют нагреву, незаполненные – охлаждению

На рис. 5.6.6 представлены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ в режиме нагрева и охлаждения для объемного образца DIPAB и заполненных пленок Al_2O_3 с различными размерами пор. Максимумы на кривых $\varepsilon'(T)$ для объемного образца наблюдаются при температуре 426 К, что соответствует структурному переходу $P2_1 \rightarrow P2_1/m$ и согласуется с результатами, представленными в [173]. При охлаждении максимум ε' сдвигается в сторону низких температур примерно на 3–4 К. Для наноконпозитов DIPAB/ Al_2O_3 аномалии диэлектрической проницаемости в области фазового перехода менее выражены и сдвигаются в сторону низких температур, по сравнению с

объемными образцами. Рост диэлектрической проницаемости в композитах DIPAB/ Al_2O_3 при увеличении температуры, по-видимому, обусловлен вкладом поляризации Максвелла-Вагнера [246], которая возникает за счет перераспределения зарядовой плотности на границах раздела матрицы Al_2O_3 и включений DIPAB. Отметим также, что наряду с понижением температуры фазового перехода и значительным его размытием в нанокompозитах увеличивается температурный гистерезис фазовых переходов.

Для установления температурной области существования сегнетоэлектрической фазы были исследованы нелинейные диэлектрические свойства объемного DIPAB и нанокompозитов на его основе. На рис. 5.6.7 представлены температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ исследованных образцов. Согласно результатам, полученным при нагреве, для DIPAB и композитов DIPAB/ Al_2O_3 (330 и 100 нм) высокие значения коэффициента $\gamma_{3\omega}$ наблюдаются в интервале температур от комнатной до 423 и 420 К соответственно. Выше указанных температур коэффициент третьей гармоники меняется незначительно, что связано с переходом образцов в параэлектрическое состояние. Другая картина наблюдается для композита DIPAB/ Al_2O_3 (60 нм), где резкий рост коэффициента $\gamma_{3\omega}(T)$ происходит в интервале температур 403–418 К при нагреве и 401–416 при охлаждении. При втором и последующих проходах так же прослеживаются два фазовых перехода. В таблице 5.9.1 представлены температуры фазовых переходов, определенные по зависимостям $\gamma_{3\omega}(T)$, при нагреве и охлаждении для всех исследованных образцов.

Как было показано в [254], для объемного ромбического DIPAB ($P2_12_12_1$) наблюдаются два пика диэлектрической проницаемости при 417 и 425 К в процессе нагрева, и есть только один пик при охлаждении. В интервале между 417 К и 425 К кристалл принадлежит к полярной группе $P2_1$, а выше 425 К – неполярной $P2_1/m$, тогда как в процессе охлаждения он превращается непосредственно из $P2_1/m$ в $P2_1$. По-видимому, для нанокompозита DIPAB/ Al_2O_3 (60 нм) наблюдается такая же

последовательность фазовых переходов, однако два фазовых перехода наблюдаются как в процессе нагрева, так и в процессе охлаждения при температурах 403 и 418 К, и последовательность фаз отличается от объемного образца [254].

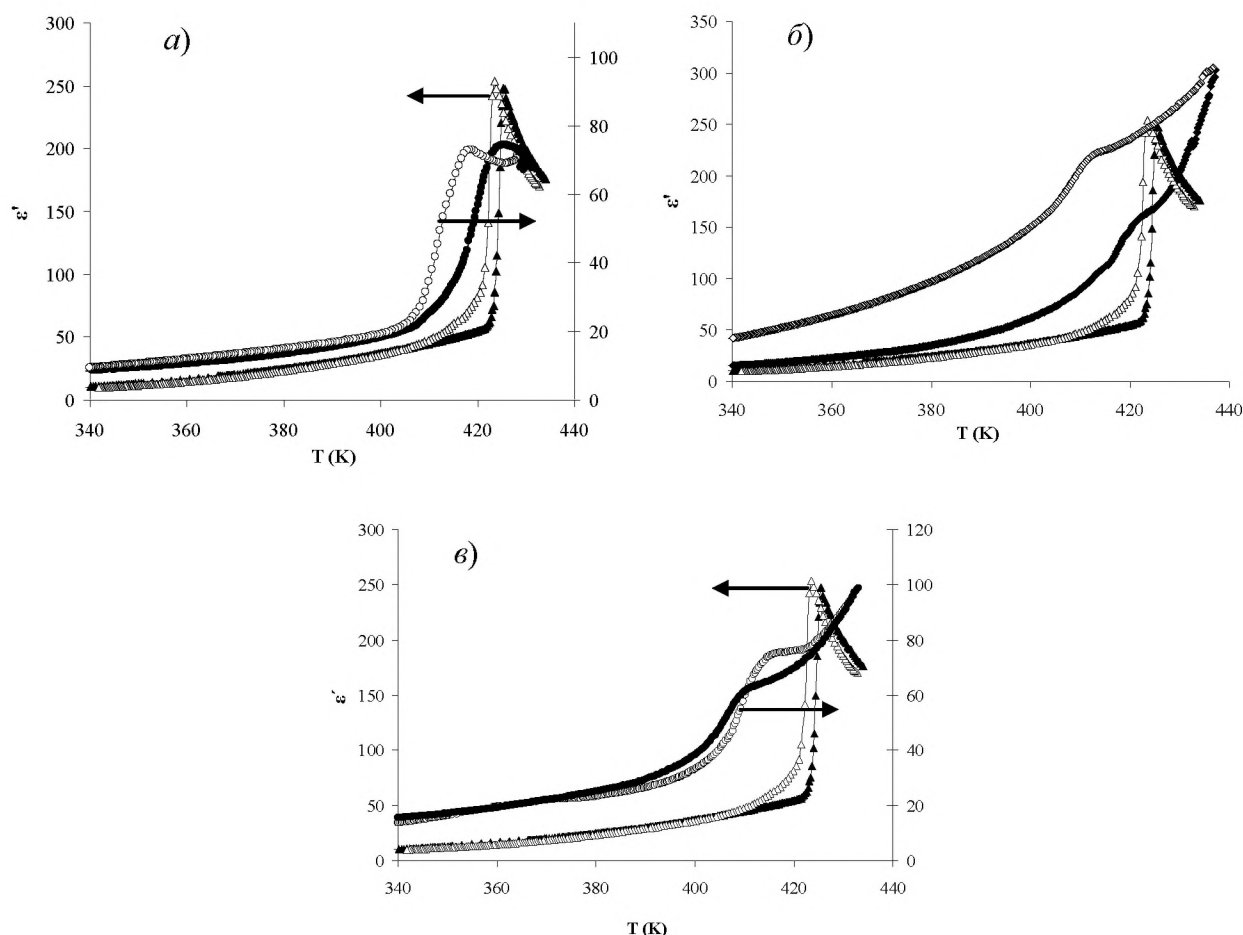


Рис. 5.6.6. Зависимости $\epsilon'(T)$ для объемного DIPAB (треугольники) и заполненных DIPAB пленок Al_2O_3 диаметром 330 (а), 100 (б) и 60 (в) нм (круги), полученные в режиме нагрева и охлаждения на частоте 1 кГц. Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

Таким образом, исследования выявили смещение температуры Кюри к низким температурам в нанокompозитных образцах DIPAB/ Al_2O_3 тем больше, чем меньше размер пор пленок Al_2O_3 . Для наночастиц DIPAB в порах Al_2O_3 размером 60 нм при нагреве и охлаждении наблюдаются два фазовых перехода, между которыми формируется сегнетоэлектрическая фаза.

Иодид диизопропиламмония использовался для создания нанокompозитов DIPAI/ Al_2O_3 (300, 190, 90 и 60 нм) [A38, A45–A47]. Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла от 40 до 60%. Со-

гласно рентгенограмме, полученной для поликристаллического DIPAl, при комнатной температуре иодид диизопропиламмония находится в орторомбической фазе $P2_12_12_1$ (карточка CCDC №1518484).

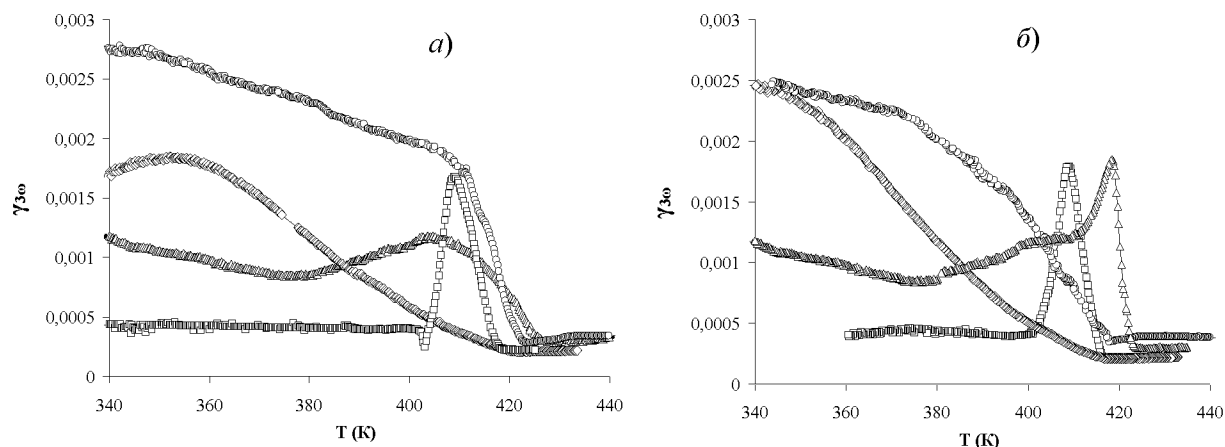


Рис. 5.6.7. Зависимости $\gamma_{30}(T)$ для заполненных DIPAB пленок Al_2O_3 диаметром 330 (круги), 100 (ромбы) и 60 нм (квадраты) полученные в режиме нагрева (а) и охлаждения (б). Для сравнения представлены зависимости $\gamma_{30}(T)$ для объемного DIPAB (треугольники)

Результаты исследований диэлектрической проницаемости ϵ' для образцов поликристаллического DIPAl на разных частотах представлены на рис. 5.6.8, а. При первом после синтеза нагреве до 390 К на зависимостях $\epsilon'(T)$ наблюдается одна аномалия, при температуре 381 К, соответствующая переходу из орторомбической фазы $P2_12_12_1$ в моноклинную фазу $P2_1/m$ [178]. При охлаждении температура перехода соответствует 361 К. Рост частоты приводит к уменьшению $\epsilon'(\omega)$, что совпадает с данными [178] для монокристаллов.

Таблица 5.6.1. Значения температуры Кюри для объемного и нанокомпозитного DIPAB

Образец	T_c , К (нагрев)	T_c , К (охлаждение)
DIPAB	$426,0 \pm 0,2$	$423,0 \pm 0,2$
DIPAB/ Al_2O_3 (330 нм)	423 ± 1	418 ± 1
DIPAB/ Al_2O_3 (100 нм)	420 ± 1	416 ± 1
DIPAB/ Al_2O_3 (60 нм)	$403 \pm 1/418 \pm 1$	$401 \pm 1/416 \pm 1$

Было обнаружено, что температурная предыстория меняет последовательность фазовых переходов в поликристаллическом образце DIPAl. Пред-

варительный нагрев образцов выше 420 К приводит к появлению двух фазовых переходов в режиме нагрева при температурах 363 и 378 К (рис. 5.6.8, б). В режиме охлаждения температура фазового перехода равна ~ 360 К. При дальнейших циклах нагрев-охлаждение наблюдаются два фазовых перехода при нагреве и один при охлаждении.

Результаты исследования поликристаллического DIPAI методом ДТА при нагреве и охлаждении для первого прохода до 390 К и после предварительного нагрева до температуры 420 К приведены на рис. 5.6.10, а. Как видно из рисунка, последовательность фазовых переходов меняется в зависимости от тепловой предыстории. Аномалии сигнала ДТА для поликристаллических образцов соответствуют температурам фазовых переходов, определенных по данным диэлектрических исследований на рис. 5.6.8.

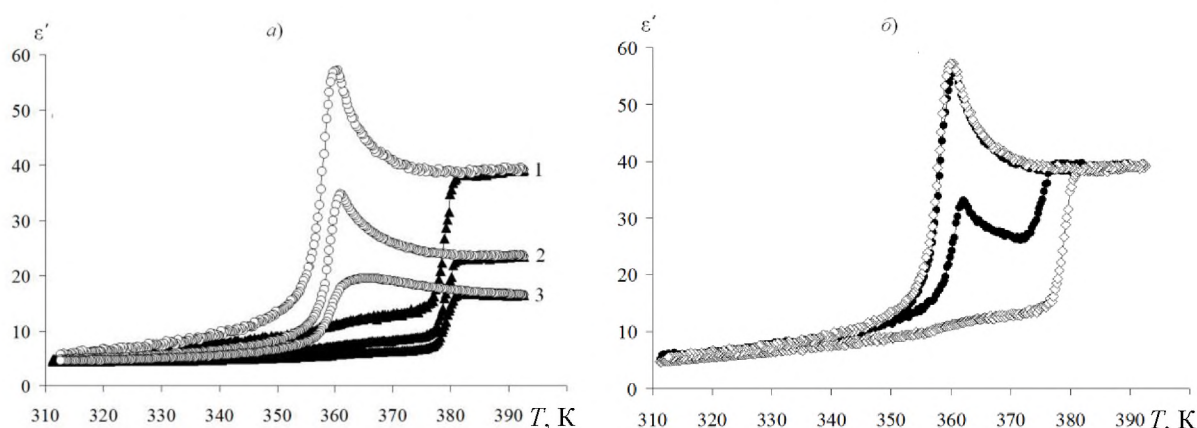


Рис. 5.6.8. Зависимости $\epsilon'(T)$ для поликристаллического образца DIPAI полученные при первом проходе от 300 до 390 К на частотах 1 кГц – 1, 10 кГц – 2 и 1 кГц – 3 (а). Зависимости $\epsilon'(T)$ для поликристаллического образца DIPAI, полученные на частоте 1 кГц при первом проходе до 390 К (ромбы) и после предварительного нагрева до 420 К (круги) (б). Заполненные символы соответствуют нагреву, незаполненные – охлаждению

Наличие двух фазовых переходов для поликристаллического DIPAI, вероятно, связано с формированием промежуточной сегнетоэлектрической фазы $P2_1$, согласно работе [177]. Для проверки данного предположения были исследованы нелинейные свойства образца DIPAI при первом после синтеза проходе до 390 К и после предварительного нагрева до 420 К. Согласно полученным результатам, при первом проходе до 390 К коэффициент $\gamma_{3\omega}$ в процессе нагрева и охлаждения слабо зависит от температуры, тогда как после

предварительного нагрева до 420 К резкий рост коэффициента $\gamma_{3\omega}$ начинается при 363 К и заканчивается при 378 К (рис. 5.6.9, б). В процессе охлаждения резкий рост $\gamma_{3\omega}$ начинается при 361 К. Указанные значения температур согласуются с данными, полученными при исследовании температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и сигнала ДТА. Следует отметить, что значения коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при нагреве до температуры 360 меньше, чем при охлаждении, что указывает на частичный переход DIPAI в параэлектрическую фазу. Выдержка образца при комнатной температуре более суток полностью переводит DIPAI в параэлектрическую фазу, и $\gamma_{3\omega}$ не растет при нагревании вплоть до температуры фазового перехода при 363 К.

