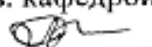


Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)


Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики  
Направление подготовки 03.04.01 – Прикладные математика и физика  
Направленность (профиль) образовательной программы Физика твердого тела

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Зав. кафедрой  
 Стукова Е.В.  
«dd» 06 2018 г.


**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему: Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических наноразмерных композитов на основе нитрита натрия

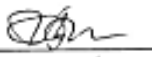
Исполнитель  
студент 614-ом группы

 19.06.18 Р.В. Суханов  
(подпись, дата)

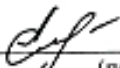
Руководитель  
проф., д-р физ.-мат. наук

 20.06.18 Е.В. Стукова  
(подпись, дата)


Руководитель научного  
содержания программы  
магистратуры

 20.06.18 Е.В. Стукова  
(подпись, дата)

Нормоконтроль

 21.06.18 О.А. Агапьятова  
(подпись, дата)

Рецензент

 21.06.18 С.В. Барышников  
(подпись, дата)


Благовещенск 2018

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой

 Е.В Стукова  
«04» 05 2018 г.

**ЗАДАНИЕ**

К магистерской работе студента: Суханова Романа Владимировича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических наноразмерных композитов на основе нитрита натрия

(утверждена приказом от 23.04.18 № 914-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 14 июня 2018 года

3. Исходные данные к магистерской работе (проекту): образцы сегнетоэлектрических нанокompозитов  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  и  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$ ; метод диэлектрической спектроскопии; температурно-частотные зависимости диэлектрических свойств исследуемых образцов.

4. Содержание магистерской работы (проекта) (перечень подлежащих разработке вопросов): приготовление образцов сегнетоэлектрических нанокompозитов  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  и  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$ ; получение температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых образцов нанокompозитов методом диэлектрической спектроскопии; анализ полученных результатов; сравнение свойств композитных образцов со свойствами объемного нитрита натрия; описание полученных эффектов в рамках имеющихся теорий.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

6. Консультанты по магистерской работе (с указанием относящихся к ним разделов):


нет

7. Дата выдачи задания 07 мая 2018 г.

Руководитель магистерской работы (проекта): Стукова Елена Владимировна, профессор, д.ф-м.н., доцент

(фамилия, имя, отчество, должность, ученая степень, ученое звание)

Задание принял к исполнению (дата): 07 Мая 2018 г.

  
(подпись студента)

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 55 страниц, 23 формулы, 23 рисунка, 2 таблицы, 51 источник.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, МЕЗОПОРИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА, НАНОКОМПОЗИТ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ПРОВОДИМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ПОЛЯРИЗАЦИЯ МАКСВЕЛЛ-ВАГНЕРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР

В ходе выполнения работы были исследованы диэлектрические свойства нитрита натрия, внедренного в нанопористые матрицы различных параметров. Методом диэлектрической спектроскопии были получены температурные зависимости диэлектрических и проводящих свойств, проанализировано влияние параметров матриц внедрения на значения диэлектрической проницаемости и температуры Кюри  $\text{NaNNO}_2$ . Цель работы – исследование изменений диэлектрических свойств наноразмерного нитрита натрия, внедренного в поры матриц с разными параметрами.

В результате проделанной работы было установлено, что диэлектрические свойства исследуемых наноконпозитов будут зависеть от параметров матриц внедрения: размера и геометрии пор, удельной площади свободной поверхности. Показано, что температура фазового перехода в наноконпозитах на основе нитрита натрия может как уменьшаться, так и увеличиваться по сравнению с объемным нитритом натрия. На изменение значений диэлектрической проницаемости в наноконпозитах главным образом влияет геометрия пор и величина удельной площади свободной поверхности матриц внедрения. Определено, что основным механизмом, дающим основной вклад в существенное увеличение значений диэлектрической проницаемости дает межслоевая поляризация Максвелл – Вагнера. Размытие максимума, соответствующего фазовому переходу из се-

гнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, связано с тем, спонтанная поляризация, пьезокоэффициенты, аномалия удельной теплоемкости и другие, меняются постепенно.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

SBA – santa barbara amorphous;

МММ – мезопористые мезоструктурированные материалы;

МСМ – мезопористая силикатная матрица.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наноматериалах	9
1.1 Размерные эффекты	9
1.2 Наноккомпозиты	11
1.3 Размерные эффекты в теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира	14
2 Основные свойства	18
1.1 сегнетоэлектрические свойства $\text{NaNbO}_3$	18
2.2 Мезопористая силикатная матрица MCM-41	20
1.2 Мезопористая силикатная матрица SBA-15	21
1.3 Мезопористая силикатная матрица SBA-16	21
3 Методика приготовления и исследования образцов	24
2.1 Метод диэлектрической спектроскопии	24
2.2 Получение и исследование образцов	26
4 Диэлектрические свойства наноккомпозитных образцов нитрита натрия, внедренного в мезопористые силикатные матрицы	29
4.1 Исследования диэлектрических свойств наноразмерного нитрита натрия	29
4.2 Обсуждение полученных результатов	38
Заключение	49
Библиографический список	51

## ВВЕДЕНИЕ

В современной мировой науке и технике развитие нанотехнологий является приоритетным направлением. Первые работы, связанные с проблемой получения наноразмерных систем, появились еще во второй половине XIX века. В 1857 г. М. Фарадей синтезировал коллоидное золото с размером частиц до 10 нм. В начале XX века изучением коллоидов занимались такие ученые, как Д.У. Рэлей, Ж.Б. Перрен, В.Ф. Оствальд, Т. Грэм, Г.О. Шульце, Т. Сведберг, Н.П. Песков и др. В это же время в Германии и США стали получать субмикронные порошки с использованием газовой конденсации. В 1926 г. шведский ученый Т. Сведберг и французский ученый Ж.Б. Перрен за работы по ультрадисперсным системам были удостоены Нобелевской премии.

В СССР направление по получению и изучению свойств ультрадисперсных материалов появилось в 50-е годы XX века. На предприятиях атомной промышленности были получены порошки металлов с размером частиц около 100 нм, которые применялись при изготовлении высокопористых мембран для диффузионного метода разделения изотопов урана.

Понятие «нанотехнология» обычно ассоциируют с именем Нобелевского лауреата Р. Фейнмана. В 1959 г. в Калифорнийском технологическом институте на заседании Американского физического общества он предположил, что одиночные атомы возможно перемещать механически при помощи манипулятора соответствующего размера, по крайней мере, такой процесс не противоречил бы известным физическим законам.

Понятия «наноструктурные материалы» первым ввел Г. Глейтеру. В начале 80-х годов, и им была предложена технология получения наноструктурных материалов, которая заключается в изготовлении нанопорошков методом испарения-конденсации и последующей их консолидации при высоких давлениях.

В 1985 г. Р. Смолли и Н. Крото с группой сотрудников нашли спектрографическое подтверждение существования нового класса наноразмерных сред –



фуллеренов. В 1989 г. сотрудники компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа на поверхности монокристалла никеля сложили аббревиатуру фирмы из 35 ксеноновых атомов.

Первая международная конференция по наноструктурным материалам состоялась в 1993 г. в Мехико, а в период с 1995-1996 гг. в мире число конференций по этой тематике увеличилось до 26. С 1992 г. появилось несколько новых международных научных журналов, посвященных исключительно нанокристаллическому состоянию. В последующие годы наноструктурированные материалы стали объектом повышенного интереса для фундаментальной и прикладной науки, поскольку с уменьшением характерных размеров до наноуровня материалы приобретают новые свойства, обусловленные возрастающей ролью поверхностных атомов и квантово-размерными эффектами [1].

Современный интерес к этой наиболее динамично развивающейся области физики связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений совершенно новых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто- и наноэлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения.

Композиты на основе сегнетоэлектрических частиц, внедренных в поры наноразмерных матриц, являются объектом интенсивного исследования, т.к. представляют большой интерес в плане практических применений. Физические свойства таких композитов будут отличаться от свойств объемного материала и определяться целым рядом факторов, связанных с параметрами матриц внедрения, например, таких как размеры и геометрия пор и т.д. Также на физические свойства влияют: степень заполнения пористой матрицы и взаимодействие частиц со стенками матрицы и между собой.

Цель работы – исследование изменений диэлектрических свойств наноразмерного нитрита натрия, внедренного в поры матриц с разными параметрами. Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) внедрить нитрит натрия в поры SBA-15, 3D-SBA-15, SBA-16 и MCM-41 из раствора;
- 2) получить температурные зависимости диэлектрических и проводящих свойств исследуемых образцов;
- 3) сравнить изменение этих свойств между образцами  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  и  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$ , а также с объемным нитритом натрия;
- 4) проанализировать причины наблюдаемых изменений.

## 1 РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Изменения физических свойств, появляющиеся при ограничении размеров кристалла в одном (пленка), двух (нить) или трёх (малая частица) измерениях принято называть размерным (или геометрическим) эффектом. Первые работы, посвященные исследованию размерных эффектов в сегнетоэлектриках, появились еще в семидесятые годы прошлого столетия так, что в этом направлении имеется большое количество литературы экспериментального и теоретического плана [2, 3, 9-36].

### 1.1 Размерные эффекты

Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наночастицах. Актуальной проблемой для наночастиц является учет механических напряжений, как при теоретическом описании, так и с точки зрения сохранения и усиления их полярных свойств. Наночастицы считаются механически свободными, когда они находятся в газовой, жидкой, желеподобной среде или в мягкой полимерной матрице. В этом случае давление под кривой поверхностью будет определяться тензором поверхностных напряжений  $\mu$ , который в феноменологическом подходе будет определяться работой растяжения поверхности твердого тела [4-8]. Зависимость полярных свойств сегнетоэлектрических наночастиц от поверхностного натяжения оценивается во многих экспериментальных работах [4,5,9-11], так при радиусе кривизны наночастицы  $R = 5 - 50$  нм и коэффициенте  $\mu = 0.5 - 50$  Н/м эффективное поверхностное давление  $\sigma \approx \mu/R$  составляет  $10^8 - 10^{10}$  Па. В соответствии с литературными данными, для наночастиц релаксация механических напряжений либо слабо выражена, либо отсутствует совсем. В случае, когда релаксация отсутствует, наличие механических напряжений порядка  $10^8 - 10^{10}$  Па может влиять на смещение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода на  $50 - 500$  К и ниже, и выше температуры Кюри  $T_C$  за счет электрострикционного эффекта.

Наличие поля деполяризации в тонких *c*-пленках способствует переходу в параэлектрическую фазу [7]. На уменьшение поля деполяризации в объеме образца будут оказывать влияние идеальные электроды, слой свободного пространственного заряда и развитая доменная структура [7]. Наночастицы, размер которых составляет меньше 100 нм, как правило, считаются монодоменными [15,16], а нанесение на них сплошных электродов является невозможным. В этом случае для описания сегнетоэлектрических свойств таких частиц учет поля деполяризации является необходимым.

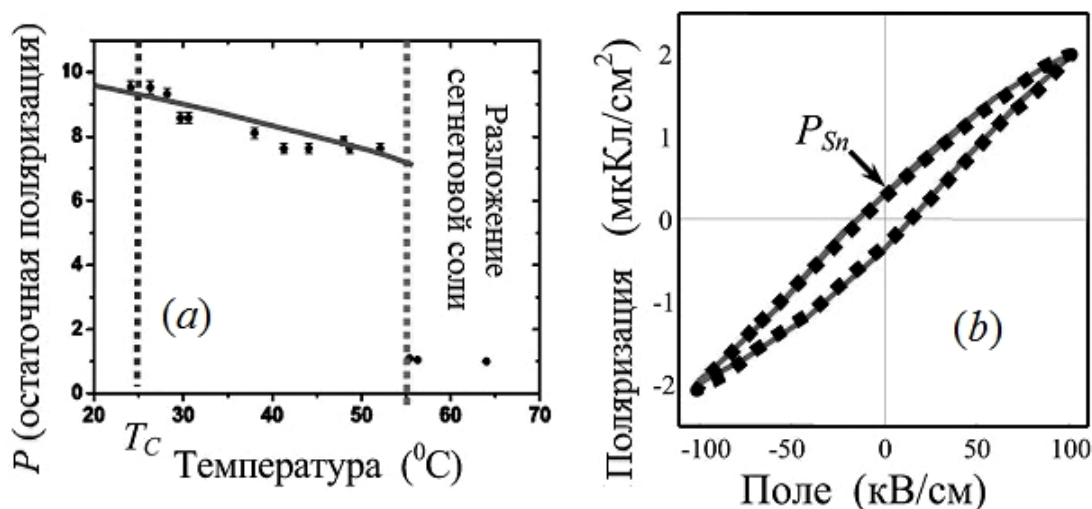
В литературе отсутствует теоретическое описание размерных эффектов в сегнетоэлектрических наночастицах, которое бы учитывало поверхностные механические напряжения и эффекты деполяризации. В основном в литературных источниках рассматривается влияние эффективного поверхностного давления, поля деполяризации в наностержнях конечной длины.

При уменьшении радиуса сегнетоэлектрическая частица сферической формы переходит в парафазу при фиксированной температуре. В работах [12-19] рассматривается теоретическая зависимость критического размера сферических сегнетоэлектрических наночастиц от корреляционных эффектов и электрического поля деполяризации.

Свойства сегнетоэлектрических цилиндрических наночастиц. Многие экспериментальные работы [26-31] показывают, что с уменьшением размеров в цилиндрических наночастицах при определенных условиях сохраняется сегнетоэлектрическое состояние. Например, в работе [26] говорится о наличии и усилении полярных свойств в наноцилиндрах сегнетовой соли, которые выращивались из насыщенного водного раствора внутри пористой оксидной пленки алюминия со средним диаметром 30 нм и высотой около 500 нм. Авторы работы [26] определили значение остаточной поляризации

$$P(R, h) \cong \sqrt{\alpha_T (T_{cr}(R, h) - T / a_{11})} \quad (1)$$

по петлям сегнетоэлектрического гистерезиса, которой оказалось на порядок больше, чем для объемного монокристалла и составило 2 – 5 мкКл/см<sup>2</sup>. Этот факт объясняется тем, что механическое зажатие наноцилиндров стенками пор приводит к стабилизации сегнетоэлектрической фазы вплоть до температуры разложения сегнетовой соли, которая равна 55 °С и на 30 °С выше температуры фазового перехода в объемных монокристаллах сегнетовой соли (рисунок 1).