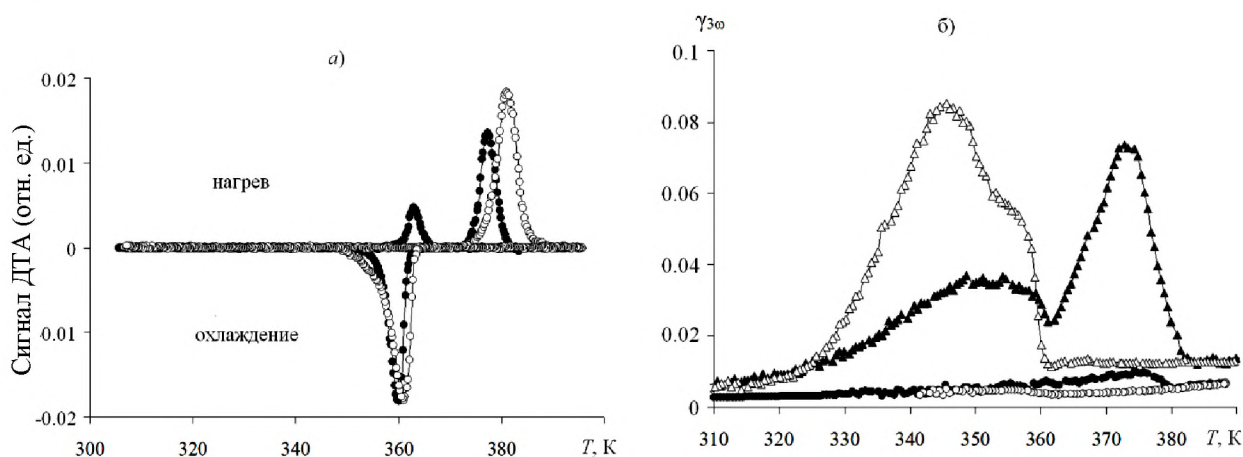


Рис. 5.6.9. Температурная зависимость сигнала ДТА для поликристаллического DIPAI (а). Незаполненные символы соответствуют первому после синтеза проходу до 390 К, заполненные символы – проходу после предварительного нагрева образца до 420 К. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для образца поликристаллического DIPAI, полученные при первом после синтеза проходе до 390 К (круги) и после нагрева до 420 К (треугольники) (б). Заполненные символы соответствуют нагреву, незаполненные – охлаждению

Для наноконкомпозитов DIPAI/Al₂O₃ результаты исследования зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ представлены на рис. 5.6.10 и 5.6.11 соответственно. На кривой $\varepsilon'(T)$, полученной для DIPAI/Al₂O₃ (300 нм), уже при первом проходе в режиме нагрева и охлаждения наблюдаются два перехода. Для наноконкомпозитов с другими размерами пор Al₂O₃ максимумы $\varepsilon'(T)$ размыты.

Для установления температурного интервала полярной фазы наноконкомпозиты DIPAI/Al₂O₃ были исследованы методом НДС. Согласно полученным результатам, резкий рост нелинейности возникает при первом и последую-

щих проходах, причем как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, что указывает на формирование сегнетоэлектрической фазы (рис. 5.6.11). Температурный интервал полярной фазы незначительно расширился и сдвигался к низким температурам при уменьшении размера пор (рис. 5.6.12).

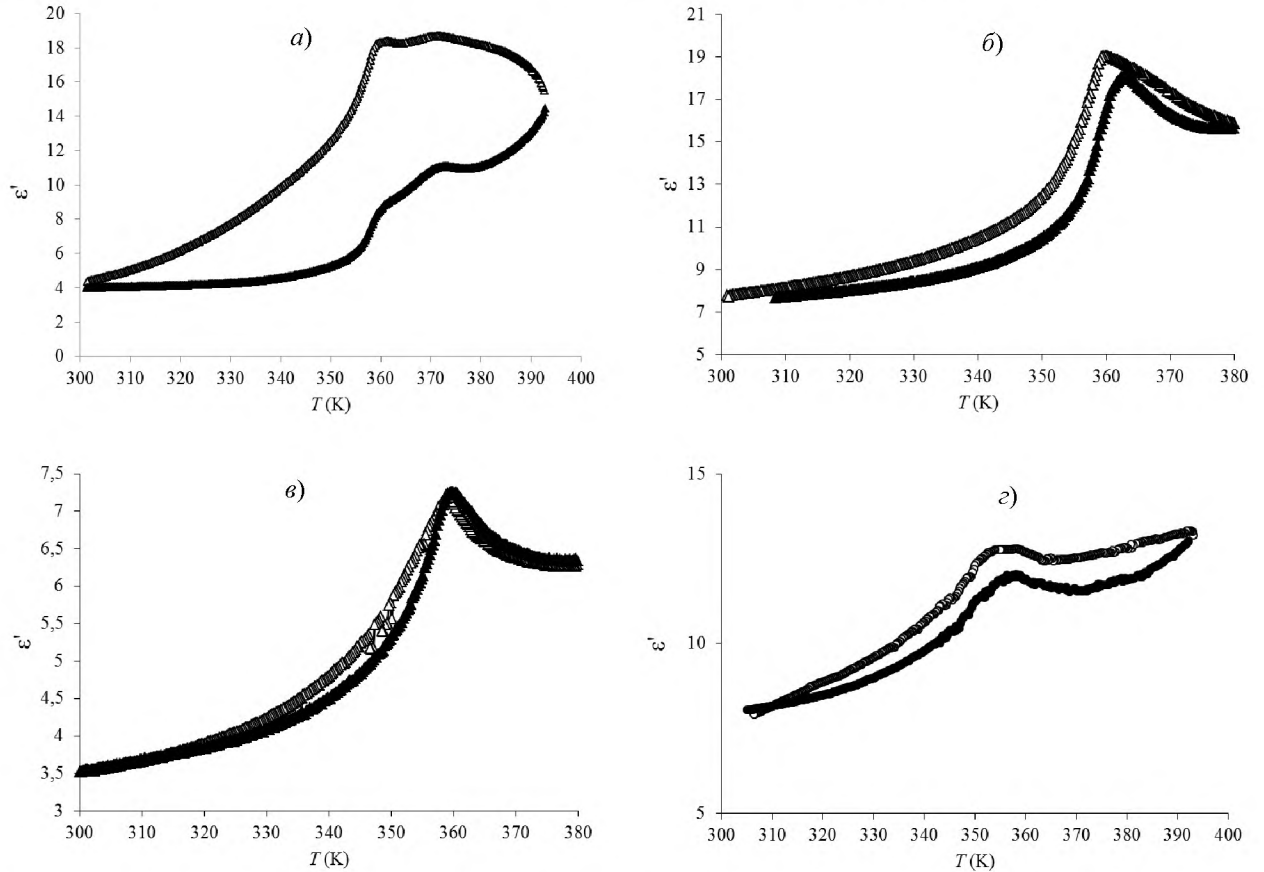


Рис. 5.6.10. Температурные зависимости ϵ' для нанокompозитов DIPA1/ Al_2O_3 с размерами пор 300 (а), 190 (б), 90 (в) и 60 (г) нм, полученные на частоте 10 кГц. Заполненные символы соответствуют нагреву, незаполненные – охлаждению

Обсудим различие структурных изменений в объемном и наноструктурированном DIPA1. Для DIPA1 в пленках Al_2O_3 отсутствует заметный температурный гистерезис фазовых переходов. При нагреве и при охлаждении фазовые переходы происходят при почти одинаковых температурах с формированием промежуточной полярной фазы P_{21} . Картина переходов близка к той, которая наблюдается для объемного предварительно нагретого до 420 К DIPA1 при нагреве. Отсутствие теплового гистерезиса для DIPA1/ Al_2O_3 является характерным для переходов второго рода с обычной быстрой кинетикой. В случае замедленной кинетики фазовых переходов наблюдается температурный

гистерезис, величина которого определяется скоростью изменения температуры. Если наблюдается последовательность фазовых переходов, то величина температурного гистерезиса может определяться областями существования определенных структурных модификаций. Такая картина наблюдалась, например, в LiKSO_4 [255]. Результаты, полученные для объемного DIPAI, указывают на медленную кинетику фазовых переходов при охлаждении: неполярная моноклинная структура $P21/m$ сохраняется в переохлажденном состоянии вплоть до температуры, соответствующей равновесному переходу из полярной фазы $P21$ в параэлектрическую ромбическую фазу $P2_12_12_1$. Это стимулирует фазовый переход из переохлажденной фазы $P21/m$ в полярную фазу $P2_1$. Ниже 360 К фаза $P2_1$ находится в переохлажденном состоянии. Охлаждение до комнатной температуры постепенно переводит объемный DIPAI в неполярную фазу $P2_12_12_1$, о чем свидетельствует уменьшение $\gamma_{3\omega}$ до значений, наблюдавшихся при нагреве.

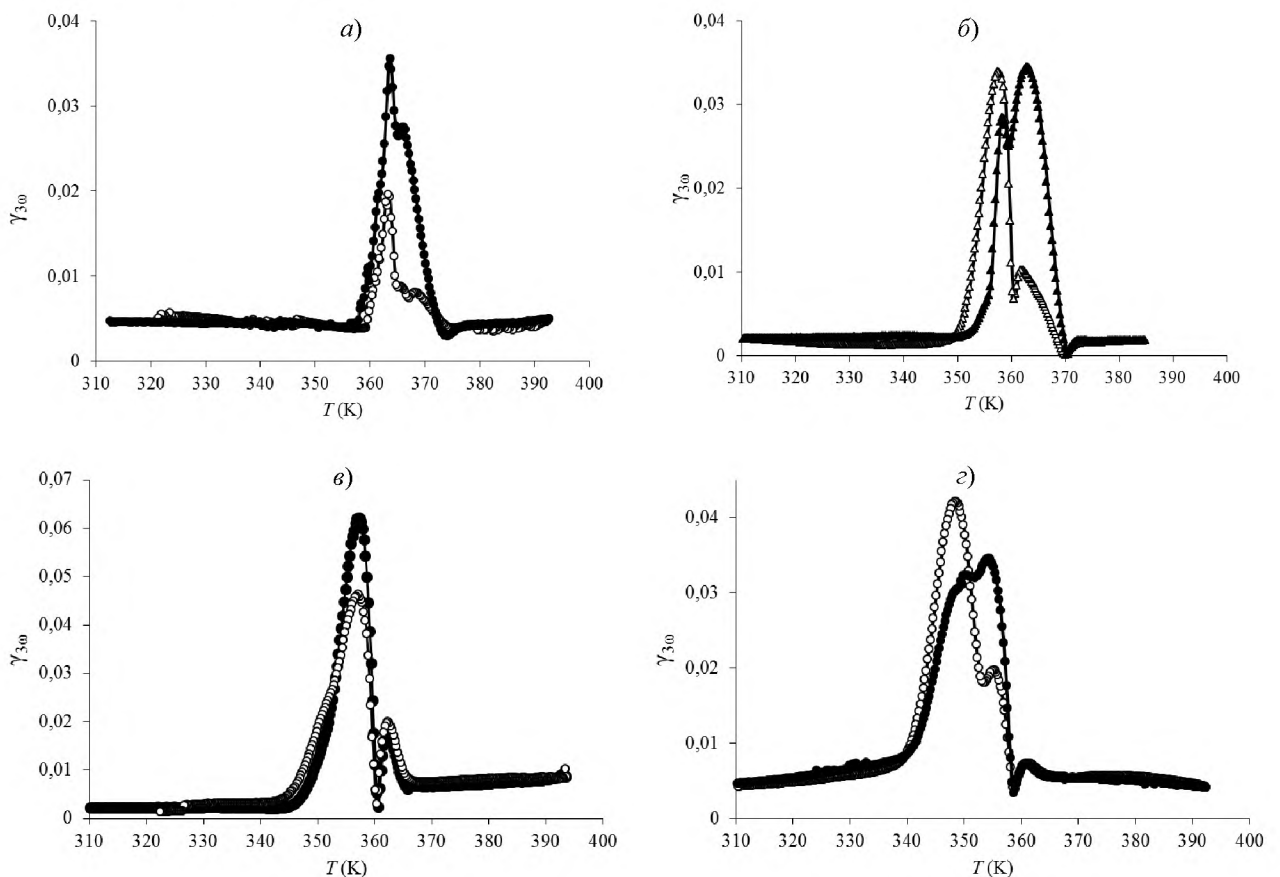


Рис. 5.6.11. Температурные зависимости $\gamma_{3\omega}$ для нанокompозитов DIPAI/ Al_2O_3 с размерами пор 300 (а), 190 (б), 90 (в) и 60 (г) нм. Заполненные символы соответствуют нагреву, незаполненные – охлаждению

Для подтверждения медленной кинетики переходов в объемном DIPAI при охлаждении нами были проведены дополнительные диэлектрические исследования со скоростью 0,2 К/мин (вместо 1 К/мин). При этом температура фазового перехода в полярную фазу в режиме охлаждения увеличилась на 5 К, а уменьшение коэффициента $\gamma_{3\omega}$ до значений, полученных при нагреве, произошло на 10 К выше, чем при скорости изменения температуры 1 К/мин.

Причины, по которым в предварительно не нагретом объемном DIPAI не формируется сегнетоэлектрическая фаза, требуют отдельного изучения, и данный вопрос остается открытым.

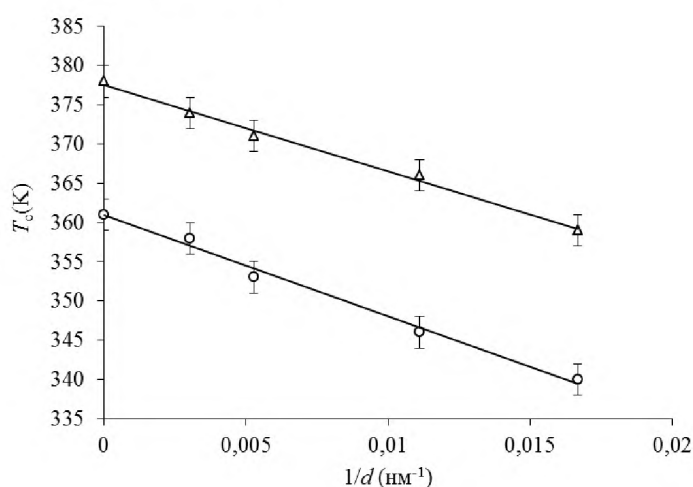


Рис. 5.6.12. Зависимость верхней (треугольники) и нижней (круги) границ интервала сегнетоэлектрической фазы в нанокompозитах DIPAI/Al₂O₃ при нагреве от обратного размера пор. Точка ноль соответствует объемному DIPAI

Таким образом, обнаружено влияние термической предыстории на возникновение сегнетоэлектрического состояния в поликристаллических образцах DIPAI. После предварительного нагрева выше 420 К в образцах формируется сегнетоэлектрическая фаза между 363 и 378 К. В процессе охлаждения сегнетоэлектрическое состояние существует от 361 до 300 К и при дальнейшей выдержке образца при комнатной температуре более суток полностью исчезает. При внедрении DIPAI в пористый оксид алюминия сегнетоэлектрическая фаза формируется уже при первом проходе в режиме нагрева и охлаждения. Границы полярной фазы смещаются к низким температурам при уменьшении размера пор пористого оксида алюминия. Полученные ре-

зультаты демонстрируют медленную кинетику переходов для объемного образца и значительное ускорение кинетики переходов для наночастиц в порах.

5.7. Влияние матрицы на свойства сегнетоэлектрической компоненты в нанокompозитах

Эффекты влияния ограниченной геометрии на свойства сегнетоэлектриков KNO_3 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, KIO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{SO}_4$, DIPAX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) сводятся к сдвигу температуры Кюри T_c , изменению температурного гистерезиса фазовых переходов ΔT , диэлектрической проницаемости ε' и коэффициента нелинейности. Основными механизмами, приводящими к изменению свойств сегнетоэлектрических частиц, находящихся в нанопористых матрицах, являются:

1. Размерные эффекты, характерные для изолированных частиц. В [256–259] было показано, что свободная энергия малой частицы F может быть записана как сумма объемной F_V и поверхностной F_S составляющих:

$$F = F_V + F_S = \int \left[\frac{1}{2} a(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} D(\nabla P)^2 \right] dV + \int \frac{1}{2} D \delta^{-1} P^2 dS, \quad (5.7.1)$$

где P – поляризация, T_0 – температура фазового перехода в объемном кристалле, α , β , γ – коэффициенты разложения Ландау, D – корреляционный фактор, δ – длина экстраполяции, определяемая как теоретическое расстояние от поверхности, на котором поляризация падает до нуля. Если поляризация на поверхности больше, чем внутренняя поляризация частицы, то $\delta < 0$, в противном случае $\delta > 0$ [258]. Для сферической частицы диаметром d зависимость температуры Кюри T_c от размера описывается уравнением

$$T_c = T_0 - \frac{6D}{\delta \alpha d}. \quad (5.7.2)$$

Стоит отметить, что длина экстраполяции δ зависит от размера и формы сегнетоэлектрической частицы. Влияние формы и размера на полярные свойства наночастиц рассматривалось в работах [258–261]. В частности было показано, что в слабо вытянутых вдоль полярной оси наноцилиндрах деполяризующее поле приводит к подавлению спонтанной поляризации.

В сегнетоэлектрических нанокompозитах за счет развитой поверхности, на границе раздела включение/матрица могут возникать дополнительные деполяризующие поля [262,263]. Учет этих полей для нанокompозитов со сферическими сегнетоэлектрическими включениями, встроенными в диэлектрическую матрицу, приводит к понижению температуры фазового перехода, равному отношению постоянной Кюри-Вейса C включений к диэлектрической проницаемости матрицы ϵ [263]:

$$T_c^* \approx T_c - \frac{C}{\epsilon}, \quad (5.7.3)$$

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. Как было показано в параграфе 4.5, энергия электрического взаимодействия ΔF_{ij} для системы сегнетоэлектрических частиц складывается из энергии Кеезома и энергии Дебая (4.5.3). Кроме того, для нанокompозитов может быть существенной энергия электрического взаимодействия сегнетоэлектрических частиц с окружающей их диэлектрической матрицей (энергия Дебая): дипольные моменты сегнетоэлектрических частиц взаимодействуют с наведенными ими дипольными моментами в матрице. Хотя энергия Дебая убывает пропорционально шестой степени расстояния, она может быть сравнима с энергией Кеезома в связи с тем, что расстояние частица-матрица R_{cm} всегда меньше расстояния частица-частица R_{cc} в соседних порах.

В теоретических работах [257,264] было показано, что взаимодействие электрической природы между частицами в порах может значительно ослаблять 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 [264]:

$$\tilde{T}_c = T_c - \frac{2KVg^2}{\alpha_0}, \quad (5.7.5)$$

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_0 – коэффициент разложения Ландау.

3. Экранирование поляризации за счет натекания зарядов, возникающее в том случае, если в сегнетоэлектрической частице или в матрице существует отличная от нуля электропроводность [265]. Вопрос о влиянии экранирования на температуру фазового перехода в сегнетоэлектрических нанокompозитах рассматривался теоретически [263]. Эффекты экранирования приводят к снижению температуры Кюри согласно уравнению:

$$T_c^* \approx T_c - \frac{C\Lambda}{\varepsilon R}, \quad (5.7.6)$$

где T_c^* – температура Кюри с учетом достаточно сильного экранирования, T_c – температура Кюри без учета влияния экранирования, C – постоянная Кюри-Вейса, Λ – длина экранирования, ε и R – диэлектрическая проницаемость и радиус сегнетоэлектрического включения соответственно.

4. 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. Расчеты показывают, что температура фазового перехода сегнетоэлектрического компонента может значительно изменяться при учете напряжений [265,267].

Для сегнетоэлектрических наночастиц учет поверхностных механических напряжений важен с точки зрения изменения полярных свойств. Давление под кривой поверхностью определяется тензором поверхностных напряжений μ [268]. В работах [261,268–271] была проведена оценка влияния поверхностного натяжения на сегнетоэлектрические свойства наночастиц. Для наночастицы с радиусом кривизны $R = 5\text{--}50$ нм и тензором напряжений $\mu =$

0,5–50 Н/м эффективное поверхностное давление $\sigma \approx \mu/R \cdot 10^8\text{--}10^{10}$ Па [270]. В отсутствие релаксации механические напряжения порядка $10^8\text{--}10^{10}$ Па могут смещать температуру фазовых переходов на десятки градусов за счет электрострикционного эффекта.

Авторы [261], используя разложение Ландау-Гинзбурга, пришли к выводу, что всестороннее сжатие наночастицы подавляет спонтанную поляризацию и, как следствие, стабилизирует параэлектрическую фазу. Для сильно вытянутых наноцилиндров за счет сжимающих анизотропных механических напряжений сохраняются сегнетоэлектрические свойства и повышается температура Кюри. Когда $l \gg R$, зависимость температуры Кюри от радиуса R наноцилиндров имеет вид [261]:

$$T_{cr}(R) \approx \begin{cases} T_C - Q_{12} \frac{4\mu}{\alpha_T R} - \frac{2g_{12}}{\alpha_T R \lambda(R) + 2R^2/k_{01}^2}, & \lambda(R) > 0, \\ T_C - Q_{12} \frac{4\mu}{\alpha_T R} - \frac{g_{12}}{\alpha_T} \left(\frac{2}{R\lambda(R)} - \frac{2}{\lambda^2(R)} \right), & \lambda(R) < 0, \end{cases} \quad (5.7.4)$$

где $k_{01} \approx 2,408$ является наименьшим корнем функции Бесселя $J_0(k) = 0$, g_{12} – коэффициент, описывающий градиент энергии, Q_{12} – коэффициент электрострикции, μ – тензор напряжений, λ – корреляционная длина.

Если произведение $\mu \cdot Q_{12}$ отрицательно, то наблюдается увеличение полярных свойств в сегнетоэлектрических наноцилиндрах. Действие поверхностных напряжений в ограниченных цилиндрических частицах подобно эпитаксиальным напряжениям несоответствия в тонких пленках [272].

Используемые в работе нанопористые материалы (Al_2O_3 , SiO_2 , боросиликатные стекла) обладают низкими значениями коэффициентов линейного теплового расширения $\alpha \approx 3\text{--}6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [231,273] по сравнению с исследуемыми сегнетоэлектриками: $\text{KNO}_3 - \alpha_{11}(b) = 22,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{22}(a) = 23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{33}(c) = 182,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [274]; $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \alpha_{11}(b) = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{22}(a) = 200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{33}(c) = 80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [171]; $\text{KIO}_3 - \alpha_{11} = 27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{22} = 28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{33} = 52 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [275]; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \alpha = 100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [169]; $\text{NH}_4\text{HSO}_4 - \alpha = 50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [273]; $\text{DIPAX} - \alpha \approx 100 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [172–178]. Принимая во внимание барические коэффициенты dT_c/dp упомянутых выше сегнетоэлектриков (табл. 5.7.1), оце-

ним влияние механических напряжений на сдвиг фазовых переходов исследованных сегнетоэлектриков в условиях ограниченной геометрии.

Таблица 5.7.1. Величины барических коэффициентов исследуемых сегнетоэлектриков

вещество	Фазовый переход	dT_c/dp (К/ГПа)
KNO ₃ [136]	$T_{c(I-III)}$	+180
	$T_{c(III-II)}$	-200
SC(NH ₂) ₂ [171]	$T_{c(I-II)}$	-190
KIO ₃ [273]	$T_{c(IV-III)}$	+1,7
(NH ₄) ₂ SO ₄ [169]	T_c	-57
		-45
NH ₄ HSO ₄ [165,274]	$T_{c(I-II)}$	+140
	$T_{c(II-III)}$	+765

Для всех нанокompозитов на основе нитрата калия наблюдается понижение фазовых переходов I-III и III-II при охлаждении, причем переход из фазы III в фазу II смещается сильнее (табл. 5.7.2). Для нанокompозитов на основе пленок и порошков MCM-41 влиянием барического эффекта на температуры фазовых переходов I-III и III-II можно пренебречь. Ненапряженное состояние KNO₃ в порах MCM-41 соответствует температуре 420 К, а при охлаждении нитрат калия сжимается сильнее [274] чем SiO₂ [234]. Понижение высокотемпературного фазового перехода I-III для нанокompозитов KNO₃/Al₂O₃ так же позволяет пренебречь влиянием барического эффекта на температуры переходов.

Таблица 5.7.2. Значения T_{c1} , T_{c2} и ΔT для объемного и нанокompозитного нитрата калия

Образец	T_{c1}, T_{c2}, K	$\Delta T, K$
KNO ₃ (поликристалл)	397, 373	24
KNO ₃ /MCM-41 (3,7 нм)	395; 351	44
KNO ₃ /MCM-41 (2,6 нм)	395; 345	50
KNO ₃ /MCM-41 (4,0 нм пленка)	395; 325	70
KNO ₃ /Al ₂ O ₃ (240 нм)	385; 345	40
KNO ₃ /Al ₂ O ₃ (45 нм)	395; 305	90

Полученные результаты по сдвигу фазовых переходов KNO₃ в MCM-41 могут быть объяснены размерными эффектами, характерными для изолированных частиц [257], а также влиянием полей деполяризации [262]. Обращает на себя внимание тот факт, что температурный интервал сегнетоэлектриче-

ской фазы нитрата калия шире для случая нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, несмотря на то что у MCM-41 поры имеют гораздо меньший диаметр. Различия температур фазовых переходов нитрата калия в MCM-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 [256,263]. Тонкие стенки пор в MCM-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 MCM-41 по сравнению с частицами нитрата калия в Al_2O_3 .

Различное смещение температур фазовых переходов для нанокompозитов на основе порошка и пленки MCM-41 может быть связано с наличием металлической подложки. Возможно, подложка вызывает перераспределение зарядов на поверхности частиц, образовавшихся в порах. В рамках моделей [96,97] это приводит к изменению граничных условий и, следовательно, к изменению сдвига температуры перехода. Следует, однако, упомянуть и другие факторы, которые могут вызывать различия для фазовых переходов в KNO_3 в пленке и порошке MCM-41. К ним, прежде всего, относится различие коэффициента заполнения пор, который не превышал 60–65% для порошка MCM-41 и достигал 80% для пленки. При этом в случае пленки при медленном испарении воды в порах могли формироваться монокристаллы. Кроме того, нельзя исключить некоторого нарушения структуры пор молекулярного сита в процессе прессования порошка MCM-41 и соответствующего уменьшения степени упорядочения сетки пор.

Первые исследования влияния размера на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия были выполнены для тонких пленок [134,135]. Авторы показали, что пленки KNO_3 могут проявлять сегнетоэлектрические свойства даже при комнатной температуре. Там же [134,135] было показано, что поверхностные, а не размерные, эффекты (в частности поверхностные электрические поля) приводят к стабилизации сегнетоэлектрической фазы. Влияние ограниченной геометрии на свойства KNO_3 , внедренного в пористые стекла,

исследовалось в работах [104,189,190,278] методами дилатометрии [104], калориметрии [278], диэлектрической спектроскопии [278,279], дифракции нейтронов и рентгеновского излучения [190,279,280]. Во всех случаях для наноструктурированного нитрата калия сообщалось о расширении температурного интервала существования полярной фазы, которое увеличивалось при уменьшении размера пор. Для KNO_3 в пористых стеклах со средним диаметром пор 7 нм сегнетоэлектрическая фаза становится стабильной вплоть до 100 К после первого цикла нагрев-охлаждение [280]. Показано, что существует некоторый размер наночастиц нитрата калия (от 30 до 20 нм), меньше которого KNO_3 в пористых стеклах кристаллизуется только в сегнетоэлектрической фазе независимо от метода приготовления и температурной предыстории образцов [189]. Расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, находящегося в пористых стеклах, объяснялось авторами [104,190] возникающими механическими напряжениями и размерными эффектами.

При внедрении KIO_3 в пленку Al_2O_3 (240 нм) происходит сдвиг перехода II-III к низким температурам на 5 К (табл. 5.7.3), что, вероятно, связано с влиянием деполяризующих полей. В объемном иодате калия температура фазового перехода II-III повышается с ростом давления (табл. 5.7.1). Для других фазовых переходов в KIO_3 данных о влиянии давления нет, насколько нам известно. Влиянием барического эффекта на температуру перехода T_{c2} можно пренебречь поскольку иодат калия в порах Al_2O_3 находится в ненапряженном состоянии при комнатной температуре и при охлаждении сжимается сильнее [275] чем Al_2O_3 [231].

Для KIO_3 в порах нанокристаллической целлюлозы (50–100 нм) переход II-III повышается на 20 К (табл. 5.7.3). 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_c/dp для перехода II-III KIO_3 имеет низкое значение (табл. 5.7.1). 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.

Таблица 5.7.3. Значения температур фазовых переходов объемного и нанокompозитного KIO_3

Образец	$T_{c1}/T_{c2}/T_{c3}/T_{c4}$, К			
KIO_3 (поликристалл)	113	263	345,5	485
$\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (240 нм)	-	258	321,5	-
$\text{KIO}_3/\text{НКЦ}$ (50–100 нм)	-	283	370	-

Для сульфата аммония, несмотря на то, что барический коэффициент отрицателен (табл. 5.7.1), понижение температуры Кюри частиц $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, находящихся в МСМ-41, не может быть обусловлено деформацией сжатия со стороны матрицы МСМ-41. Температура ненапряженного состояния $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в порах МСМ-41 равна 450 К и, поэтому, при охлаждении нанокompозита $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{МСМ-41}$ до сегнетоэлектрического фазового перехода при 223,5 К сульфат аммония сжимается быстрее [169], чем матрица МСМ-41 [231]. Смещение фазового перехода к низким температурам на ~ 23 К (табл. 5.7.4) может быть связано с размерными эффектами и эффектами, возникающими за счет деполяризующего поля.