(a); петля гистерезиса при комнатной температуре (b) в наностержнях сегнетовой соли с радиусом 15 нм. Квадраты – экспериментальные данные [26], полученные в скользящем поле (на частоте 30 кГц); сплошная кривая – теоретическое моделирование [26] для параметров материала, соответствующих сегнетовой соли

Рисунок 1 – Зависимость остаточной поляризации от температуры

## 1.2 Нанокompозиты

Результаты исследований физических свойств различных материалов, встроенных в мезопористые матрицы представлены в работах [21,31,32]. Экспериментальные исследования проводились для пористых стекол, искусственных опалов и молекулярных сит, заполненных нитритом натрия, сегнетовой солью, TGS и другими сегнетоэлектриками. Полученные результаты показали, что температуры фазовых переходов в таких материалах оставались аналогичными объемным материалам или даже увеличивались по сравнению с ними. Это не согла-

суется с предсказаниями теоретической модели, разработанной для малых изолированных сегнетоэлектрических частиц [20,31]. Согласно этим моделям, когда размер частиц уменьшается, температура сегнетоэлектрического фазового перехода может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от знака экстраполяционной длины. Для небольших частиц в вакууме или в диэлектрической среде экстраполяционная длина является положительной. В этом случае температура фазового перехода уменьшается с уменьшением размера частиц и обращается в нуль при некоторой критической величине. Размеры пор, которые ограничивают размеры частиц, заключенных внутри пористой матрицы, используемые в экспериментальных исследованиях [26,30,31] были близки или меньше критических размеров изолированных частиц. Таким образом, следует ожидать заметного понижения температуры фазового перехода в отличие от экспериментальных данных. Физические причины, вызывающие ослабление размерных эффектов на фазовые переходы в ограниченных сегнетоэлектриках в литературе не обсуждались.

В работе [31] рассматривается регулярное макроскопическое множество небольших сегнетоэлектрических частиц на определенном расстоянии друг от друга. Свободная энергия Гиббса системы наночастиц может быть записана в виде суммы энергии отдельных частиц и их взаимодействия. В рамках приближения эффективной поляризации, диполь-дипольное взаимодействие между  $i$ -ой и  $j$ -ой частицами могут быть сведены к связи двух точечных диполей на расстоянии друг от друга

$$F_{ij} = \left[ \frac{(p_i p_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(r_{ij} p_i)(r_{ij} p_j)}{r_{ij}^5} \right] V_0^i V_0^j g_i g_j, \quad (2)$$

где  $p_i$  и  $p_j$  – дипольные моменты  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц соответственно,  $r_{ij}$  является радиус-вектором связанных точек, принадлежащих  $i$ -ой и  $j$ -ой частицам,  $V_i$  и  $V_j$  –

объем  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц соответственно,  $g_i$  и  $g_j$  – численные коэффициенты, учитывающие экранирование окружающих частиц [35].

Таким образом, свободная энергия системы взаимодействующих малых частиц задается

$$F = \sum_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}. \quad (3)$$

Для большого регулярного массива одинаковых малых частиц задача сводится к сумме равных условий, которые представляют собой свободную энергию одной частицы  $F_1$ , связанной со всеми другими частицами в матрице.  $F_1$  задается формулой

$$F_1 = \left( \frac{1}{2} \alpha p^2 + \frac{1}{4} \beta p^4 + \frac{1}{6} \gamma p^6 \right) V_0 + K p^2 V_0^2 g^2. \quad (4)$$

Величина коэффициента  $K$  определяется геометрией сетки частиц и направлением поляризации. В зависимости от расположения частиц знак  $K$  может быть положительным или отрицательным. В уравнении (4) индексы опущены, поскольку все частицы идентичны. Выражение (4) приводит к следующим изменениям температуры фазового перехода  $\tilde{T}_c$  в массиве связанных частиц по сравнению с температурой фазового перехода  $T_c(V_0)$  в изолированных малых частицах:

$$\tilde{T}_c = T_c(V_0) - \frac{2KV_0g^2}{\alpha_0}. \quad (5)$$

Соотношение (5) справедливо для сегнетоэлектрических фазовых переходов, как второго, так и первого рода. Так же оно показывает, что температура

сегнетоэлектрического фазового перехода в системе малых частиц отличается от таковой в изолированных частицах

Оценка коэффициента  $K$ , который управляет изменением по сравнению с температурой фазового перехода в изолированных малых частицах, может осуществляться какой-либо конкретной геометрией небольшого массива частиц [25].

В общем случае регулярного или нерегулярного массива частиц, что соответствует сегнетоэлектрикам, встроенным в поры опалов, пористых стекол и молекулярных сит, а также плотной сегнетокерамики, спонтанные поляризации частиц могут быть направлены произвольно главным образом из-за произвольной ориентации кристаллографических осей в частицах. Можно предположить, что взаимодействие между частицами в этом случае должно способствовать взаимной ориентации спонтанной поляризации, которое дает уменьшение энергии системы частиц и увеличение температуры фазового перехода по сравнению с таковыми в изолированной малой частице [35].

### **1.3 Размерные эффекты в теории Гинзбурга – Ландау – Девошира**

Для рассмотрения размерных эффектов Р. Кретшмер и К. Биндер [30] в рамках феноменологической теории Гинзбурга – Ландау – Девошира использовали понятия корреляционной и экстраполяционной длины. В дальнейшем этот подход был расширен и применен для ряда случаев Д.Р. Тилли и Б. Жекшем [31].

Идея собственного размерного эффекта базируется в значительной степени на концепции корреляционного объема, определяющего необходимое для возникновения сегнетоэлектричества число упорядоченных диполей. Фактически сильные дальнедействующие взаимодействия вдоль полярной оси и более слабое взаимодействие в направлении, перпендикулярном этой оси, приводят к анизотропии корреляционного объема. Уменьшение размера образца ниже критической длины, параллельной полярной оси, изменяет соотношение между короткодействующими силами, способствующими образованию centrosymmetric фазы, и дальнедействующими взаимодействиями.



Таким образом, для пленок с толщиной ниже некоторого критического размера сегнетоэлектрическое состояние может оказаться неустойчивым. В этом случае важным является вопрос о величине корреляционной длины  $\xi$ . На самом деле это в значительной степени зависит от близости температуры системы к температуре фазового перехода, так как из теории следует, что

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{|\alpha|}}, \quad (6)$$

где  $\alpha = \gamma(T - T_0)$  и  $K$  – характеристики вещества. Вдали от температуры фазового перехода эта величина составляет всего несколько постоянных решетки, при приближении к точке фазового перехода она должна расходиться.

При уменьшении размерности системы происходит увеличение вклада поверхностных эффектов в физические свойства этой системы, а именно увеличение вклада поверхностной свободной энергии в полную энергию системы. Параметром порядка для сегнетоэлектриков является поляризация, значение которой будет постепенно меняться от значения на поверхности до значения в объеме системы. Наличие не скомпенсированных зарядов на поверхности и в объеме сегнетоэлектрического материала приводит к появлению электрического поля деполяризации. В случае неоднородных и пространственно-ограниченных сегнетоэлектрических систем это поле необходимо учитывать, т.к. оно самосогласованным образом уменьшает спонтанную поляризацию системы [29,30]. В работе [30] для учета поля деполяризации в сегнетоэлектрических пленках была применена модель Гинзбурга – Ландау – Девоншира. В результате было показано, что поле деполяризации значительно изменяет зависимость температуры перехода от толщины пленки, а также приводит к более однородному распределению поляризации. Для решения подобных задач был применен прямой вариационный метод, позволивший получить перенормированную свободную энергию, у которой коэффициенты разложения по степеням поляризации зависят от геометрии и размеров сегнетоэлектрического материала, а также от его поверхностной

энергии. В случаях поперечно-однородной пленки с поляризацией в плоскости пленки и бесконечно длинной цилиндрической частицы, поляризованной вдоль оси цилиндра, поле деполяризации не возникает.

Вклад поверхностных эффектов приводит к существенному изменению свойств тонких пленок по сравнению с объемным материалом. В наноразмерных системах вклад поверхностной энергии становится соизмерим с вкладом объемной энергии и может превышать его с уменьшением размера таких систем. Функционал свободной энергии сегнетоэлектрических тонких пленок в феноменологической теории должен включать вклад поверхностной энергии, градиент поляризации, энергию поля деполяризации и упругую энергию.

Принято считать, что поверхностная энергия зависит только от четных степеней поляризации на поверхности. Однако в [34-37] было показано, что в тонких сегнетоэлектрических пленках возникает внутреннее электрическое поле, которое приводит к появлению в свободной энергии нечетных степеней поляризации и величина которого обратно пропорциональна толщине пленки.

Р. Кретшмер и К. Биндер в 1979 г. [30] изучили наличие влияния поверхности на поляризацию сегнетоэлектриков. Для описания изменения поляризации на поверхности пленки в рамках феноменологического подхода авторы добавили поверхностный член в разложение полной свободной энергии:

$$F = \int_V \left[ \frac{\alpha}{2} P^2(\mathbf{r}) + \frac{\beta}{4} P^4(\mathbf{r}) + \frac{\gamma}{2} (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} \mathbf{E}_d(\mathbf{r}) \mathbf{P}(\mathbf{r}) \right] dV + \int_S \frac{\gamma}{2} \lambda^{-1} [P^2(x, y, 0) + P^2(x, y, L)] dx dy \quad (7)$$

Это привело к появлению так называемой экстраполяционной длины  $\lambda$  такой, что

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{P_0}{\lambda} \quad (8)$$

В случае уменьшения поляризации вблизи поверхности значение экстраполяционной длины  $\lambda$  будет положительным, а увеличение поляризации является следствием ее отрицательного значения по сравнению со значением в объеме образца. Введение поверхностного члена приводит к появлению в пленке градиента поляризации. Эта концепция затем была использована во многих работах для расчета профилей поляризации.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение, или внутреннее поверхностное напряжение влияют на спонтанное формирование периодически упорядоченных наноразмерных структур на кристаллической поверхности [38,39]. Но до последнего времени практически не было исследовано влияние поверхностных напряжений на полярные свойства сегнетоэлектрических пленок и наночастиц.

## 2 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

### 2.1 Сегнетоэлектрические свойства $\text{NaNO}_2$

Известно, что примерно при  $163\text{ }^\circ\text{C}$  в этих кристаллах совершается переход из нецентросимметричной структуры в центросимметричную. Этот переход представляет собой сегнетоэлектрический фазовый переход. Выше точки Кюри  $\text{NaNO}_2$  имеет ромбическую структуру (пространственная группа  $Immm$ ). При  $205\text{ }^\circ\text{C}$  параметры элементарно ячейки имеют следующие значения:  $a=5,33\text{ \AA}$ ,  $b=5,68\text{ \AA}$ ,  $c=3,69\text{ \AA}$ . В полярной фазе зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная  $[010]$ , исчезает и пространственной группой становится  $Im2m$ , а параметры ячейки при  $26\text{ }^\circ\text{C}$  приобретают следующие значения:  $a=5,390\text{ \AA}$ ,  $b=5,578\text{ \AA}$ ,  $c=3,570\text{ \AA}$ . Сегнетоэлектрической осью является ось  $b$ .

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_b$  обнаруживает резкую аномалию в точке Кюри, а выше этой температуры следует закону Кюри – Вейсса:

$$\epsilon_b \approx \frac{5000\text{ K}}{T-433\text{ K}} \quad (9)$$

Фазовый переход, несомненно, является переходом второго рода. Спонтанная поляризация довольно велика — она имеет тот же порядок величины, что и у  $\text{KNO}_3$ , составляя  $6,4 \cdot 10^{-6}\text{ Кл/см}^2$  при  $143\text{ }^\circ\text{C}$ . Коэрцитивное поле (на частоте  $50\text{ Гц}$ ) равно  $2,3\text{ кВ/см}$ . Величина коэрцитивного поля сильно зависит от напряженности поля и температуры при комнатной температуре оказывается столь большой, что гистерезисные петли не могут наблюдаться даже в полях порядка  $25\text{ кВ/см}$ . [16].

Рентгеноструктурный анализ кристаллов  $\text{NaNO}_2$  проводил К.В. Циглер. Из структурных данных следует, что сегнетоэлектрическая активность обусловлена благоприятным расположением атомов в группах  $\text{NO}_2$  связь  $\text{O} - \text{N} - \text{O}$  оказывается не прямолинейной, а образует угол, равный примерно  $115^\circ$  расстояния  $\text{N} - \text{O}$  составляет  $1,24\text{ \AA}$ . Выше точки Кюри эти ионы могут совершать колебания

вдоль оси [010] (рисунок 2) около тех положений, которые определяются центросимметричной пространственной группе *Immm*. Результаты нейтронографического исследования превосходно согласуется с данными рентгеноструктурного анализа в части определения позиционных параметров. Вместе с тем с помощью дифракции нейтронов было установлено, что заметная анизотропия тепловых колебаний имеет место только для атомов кислорода.

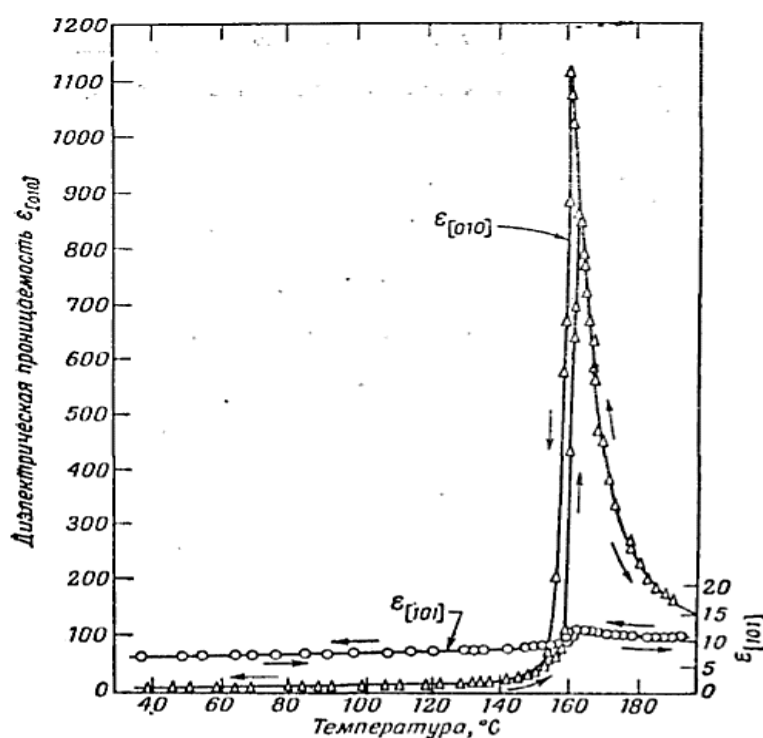


Рисунок 2 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости нитрата натрия, измеренная вдоль направлений [010] и [101] [16]

Величина спонтанной поляризации, вычисленная в предположении чисто ионной структуры ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{N}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), оказывается, что равной  $74 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, что примерно в 10 раз превосходит экспериментальное значение. Это подтверждает высокую степень ковалентности связей в группе  $\text{NO}_2$ . Д. Кэй и Д. Фрейзер рассчитали эффективные заряды азота и кислорода ( $n_{\text{N}}$  и  $n_{\text{O}}$ ), при которых вычисленные значения спонтанной поляризации согласуются с наблюдаемыми. Результаты такого расчета оказались следующими:  $n_{\text{N}} = -0,36$  и  $n_{\text{O}} = -0,32$  (в предположении, что эффективный заряд иона Na равен единице) [42].