Таблица 5.7.4. Значения температуры Кюри для объемного и нанокompозитного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Образец	T_c , К
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (поликристалл)	223,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{МСМ-41}$ (4,0 нм)	200,6

Причиной повышения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевинны, внедренной в нанопористые матрицы Al_2O_3 , SBA-15 и МСМ-41 (табл. 5.7.5), может быть деформация растяжения, возникающая в результате разных линейных коэффициентов теплового расширения $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и матриц. Оценим, следуя выражению (4.5.1), вклад барического эффекта в изменение температуры Кюри ΔT_c тиомочевинны, находящейся в контакте с Al_2O_3 и SiO_2 . Используя коэффициенты, представленные в таблице 5.7.6 и барический коэффициент для тиомочевинны (см. параграф 3.1), полу-

чим: $\Delta T_{c1} = 72$ К и $\Delta T_{c2} = 13$ К для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ и $SC(NH_2)_2/SiO_2$ соответственно. Учитывая, что поры матриц заполнены не полностью (приблизительно на 50%), истинный сдвиг температуры Кюри будет меньше расчетных значений, что хорошо согласуется с экспериментом (табл. 5.7.5).

Таблица 5.7.5 Значения температуры Кюри для объемной и нанокompозитной тиомочевины

Образец	T_c , К
$SC(NH_2)_2$ (поликристалл)	169
$SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (100 нм)	190
$SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (60 нм)	200
$SC(NH_2)_2/SBA-15$ (7,5 нм)	171
$SC(NH_2)_2/MCM-41$ (4,0 нм)	184

Таблица 5.7.6 Значения α , E и μ для $SC(NH_2)_2$, Al_2O_3 и SiO_2 [231]

Материал	α , $10^{-6} K^{-1}$	E , 10^{11} Па	μ
$SC(NH_2)_2$	20	-	-
Al_2O_3	6	3,8	0,3
SiO_2	4	0,7	0,2

Эта же причина возможна для низкотемпературного перехода в гидросульфате аммония (табл. 5.7.7). Используя значения величин α , E и μ для SiO_2 (табл. 5.7.6) и α для NH_4HSO_4 [273], получим $\Delta T_c = -56$ К.

Таблица 5.7.7. Значения температур Кюри объемного и нанокompозитного NH_4HSO_4

Образец	T_{c1} , К	T_{c2} , К	ΔT , К
NH_4HSO_4 (поликристалл)	163,5	270	106,5
$NH_4HSO_4/SBA-15$ (7,5 нм)	156	273	117
$NH_4HSO_4/опал$	156,5	273	113,5
$NH_4HSO_4/пор.$ стекло (7,0 нм)	139	273	131

Ранее исследовались свойства частиц NH_4HSO_4 , внедренных в пористые стекла с разными средними размерами пор (наименьший размер 23 нм) [281,282]. В отличие от [281,282], в наших исследованиях не был обнаружен гистерезис фазового перехода I→II. Кроме того, фазовый переход II→III сдвигался к низким температурам, что приводило к расширению интервала сегнетоэлектрической фазы для нанокompозитного гидросульфата аммония по сравнению с объемным NH_4HSO_4 .

Недавние исследования гидросульфата аммония, внедренного в пористые стекла (5–320 нм), показали [189,273], что уменьшение размера кристаллитов не влияет на род фазовых переходов, но приводит к значительному размытию переходов. При размерах кристаллитов менее 100 нм происходит заметное понижение обоих фазовых переходов. Изменение температур переходов авторы связывают с размерным эффектом и разницей в коэффициентах теплового расширения пористого стекла и гидросульфата аммония.

Для сегнетоэлектриков DIPAC, DIPAB, DIPAI, внедренных в нанопористые матрицы, наблюдается смещение сегнетоэлектрических фазовых переходов в низкотемпературную область (табл. 5.7.8). Исключением является наноккомпозит DIPAC/МСМ-41 (4,0 нм), фазовый переход в котором, по данным диэлектрических исследований, не выявлен. Снижение температуры переходов DIPAB и DIPAI в пенках Al_2O_3 с достаточно крупными порами (330 нм) не связано с размерным эффектом. Наиболее вероятным механизмом влияния размера пор на температуру Кюри в DIPAX ($X = Cl, Br, I$) является возникновение механических напряжений сжатия при нагреве вследствие большой разницы коэффициентов теплового расширения DIPAX и матриц ($\alpha_{DIPAX} \gg \alpha_{Al_2O_3, SiO_2}$). В литературе отсутствуют данные о влиянии гидростатического давления на температуру фазовых переходов в сегнетоэлектриках DIPAC, DIPAB и DIPAI, но из общих соображений следует [52], что для них барические коэффициенты должны быть отрицательны.

Таблица 5.7.8. Значения температур Кюри объемных и наноккомпозитных DIPAX ($X = Cl, Br, I$)

Образец	T_{c1}/T_{c2} , К	ΔT , К
$C_6H_{16}NCl$ (поликристалл)	442,5	
$C_6H_{16}NCl$ /опал	439	
$C_6H_{16}NBr$ (поликристалл)	426	
$C_6H_{16}NBr/Al_2O_3$ (330 нм)	423	
$C_6H_{16}NBr/Al_2O_3$ (100 нм)	420	
$C_6H_{16}NBr/Al_2O_3$ (60 нм)	403, 418	15
$C_6H_{16}NI$ (поликристалл)	363, 378	15
$C_6H_{16}NI/Al_2O_3$ (300 нм)	358, 374	16
$C_6H_{16}NI/Al_2O_3$ (190 нм)	353, 371	18
$C_6H_{16}NI/Al_2O_3$ (90 нм)	346, 366	20
$C_6H_{16}NI/Al_2O_3$ (60 нм)	340, 359	19

Результаты, приведенные в данной главе для нанокompозитов, позволяют сделать следующие выводы:

- В нанокompозитах на основе KNO_3 и пористых пленок Al_2O_3 обнаружено расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия от 40 до 90 К при уменьшении размера пор пленок Al_2O_3 от 240 до 45 нм, что можно объяснить размерными эффектами и влиянием деполяризующих полей.
- Показано, что для поликристаллических образцов KIO_3 аномалии коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при температурах 113, 263 и 345 К соответствуют фазовым переходам между сегнетоэлектрическими фазами KIO_3 . Около температуры Кюри коэффициент $\gamma_{3\omega}$ имеет незначительную аномалию, что, вероятно, связано с пьезоэлектрическими свойствами иодата калия в параэлектрической фазе.
- С помощью метода нелинейной диэлектрической спектроскопии обнаружено расширение области существования сегнетоэлектрической фазы гидросульфата аммония в нанокompозитах на основе NH_4HSO_4 за счет повышения верхнего и понижения нижнего структурного переходов, что может быть объяснено возникающими механическими напряжениями, обусловленными различием коэффициентов теплового расширения матриц и NH_4HSO_4 , а также размерными эффектами.
- Обнаружено значительное смещение сегнетоэлектрического фазового перехода на ~ 25 К в сторону низких температур для нанопористых матриц MCM-41 с размером каналов-пор 4,0 нм, заполненных сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, по сравнению с объемным $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Понижение температуры Кюри в нанокompозитном сульфате аммония можно объяснить размерными эффектами и эффектами, возникающими за счет деполяризующих полей.
- Установлено, что для наночастиц DIPAB в пористых пленках Al_2O_3 размером 330 и 100 нм происходит понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода по сравнению с объемным образцом на 3 и 6 К

соответственно, что, вероятно, связано с возникновением механических напряжений сжатия. Показано, что уменьшение размера пор пленок Al_2O_3 до 60 нм приводит к возникновению двух фазовых переходов при 403 и 418 К при нагреве и 401 и 416 К при охлаждении, между которыми формируется сегнетоэлектрическая фаза.

- Обнаружено влияние температурной предыстории на возникновение полярной фазы в объемном DIPAI: сегнетоэлектрическая фаза возникает при нагреве в интервале температур 363–378 К после предварительного нагрева до 420 К.
- Для нанокompозитов DIPAI/ Al_2O_3 сегнетоэлектрическая фаза возникает между двумя фазовыми переходами, как при нагреве, так и при охлаждении, что может быть объяснено с позиций ускорения кинетики переходов по сравнению с объемным DIPAI. Уменьшение размера пор Al_2O_3 от 300 до 60 нм приводит к понижению обоих переходов от 374 и 358 К и до 359 и 340 К соответственно.

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. Разработанная установка для автоматизированного исследования сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии показала свою эффективность 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 однонаправленными 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 по-

вышение коэффициента нелинейности при уменьшении размера пор, по сравнению с объемной тиомочевинной.

Для нанокompозитов на основе силикатных матриц MCM-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 тиомочевине.

4. Установлено, что для нанокompозитов KIO_3/Al_2O_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 $KIO_3/НКЦ$ 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 нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) увеличивается в 1,5 раза, по сравнению с объемным иодатом калия.

5. Для нанокompозита на основе сульфата аммония и силикатных матриц MCM-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 прони-

цаемости, 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 $\text{DIPAB}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{DIPAB}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (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.

Автор выражает глубокую благодарность:

- научному консультанту С.В. Барышникову;
- соавторам за обсуждение и помощь в теоретической интерпретации результатов Е.В. Чарной и Н.И. Усковой (Санкт-Петербургский государственный университет), Е.В. Стуковой (Благовещенск, Амурский государственный университет), Ю.А. Шацкой, И.В. Егоровой и А.А. Антонову (Благовещенский государственный педагогический университет), Noai Thuong Nguyen (Ho Chi Minh City, Ton Duc Thang University, Vietnam), В.В. Маслову (Санкт-Петербургский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена), А.Ю. Гойхману и К.Ю. Максимовой (Калининград, Балтийский Федеральный университет);
- за предоставленные мезопористые силикатные матрицы SBA-15, MCM-41 D. Michel, W. Böhlmann (Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig), В.А. Парфенову и С.А. Козлову (Красноярск, Институт химии и химической технологии СО РАН);
- за предоставленные пленки MCM-41 Ю.В. Патрушеву (Новосибирск, Институт катализа СО РАН);
- за предоставленные монокристаллы триглицинсульфата и сегнетовой соли Е.Д. Якушкину (Москва, Институт кристаллографии им. Шубникова РАН);
- за предоставленные образцы ниобата лития Н.И. Сидорову (Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН).

Список основных публикаций 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. Ми-

линский, 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 $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$ / 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, C. Tien, M.K. 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 (NH_4HSO_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. Мередилина, Т.А. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия / Т.А. Мередилина, 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.

Список литературы

1. Курчатов, И.В. Сегнетоэлектрики / И.В. Курчатов // Под ред. А.П. Александрова. – М.: Наука, 1982. – Т.1. – 281 с.
2. Slater, J. The theory of transition in KH_2PO_4 / J. Slater // Journ. Chem. Phys. – 1941. – V.9. – P. 16.
3. Slater, J. The Lorentz correction in barium titanate / J. Slater // Phys. Rev. – 1950. – V.78. – Iss.6. – P. 748-761.
4. Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В.Л. Гинзбург // УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490-525.
5. Гинзбург, В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода в микроскопической теории сегнетоэлектриков / В.Л. Гинзбург // ФТТ. – 1960. – Т.2. – С. 2031-2043.
6. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов I / Л.Д. Ландау // Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т.1. – С. 234-252.
7. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов II / Л.Д. Ландау // Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т.1. – С. 253-261.
8. Devonshire, A.F. Theory of ferroelectrics / A.F. Devonshire // Adv. Phys. – 1954. – V.3. – Iss.1. – P. 85-130.
9. Андерсон, П.В. Качественные соображения относительно статистики фазового перехода в сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 / П.В. Андерсон // Физика диэлектриков: Труды II Всесоюзной конференции. – М.: Изд-во АН СССР. – 1960. – С. 290-296.
10. Cochran, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity / W. Cochran // Phys. Rev. Lett. – 1959. – V.3. – Iss.9. – P. 412-414.
11. Cochran, W. Crystal stability and ferroelectric theory. II Piezoelectric crystals / W. Cochran // Adv. Phys. – 1961. – V.10. – P. 401.
12. Вакс, В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков / В.Г. Вакс. – М.: Наука, 1973. – 327 с.
13. Cowley, R.A. The temperature dependence of normal modes of vibration is related to anharmonic interactions in a microscopic theory of ferroelectricity.

Thermodynamic parameters and crystal properties are derived from the theory, particularly for SrTiO₃ and BaTiO₃; the fairly quantitative results obtained serve as a confirmation of the theory / R.A. Cowley // *Phil. Mag.* – 1965. – V.11. – P. 673-706.

14. Silverman, B.D. Temperature dependence of the frequency spectrum of a paraelectric material / B.D. Silverman // *Phys. Rev.* – 1964. – V.135. – Iss.6A. – P. A1596-A1603.
15. Dvorak, V. Group analysis of lattice vibrations of cubic perovskites ABO₃ / V. Dvorak // *Phys. Stas. Sol.* – 1963. – V.3. – Iss.12. – P. 2235-2240.
16. Bersuker, I.B. On the origin of ferroelectricity in perovskite-type crystals / I.B. Bersuker // *Phys. Lett.* – 1966. – V.20. – P. 589-590.
17. Берсукер, И.В. Межзонное взаимодействие и спонтанная поляризация кристаллических решеток / И.В. Берсукер, Б.Г. Вехтер // *ФТТ.* – 1967. – Т.9. – №9. – С. 2652-2655.
18. Kristofel, N.N. Pseudo-Jahn-Teller effect and other phase transitions in crystals / N.N. Kristofel, P.I. Konsin // *Phys. State. Sol.* – 1967. – V.21. – Iss.2. – P. K39-K43.
19. Кристофель, Н.Н. О возможности сегнетоэлектрического фазового перехода в связи с электрон-фононным взаимодействием / Н.Н. Кристофель, П.И. Консин // *Изв. АН СССР. Сер. физ.-мат.* – 1967. – Т.16. – №4. – С. 431-437.
20. Cohen, R.E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides / R.E. Cohen // *Nature (Gr. Brit.)*. – 1992. – V.358. – Iss.6382. – P. 136-138.
21. Vanderbilt, D. First-Principles theory of structural phase transitions in cubic perovskites / D. Vanderbilt // *J. Korean Phys. Soc.* – 1997. – V.32, Suppl. – P. S103-S106.
22. 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.