## 2.2 Мезопористая силикатная матрица МСМ-41

На рисунке 3 изображено строение наиболее популярной мезопористой силикатной матрицы МСМ-41. Этот материал имеет гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок  $h_w = 0,6 - 0,8$  нм и калиброванным размером каналов-пор  $d$ , который можно направленно изменять в диапазоне 3 – 10 нм (а в других МММ с той же структурой – до 30 – 50 нм и более).

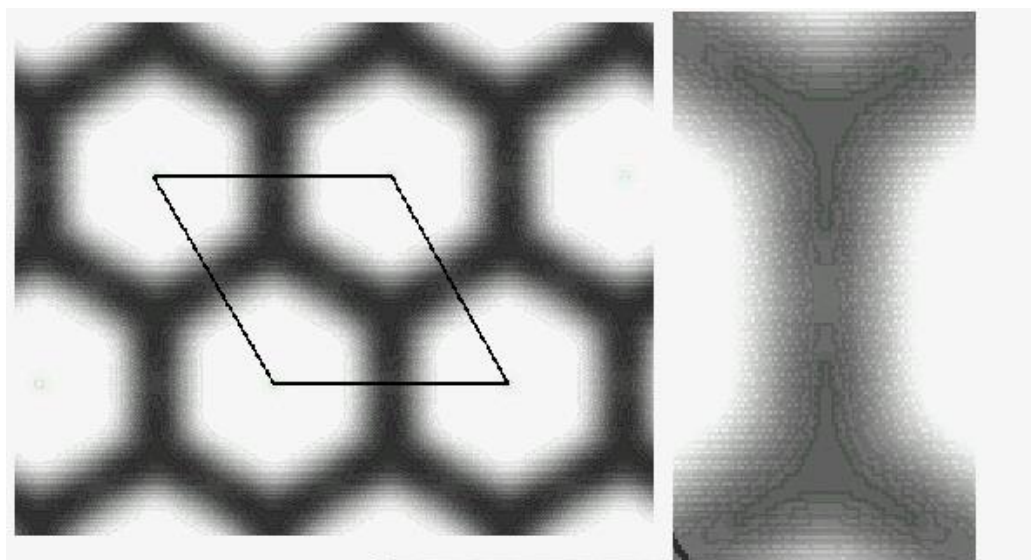


Рисунок 3 – Распределение электронной плотности для МСМ-41 [1]

Удельная поверхность каналов МСМ-41 – 1000 – 1200 м<sup>2</sup>/г и удельный объем – до 1 см<sup>3</sup>/г (таблица 1).

Таблица 1 – Удельная поверхность каналов и удельный объем [1]

МММ	$d, \text{Å}$	$\text{м}^2/\text{г}$	$\text{см}^3/\text{г}$
МСМ-41(С-16)	37,0	988,0	0,90
МСМ-41 (С-14)	26,1	1150,0	0,81
МСМ-41 (С-12)	24,3	660,0	0,57
МСМ-41 (С-12)	23,8	951,0	0,65
МСМ-41 (С-12)	20,3	660,0	0,57

Стенки пор МММ имеют разупорядоченную (аморфную) внутреннюю структуру, но сам материал обладает высокоупорядоченной «дальней» структурой. Подобные структуры, имеющие только дальний порядок, характерны для жидких кристаллов и других жидкоподобных мезофаз, т.е. фаз, промежуточных между аморфными и кристаллическими. Но МСМ-41 – это твердый материал, стабильный при нагревании до 973 К, который при рентгенографическом анализе можно увидеть отсутствие ближнего порядка и четкое наличие дальнего (до 6 – 8 узких рефлексов в области брегговских углов до 8,0) [1]. Силикатные и алюмосиликатные МММ имеют не только сотовую, но и трехмерную структуру, например, как SBA-16, МСМ-48, МСМ-50 [1].

### **2.3 Мезопористая силикатная матрица SBA-15**

SBA-15 представляет собой мезопористый диоксид кремния, сита на основе единых гексагональных пор с узким распределением по размерам пор и перестраиваемого диаметром пор от 5 до 15 нм [8]. Толщина каркаса стенки составляет от 3,1 до 6,34 нм, что придает материалу более высокую гидротермальную и механическую стабильность, чем, например, МСМ-41 [40]. SBA-15 хорошо подходит для различных применений. Он может быть использован в анализе окружающей среды для адсорбции и разделения [42], в качестве материала носителя для катализаторов, и в качестве матрицы для производства наноструктурных материалов [15].

Структура 3D-SBA-15 представляет собой упорядоченные, по типу пчелиных сот, 1D каналы, в стенках, которых имеются «крупные разрывы» (более 20 Å), называемые субмезопорами. За счет этих «окон» в стенке, поры могут сообщаться друг с другом [15].

### **2.4 Мезопористая силикатная матрица SBA-16**

SBA 16 – пористый кварц с большими мезопорами от 5 нм до 15 нм, устроенным в трехмерной кубической сингонии. Входной размер пор от одной мезопоры до другого обычно значительно меньше, чем основной мезопора, делая

этот размер ограничивающим фактором для заявлений, включающих перемещение массы внутри частицы. Десорбция из этого вида структуры во власти так называемой поры блокирующие и внутренние эффекты (рисунок 4) [2, 3].

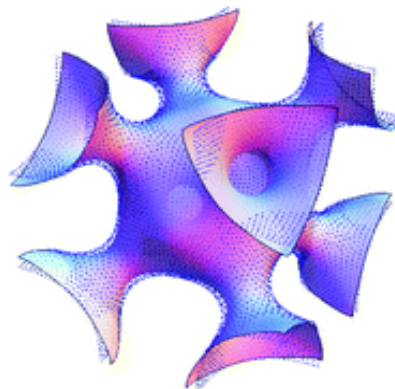


Рисунок 4 – Структура молекулы SBA-16 [4]

Основной размер мезопор легче определить с помощью дифракции, в то время как входной размер поры получить намного сложнее. Анализируя десорбцию можно предположить о существовании максимального диаметра. Если десорбция происходит при давлении приблизительно  $0,48 - 0,50 p/p_0$ , входные диаметры поры составляют менее 4 нм. (рисунок 5). Размеры лагера вызовут изменение десорбционной изотермы к более высоким давлениям [7].

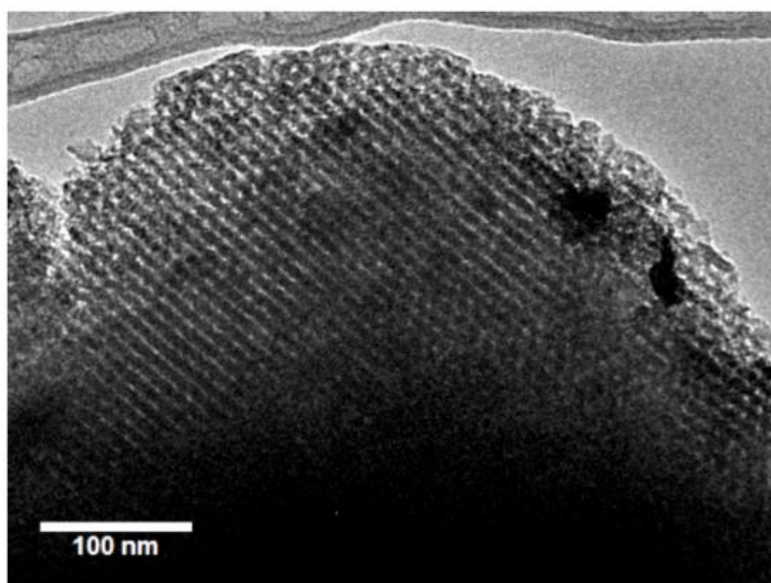


Рисунок 5 – Структура SBA-16 [4]



Золь-гель метод получения кремнеземных материалов можно разбить на несколько стадий, которые могут определяться набором физико-химических процессов и структурных изменений. Основные стадии этого процесса.

1. Подготовка и смешение растворов. На начальной стадии золь-гель синтеза выбираются кремнеземный предшественник, катализатор реакции гидролиза (кислота или щелочь), соотношение реагентов, величина pH, температура, продолжительность и порядок смешивания компонентов.

2. Осаждение с образованием золя, геля или осадка. В результате реакций гидролиза и олигомеризации и полимеризации алкоксидов происходит формирование пространственной структуры.

3. Старение (созревание) геля. Созревание геля – это физический процесс, обусловленный разной растворимостью поверхностей, имеющих различные радиусы кривизны. На данной стадии происходит растворение и повторное осаждение частиц, что приводит к увеличению среднего размера пор геля и снижению его удельной поверхности.

4. Сушка геля – удаление жидкости из пространственной структуры геля. При выпаривании жидкости из геля, капиллярное давление, возникающее в мелких порах, может стать очень большим, так, например, в порах размером 1 нм возникает давление порядка  $1,5 \times 10^8$  Па.

5. Термообработка. Воздействие высокой температуры на материал в течение длительного периода времени, приводящее к агломерации и уменьшению площади поверхности, а также к кристаллизации в различные структурные формы. Термическая обработка является обычной практикой для обеспечения стабильности текстурных и структурных свойств во время будущего использования кремнеземов [5].

## 3 МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

### 3.1 Метод диэлектрической спектроскопии

Вид частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости позволяет судить о механизмах диэлектрической поляризации и потерь, получить количественные значения характеристических частот и диэлектрических вкладов этих механизмов. В отличие от ЯМР методов, позволяющих изучать локальные свойства твердых тел, диэлектрические методы дают отклик всей системы в целом в результате пространственного усреднения локальных свойств.

В случае одного времени релаксации  $\tau$  частотная зависимость диэлектрической проницаемости описывается формулой Дебая

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (10)$$

а мнимая и действительная части будут определяться как

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (11)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (12)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  – статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемости,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  – глубина дисперсии,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота. Для нахождения выражения для  $\tau$  может быть использовано уравнение Ландау-Халатникова для малых значений  $P$  и  $E$ :

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P, \quad (13)$$

где  $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$ ,  $T_C$  – температура фазового перехода,  $\xi$  – коэффициент затухания колебаний. Из (13) можно получить выражение для  $\tau$  вблизи фазового перехода при температуре  $T < T_C$ :

$$\tau = \frac{\xi}{2\alpha} = \frac{\xi}{\alpha_0(T_C - T)}. \quad (14)$$

В теории Коула-Коула в отличие от теории Дебая используется не одно время релаксации  $\tau$ , а симметричная функция распределения времен релаксации с наиболее вероятным значением  $\tau_0$

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}}, \quad (15)$$

где  $\lambda$  – ширина спектра времен релаксации.

Асимметричная функция распределения времен релаксации была рассмотрена в теории Гаврильяка-Негами. Диэлектрическая проницаемость с учетом асимметричности функции распределения

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^\alpha}, \quad (16)$$

где  $\alpha$  – параметр, характеризующий асимметричность спектра времен релаксации. При исследовании методом диэлектрической спектроскопии ультратонких сегнетоэлектрических пленок сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом было обнаружено, что имеет место дебаевский тип диэлектрической релаксации и время релаксации  $\tau$  зависит от толщины пленки [8].

### 3.2 Получение и исследование образцов

Для исследования размерных эффектов были использованы образцы нанокомпозитов, полученных на основе мезопористых материалов MCM-41, SBA-16, SBA-15 и 3D-SBA-15 с внедренным в них нитритом натрия.

Измерения диэлектрических свойств, исследуемых образцов проводились в режиме нагрев – охлаждение в температурном интервале от 60 °С до 180 °С в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц. В ходе исследований были получены температурно-частотные зависимости диэлектрических свойств образцов  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, параметры которых представлены в таблице 2.

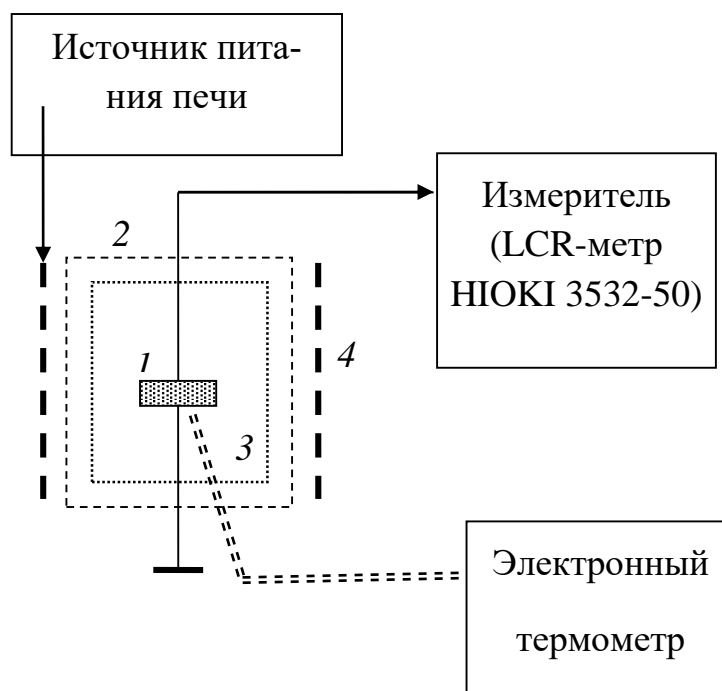
Таблица 2 – Параметры наноразмерных силикатных матриц, используемых для внедрения сегнетоэлектрика [42]

Название матрицы	Диаметр пор, нм	Удельная площадь свободной поверхности пор, м <sup>2</sup> /г
MCM-41	4,0	969,8
SBA-15	6,9	589,0
3D-SBA-15	9,4	497,0
SBA-16	4,0	587,8

Внедрение сегнетоэлектрика  $\text{NaNO}_2$ , в поры наноразмерной силикатной матрицы проводилось из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Порошок мезопористого вещества засыпался в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из заполненного порошка при давлении 6000 – 7000 кг/см<sup>2</sup> прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной 2 мм.

Исследование образцов  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$  и  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$ , а также объемного нитрита натрия, используемого в качестве эталонного образца, выполнялось на диэлектрическом спектрометре LCRmeter НЮКИ 3532-50, по следующей

методике. Образец композита зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой (рисунок 6). Точность измерения температуры составляла 0,1 °С. В качестве нагревательного элемента применялась нихромовая проволока, намотанная на латунный корпус печи. Печь представляла собой трубу длиной 30 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками [6].



1 – исследуемый образец; 2 – термостат; 3 – термопара для контроля температуры образца; 4 – нагревательная печь

Рисунок 6 – Установка для температурных измерений диэлектрических свойств образцов [6]

Диапазон измерений LCRmeter НЮКИ 3532-50: частотный диапазон от от 40 Гц до 5 МГц; емкость от 0.3200 pF до 370mF.

Измерения свойств  $\text{NaNO}_2$  внедренного, в мезапористые силикатные матрицы SBA-15 и 3D-SBA-15, проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS-80 в НОЦ «Физика нанокompозитных материалов» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Novocontrol BDS-80 имеет крио систему QUATRO, которая является высококачественным регулятором температуры и состоит из криостата BDS-1110, модуля газового отопления BDS-1310, герметического модуля BDS-1320, вакуумной системы с BDS-1350, сосуда Дьюара с жидким азотом, Quatro контроллера BDS-1330 и блока питания BDS-1340. Диапазон измерений: частотный диапазон от  $3 \cdot 10^{-5}$  Гц до  $2 \cdot 10^7$  Гц; импеданса от  $10^{-3}$  См до  $10^{15}$  См; емкости от  $10^{-15}$  Ф до 1 Ф; температуры от 113 К до 673 К.

Скорость измерения температуры может варьироваться от 0.01 К/с до 30 К/с, стабильность поддержания температура составляет 0,01 К. Для калибровки, управления и обработки данных 2-х и 3-х – мерных представлений, включая нелинейную спектроскопию, применяется управляющее программное обеспечение WinDETA

## 4 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ НИТРИТА НАТРИЯ, ВНЕДРЕННОГО В МЕЗОПОРИСТЫЕ СИЛИКАТНЫЕ МАТРИЦЫ

### 4.1 Исследования диэлектрических свойств наноразмерного нитрита натрия

На первом этапе исследований были измерены диэлектрические свойства образца поликристаллического нитрита натрия, который использовался в качестве эталонного. Как следует из температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (рисунок 7), температура фазового перехода при нагреве и охлаждении составляет 163 °С, что соответствует литературным данным [43].

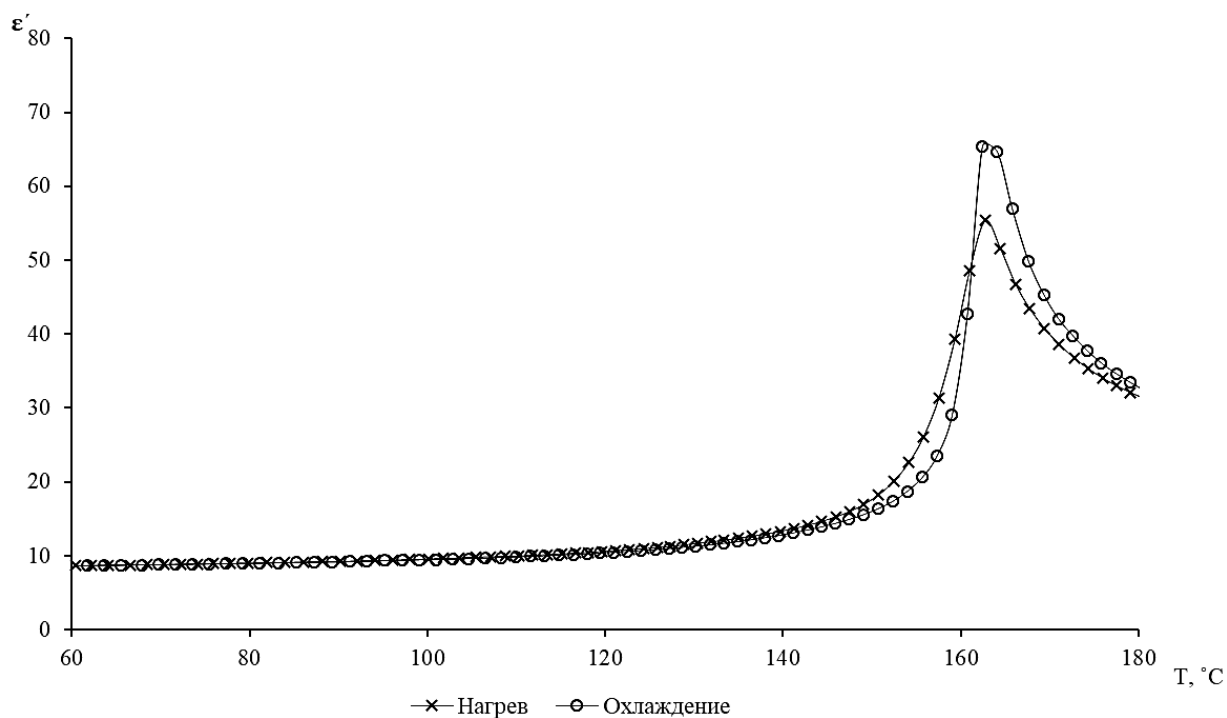


Рисунок 7 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  объемного нитрита натрия в цикле нагрев – охлаждение на частоте 1 МГц

Температурные измерения действительной части диэлектрической проницаемости объемного нитрита натрия, выполненные на разных частотах (рисунки 8,9), показывают наличие низкочастотной дисперсии, как при нагреве, так и при охлаждении. Наибольший разброс значений диэлектрической проницаемости наблюдается в районе максимума  $\epsilon'$ , соответствующего фазовому переходу.

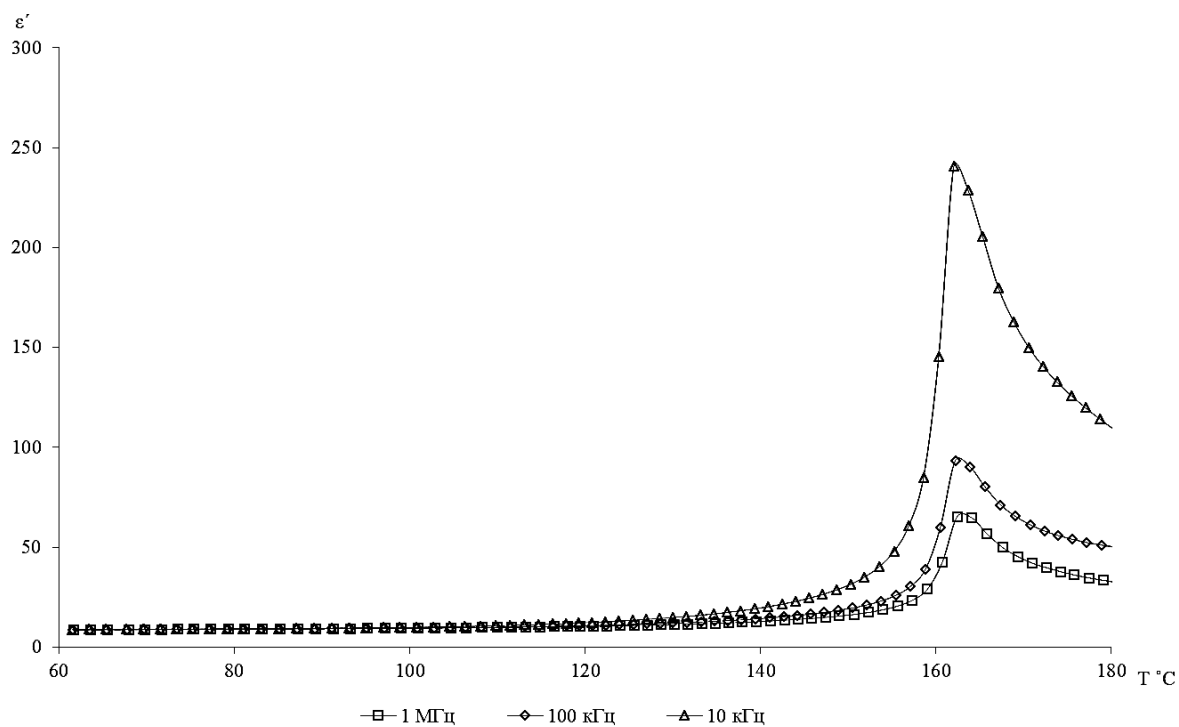


Рисунок 8 – Температурно-частотные зависимости  $\epsilon'$  объемного нитрита натрия при нагреве

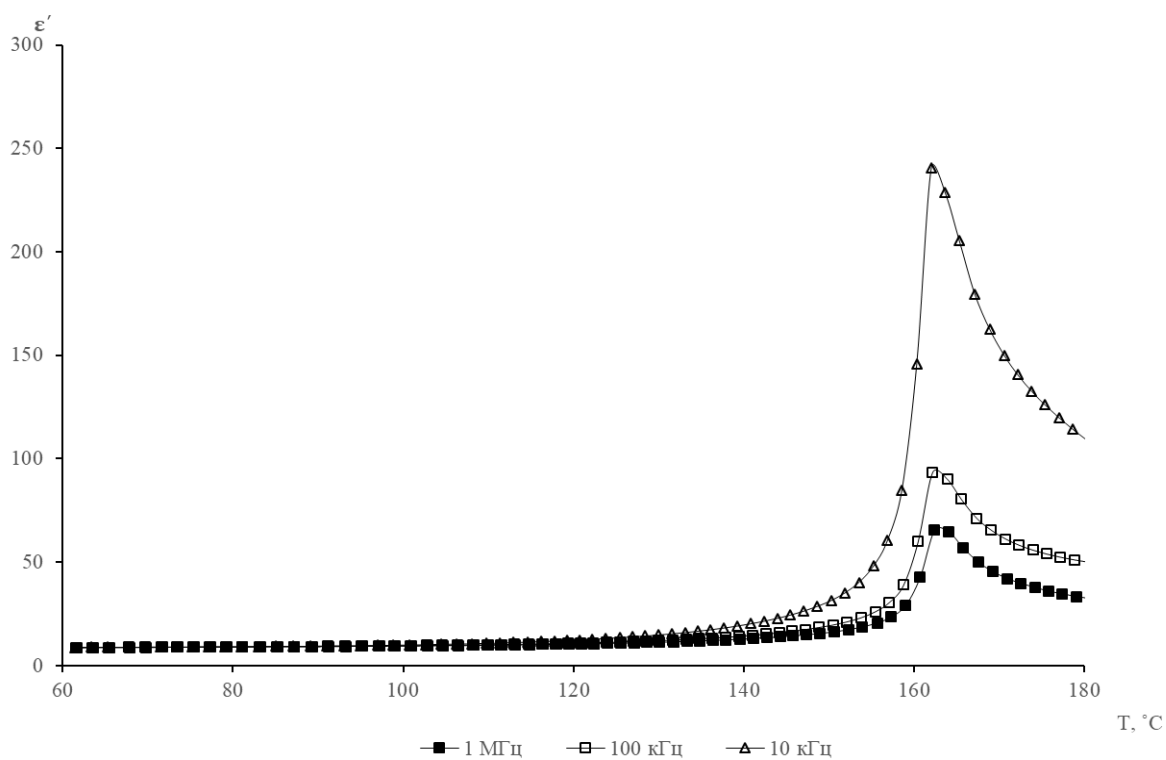


Рисунок 9 – Температурно-частотные зависимости  $\epsilon'$  объемного нитрита натрия при охлаждении



Исследование диэлектрических свойств образцов  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  (рисунки 10, 11) показали, что также, как и для объемного нитрита натрия наблюдается низкочастотная дисперсия. Максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу значительно размывается. На низких частотах температурные максимумы фазового перехода практически не определяются.

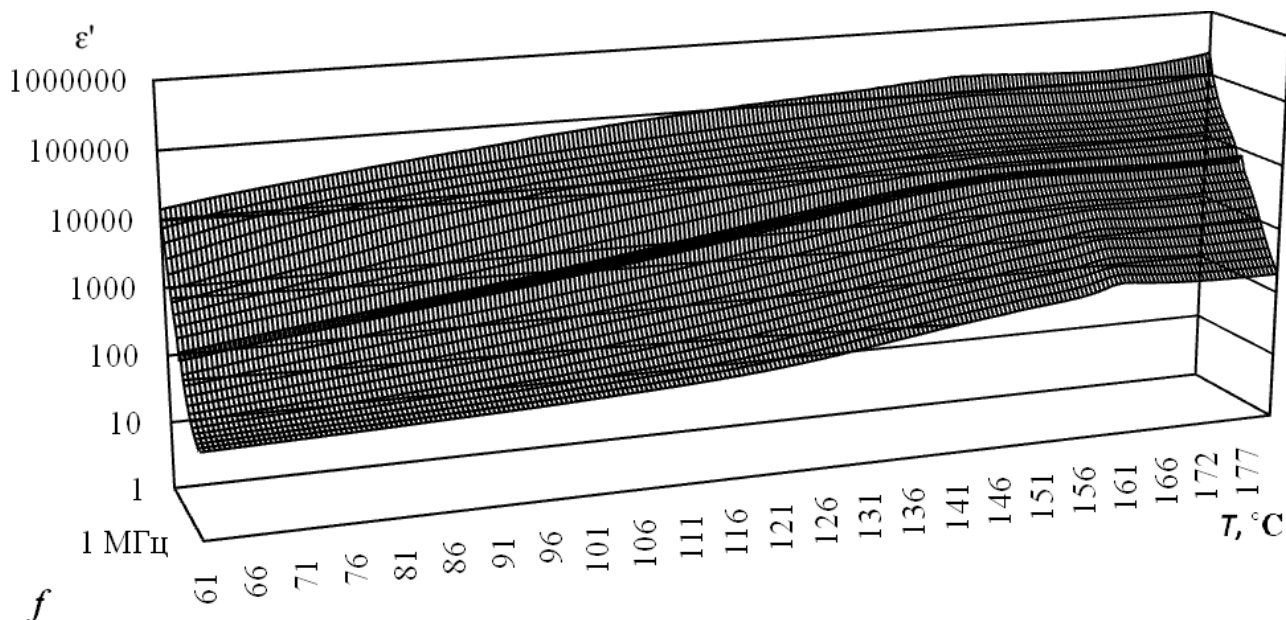


Рисунок 10 – Температурно-частотные зависимости  $\epsilon'$   $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  при нагреве

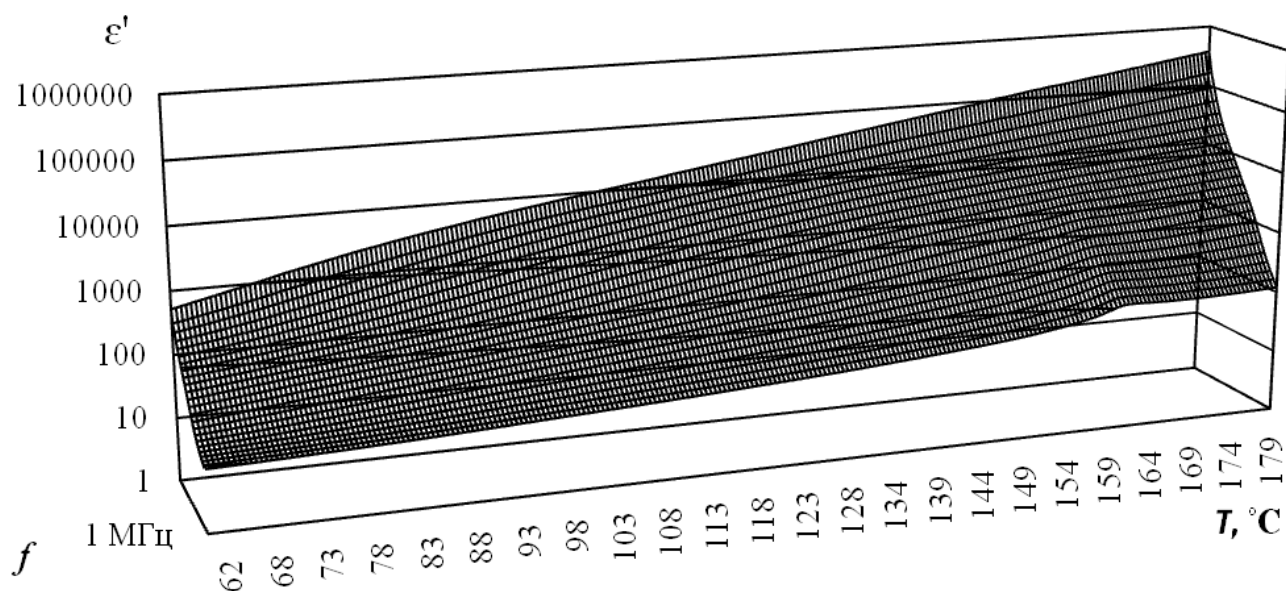


Рисунок 11 – Температурно-частотные зависимости  $\epsilon'$   $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  при охлаждении

Так как максимумы диэлектрической проницаемости существенно размываются и определить температуру фазового перехода затруднительно, были построены зависимости  $\varepsilon'(T)$  на частоте 1 МГц, где максимум более выражен (рисунок 12). Из представленных графиков следует, что температура фазового перехода для образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  как при нагреве, так и при охлаждении составляет 160 °С.