23. Максимов, Е.Г. Теоретические исследования сегнетоэлектрического перехода / Е.Г. Максимов // УФН. – 2009. – Т.179. – №6. – С. 639-651.
24. Квятковский, О.Е. Происхождение сегнетоэлектричества в окислах со структурой перовскита / О.Е. Квятковский // Известия РАН. Сер. физ. – 1996. – Т.60. – №10. – С. 4-10.
25. Квятковский, О.Е. Теория спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках типа смещения / О.Е. Квятковский // ФТТ. – 1996. – Т.38. – №3. – С. 728-740.
26. Bibes, M. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics / M. Bibes, J.E. Villegas, and A. Barthelemy // Adv. Phys. – 2011. – V.60. – Iss.1. – P. 5-84.
27. Posternak, M. Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides: The case of KNbO_3 / M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi // Phys. Rev. B. – 1994. – V.50. – Iss.12. – P. 8911-8914.
28. King-Smith, R. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds / R. King-Smith, and D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – Iss.9. – P. 5828-5844.
29. Zhong, W. Competing Structural Instabilities in Cubic Perovskites / W. Zhong, and D. Vanderbilt // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V.74. – Iss.13. – P. 2587-2590.
30. Spaldin, N.A. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics / N.A. Spaldin, and M. Fiebig // Science. – 2005. – V.309. – Iss.5733. – P. 391-392.
31. Cheong, S.W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.W. Cheong, and M. Mostovoy // Nature Mater. – 2007. – V.6. – Iss.1. – P. 13-20.
32. Picozzi, S. First principles studies of multiferroic materials / S. Picozzi, and C. Ederer // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – V.21. – Iss.30. – P. 303201 (18pp).
33. Hanske-Petitpierre, O. Off-center displacement of the Nb ions below and above the ferroelectric phase transition of $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$ / O. Hanske-

- Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre de Leon, E.A. Stern, and J.J. Rehr // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V.44. – Iss.13. – P. 6700-6707;
34. Sicron, N. Nature of the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 , / N. Sicron, B. Ravel, Y. Yacoby, E.A. Stern, F. Dogan, J.J. Rehr // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.50. – Iss.18. – P. 13168-13180.
 35. Ravel, B. Local structure and the phase transitions of BaTiO_3 / B. Ravel, E.A. Stern, R.I. Vedrinskii & V. Kraizman // *Ferroelectrics.* – 1998. – V.206. – Iss.1. – P. 407-430.
 36. Stern, E. Character of order-disorder and displacive components in barium titanate / E. Stern // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93. – Iss.3. – P. 037601-3.
 37. Dougherty, T.P. Femtosecond resolution of soft mode dynamics in structural phase transitions / T.P. Dougherty, G.P. Wiederrecht, K.A. Nelson, M.H. Garrett, H.P. Jensen, C. Warde // *Science.* – 1992. – V.258 – Iss.5083. – P. 770-774.
 38. Zalar, B. NMR study of disorder in BaTiO_3 and SrTiO_3 / B. Zalar, A. Lebar, J. Seliger, R. Blinc, V.V. Laguta, and M. Itoh // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. – Iss.6. – P. 064107-12.
 39. Bussman-Holder, A. Precursor effects, broken local symmetry, and coexistence of order-disorder and displacive dynamics in perovskite ferroelectrics / A. Bussman-Holder, H. Beige, and G. Volkel // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.79. – Iss.18. – P. 184111-6.
 40. Bhattacharjee, S. Engineering multiferroism in CaMnO_3 / S. Bhattacharjee, E. Bousquet, and P. Ghosez // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V.102. – Iss.11. – P. 117602-4.
 41. Ederer, C. Mechanism of ferroelectric instabilities in non- d^0 perovskites: LaCrO_3 versus CaMnO_3 / C. Ederer, T. Harris, and R. Kovacik // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V.83. – Iss.5. – P. 054110-6.
 42. Bersuker, I.B. Vibronic (pseudo Jahn-Teller) theory of ferroelectricity: Novel aspects and applications / I.B. Bersuker // *Ferroelectrics.* – 2018. – V.536. – Iss.1. – P. 1-59.

43. Bersuker, I.B. On the origin of ferroelectricity in perovskite-type crystals / I.B. Bersuker // *Phys. Lett.* – 1966. – V.20. – Iss.6. – P. 589-590.
44. Bersuker, I.B. The vibronic theory of ferroelectricity / I.B. Bersuker, and B.G. Vekhter // *Ferroelectrics.* – 1978. – V.19. – Iss.1. – P. 137-150.
45. I. B. Bersuker, Recent development of the vibronic theory of ferroelectricity / I.B. Bersuker // *Ferroelectrics.* – 1995. – V.164. – Iss.1. – P. 75-100.
46. Bersuker, I.B. Interband vibronic interaction theory for ferro- and antiferroelectric ordered states in rock-salt-type crystals / I.B. Bersuker, B.G. Vekhter, and A.A. Muzalevskii // *Ferroelectrics.* – 1974. – V.6. – Iss.1. – P. 197-202.
47. Bersuker, I.B. Band structure and vibronic coupling related to ferroelectric properties of titanates of Ca, Sr and Ba / I.B. Bersuker, N.N. Gorinchoy, and T.A. Fedorco // *Ferroelectrics.* – 1994. – V.153. – Iss.1. – P. 1-6.
48. Bersuker, I.B. A Local Approach to Solid State Problems: Pseudo Jahn-Teller origin of Ferroelectricity and Multiferroicity / I.B. Bersuker // *J. Phys. Conf. Series.* – 2013. – V.428. – Iss.1. – P. 012028-27.
49. Polinger, V.Z. Ferroelectric phase transitions in cubic perovskites / V.Z. Polinger // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2013. – V.428. – Iss.1. – P. 012026-18.
50. Devonshire, A.F. Theory of barium titanate: Part I / A.F. Devonshire // *Philos. Mag.* – 1949. – V.40. – №6. – P. 1040 – 1063.
51. Devonshire, A.F. Theory of barium titanate: Part II / A.F. Devonshire // *Philos. Mag.* – 1951. – V.42. – №6. – P. 1065-1080.
52. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш // Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
53. Леванюк, Л.И. Несобственные сегнетоэлектрики / Л.И. Леванюк, Д.Г. Санников // *УФН.* – 1974. – Т.112. – №4. – С. 561-589.
54. Леванюк, А.П. Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному параметру / А.П. Леванюк, Д.Г. Санников // *ФТТ.* – 1976. – Т.18. – С. 423-428.

55. Фридкин, В.М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике–полупроводнике / В.М. Фридкин // Письма ЖЭТФ. – 1966. – Т.3. – №6. – С. 252-255.
56. Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами / Б.А. Струков // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – Т.12. – С. 95-101.
57. Qu, B.D. Dielectric susceptibility of ferroelectric thin films / B.D. Qu, P.L. Zhang, Y.G. Wang, C.L. Wang, W.L. Zhong // *Ferroelectrics*. – 1994. – V.152. – P. 219-224.
58. Cho, S.D. Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films / S.D. Cho, S.Y. Lee, J.G. Hyun, K.W. Paik // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2005. – Т.16. – P. 77-84.
59. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Перевод с английского под редакцией В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
60. 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. – №8. – P. 3339-3342.
61. Бессонов, Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи / Л.А. Бессонов. – М.: Гардарики, 2002. – 638 с.
62. *Ferroelectrics – Material Aspects.* / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech. – 2011. – 518p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects>.
63. Petzelt, J. Dynamic Ferroelectric–Like Softening Due to the Conduction in Disordered and Inhomogeneous Systems: Giant Permittivity Phenomena / J. Petzelt, I. Rychetsky & D. Nuzhnyy // *Ferroelectrics*. – 2012. – V.426. – P. 171-193.

64. Емец, Ю.П. Эффективная диэлектрическая проницаемость трехкомпонентных композиционных материалов с анизотропной структурой / Ю.П. Емец // ЖТФ. – 2005. – Т.75. – С.67-72.
65. Дручинин, С.В. Исследование применимости формул смеси для описания диэлектрической проницаемости сред с большим содержанием включений/ С.В. Дружинин // Радиотехника и электроника. – 2000. – Т.45. – №2. – С.230-239.
66. Lichtenecker, K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper / K. Lichtenecker // Physikal. Z (German). – 1926. – В.27. – P.115-158.
67. Wagner, K.W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen /K.W. Wagner // Arch. Elektrotechn. – 1914. – В.2. – P.371-387.
68. Оделевский, В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями / В.И. Оделевский // ЖТФ. – 1951. – Т.21. – №6. – С.667-677.
69. Bruggeman, D.A. Verschiedener physikalischen Konstanten von heterogenen Substanzen / D.A. Bruggeman G. Berechnung// Ann. Phys. – 1935. – В.24. – №5. – P.636-679.
70. Емец, Ю.П. Моделирование электрофизических характеристик диэлектрической среды с периодической структурой / Ю.П. Емец // ЖТФ. – 2004. – Т.74. – С.1-9.
71. Shen, J. Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures / J. Shen, Y. Ma // Journal of applied physics. – 2001. – V.89. – Iss.9. – P.5031-5035.
72. Шацкая, Ю.В. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах / Ю.В. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников // НТВ. – 2010. – №1. – С.36-41.
73. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического композита на основе $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$ / Е.В. Стукова, В.В. Мас-

- лов, С.В. Барышников // Известия РГПУ имени А.И. Герцина. – 2011. – №138. – С.58-65.
74. Фрицберг, В.Я. Физическая природа поляризации в твердых растворах титанатов стронция и висмута / В.Я. Фрицберг // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1961. – №5. – С.39-51.
75. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1964. – 567с.
76. Kahn, A.H. Electronic Energy Bands in Strontium Titanate / A.H. Kahn, A.J. Leyendecker // Phys. Rev. – 1964. – V.135. – Iss.5A. – P.A1321-A1325.
77. Гиршберг, Я.Г. Неустойчивость и фазовый переход в системах с межзонным взаимодействием/ Я.Г. Гиршберг, В.И. Тмарченко //ФТТ. – 1976. –Т.18. – №4. – С.1066-1072.
78. Michel-Calendini, F. Structure de bande titanate de baryum dans sa phase cubique / F. Michel-Calendini, M.G. Mesnard // Phys. St. Sol. (b). – 1971. – V.44. – Iss.2. – P.K117-K121.
79. Стурман, Б.И. Фотогальванический эффект в средах без центра инверсии и родственные явления / Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. – М.: Наука. – 1992. – 208с.
80. Белиничер, В.И. Фотоиндуцированные токи в сегнетоэлектриках / В.И. Белиничер, В.К. Малиновский, Б.И. Стурман //Автометрия. – 1976. – Т.4. – С.23-28.
81. Kretschmer, R. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets / R. Kretschmer, K. Binder // Phys. Rev. B. – 1979. – V.20. – P. 1065-1071.
82. Струков, Б.А. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. Карин М. Рабе, Чарльз Г. Ана, Жан-Марк Трискона; пер. с англ. Б.А. Струков, А.И. Лебедев. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2011. – 440 с.
83. Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change / M. Avrami // Journal of Chemical Physics. – 1941. – V.9. – P. 177 - 184.

84. Duiker, H.M. Grain-size effects in ferroelectric switching / H.M. Duiker, P.D. Beale // *Physical Review B*. – 1990. – V.41. – P. 490-495.
85. Orihara, H. A Theory of D-E Hysteresis Loop Based on the Avrami Model / H. Orihara, S. Hashimoto, Y.Ishibashi // *Journal of Physical Society Japan*. – 1994. – V.63. – P. 1031-1035.
86. Hashimoto, S. D-E Hysteresis Loop of TGS Based on the Avrami-Type Model / S. Hashimoto, H. Orihara, Y.Ishibashi // *Journal of Physical Society Japan*. – 1994. – V.63. – P. 1601-1610.
87. Shur, V. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics / V. Shur, E. Rumyantsev, S. Makarov // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – V.84. – P. 445-451.
88. Tagantsev, A.K. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films / A.K. Tagantsev, I. Stolichnov, N. Setter, J.S. Cross, M. Tsukada // *Physical Review B*. – 2002. – V.66. – P. 214-219.
89. Lohse, O. Relaxation mechanism of ferroelectric switching in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films / O. Lohse, U. Boettger, D. Bolten, R. Waser // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V.89. – P. 2332-2336.
90. Colla, E.L. Direct observation of region by region suppression of the switchable polarization (fatigue) in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film capacitors with Pt electrodes / E.L. Colla, S. Hong, D.V. Taylor, A.K. Tagantsev, N. Setter, K. No // *Applied Physics Letter*. – 1998. – V.72. – P. 2763-2765.
91. Ganpule, C.S. Role of 900 domains in lead zirconate titanate thin films / C.S. Ganpule, V. Nagarajan, H. Li, A.S. Ogale, D.E. Steinhauer, S. Aggarwal, E. Williams, R. Ramesh, P. De Wolf // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V.77. – P. 292-294.
92. Ishibashi, Y. Exact Expressions for Some Dielectric Properties of Ferroelectric Thin Films Based on the Tilley–Zeks Model / Y. Ishibashi, M. Iwata, A. Musleh // *Journal of Physical Society Japan*. – 2007. – V.76. – P. 1047-1052.
93. Tilley, D.R. Landau theory of phase transitions in thick films / D.R. Tilley, B. Zeks // *Solid State Commun*. – 1984. – V.49. – P. 823-828.

94. Глинчук, М.Д. Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наноматериалах / М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, А.М. Морозовская // Украинский физический журнал. – 2009. – Т.5. – №1. – С. 34-60.
95. Wang, M.C. Crystal Structure and Ferroelectricity of Nanocrystalline Barium Titanate Thin Films / M.C. Wang, F.Y. Hsiao, C.S. His, N.C. Wu // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V.246. – P. 78-84.
96. Zhong, W.L. Thickness dependence of the dielectric susceptibility of ferroelectric thin films / W.L. Zhong, B.D. Qu, P.L. Zhang, Y.G. Wang // Physical Review B. – 1994. – V.50. – P.12375-12380.
97. Wang, Y.G. Size Effects on the Curie-Temperature of Ferroelectric Particles / Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang // Solid State Communication. – 1994. – V.92. – P. 519-523.
98. Ong, L.H. Landau theory of second-order phase transitions in ferroelectric films / L.H. Ong, J. Osman, D.R. Tilley // Physical Review B. – 2001. – V.63. – P. 144-149.
99. Ahmad, M. Effects of Extrapolation Length δ on Switching Time and Coercive Field / M. Ahmad, L.H. Ong, D.R. Tilley // Journal of Applied Physics. – 2009. – V.105. – P. 1-6.
100. Ong, L.H. Tilley-Zeks Model in Switching Phenomena of Ferroelectric Films / L.H. Ong, M. Ahmad // Ferroelectrics. – 2009. – V.380. – P. 150-159.
101. Fong, H. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer / H. Fong, D.H. Reneker // J. Polym. Sci: Part B Polym Phys. – 1999. – V.37. – №24. – P. 3488-3493.
102. Tybell, T. Ferroelectricity in thin perovskite films / T. Tybell, C.H. Ahn, J.-M. Triscone // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V.75. – P. 856-862.
103. Фридкин, В.М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах / В.М. Фридкин // УФН. – 2006. – Т.176. – №2. – С. 203-212.
104. Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Ciżman, J. Polańska // J. Non-cryst. Solids. – 2007. – V.353. – P. 4457-4461.