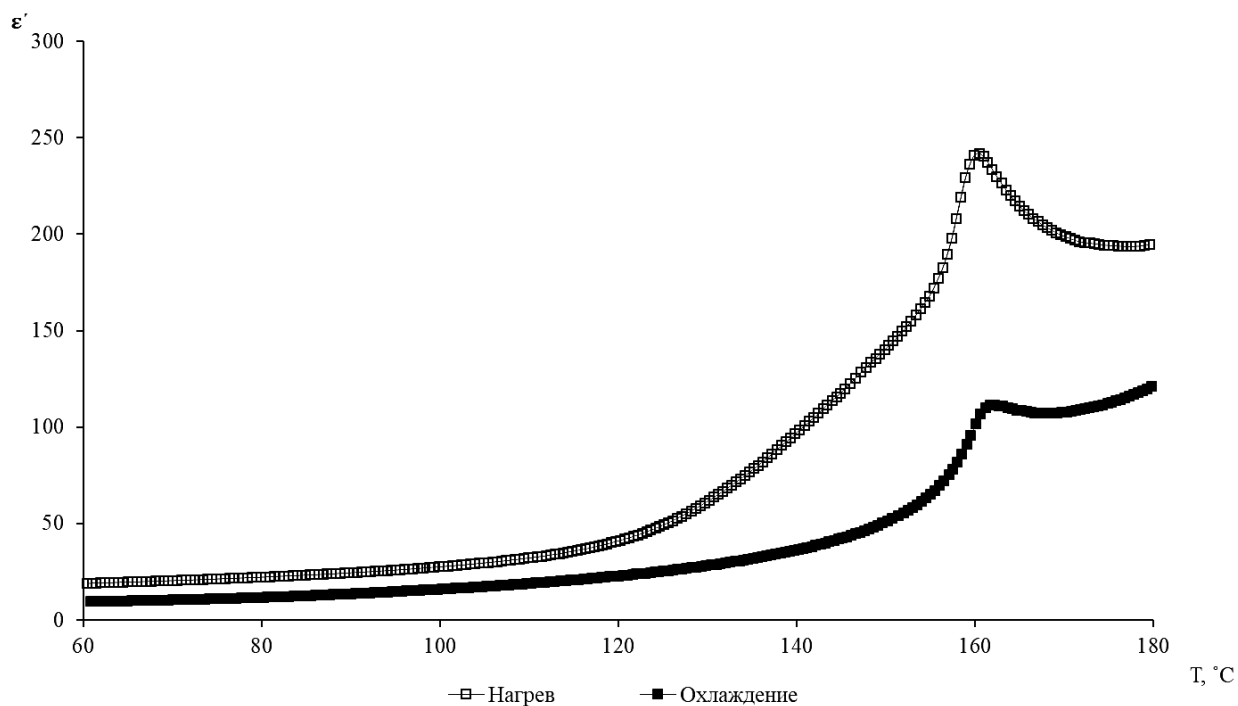
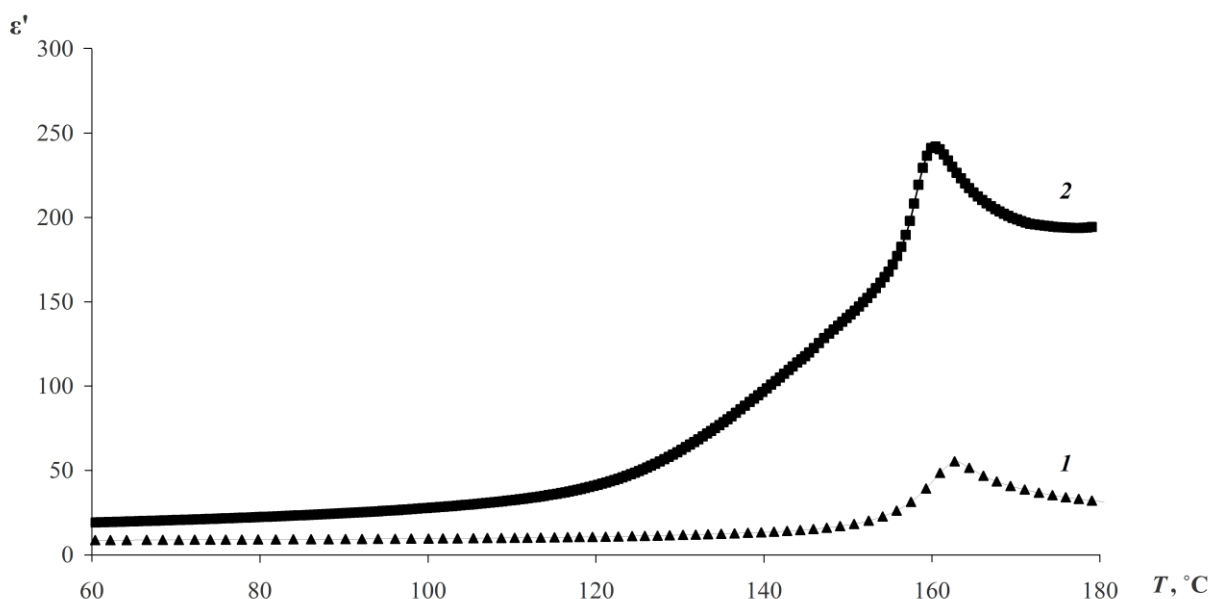


Рисунок 12 – Температурные зависимости  $\varepsilon'$   $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц

Сравнение хода диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для объемного образца нитрита натрия и образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  представлено на рисунке 13. По сравнению с объемным образцом температура фазового перехода для образца композита опускается на 3 градуса. Значение диэлектрической проницаемости в максимуме для композитного образца больше в пять раз по сравнению со значениями для объемного нитрита натрия.



1 – объемный NaNO<sub>2</sub>; 2 – NaNO<sub>2</sub>/SBA-15

Рисунок 13 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

Для образца нитрита натрия, внедренного в матрицу 3D-SBA-15 (Рисунок 14), характер температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости аналогичен зависимостям для образца NaNO<sub>2</sub>/SBA-15: существенная низкочастотная дисперсия; значительное размытие максимумов, соответствующих фазовому переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую.

Из представленных на рисунке 15 температурных зависимостей  $\epsilon'$  при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц следует, что температура фазового перехода для образца NaNO<sub>2</sub>/3D-SBA-15, наблюдается при 162 °С, что всего на 1 градус ниже по сравнению с объемным образцом.

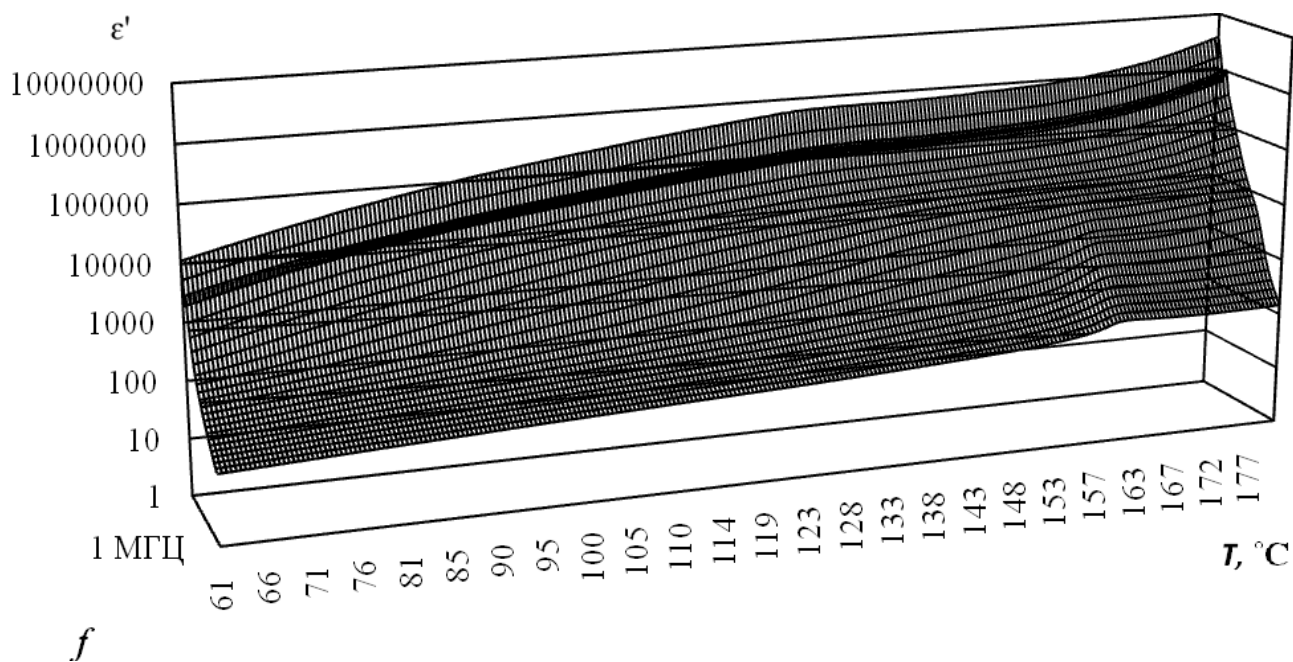


Рисунок 14 – Температурно-частотные зависимости  $\epsilon'$   $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  при нагреве

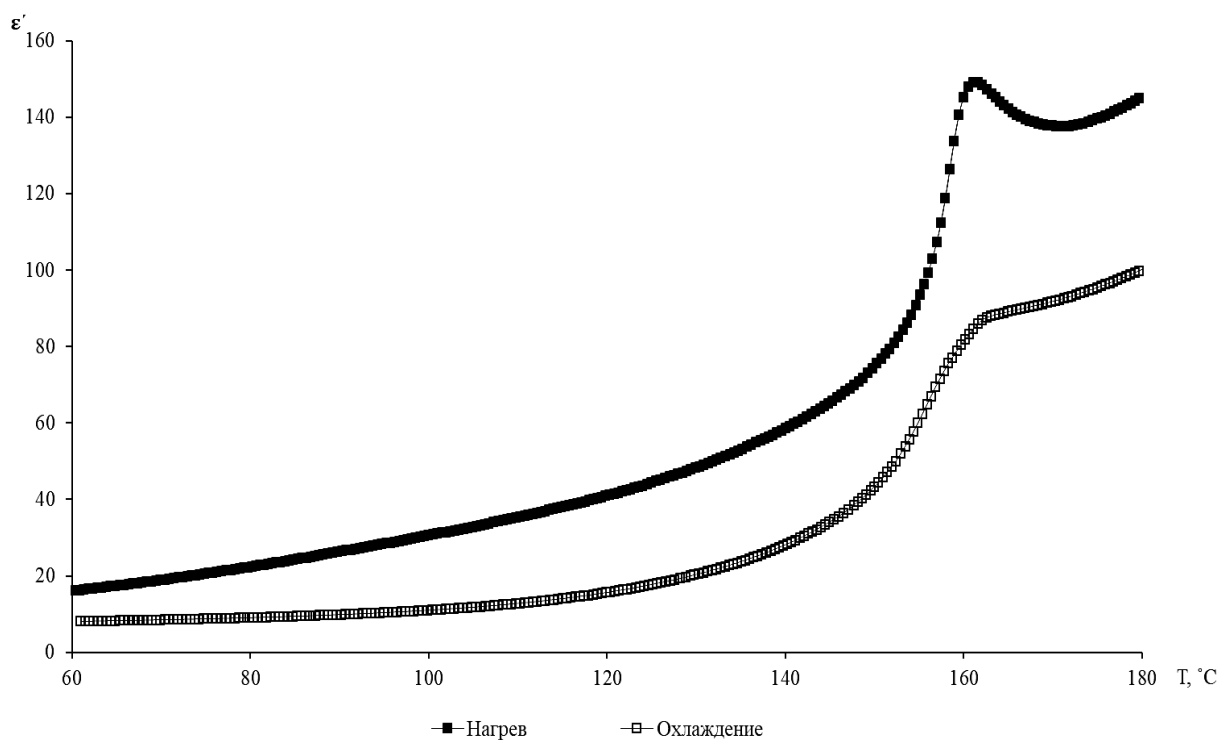
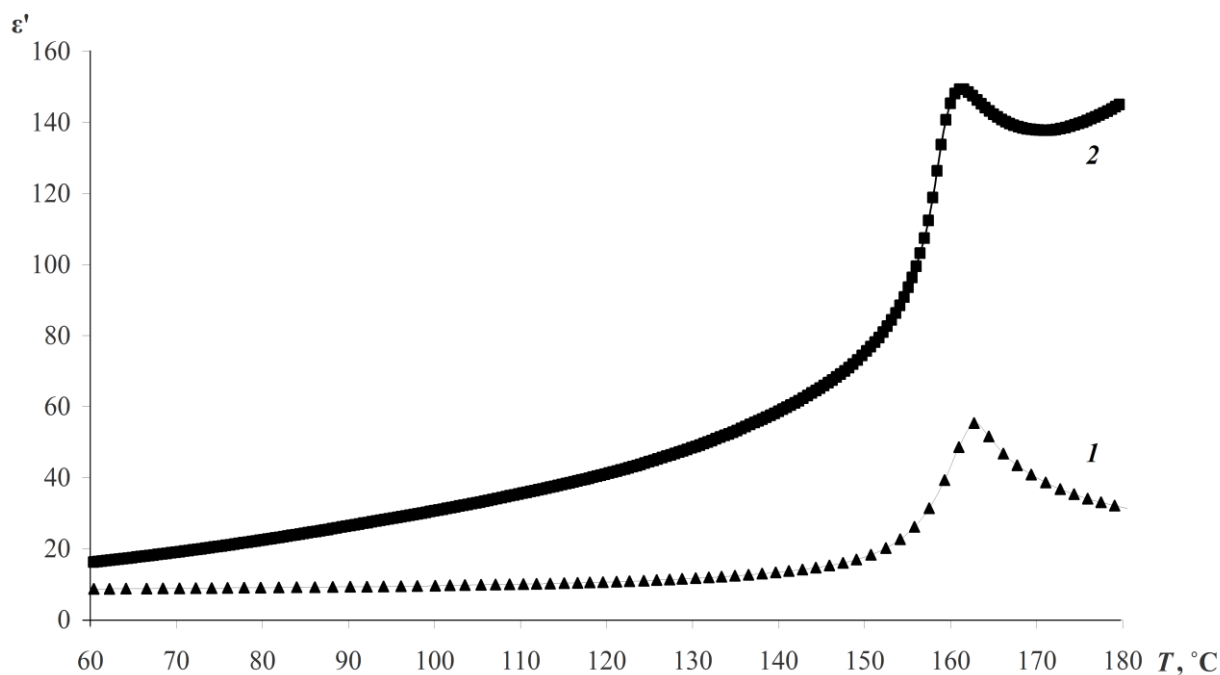