105. Leont'ev, I.N. Nonlinear properties of barium titanate in the electric field range $0 \leq E \leq 5.5 \times 10^7$ V/m / I.N. Leont'ev, A. Leiderman, V.Yu. Topolov, O.E. Fesenko // *Phys. Solid State* – 2003. – V.45. – P. 1128 – 1130.
106. Mierzwa, W. The equation-of-state of triglycine sulphate (TGS) ferroelectric for both phases near the critical point / W. Mierzwa, B. Fugiel, K.Ćwikiel // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1998. – V.10. – P. 8881 – 8892.
107. Miga, S. Non-Linear Dielectric Response of Ferroelectrics, Relaxors and Dipolar Glasses / S. Miga, J. Dec, W. Kleemann // *Ferroelectrics. – Characterization and Modeling*. – 2011. – V.53. – P. 181 – 202.
108. Wang, Y.L. Anharmonicity of BaTiO₃ single crystals/ Y.L. Wang, A.K. Tagantsev, D. Damjanovic, N. Setter // *Phys. Rev. B* – 2006. – V. 73. – P. 132103-1 – 132103-4.
109. Miga, S. Computer-controlled susceptometer for investigating the linear and non-linear dielectric response / S. Miga, J. Dec, W. Kleemann // *Rev. Sci. Instrum.* – 2007. – V.78. – P. 033902-1 – 033902-7
110. Bobnar, V. Crossover from glassy to inhomogeneous-ferroelectric nonlinear dielectric response in relaxor ferroelectrics / V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, R. Blinc, A. Levstik // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.84. – P. 5892 – 5895.
111. Шацкая, Ю.А. Исследование объёмных и наноструктурированных сегнетоэлектриков методом нелинейной диэлектрической спектроскопии: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07. - Благовещенск, 2012. - 128 с.
112. 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.
113. Вербицкая, Т.Н. Вариконды / Т.Н. Вербицкая. – М.: Госэнергоиздат, 1958. – 64 с.
114. Антонов, Н.Н. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Н.Н. Антонов, И.М. Бузин, О.Г. Вендик. – М.: Сов. Радио, 1979. – 272 с.
115. Вербицкая, Т.Н. Титанат бария – основа нового вида нелинейных эле-

- ментов – варикондов / Т.Н. Вербицкая // Титанат бария. Сборник докладов. – 1973. – С. 171 – 179.
116. Вендик, О.Г. Размерный эффект в тонком сегнетоэлектрическом слое. I. Диэлектрическая нелинейность плоского конденсатора / О.Г. Вендик, Л.Т. Тер-Мартirosян // Журнал Технической Физики. – 1996. – Т.66. – № 4. – С. 92-97.
117. Miga, S. Nonlinear Dielectric Response in the Vicinity of the “Inverse Melting” Point of Rochelle Salt / S. Miga, Z. Czapla, W. Kleemann, J. Dec // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.400. – Iss.1. – P. 76-80.
118. Miga, S. Non-linear Dielectric Response of Ferroelectric and Relaxor Materials / S. Miga, J. Dec // *Ferroelectrics*. – 2008. – V.367. – Iss.1. – P. 223-228.
119. Miga, S. Dynamic Nonlinear Response of Diglycine Nitrate Crystals in the Vicinity of Phase Transition Point / S. Miga, Z. Czapla, J. Dec // *Ferroelectrics*. – 2012. – V.426. – Iss.1. – P. 236 – 241.
120. Шацкая, Ю.А. Зависимость нелинейных свойств монокристалла BaTiO₃ от наличия дефектов / Ю.А. Шацкая // Молодежь XXI века: шаг в будущее: Материалы XII региональной научно-практической конференции. – Благовещенск: Изд-во НОУ ВПО МосАП. – 2011. – С. 5-7.
121. Барышников, С.В. Влияние отрицательного химического давления на некоторые сегнетоэлектрики типа смещения / С.В. Барышников, Э.В. Бурсиан, В.В. Казаков // ФТТ. – 1999. – Т.41. – №7. – С. 1293-1296.
122. Sawaguchi, E. Antiferroelectric structure of lead zirconate / E. Sawaguchi, H. Maniva, S. Hoshino // *Phys. Rev.* – 1951. – V.83. – P. 1078.
123. Miga, S. Non-Linear Dielectric Response of Ferroelectrics, Relaxors and Dipolar Glasses / S. Miga, J. Dec, W. Kleemann // *Ferroelectrics*. – Characterization and Modeling. – 2011. – V.53. – Iss.1. – P. 181 – 202.
124. Samara, G.A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites / G.A. Samara // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2003. – V.15. – Iss.9. – P. R367-R411.

125. Yokota, H. Second-harmonic-generation microscopic observations of polar state in Li-doped KTaO₃ under an electric field / H. Yokota, T. Oyama, Y. Uesu // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72. – Iss.14. – P. 144103-6.
126. Trybula, Z. Coexistence of the relaxor-like and ferroelectric behavior in K_{1-x}Li_xTaO₃ / Z. Trybula, J. Dec, S. Miga, Sz. Los and M. Trybula // *Phase Transitions.* – 2016. – V.89. – Iss.7-8. – P. 794-802.
127. Trybula, Z. Origin of the first-order ferroelectric phase transition in K_{0.957}Li_{0.043}TaO₃ solid solution Materials / Z. Trybula, J. Dec, S. Miga, Sz. Los and M. Trybula // *Research Bulletin.* – 2016. – V.84. – P. 298-302.
128. Trybula, Z. Linear and nonlinear dielectric response of the first-order ferroelectric phase transition in K_{0.92}Li_{0.08}TaO₃ under dc electric field / Z. Trybula, Sz. Los, S. Miga, Wojciech Kempniński, J. Dec, M. Trybula // *Materials Chemistry and Physics.* – 2018. – V.219. – Iss.1. – P. 278-282.
129. Jablonskas, D. Implementation of an improved non-linear susceptometer / D. Jablonskas, M. Ivanov, R. Grigalaitis & J. Banys // *Ferroelectrics.* – 2017. – V.513. – Iss.1. – P. 32-37.
130. Антонов, А.А. Исследование нелинейных диэлектрических свойств мультиферроика CuO. / А.А. Антонов, Ю.А. Шацкая, С.В. Барышников // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* – 2015. – Т.17. – №2. – С. 37-42.
131. 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.
132. Esbrink, S. A refinement of crystal structure of copper(2) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s / S. Esbrink, L.-J. Norrby // *Acta Crystallographica. B.* – 1970. – V. 26. – Iss.1. – P. 8-15.
133. Гейвандов, А.Р. О проявлении сегнетоэлектрического фазового перехода в сверхтонких плёнках поливинилиденфторида / А.Р. Гейвандов, С.Г. Юдин, В.М. Фридкин, С. Дюшарм // *ФТТ.* – 2005. – Т.47. – №.8. – С.

1528-1532.

134. Araujo, C. Analysis of switching transients in KNO_3 ferroelectric memories / C. Araujo, J.F. Scott, R.B. Godfrey, L. McMillan // *Applied Physics Letters*. – 1986. – V. 48. – P. 1439-1440.
135. Scott, J.F. Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories / J.F. Scott, H.M. Duiker, P.D. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler, S. Eaton // *Physica B*. – 1988. – V.150. – Iss.1-2. – P. 160-167.
136. Chen, A. Nature of ferroelectricity in KNO_3 / A. Chen, F. Chernow // *Phys. Rev.* – 1967. – V.154. – Iss.2. – P. 493-505.
137. Стукова, Е.В. Взаимное влияние компонентов в сегнетоэлектрических композитах // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т.77. – №8. – С.11221-11225.
138. Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // *Перспективные материалы*. – 2011. – №13. – С.801-805.
139. Stukova, E.V. Expansion of The Ferroelectric Phase Temperature Interval In The Composites $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ And $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov // *World Journal of Engineering*. – 2010. – №3. – P.1055-1057.
140. Bridgman, P.W. Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates // *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* – 1916. – V. 51. – P. 579-625.
141. Aydinol1, M.K. A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 / M.K. Aydinol1, J.V. Mantese, S.P. Alpay // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V. 19. – iss. 49. – P. 496210-496232.
142. Sawada, S. Ferroelectricity in the phase III of KNO_3 / S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1958. – V. 13. – iss. 13. – P. 1549-1549.
143. Sawada, S. Dielectric behavior of KNO_3 in its ferroelectric phase III / S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1961. – V. 16. – iss. 12. – P. 2486-2494.

144. Ghosh, B.P. Differential scanning calorimetric studies of several compounds showing order-disorder transition / B.P. Ghosh, K. Nag // *J. Therm. Anal.* – 1984. – V. 29. – iss. 3. – P. 433-438.
145. Behn U. The polymorphic transition of NH_4NO_3 // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – 1909. – V.80. – P. 444-457.
146. Bridgman. Effects of pressure on nitrates // *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* – 1916. – V.51. – P. 581-618.
147. База данных PDF-2. International center for diffraction data, Newton Square, USA. 1998.
148. Fraser, W.L. Structural relationships between the polymorphs of silver nitrate / W.L. Fraser, S.W. Kennedy, G.F. Taylor // *Acta Cryst.* – 1977. – V. 33. – Iss. 1. – P. 311-313.
149. Kabbany, F.El. Ferroelectricity associated with the metastable phase III of AgNO_3 / F.El. Kabbany, Y. Badr, G. Said, S. Taha // *Appl. Phys. A.* – 1987. – V. 43. – Iss. 1. – P. 65-70.
150. Sawada, S. Dielectric Properties of Ferroelectric NaNO_2 / S. Sawada, S. Nomura, and Y. Asao // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1961. – V. 16. – Iss. 11. – P. 2207-2212.
151. Gohda, T. X-ray study on the evolution of thermal motion in the ferroelectric phase of NaNO_2 / T. Gohda, M. Ichikawa // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 63. – Iss. 1. – P. 014101-014107.
152. Gesi, K. Ferroelectric Phase Transition in $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ / K. Gesi // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1969. – V.26. – Iss.6. – P. 1554-1559.
153. Sahraoui, B. Ferroelectric $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ crystals as novel highly efficient nonlinear optical material: Phase matched second harmonic generation driven by a spontaneous and electric field induced polarizations / B. Sahraoui, R. Czaplicki, A. Klöpperpieper, A.S. Andrushchak, A.V. Kityk // *Journal of applied physics.* – 2010. – V.107. – Iss.11. – P. 113526-8.

154. Gesi, K. K. Ozawa. Hydrostatic-Pressure Effects on the Ferroelectric Phase Transition in $\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2$ / K.Gesi, K. Ozawa // *Phys. Stat. sol. (b)*. – 1972. – V.52. – P. K45-K48.
155. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. – М.: Наука, 1971. – 476 с.
156. Бурсиан, Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. – М.: Наука. – 1974. – 295 с.
157. Bhatnagar, A. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO_3 / A. Bhatnagar, A. Roy Chaudhuri, Y. Heon Kim, D. Hesse and M. Alexe // *Nat. Commun.* – 2013. – V.4. – Iss.27. – P. 1704908-1704915.
158. Catalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan and J.F. Scott // *Adv. Mater.* – 2009. – V.21. – Iss.24. – P. 2463-2485.
159. Maeda, M. Temperature Dependences of Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of KIO_3 Single Crystals Associated with the Successive Phase Transitions / M. Maeda, M. Takagi, I. Suzuki // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2000. – V.69. – Iss.1. – P. 267-275.
160. Abdel Kader, M.M. High temperature phase transitions in the improper ferroelectric KIO_3 / M.M. Abdel Kader, F. El-Kabbany, H.M. Naguib, W.M. Gamal // *Phase Transitions*. – 2008. – V.81. – Iss.1. – P. 29-41.
161. Crane, G.R. The relation of physical properties to the symmetry of potassium iodate / G.R. Crane // *J. Appl. Cryst.* – 1972. – V.5. – P. 360-365.
162. Brooker, M.H. Raman studies of the phase transition in KClO_3 / M.H. Brooker, J.G. Shapter // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1989. – V.50. – Iss.11. – P. 1087-1094.
163. Ivanov, N.R. KIO_3 – The first ferroelectric with nonreorientable and non- 180° switchable components of spontaneous polarization / N.R. Ivanov, L.A. Shuvalov, O.A. Chikgladze // *Phys. Lett.* – 1973. – V.45A. – Iss.6. P. 437-438.
164. Swain, D. Raman and X-ray investigations of ferroelectric phase transitions in

- NH_4HSO_4 / D. Swain, V.S. Bhadram, P. Chowdhury, C. Narayana // *J. Phys. Chem.* – 2012. – V.116. – Iss.1. – P. 223-230.
165. Polandov, I.N. On p – T Diagram of ferroelectric crystal NH_4HSO_4 / I.N. Polandov, V.P. Mylov, B.A. Strukov // *Soviet Phys. Solid State.* – 1969. – T.10. – №7. – C. 1754-1755.
166. Matthias, B.T. Ferroelectricity in Ammonium Sulfate / B.T. Matthias, J.P. Remeika // *Phys. Rev.* – 1956. – V.103. – Iss.1. – P. 262.
167. Hoshino, S. Dielectric and Thermal Study of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Transitions / S. Hoshino, K. Vedam, V. Okaya, R. Pepinsky // *Phys. Rev.* – 1958. – V.112. – Iss.2. – P. 405-412.
168. Desyatnichenko, A.V. Dielectric Dispersion in Crystal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / A.V. Desyatnichenko, A.P. Shamshin, E.V. Matyushkin // *Ferroelectrics.* – 2004. – V.307. – Iss.1. – P. 213-219.
169. Lloveras, P. E. Giant barocaloric effects at low pressure in ferroelectric ammonium sulphate / P. Lloveras, E. Stern-Taulats, M. Barrio, J.-Ll. Tamarit, S. Crossley, W. Li, V. Pomjakushin, A. Planes, Ll. Mañosa, N. D. Mathur & X. Moya // *Nature Communications.* – 2015. – V.6. – Article number: 8801. – P. 1-6.
170. Goldsmith, G.J. Ferroelectric Behavior of Thiourea / G.J. Goldsmith and J.G. White // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V.31. – Iss.5. – P. 1175-1187.
171. Gesi, K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Thiourea / Gesi, K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1969. – V.26. – Iss.1. – P. 107-112.
172. Fu, D.-W. Diisopropylammonium chloride: a ferroelectric organic salt with a high phase transition temperature and practical utilization level of spontaneous polarization / D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, Y. Zhang, and R.-G. Xiong // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23. – Iss.47. – P. 5658-62.
173. Fu, D.-W. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal Science / D.-W. Fu, H.-L. Cai, Y. Liu, Q. Ye, W. Zhang, Y. Zhang, X.-Y. Chen, G. Giovannetti, M. Capone, J. Li, and R.-G. Xiong // – 2013. – V.339. – Iss.6118. – P. 425-8.

174. Jiang, C. Effect of counter anions on ferroelectric properties of diisopropylammoniumcation based molecular crystals / C. Jiang, W-Y. Tong, H. Lin, C. Luo, H. Peng, C.-G. Duan // *Physic Status Solidi A*. – 2017. – V.214. – Iss.6. – P. 1700029.
175. Thirmal, C. Study of ferroelectric characteristics of diisopropylammonium bromide films / C. Thirmal, P.P. Biswas, Y.J. Shin, T.W. Noh, N.V. Giridharan, A. Venimadhav, and P. Murugavel // *Jour. of App. Phys.* – 2016. – V.120. – Iss.12. – P. 124107-5.
176. Kociok-Köhn, G. Diisopropylammonium Bromide / G. Kociok-Köhn, B. Lungwitz, A.C. Filippou // *Acta Crystallogr.* – 1996. – V.52. – Iss.9. – P. 2309-2311.
177. Ravi, K.S. Observation of ferroelectric phase and large spontaneous electric polarization in organic salt of diisopropylammonium iodide / K.S. Ravi, S. Diptikanta, P. Siva, N. Hariharan, L.B. Handady, N.G.R. Tayur, and E. Suja // *Jour. of App. Phys.* – 2017. – V.121. – Iss.11. – P. 114101-5.
178. Piecha-Bisiorek, A. Phase sequence in diisopropylammonium iodide: avoided ferroelectricity by the appearance of a reconstructed phase / A. Piecha-Bisiorek, A. Gaḡor, D. Isakov, P. Zieliński, M. Gałazka and R. Jakuba // *Inorg. Chem. Front.* – 2017. – V.4. – Iss.3. – P. 553-558.
179. Парфенов, В.А. Исследование процессов формирования мезоструктурированных силикатов типа МСМ-41 в зависимости от состава реакционной среды / В.А. Парфенов, С.Д. Кирик, О.В. Белоусов, М.А. Вершинина // *Вестник КрасГУ. Естественные науки*. – 2003. – Т.2. – С. 100-107.
180. Романовский, Б.В. Нанокomпозиты как функциональные материалы / Б.В. Романовский, Е.В. Макшина // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – Т.8. – С. 50-55.
181. Fenelonov, V.B. About Mesopore Surface Area and Size Calculations for Hexagonal Mesophases (Types of MCM-41, FSM-16, ets) / V.B. Fenelonov, V.N. Romannikov, A.Yu. Derevyankin // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V.28. – P. 57-72.