Рисунок 15 – Температурные зависимости  $\epsilon'$   $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц

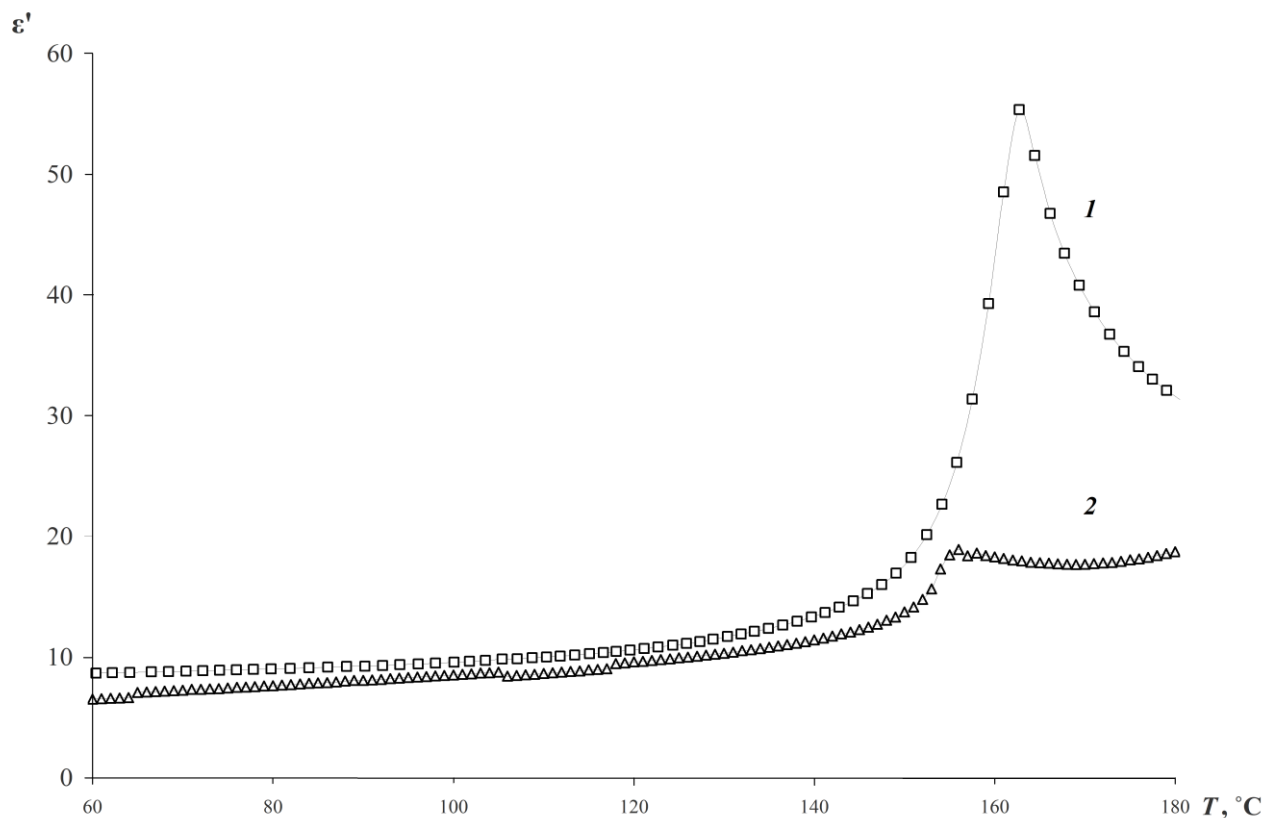
Из сравнения значений диэлектрической проницаемости (рисунок 16) можно сделать вывод о том, что для образца  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  эти значения в максимуме в три раза выше по сравнению с образцом объемного нитрита натрия [44].



1 – объемный  $\text{NaNO}_2$ ; 2 –  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$

Рисунок 16 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

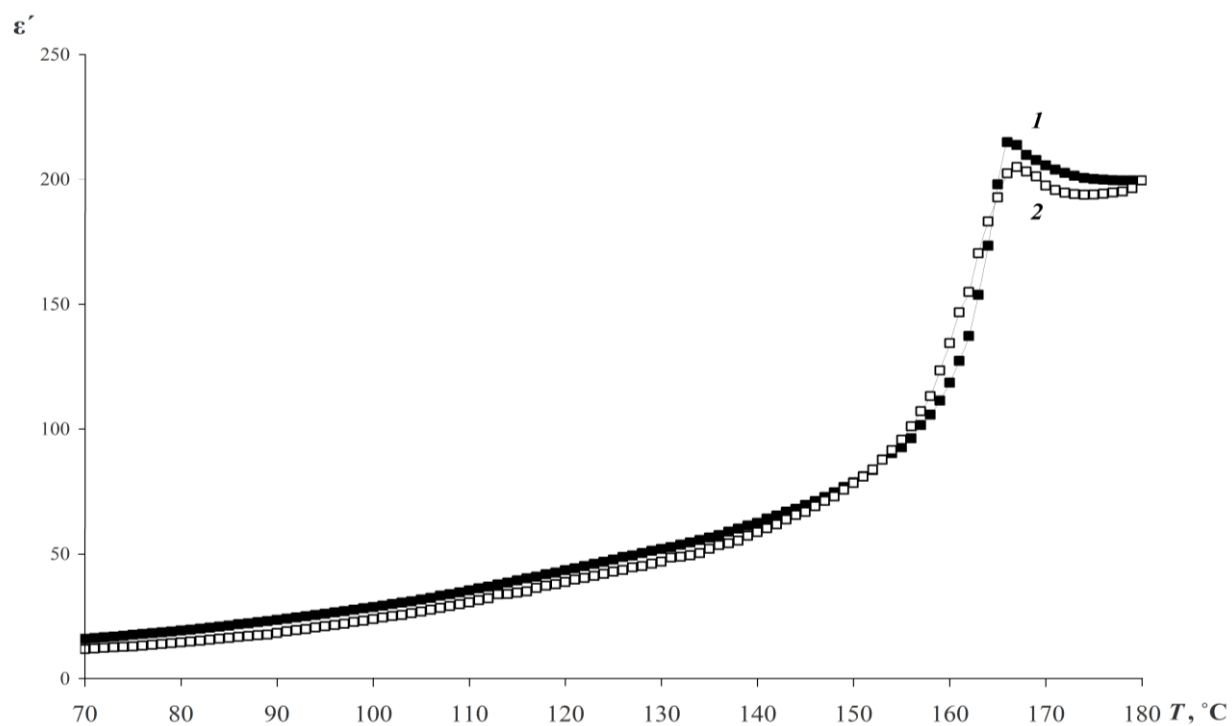
На следующем этапе были исследованы образцы нитрита натрия, внедренного в матрицу SBA-16. Как следует из графиков, представленных на рисунке 17, температура фазового перехода композитного образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  составляет 157 °C, что на 6 градусов ниже по сравнению с объемным нитритом натрия. В отличие от композитных образцов  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  и  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  значения диэлектрической проницаемости композита ниже  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  по сравнению с объемным нитритом натрия в максимуме ниже в 4 раза. Также отличие образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  от других композитных образцов заключается в том, что максимум диэлектрической проницаемости даже на частоте 1 МГц существенно размыт.



1 – объемный NaNO<sub>2</sub>; 2 – NaNO<sub>2</sub>/SBA-16

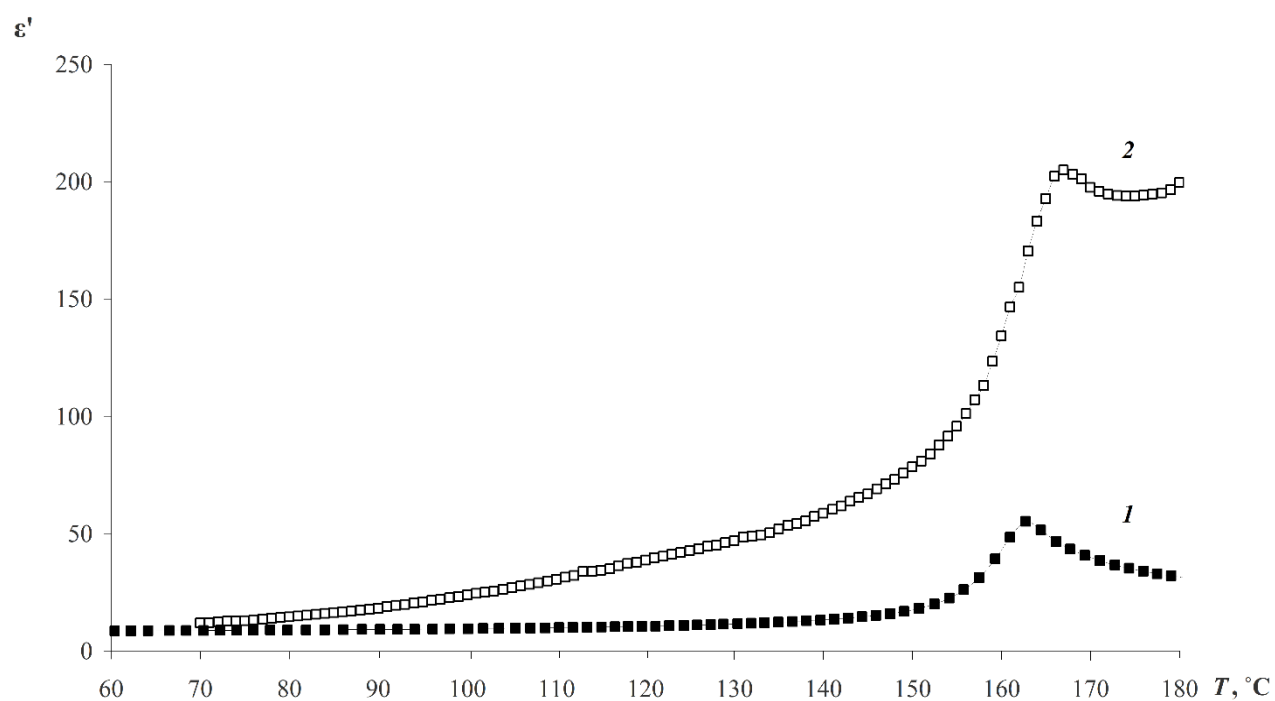
Рисунок 17 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

Исследование диэлектрических свойств образца композита NaNO<sub>2</sub>/MCM-41 показывает (рисунки 18, 19), что температура фазового перехода, в отличие от других исследованных образцов, повышается по сравнению с объемным нитритом натрия на 4 градуса и составляет 167 °С. Сравнение значений диэлектрической проницаемости образца композита NaNO<sub>2</sub>/MCM-41 и образца объемного нитрита натрия показывает, что в максимуме значения  $\epsilon'$  для NaNO<sub>2</sub>/MCM-41 в 4,5 раза больше по сравнению с объемным нитритом натрия.



1 – при нагреве; 2 – при охлаждении

Рисунок 18 – Температурные зависимости  $\epsilon'$   $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$  на частоте 1 МГц



1 – объемный  $\text{NaNO}_2$ ; 2 –  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$

Рисунок 19 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

## 4.2 Обсуждение полученных результатов

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности, присущие нанокompозитам на основе нитрита натрия и мезопористых силикатных матриц. Для всех исследуемых композитов происходит существенное размытие максимума диэлектрической проницаемости, соответствующего фазовому переходу сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза, изменение температуры фазового перехода и изменение значений диэлектрической проницаемости по сравнению с объемным нитритом натрия. Как и для объемного нитрита натрия, у всех композитов присутствует существенная низкочастотная дисперсия диэлектрических свойств.

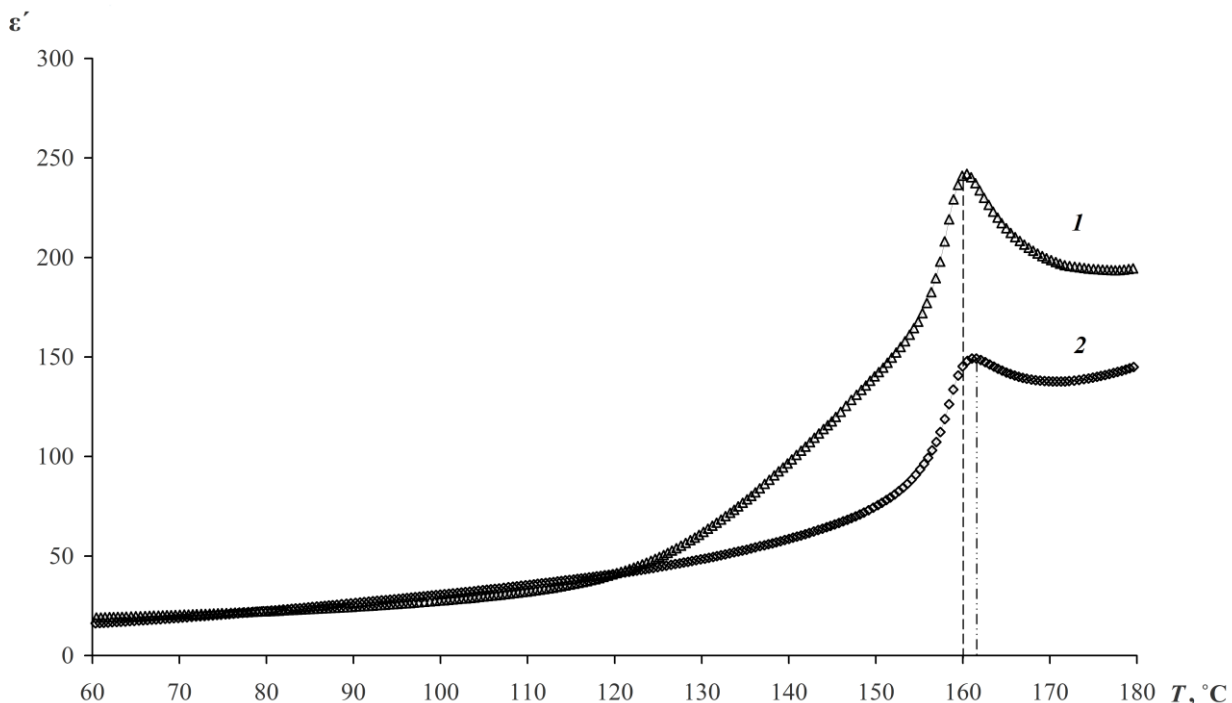
Изменение температуры фазового перехода в наноразмерном нитрите натрия происходит как в сторону более низких, так и в сторону более высоких температур. Так же значения диэлектрической проницаемости в максимуме в зависимости от матрицы внедрения как повышаются, так и понижаются по сравнению с объемным нитритом натрия. Это говорит о том, что изменение этих свойств зависит от многих факторов.

Проанализируем описанные изменения в наноразмерном нитрите натрия. Рассмотрим влияние размера пор на свойства нитрита натрия. Для этого сравним температурные зависимости диэлектрических свойств нитрита натрия в порах похожей геометрии, близкими значениями удельной площади поверхности пор, но с разным размером пор:  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  с размером пор 6,9 нм;  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  с размером пор 9,4 нм.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов композитов  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  и  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  представлены на рисунке 20. Из графиков следует, что температура фазового перехода в композите с меньшим размером пор ( $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ) опускается на три градуса, по сравнению с объемным нитритом натрия, тогда как для образца  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$  разница температур с объемным нитритом натрия составляет всего один градус. Также более существенное увеличение значений диэлектрической проницаемости в макси-



муме, по сравнению с объемным  $\text{NaNO}_2$ , характерно для образца с меньшим размером пор. Причем до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  значения  $\epsilon'$  для обоих образцов практически совпадают, затем у композита  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$  начинается более активный рост значений.



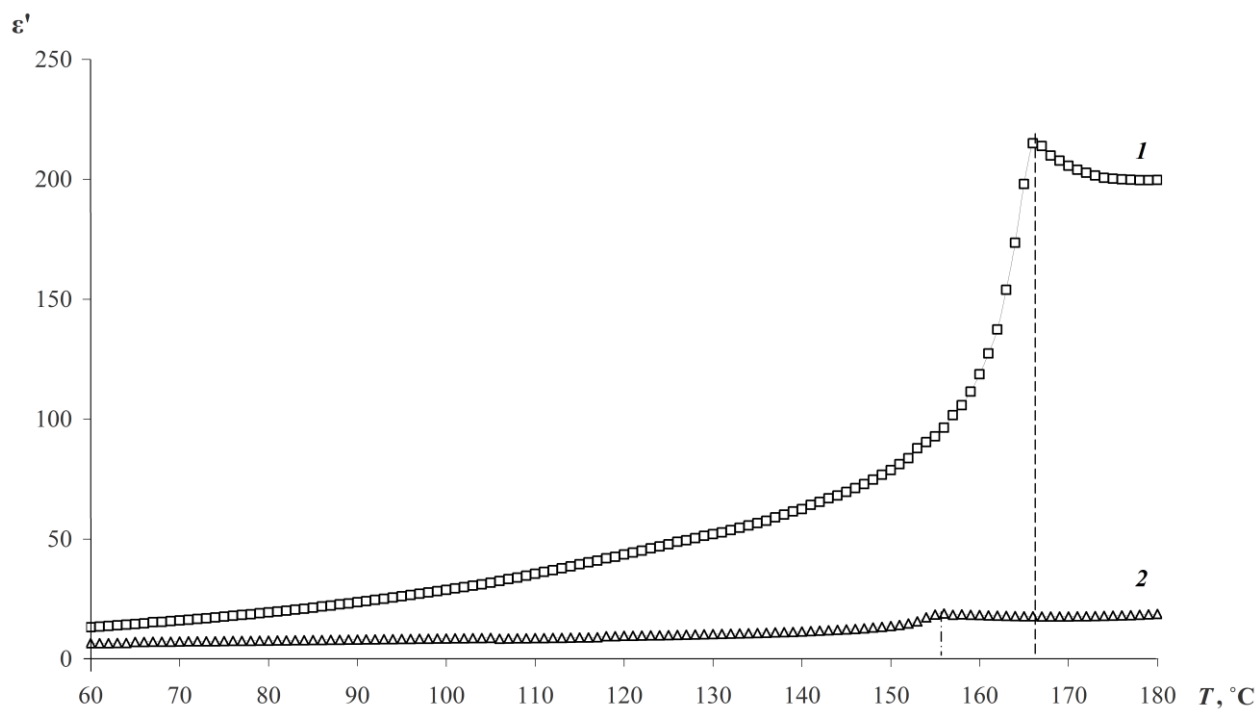
1 –  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ; 2 –  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$

Рисунок 20 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

Разница температур фазовых переходов для рассматриваемых образцов составляет 2 градуса. Причем, у образца с меньшим размером пор ( $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ), разница температуры по сравнению с объемным образцом больше. Таким образом, размер пор оказывает влияние на температуру фазового перехода и на значения диэлектрической проницаемости.

При сравнении диэлектрических свойств образцов композитов  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$  и  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  (рисунок 21) с одинаковым размером пор, но с существенно различающейся удельной площадью свободной поверхности пор и их различной геометрией, было установлено, что температуры фазовых переходов отличаются у этих образцов на 10 градусов. Для образца  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$  температура повышается на 4 градуса, для образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  – понижается на

6 градусов. Значения диэлектрической проницаемости в максимуме, соответствующем фазовому переходу, также существенно различаются. Для образца  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$  они повышаются в 4,5 раза по сравнению с объемным нитритом натрия, тогда как для образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  эти значения понижаются в 4 раза.

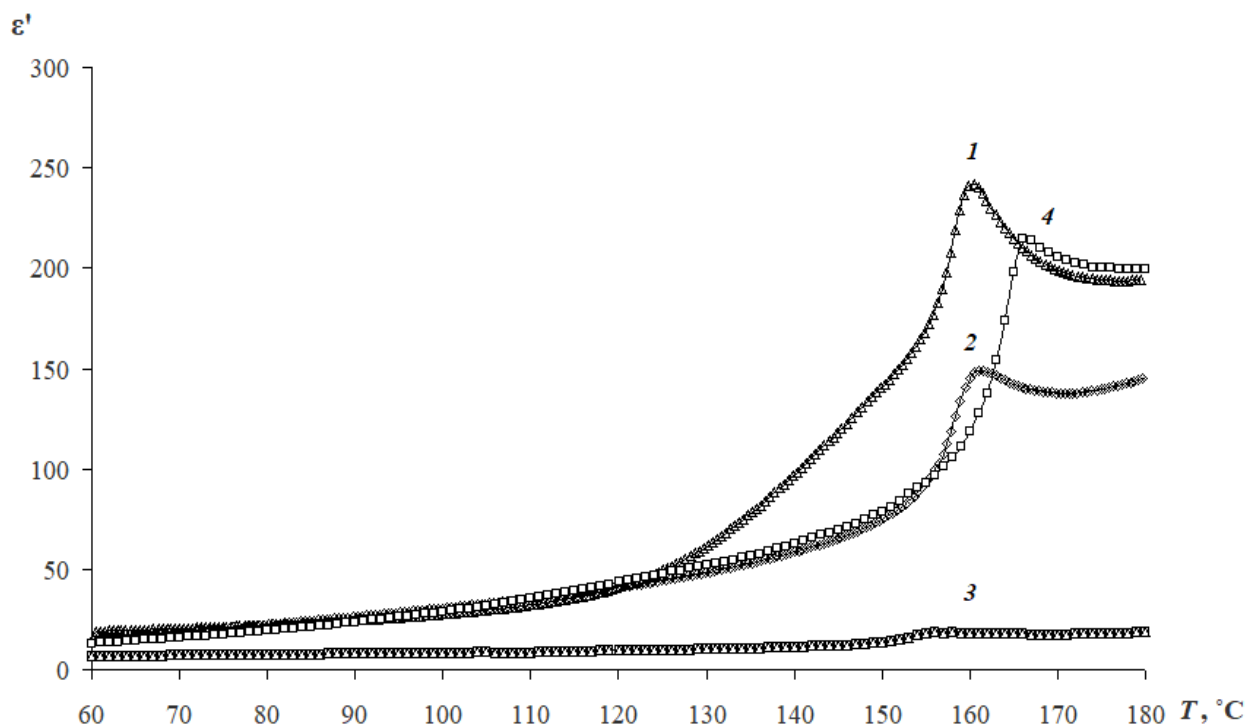


1 –  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$ ; 2 –  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$

Рисунок 21 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

У сравниваемых образцов существенная разница в величине удельной площади свободной поверхности пор. Из разницы в температурах фазовых переходов и существенно отличающихся значений диэлектрической проницаемости можно сделать вывод о том, что удельная площадь свободной поверхности пор вносит большой вклад в свойства нано композитов. При этом необходимо иметь в виду, что конфигурация пор сравниваемых образцов тоже существенно отличается и может также вносить вклад в изменения диэлектрических свойств нано композитов. Оценить степень вклада каждого из факторов достаточно затруднительно.

Сравним все исследуемые образцы, различающиеся геометрией пор, размером пор, значениями удельной площади свободной поверхности пор. Из представленных графиков (рисунок 22) следует, что влияние на температуру фазового перехода какого-то конкретного параметра однозначно определить достаточно затруднительно. В литературных источниках [43] описаны примеры как повышения, так и понижения температуры фазового перехода. Изменение температуры фазового перехода в параэлектрическую фазу в наноразмерных образцах может быть связано с механическимжатием вещества в порах. Понижение или повышение температуры фазового перехода будет зависеть от того как взаимодействуют кристаллические решетки внедренного вещества и матрицы, т.е. растягивается решетка вещества или сжимается.



1 –  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ; 2 –  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$ ; 3 –  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$ ; 4 –  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$

Рисунок 22 – Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве на частоте 1 МГц

Также, для объяснения изменения температуры фазового перехода  $T_c$  с изменением размера пор, можно предположить, что в случае наноразмерных частиц значительную роль играет поверхностное натяжение, следствием которого являются внутренние напряжения. Так, в работе [45] установлена зависимость

между частотами фоновых мод в частицах  $\text{PbTiO}_3$  наноразмерного диапазона от радиуса этих частиц, которая возникает за счет внутренних напряжений в результате поверхностного натяжения.

Возникающие в круглой частице радиуса  $r$  внутренние напряжения, аналогичны деформации всестороннего сжатия при давлении  $p = 2k/r$ , где  $k$  – коэффициент поверхностного натяжения [46]. Величина давления всегда будет больше нуля, но его влияние может действовать как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения температуры Кюри  $T_c$ . Это объясняет не только изменение температуры, но и размытие максимума при фазовом переходе.

Обсудим механизм взаимодействия сегнетоэлектрических наночастиц, находящихся в матрице. В связи с этим представим матрицу с внедренным сегнетоэлектриком как массив наночастиц, расположенных друг от друга на некотором расстоянии. Основываясь на термодинамической теории Ландау [47], запишем свободную энергию рассматриваемого массива в виде суммы двух энергий: энергии частиц и энергии их взаимодействия между ними. Также учтем вклады других механизмов в свободную энергию, таких как поле деполяризации и поверхностную энергию с граничными условиями.

С учетом перечисленных факторов свободную энергию массива, состоящего из сегнетоэлектрических наночастиц, запишем в виде:

$$F_i = \int_{V_i} \left( F_{0i} + \frac{1}{2} a \mathbf{P}_i^2 + \frac{1}{4} \beta \mathbf{P}_i^4 + \frac{1}{2} \delta (\nabla \mathbf{P}_i)^2 \right) dv_i + \int_{S_i} \frac{\delta \mathbf{P}_i^2}{2r} dS_i, \quad (16)$$

где  $\mathbf{P}_i$  – поляризация, являющаяся функцией температуры  $T$  и координат,  $r$  – экстрополяционная длина, определяемая градиентом поляризации на границе частицы следующим образом:

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{\mathbf{P}}{r}, \quad (17)$$

$\mathbf{n}$  – единичная нормаль к поверхности частицы. В массиве сегнетоэлектрических частиц нитрита натрия происходит фазовый переход второго рода, поэтому поле деполяризации в соотношении (16) не учитывается.

Предположим, что сегнетоэлектрические наночастицы располагаются одна от другой на расстоянии, в несколько раз превышающем размеры наночастиц. В таком случае для  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц энергия диполь-дипольного взаимодействия будет определяться как [48]:

$$F_{ij} = \int_{V_i} dV_i \int_{V_j} dV_j \left[ \frac{(\mathbf{P}_i \mathbf{P}_j)}{R_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{P}_i)(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{P}_j)}{R_{ij}^5} \right] g_i g_j, \quad (18)$$

где  $g_i, g_j$  – коэффициенты, учитывающие уменьшение взаимосвязи наночастиц с учетом зарядов на поверхности частиц. Усреднение неоднородной поляризации по объему нано частиц, испытывающих фазовый переход второго рода, позволяет для упрощения расчетов ввести так называемую эффективную однородную поляризацию  $\mathbf{p}_i$ . В этом случае свободная энергия массива сегнетоэлектрических наночастиц может записана следующим образом:

$$F_i = \left( \frac{1}{2} \alpha p_i^2 + \frac{1}{4} \beta p_i^4 \right) V_i, \quad (19)$$

$$F_{ij} = \left[ \frac{(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^5} \right] g_i g_j, \quad (20)$$

где  $V_i$  – объем  $i$ -й частицы, коэффициент  $\alpha_{oi}$  и  $V_{oi}$  линейно зависит от температуры  $\alpha_i = \alpha_{oi} [T - T_{ci}(V_i)]$ .

Свободная энергия массива взаимодействующих наночастиц будет определяться соотношением:

$$F = \sum_j F_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{i,j}. \quad (21)$$

Если рассматривать матрицу с сегнетоэлектриком в виде регулярного массива одинаковых малых частиц, то поставленную задачу можно свести к получению соотношения, включающего суммы энергий отдельных частиц и энергии сцепления [48]:

$$F_i = \left( \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_c) p^2 + \frac{1}{4} \beta p^4 \right) V_0 + K p^2 V_0^2 g^2. \quad (22)$$

Соотношение (22) позволяет сделать предположение о том, что в массиве взаимосвязанных сегнетоэлектрических частиц температура фазового перехода по сравнению с температурой фазового перехода в изолированных малых частицах будет определяться соотношением:

$$\tilde{T}_0 = T_0 - \frac{2KV_0g^2}{\alpha_0}. \quad (23)$$

Коэффициент  $K$  будет зависеть от целого ряда факторов, характеризующих рассматриваемую систему, таких как направление спонтанной поляризации, формой частиц, расположением частиц друг относительно друга. Эти параметры будут определять величину и знак  $K$ .