182. Suan, J. Mesoporous molecular sieves : From catalysis to solid phase synthesis / J. Suan // A Thesis Master of Science. – 1999. – V.18. – P. 154-155.
183. Jun, S. Synthesis of New Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure / S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuma, O. Terasaki // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V.122. – P. 10712-10713.
184. Богомолов, В.Н. Сравнительное изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии трехмерной решетки из нанокластеров теллура, полученной различными способами в опаловой матрице / В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин, Д.А. Курдюков, Т.М. Павлова, Дж. Хатчисон // ФТТ. – 1997. – Т.39. – С. 2090-2095.
185. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
186. Хрипунов, А.К. Формирование композита на основе наночастиц Se^0 , стабилизированных поливинилпирролидоном, и гель-пленок целлюлозы *Acetobacter xylinum* / А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко, Ю.Г. Баклагина, Л.Н. Боровикова, В.К. Нилова, Р.Ю. Смыслов, В.В. Клечковская, Н.А. Матвеева, А.Я. Волков, В.К. Лаврентьев, М.Э. Вылегжанина, Т.Е. Суханова, В.В. Копейкин // ЖПХ. – 2007. – Т.80. – С. 1516-1524.
187. Баклагина, Ю.Г. Сорбционные свойства гель-пленок бактериальной целлюлозы / Ю.Г. Баклагина, А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко, В.В. Копейкин, Н.А. Матвеева, В.К. Лаврентьев, В.К. Нилова, Т.Е. Суханова, Р.Ю. Смыслов, И.С. Занавескина, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин // ЖПХ. – 2005. – Т.78. – №7. – С. 1197-1202.
188. Sanandaji, N. Confined space crystallisation of poly(ϵ -caprolactone) in controlled pore glasses / N. Sanandaji, V. Bretzler, S. Schmelter, R. Olsson, M. Hedenqvist, and U. Gedde // European Polymer Journal. – 2013. – V.49. – Iss.8. – P. 2073-2081.
189. Mikhaleva, E.A. Effect of restricted geometry and external pressure on the phase transitions in ammonium hydrogen sulfate confined in a nanoporous glass matrix / E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, A.V. Kartashev, M.V. Gorev,

- M.S. Molokeev, E.V. Bogdanov, V.S. Bondarev, L. N. Korotkov, E. Rysiakiewicz-Pasek // *Journal of Materials Science*. – 2018. – V.53. – Iss.17. – P. 12132-12144.
190. Набережнов, А.А. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия / А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, А. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser // *ФТТ*. – 2018. – Т.60. – №3. – С. 439-442.
191. Набережнов, А.А. Эффекты, связанные с ограниченной геометрией, в нанокompозитах на основе мезопористых матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15, содержащих наночастицы нитрита натрия / А.А. Набережнов, Е.В. Стукова, О.А. Алексеева, С.А. Новикова, A. Franz // *ЖТФ*. – 2019. – Т.89. – №12. – С. 1965-1970.
192. Измеритель иммитанса E7-25. Руководство по эксплуатации. – Минск, 2017. – 30 с.
193. Измерители температуры CENTER-300/301/302/303/304/305/306/307/308/309. Руководство по эксплуатации. – М., 2005. – 32 с.
194. Temperature calibrators TC-TM 66XX. Instruction manual. – Ris-Orangis., 2015. – 101 с.
195. Модуль АЦП-ЦАП ZET 230. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М., 2008. – 19 с.
196. DC Power Supply GPD-X303S Series. USER MANUAL. New Taipei City, 2016. – 59 P.
197. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. Под ред. В.А. Степанова, В.И. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 527 с.
198. Linsies STA PT 1600. User manual.
199. Cho, S.D. Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy-BaTiO₃ composite embedded capacitor films / S.D. Cho, S.Y. Lee, J.G. Hyun, K.W. Paik // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. – 2005. – V.16. – Iss.2. – P. 77-84.

200. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1995. – 302 с.
201. Singh, A. Direct Evidence for Multiferroic Magnetoelectric Coupling in $0.9\text{BiFeO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$ / A. Singh, V. Pandey, R.K. Kotnala, D. Pandey // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V.101. – Iss.24. – P. 247602-4.
202. Zhang, S-T. Preparation and multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ceramics / S-T. Zhang, L-Y. Ding, M-H. Lu, Z-L. Luo, Y-F. Chen // *Solid State Commun.* – 2008. – 148. – Iss.9-10. – P. 420-423.
203. Chang, F. Effect of Cr substitution on the structure and electrical properties of BiFeO_3 ceramics / F. Chang, N. Zhang, F. Yang, S. Wang, G. Song // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V.40. – Iss.24. – P. 7799-7803.
204. Khomchenko, V.A. Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and Multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite / V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, L. Jian, A.L. Kholkin, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, M. Maglione // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V.103. – Iss.2. – P. 024105-6.
205. Kumar, M. Magnetic field induced phase transition in multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by rapid liquid phase sintering / M. Kumar, K.L. Yadav // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.91. – Iss.11. – P. 112911-3.
206. Ma, Y. Enhanced multiferroic characteristics in NaNbO_3 -modified BiFeO_3 ceramics / Y. Ma, X.M. Chen // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V.105. – Iss.5. – P. 054107-5.
207. Smirnova, E. Evolution of phase transitions in $\text{SrTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ solid solutions / E. Smirnova, A. Sotnikov, S. Ktitorov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht // *Phys Solid State.* – 2014. – V.56. – Iss.5. – P. 996-1001.
208. Sahni, M. Influence of Mn doping on structural, electrical and magnetic properties of $(0.90)\text{BiFeO}_3\text{-}(0.10)\text{BaTiO}_3$ 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.

209. Kim, J.S. Weak ferromagnetism in the ferroelectric BiFeO₃-ReFeO₃-BaTiO₃ solid solutions (Re=Dy, La) / J.S. Kim, C.I. Cheon, C.H. Lee, P.W. Jang // J. Appl. Phys. – 2004. – V.96. – Iss.1. – P. 468-474.
210. Sahni, M. Effect of Sr substitution on structural, dielectric, magnetic and magnetoelectric properties of rapid liquid sintered BiFe_{0.8}Ti_{0.2}O₃ ceramics / M. Sahni, N. Kumar, M. Kumar, S. Singh // J Mater Sci: Mater Electron. – 2014. – V.25 – Iss.11. – P. 4743-4749.
211. Rao T.D, Asthana S, Evidence of improved ferroelectric phase stabilization in Nd and Sc cosubstituted BiFeO₃ / T.D. Rao, S. Asthana // J. Appl. Phys. – 2014. – 116. – Iss.16. – P. 164102-8.
212. Ghosh, A.K. Chatterjee S. Effect of Srdoping on multiferroic properties of Bi_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃ / A.K. Ghosh, H. Kevin, B. Chatterjee, G.D. Dwivedi, A. Barman, H.D. Yang // Solid State Commun. – 2012. – V.152. – Iss.6. – P. 557-560.
213. Lin, Y.H. Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping / Y.H. Lin, Q. Jiang, Y. Wang, C.W. Nan, L. Chen, J. Yu // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.90. – Iss.17. – P. 172507-3.
214. Cho, J.H. Structural, Dielectric and Leakage Current Behaviors of Ti-Substituted BiFeO₃ Ceramics / J.H. Cho, S.C. Lee, H.G. Yeo, Y.S. Sung, M-H. Kim, T.K. Song, S.S. Kim, B.C. Choi // Ferroelectrics. – 2011. – V.410. – Iss.1. – P. 16-21.
215. Chandarak, S. Dielectric Properties of BaTiO₃-Modified BiFeO₃ Ceramics / S. Chandarak, A. Ngamjarurojana, S. Srilomsak, P. Laoratanakul, S. Rujirawat, R. Yimnirun // Ferroelectrics. – 2010. – V.410. – Iss.1. – P. 75-81.
216. Prihor, F. Functional Properties of the (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ Solid Solutions / F. Prihor, A. Ianculescu, L. Mitoseriu, P. Postolache, L. Curecheriu, N. Dragan, D. Crisan // Ferroelectrics. – 2009. – V.391. – Iss.1. – P. 76-82.
217. Park, T-J. Composition-dependent magnetic properties of BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions nanostructures / T-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas,

- Y. Lee, H. Zhou, S.S. Wong // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V.82. – Iss.2. – P. 024431-10.
218. Yang, S-Ch. Room-temperature magnetoelectric coupling in singlephase BaTiO₃-BiFeO₃ system / S-Ch. Yang, A. Kumar, V. Petkov, S. Priya // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V.113. – Iss.14. – P. 144101-5.
219. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott // *Nature.* – 2006. – V.442. – Iss.7104. – P. 759-765.
220. Ramesh, R. Multiferroics: progress and prospects in thin films / R. Ramesh, N.A. Spaldin // *Nature Mater.* – 2007. – V.6. – Iss.1. – P. 21-29.
221. Cheong, S.W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.W. Cheong, M. Mostovoy // *Nature Mater.* – 2007. – V.6. – Iss.1. – P. 13-20.
222. Xu, K. Temperature-dependent raman spectra of mixed crystals of evidence for limited NaNO₃-KNO₃: Solid Solutions / K. Xu, Y. Chen // *J. Raman Spectrosc.* – 1999. – V. 30. – Iss.3. – P. 173-179.
223. Chien, W.M. Experimental determination of NH₄NO₃-KNO₃ binary phase diagram / W.M. Chien, D. Chandra, A.K. Helmy, J. Franklin, C.J. Rawn // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2005. – V.26. – Iss.2. – P. 115–123.
224. Iwodate, Y. Density and heat capacity of molten NaNO₂-KNO₃ mixtures / Y. Iwodate, I. Okada, K. Kawamura // *J. Chem. Eng. Data.* – 1982. – V.27. – Iss.3. – P. 288-290.
225. Zamali, H. Phase Diagrams of Binary Systems: AgNO₃-KNO₃ and AgNO₃-NaNO₃ / H. Zamali, M. Jemal // *J. Phase Equilibria.* – 1995. – V.16. – Iss.3. – P. 235-238.
226. Поправко, Н.Г. ИК-спектроскопия сегнетоэлектрических композитов / Н.Г. Поправко, А.С. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская // *ФТТ.* – 2017. – Т.57. – №.3. – P. 510-514.
227. Smith, B.C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.* Boca Raton: CRC Press, 1998. 288 pp.
228. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: J. Wiley & Sons, 1986. 484 pp.

229. Stewart, J.E. Infrared Absorption Spectra of Urea, Thiourea, and Some Thiourea-Alkali Halide Complexes // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V.26. – Iss.2. – P. 248-254.
230. 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 // *ФТТ.* – 2013. – Т.55. – №.3. – P. 479-484.
231. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с
232. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане / Перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
233. Stukova, E.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ Composites / E.V. Stukova and S.V. Baryshnikov // *Inorganic materials: applied research.* – 2011. – V.2. – Iss.5. – P. 434 – 438.
234. Ролов, Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига: «Зинатне», 1972. 311 с.
235. Фрицберг, В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1970. – Т.34. – №12. – С. 2628 – 2634.
236. Smith, B.C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.* Boca Raton: CRC Press, 1998. 288 pp.
237. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* New York: J. Wiley & Sons, 1986. 484 pp.
238. Sahoo, S. Vibrational spectroscopic and computational studies on diisopropylammonium bromide / S. Sahoo, T.R. Ravindran, S. Chandra, R.M. Sarguna, B.K. Das, T.N. Sairam, V. Sivasubramanian, C. Thirnal, P. Murugavel // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2017. – V.184. – P. 211 – 219.
239. Li, Y. Domain structures and phase transitions in diisopropylammonium bromide molecular ferroelectric crystal / Y. Li, K. Li, J. He // *Chemical Phys-*

- ics Letters. – 2017. – V.689. – P. 174 – 178.
240. Zhong, W.L. Domain structure in ferroelectric particles / W.L. Zhong, Y.X. Wang, C.L. Wang, B. Jiang & L.A. Bursill // *Ferroelectrics*. – 2001. – V.252. – Iss.1. – P. 11 – 19.
241. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — Издание 4-е, стереотипное. – М.: Физматлит, 2005. – 656 с.
242. Горев, М.В. Исследование теплового расширения твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ / М.В. Горев, И.Н. Флёрков, Ph. Sciau, S. Guillemet-Fritsch // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – №4. – С. 746-752.
243. Valant, M. Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO_3 / M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford // *Chem. Mater.* – 2007. – V.19. – Iss.22. – P. 5431.
244. Mukherjee, J.L., F.Y. Wang. Kinetics of Solid-State Reaction of Bi_2O_3 and Fe_2O_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1971. – V.54. – Iss.1. – P. 31.
245. Kumar, V. Enhanced magnetization and magnetoelectric coupling in $(1-x)(\text{BiFeO}_3)/x(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3)$ composites / V. Kumar, A. Gaur, R.K. Kotnala // *Superlattices and Microstructures*. – 2014. – V.69. – Iss.1. – P. 1-9.
246. Von Hippel, A.R. *Dielectric Materials and Applications* –B.: Artech House. – 1995. – 456 P.
247. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // *ЖЭТФ*. – 1954. – Т.24. – Вып.7. – С. 1375 – 1386.
248. Каштанова, А.М. Изучение релаксационной поляризации и фазового состава диэлектрической системы $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ ($n = 2,3$) / А.М. Каштанова, Н.Н. Курцева, Г.И. Сканава // *Известия АН СССР. Сер. физ.* – 1960. – Т.24. – №2. – С. 114 – 123.
249. Ролов, Б.Н. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Рига: «Зинатие», 1976. – 216 с.

250. Shimada, S. Stabilization of the Ferroelectric γ -Phase of KNO_3 by Doping with Na^+ , Determined by the Acoustic Emission Method / S. Shimada, T. Aoki // *Chemistry Letters*. – 1996. – V.25. – Iss.5. – P. 393-394.
251. Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov, *Fazovyie perekhody i simmetriya kristallov* [Phase transitions and crystal symmetry], Moscow, Nauka, 1984.
252. Reddy, A.D. Proton conduction in $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ single crystal / A.D. Reddy, S.G. Sathyanarayan, and G.S. Sastry // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1982. – V.73. – Iss.17. – P. K41-K45.
253. Kim, Y.-H. Nonlinear Dielectric Constant of Thiourea [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] Crystal / Y.-H. Kim and J.-J. Kim // *J. Kor. Phys. Soc.* – 1998. – V.33. – Iss.4. – P. 494-501.
254. Piecha, A. Room-temperature ferroelectricity in diisopropylammonium bromide / A. Piecha, A. Gağor, R. Jakubas, P. Szklarz // *Cryst Eng Comm.* – 2013. – V.15. – Iss.5. – P. 940.
255. B. F. Borisov E. V. Charnaya A. K. Radzhabov Acoustic Studies of LiKSO_4 Crystals in the 290 to 930 K Region / // *Phys. Status Solidi B*. – 1994. – V.181. – Iss.2. – P. 337-343.
256. Batra, I.P. Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films / I.P. Batra, P. Wurfel, and B.D. Silverman // *Phys. Rev. B*. – 1973. – V.8. – Iss.7. – P. 3257-3265.
257. Charnaya, E.V. Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles / E.V Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, and M.K. Lee // *Ferroelectrics*. – 2007. – V.350. – Iss.1. – P. 75-80.
258. 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. – Iss.2. – P. 698-703.
259. Wang, C.L. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model / C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V.62. – Iss. – P. 11423-11427.

260. Morozovska, A.N. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V.73. – Iss.21. – P. 214106.
261. Morozovska, A.N. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles / A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.76. – Iss.1. – P. 014102-13.
262. Rogazinskaya, O.V. Dielectric and Repolarization Properties of Nanocomposites Based on Porous Matrix with Sodium Nitrite / O.V. Rogazinskaya, A.S. Sidorkin, N.G. Popravko, S.D. Milovidova, A.A. Naberezhnov & E.V. Grokhotova. // *Ferroelectrics.* – 2014. – V.469. – Iss.1. – P. 138-143.
263. 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.
264. 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.
265. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Монография. Изд. Наука, 1976. 408 стр.
266. Nikitchenko, A.I. Phase diagrams of ferroelectric nanocrystals strained by an elastic matrix / A.I. Nikitchenko, A.V. Azovtsev and N.A. Pertsev // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2018. – V.30. – Iss.1. – P. 015701(9pp).
267. Нечаев, В.Н. Влияние температурных напряжений на температуру фазового перехода в нанокompозите сегнетоэлектрик–диэлектрик / В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых. // *ФТТ.* – 2014. – Т.56. – №.10. – P. 1930-1933.
268. Shchukin, V.A. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces / V.A. Shchukin, D. Bimberg // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V.71. – Iss.4. – P. 1125-1171.

269. Uchino, K. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate / K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – V.72. – Iss.8. – P. 1555-1558.
270. Glinchuk, M.D. The internal electric field originating from the mismatch effect and its influence on ferroelectric thin film properties / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – V.16. – Iss.21. – P. 3517-3531.
271. Morozovska, A.N. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Physica B.* – 2007. – V.387. – Iss.1-2. – P. 358-366.
272. K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films / K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li // *Science.* – 2004. – V.306. – Iss.5698. – P. 1005-9.
273. Mikhaleva, E.A. Effect of a restricted geometry on thermal and dielectric properties of NH₄HSO₄ ferroelectric / E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, V.S. Bondarev, L.N. Korotkov & E. Rysiakiewicz-Pasek // *Ferroelectrics.* – 2017. – V.513. – Iss.1. – P. 44-50.
274. Lonappan, M.A. Thermal expansion of potassium nitrate. *Proc. Indian Acad. Sci.* – 1955. – V.41. – P. 239-244.
275. Haussühl, S. Elastic Properties of the Triclinic Pseudo-Trigonal Room-Temperature Phase of KIO₃ / S. Haussühl, Wang Jyang, LÜ Mengkai // *Cryst. Res. Technol.* – 1995. – V.30. – Iss.4. – P. 535-540.
276. Shen, Z.X. High pressure Raman study and phase transitions of KIO₃ non-linear optical single crystals / Z.X. Shen, X.B. Wang, H.P. Li, S.H. Tang, & F. Zhou // *Rev. of High Pressure Sci. and Technol.* – 1998. – V.7. – P. 751-753.
277. Gesi, K. Pressure-temperature phase diagram of ferroelectric ammonium bisulfate NH₄HSO₄ / K. Gesi, K. Ozawa // *J. Phys. Soc Japan.* – 1977. – V.43. – Iss.2. – P. 563-569.

278. Sieradzki, A. Calorimetric Investigations of Phase Transitions in KNO_3 Embedded Into Porous Glasses / A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.402. – Iss.1. – P. 60-65.
279. Naberezhnov, A. Phase transitions in nanostructured potassium nitrate / A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Seregin, M. Tovar // *Phase Transitions*. – 2014. – V.87. – Iss.10-11. – P. 1148-1156.
280. Seregin, M. Neutron and X-ray Diffraction Studies of KNO_3 Embedded into Porous Glasses / M. Seregin, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Tovar // *Ferroelectric Lett.* – 2014. – V.41. – Iss.1-3. – P. 1-8.
281. Cizman, A. Phase transition in NH_4HSO_4 -porous glasses nanocomposites / A. Cizman, T. Marcinişzyn, D. Enke, A. Barascu, and R. Poprawski // *J. Nanopart. Res.* – 2013. – V.15. – Iss.15. – P. 1756 (7 pp.).
282. Cizman, A. Pressure effect on the ferroelectric phase transition in nanosized NH_4HSO_4 / A. Cizman, T. Marcinişzyn, and R. Poprawski // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V.112. – Iss.3. – P. 034104 -6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Образец	ε' (300 К)			ε' при температуре Кюри			$\operatorname{tg}\delta$ (300 К)			$\operatorname{tg}\delta$ при температуре Кюри			$\gamma_{300 \text{ max}}, \%$	$T_{c1}, T_{c2}, \text{К}$	$\Delta T, \text{К}$
	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц			
KNO_3 (поликристалл)	6,15	6,1	6	24,3	16,5	18	0,1	0,03	0,018	1,2	0,08	0,026	0,8	397, 373	24
$(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_3)_{0,1}$	14,1	12,4	12	89	38	30	0,2	0,06	0,02	3,3	0,47	0,12	0,6	376, 100	276
$(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{0,1}$	7,6	7,23	7	76	35,5	30	0,19	0,37	0,45	11	0,6	0,57	0,15	394, 299	95
$(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_2)_{0,1}$	14,4	9,7	9	88	28,7	20	0,3	0,12	0,5	20	0,9	0,82	0,5	370, 323	47
$\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ (3,7 нм)	15,9	12,6	12	1150	622	580	1,4	0,17	0,021	8	0,9	0,15	0,9	395; 351	44
$\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ (2,6 нм)	17	15,4	15	1371	916	850	2	0,36	0,052	10,5	1,3	0,58	0,8	395; 345	50
$\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ (4,0 нм пленка)	13,4	12	11,1	69	25	18,1	0,06	0,016	0,01	0,9	0,3	0,1	0,4	395; 325	70
$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (240 нм)	11,8	6,3	6	25,6	10,2	9	0,7	0,05	0,03	1,35	0,15	0,04	0,4	385; 345	40
$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (45 нм)	11,9	7,1	6,1	34	11,6	10	0,5	0,085	0,055	1,5	0,57	0,25	0,3	395; 305	90

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Образец	ϵ' (300 К)			ϵ' при температуре Кюри			$\text{tg}\delta$ (300 К)			$\text{tg}\delta$ при температуре Кюри			$\gamma_{300 \text{ max}}, \%$	$T_c, \text{ К}$
	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц		
SC(NH ₂) ₂ (поликристалл)	85	23,5	13,3	19,8	19,2	19	0,019	0,021	0,18	0,0065	0,0031	0,001	0,4	169
(SC(NH ₂) ₂) _{0,90} /(BaTiO ₃) _{0,10}	22,9	19,36	19	35,6	35,15	35	0,1	0,034	0,015	0,0035	0,005	0,006	0,5	163
(SC(NH ₂) ₂) _{0,90} /(PbTiO ₃) _{0,10}	22,5	19,15	18	31,6	31	30,7	0,24	0,02	0,01	0,0035	0,0066	0,0075	0,35	167
(SC(NH ₂) ₂) _{0,90} /(LiNbO ₃) _{0,10}	16,37	13,5	13,5	20,37	19	18,9	0,29	0,01	0,006	0,024	0,05	0,164	0,35	168
SC(NH ₂) ₂ /Al ₂ O ₃ (100 нм)	14,4	8,1	7,6	6,4	6,1	6	1,2	0,03	0,09	0,07	0,015	0,022	0,84	190
SC(NH ₂) ₂ /Al ₂ O ₃ (60 нм)	12,8	10,52	8,9	7,25	7	6,8	0,5	0,048	0,062	0,15	0,0095	0,009	0,7	200
SC(NH ₂) ₂ /SBA-15 (7,5 нм)	64	25,6	22	25,7	24,5	24	4	0,27	0,28	0,007	0,008	0,19	0,33	171
SC(NH ₂) ₂ /MCM-41 (4,0 нм)	99,7	38,6	38	27,4	26,6	26	4,7	0,37	0,33	0,015	0,011	0,16	0,34	184

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Образец	ε' (300 К)			ε' при температуре Кюри			$\text{tg}\delta$ (300 К)			$\text{tg}\delta$ при температуре Кюри			$\gamma_{300 \text{ max}}, \%$	$T_{c1}/T_{c2}/T_{c3}/T_{c4}, \text{ К}$			
	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц		T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}	T_{c4}
КЮ ₃ (поликристалл)	11	10,7	10,5	11,3/16,8/ 11/8	11/10,9/ 11,4/7,3	10,8/10,2/ 11/7,1	0,05	0,017	0,077	0,1/3/ 0,02/0,17	0,0002/0,12/ 0,01/0,02	0,2/0,25/0,08/ 0,1/0,08	0,4	113	263	345,5	485
КЮ ₃ /Al ₂ O ₃ (240 нм)	14,7	14,25	13,7	23,3/15,3	17/14,8	15,2/14,6	0,065	0,08	0,065	0,23/0,14	0,14/0,1	0,115/0,08	0,35	-	258	321,5	-
КЮ ₃ /НКЦ (50-100 нм)	18	15,9	15,6	25/14,5	13,7/12,8	12,1/12	0,055	0,03	0,027	0,7/0,24	0,13/0,07	0,085/0,05	0,65	-	283	370	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Образец	ε' (300 К)			ε' при T_{c1} и T_{c2}			$\operatorname{tg}\delta$ (300 К)			$\operatorname{tg}\delta$ при T_{c1} и T_{c2}			$\gamma_{300 \text{ max}}, \%$	$T_c, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	
	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц				
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (поликристалл)	30	27,9	27	26,3	24,1	23,8	0,8	0,15	0,06	0,13	0,04	0,09	0,5	223,5		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{MCM-41}$ (4,0 нм)	710	74	36	115	104,5	103,4	14,5	1,6	0,74	1,5	0,16	0,04	0,73	200,6		
Образец	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	$\gamma_{300 \text{ max}}, \%$	$T_{c1}, \text{ К}$	$T_{c2}, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$
NH_4HSO_4 (поликристалл)	813	57	30	23,9/1351	23/157	20,2/57	17,7	3,86	1,26	0,015/6	0,024/1,36	0,18/0,98	12,3	163,5	270	106,5
$\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{SBA-15}$ (7,5 нм)	6210	214	106	23/1718	22,5/243	22/91	20	6,4	1,8	0,01/11,8	0,007/1,54	0,2/0,97	4,8	156	273	117
$\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{опал}$	121,7	9,4	6,5	5,8/23,4	5,5/9,45	5,4/6,8	1,79	1,5	0,8	0,02/1,38	0,005/0,64	0,13/0,27	3,5	156,5	273	113,5
$\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{пор. стекло}$ (7,0 нм)	133	25	12,8	8/46,5	7,5/14,24	7,3/8	22	1,65	0,78	0,01/4,25	0,003/0,52	0,2/0,41	1,1	139	273	131

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Образец	ϵ' (300 К)			ϵ' при температуре Кюри			$\text{tg}\delta$ (300 К)			$\text{tg}\delta$ при температуре Кюри			$\gamma_{3\omega \text{ max}}, \%$	$T_{c1}/T_{c2}, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$
	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц			
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCI}$ (поликристалл)	22	9	6,2	286	160	33,3	1,47	0,19	0,48	359	35	25	0,35	442,5	
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCI}$ /опал	26	21	19	1450	308	153	1	0,05	0,08	87	5	2	0,25	439	
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ (поликристалл)	9,1	5,1	4,54	250	99	55	0,13	0,02	0,06	18	3,5	0,9	0,13	426	
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (330 нм)	5,85	5,5	5,15	77	19,1	12	0,07	0,026	0,009	1,37	0,37	0,3	0,28	423	
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 нм)	6,4	6	5,8	146	31	9,9	0,2	0,095	0,025	1,62	0,65	0,35	0,18	420	
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (60 нм)	13,9	7,67	6,9	42,5/78	10,5/25	8,3/9,4	0,47	0,14	0,055	1,7/1,75	0,85/0,45	0,3/0,28	0,18	403, 418	15
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$ (поликристалл)	5,7	4,5	4,3	30,2/38,8	12/17,8	6,17/10	0,16	0,06	0,47	1/1,37	0,42/0,35	0,86/1,15	7	363, 378	15
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (300 нм)	4,2	4	3,9	11,9/15	6,2/7,9	6/7,3	0,1	0,049	0,055	0,29/0,27	0,29/0,31	0,3/0,31	3,6	358, 374	16
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (190 нм)	7,4	6,3	6	15,6/21	9,2/12,9	9/9,9	0,1	0,066	0,054	0,33/0,3	0,13/0,18	0,12/0,27	3,4	353, 371	18
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (90 нм)	4,92	4,28	4,05	6,4/9,56	5,5/7,3	5,3/6,8	0,48	0,13	0,14	0,65/0,5	0,32/0,25	0,2/0,26	6,3	346, 366	20
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (60 нм)	8,6	7,6	7,24	11,5/14,7	8,6/12	9,6/10,3	0,55	0,34	0,18	1/1,5	0,35/0,4	0,27/0,5	3,5	340, 359	19

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Образец	ε' (300 К)			ε' при температуре Нееля			$\operatorname{tg}\delta$ (300 К)			$\operatorname{tg}\delta$ при температуре Нееля			$\gamma_{3\omega \max}, \%$	$T_c, \text{К}^*$
	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц	1 кГц	100 кГц	1 МГц		
BiFeO_3 (керамика)	17,4	16	15,4	179	51	33,7	3,95	0,26	0,14	15,6	0,69	0,23	0,2	645
$(\text{BiFeO}_3)_{0,75}/(\text{BaTiO}_3)_{0,25}$	29,6	23	21	501	63	36	0,07	0,04	0,09	22	2,1	0,67	0,3	613
$(\text{BiFeO}_3)_{0,50}/(\text{BaTiO}_3)_{0,50}$	86	53	48	1140	195	183	0,09	0,05	0,11	21	1,85	0,3	0,5	593
$(\text{BiFeO}_3)_{0,25}/(\text{BaTiO}_3)_{0,75}$	253	149	142	1600	257	221	0,0247	0,045	0,054	10,5	0,77	0,17	0,9	575
BaTiO_3 (керамика)	539	265	207	385	351	345	0,07	0,05	0,03	1,6	0,5	0,21	1,7	-