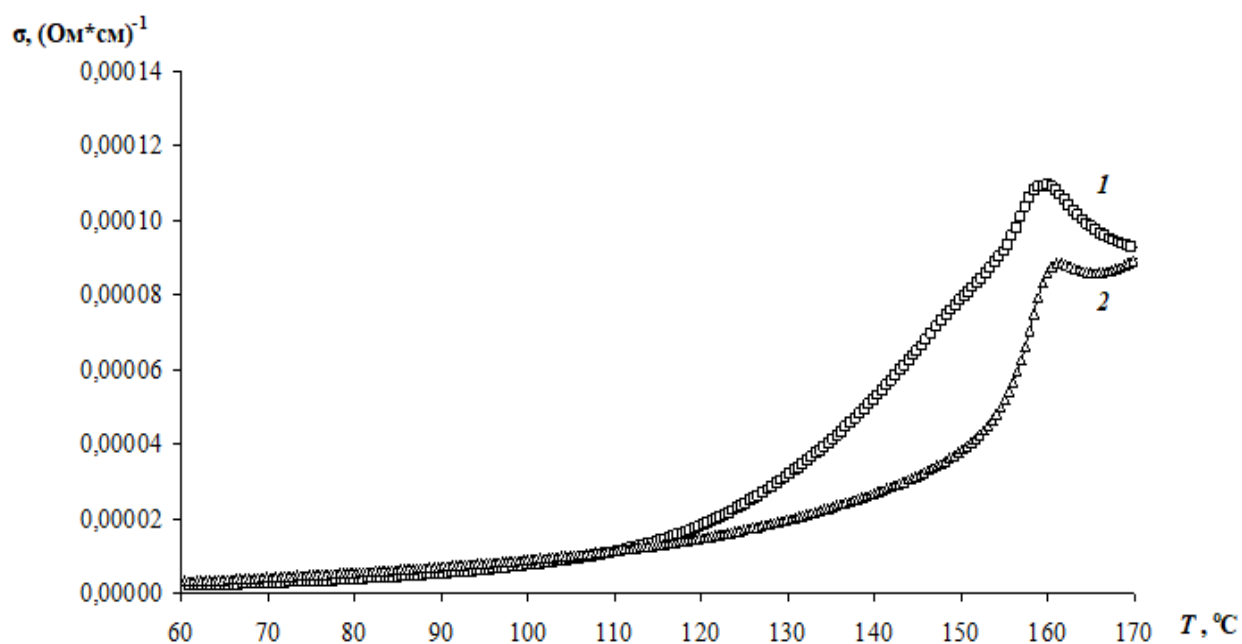
В наноразмерных сегнетоэлектрических частицах размытие максимума, соответствующее фазовому переходу, наблюдается довольно часто. Это размытие является следствием процесса неоднородного распределения деформаций для частиц, находящихся в условиях ограниченной геометрии, а так же на размытие оказывает влияние эффективное внутреннее электрическое поле. Такое явление характерно и для других неоднородных систем (механических смесей, твердых растворов и т.д.). Переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую в неоднородных сегнетоэлектрических материалов осуществляется постепенно в некотором температурном интервале, величина которого для каж-

дой системы будет определяться неоднородностью структурой и т.д. Такой температурный интервал как правило обозначают областью Кюри, в границах которой изменение различных свойств, отвечающих за сегнетоэлектрическое состояние происходит постепенно.

На изменение значений диэлектрической проницаемости большую роль оказывает геометрия пор, а также удельная площадь свободной поверхности матриц внедрения. Это наглядно демонстрирует рисунок 22. У образца  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$  самые низкие значения диэлектрической проницаемости, что связано со сложной трехмерной структурой пор и небольшой, по сравнению с другими образцами, удельной площадью свободной поверхности.

Увеличение значений диэлектрической проницаемости для образцов  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$  объясняется наличием большой площади границ. Это способствует появлению дополнительного механизма поляризации, межслоевой или поляризации Максвелл-Вагнера, при которой на границах разделов двух сред (матрица и нитрит натрия) накапливаются свободные носители (ионы), которые образуют диполи, сориентированные по направлению электрического поля. За счет этого механизма происходит возрастание диэлектрической проницаемости.

Как было показано в работе [49] между увеличением проводимости и диэлектрической проницаемости наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Из приведенных на рисунке 23 температурных зависимостей удельной проводимости следует, во-первых, что оба образца композита имеют высокие значения проводимости, а во-вторых, что характер этих зависимостей аналогичен зависимостям диэлектрической проницаемости.



1 – NaNO<sub>2</sub>/SBA-15; 2 – NaNO<sub>2</sub>/3D-SBA-15

Рисунок 23 – Температурные зависимости  $\sigma$  при нагреве на частоте 1 МГц

Также, как и в случае диэлектрической проницаемости значения проводимости для образца NaNO<sub>2</sub>/SBA-15 больше, чем для образца NaNO<sub>2</sub>/3D-SBA-15. Это свидетельствует о наличии дополнительного вклада в общий механизм поляризации – ионно-миграционной поляризацией.

Как было отмечено ранее, нанокompозиты на основе пористых матриц за счет большой удельной площади свободной поверхности обладают развитой сетью границ раздела внутри нанокompозитного материала, при этом необходимо учитывать наличие в таких материалах градиентов напряжений и химических потенциалах между отдельными наночастицами. Это обусловлено тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. Для учета поверхностных явлений в свободную энергию необходимо добавить слагаемое  $\Delta F_s$ , учитывающее поверхностный вклад



$$\Delta F_s = \sum \int_{S_i} \sigma_i dS_i + \sum \int_{S_i} \mu_i dN_i + \sum \int_{S_i} \varphi_i \delta_i dS_i, \quad (16)$$

где  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение,  $S_i$  – площадь поверхности частицы,  $\mu_i$ ,  $N_i$  – химический потенциал и число частиц в системе  $i$ -го компонента,  $\varphi_i$  – электрический потенциал,  $\delta_i$  – плотность поверхностного заряда.

Наличие развитой сети границ раздела в этих материалах приводит к тому, что в выражении 16 величина слагаемого  $\sigma dS$  является определяющей. На границе двух фаз (матрица-сегнетоэлектрик) происходит образование двойного электрического слоя за счет миграции носителей или экранирования спонтанной поляризации, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил приводит к появлению электрических поверхностных явлений: поверхностной проводимости, поверхностного электрического потенциала, электронной эмиссии и т.д. Такие поверхностные явления, тоже вносят вклад в появление дополнительного механизма поляризации Максвелл-Вагнера (ионно-миграционной).

Поверхностные явления будут определять фазовые процессы происходящие во время зарождения фаз. Минимум термодинамического потенциала системы при постоянном объеме, температуре и химических потенциалах компонентов, соответствует экстремуму площади поверхности  $S$ : минимуму при  $\sigma > 0$  и максимуму при  $\sigma < 0$ .

Для объяснения частотной зависимости диэлектрической проницаемости необходимо учитывать все поляризационные процессы, присутствующие в сегнетоэлектриках. Как было показано в работе [49], вклад в диэлектрическую проницаемость на низких частотах дают различные поляризационные процессы, определяемые: доменной поляризацией, ионной поляризацией, поляризацией, связанной с дефектами, в случае неоднородных систем, к которым относятся нанокompозиты, существенный вклад дает поляризация Максвелл-Вагнера

$$P = P_s(1-s) + P_i + P_d + P_{MW} + \dots, \quad (17)$$

где  $P_s(I - s)$  – доменная поляризация,  $s$  – доля доменов ориентированных против поля,  $P_i$  – ионная поляризация (обуславливающая закон Кюри-Вейса),  $P_d$  – поляризация дефектов и примесей,  $P_{MW}$  – поляризация Максвелл-Вагнера. Каждый из этих вкладов имеет свою величину, температурную и частотную зависимости. Таким образом диэлектрическая проницаемость будет иметь вид:

$$\varepsilon(T, \omega) = \varepsilon_1(T, \omega) + \varepsilon_2(T, \omega) + \varepsilon_3(T, \omega) + \varepsilon_4(T, \omega) + \dots, \quad (18)$$

где  $\varepsilon_1(T, \omega)$  – вклад за счет спонтанной поляризации,  $\varepsilon_2(T, \omega)$  – ионный вклад,  $\varepsilon_3(T, \omega)$  – вклад дефектов,  $\varepsilon_4(T, \omega)$  – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д.

На низких частотах основной вклад в диэлектрическую проницаемость дает доменная поляризация и поляризация Максвелл-Вагнера. С ростом частоты вклад этих механизмов быстро убывает, что приводит к низкочастотной дисперсии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения исследований были получены образцы нанокомпозитов на основе нитрита натрия и мезопористых силикатных матриц различных параметров:  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/3\text{D-SBA-15}$ ,  $\text{NaNO}_2/\text{SBA-16}$ ,  $\text{NaNO}_2/\text{MCM-41}$ . Получены и проанализированы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной проводимости нанокомпозитов.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что диэлектрические свойства исследуемых нанокомпозитов будут зависеть от параметров матриц внедрения: размера и геометрии пор, удельной площади свободной поверхности.

2. Показано, что температура фазового перехода в нанокомпозитах на основе нитрита натрия может как уменьшаться, так и увеличиваться по сравнению с объемным нитритом натрия. Это может быть связано с механическим зажатием вещества в порах. Понижение или повышение температуры фазового перехода будет зависеть от того как взаимодействуют кристаллические решетки внедренного вещества и матрицы, т.е. растягивается решетка вещества или сжимается.

3. Установлено, что на изменение значений диэлектрической проницаемости в нанокомпозитах главным образом влияет геометрия пор и величина удельной площади свободной поверхности матриц внедрения.

4. Выявлено, что основным механизмом, дающим основной вклад в существенное увеличение значений диэлектрической проницаемости дает межслоевая поляризация Максвелл – Вагнера. Это подтверждается значительным увеличением проводимости в нанокомпозитах.

5. Показано, что размытие максимума, соответствующего фазовому переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую у этих веществ характеризуется не резким структурным переходом, а постепенным размытым переходом, который наблюдается в широком температурном интервале, обычно име-

нуемом областью Кюри. В пределах области Кюри сегнетоэлектрические свойства, такие как спонтанная поляризация, пьезокоэффициенты, аномалия удельной теплоемкости и другие, меняются постепенно.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Барышников, С.В. Физика наноматериалов и нанотехнологий: учебное пособие / С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова. – М.: Изд.: БГПУ, 2011. – 157 с. Глинчук, М.Д. Радиоспектроскопия и диэлектрические спектры наноматериалов / М.Д. Глинчук, А.Н. Морозовская // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – № 8. – С. 510-1518.
2. Witoon, T. Preparation of silica xerogel with high silanol content from sodium silicate and its application as CO<sub>2</sub> adsorbent / T. Witoon, N. Tatan, P. Rattanavichian, M. Chareonpanich // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37. – P. 2297-2303.
3. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане // Перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
4. Rychetsky, I. The ferroelectric phase transition in small spherical particles / I. Rychetsky, O. Hudak // *J. Phys.: Condens. Matter* 9. – 1997. – P.4955 – 4965.
5. Zhong, W.L. Phenomenological study of the size effect on phase transition in ferroelectric particles / W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, D.B. Qu // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V.50. – P.698–703.
6. Huang, H. Grain- size effect on solutions induced by surface bond contraction / H. Huang, C.Q. Sun, Tianshu Zh., P. Hing // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V.63. – P.184112 [9 pages].
7. Glinchuk, M.D. Effect of Surface Tension and Depolarization Field on Ferroelectric Nanomaterials Properties / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska // *Phys. Stat. Sol.* – 2003. – V.238. – P.81 – 91.
8. Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе (KNO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> – (KNbO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // *Перспективные материалы*, – 2011. – Специальный выпуск, №13. – С.801-805.
9. Xu, H. Room-temperature preparation and characterization of poly (ethylene glycol)-coated silica nanoparticles for biomedical applications / H. Xu, F. Yan, E.E. Monson, R. Kopelman // *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. – 2003. – V. 66. – P. 870-879.

10. 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.
11. 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. – P.3517 – 3531.
12. Shchukin, V.A. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces / V.A. Shchukin, D. Bimberg // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V.71. – P. 1125 – 1171.
13. Марченко, В.И. Об упругих свойствах поверхности кристаллов / В.И. Марченко, А.Я. Паршин // *ЖЭТФ.* – 1980. – Т.79. – Вып.1(7). – С. 257 – 260.
14. Марченко, В.И. К теории равновесной формы кристаллов // *ЖЭТФ.* – 1981. – Т.81. – С.1141 – 1144.
15. Марченко, В.И. Возможные структуры и фазовые переходы на поверхности кристаллов // *Письма в ЖЭТФ.* – 1981. – Т.33. – С.397 – 401.
16. Uchino, K. Dependence of the crystal structure on particle size of barium titanate / K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose // *J. Am. Ceram.Soc.* – 1989. – V.72. – P.1555 – 1558.
17. Burns, G. Raman studies of underdamped soft modes in  $\text{PbTiO}_3$  / G. Burns, B.A. Scott // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V.25. – P.167 – 170.
18. Burns, G. Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites:  $\text{PbTiO}_3$  / G. Burns, B.A. Scott // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V.7. – P.3088 – 3101.
19. Ma, W. A study of size effects in  $\text{PbTiO}_3$  nanocrystals by Raman spectroscopy / W. Ma, M. Zhang, Z. Lu // *Phys. Stat. Sol.* – 1998. – V.166 – №2. – P.811 – 815.
20. Frey, M.H. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate / M.H. Frey, D.A. Payne // *Phys. Rev. B* – 1996. – V.54. – P. 3158 – 3168.
21. Perriat, P. Thermodynamic consideration of the grain size dependence of materials properties / P. Perriat, J.C. Niepce, G. Gaboche // *J. Thermal Anal.* 41. – 1994. – P.635 – 649.

22. Wang, C.L. Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics / C.L.Wang , S.R.P. Smith // *J. Phys.: Condens. Matter* 7. – 1995. – P.7163 – 7171.
23. Rychetsky, I. The ferroelectric phase transition in small spherical particles / I. Rychetsky, O. Hudak // *J. Phys.: Condens. Matter* 9. – 1997. – P.4955 – 4965.
24. Zhong, W.L. Phenomenological study of the size effect on phase transition in ferroelectric particles / W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, D.B. Qu // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V.50. – P.698–703.
25. Glinchuk, M.D. Peculiarities of the radiospectroscopy line shape in nanomaterials /M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, A.M. Slipenyuk, and I.P. Bykov // *Applied Magnetic Resonance*. – 2003. – V.24. – P.333 – 342.
26. Yadlovker, D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V.71. – P. 184112 [6 pages].
27. Poyato, R. B. Local piezoelectric and ferroelectric responses in nanotube-patterned thin films of BaTiO<sub>3</sub> synthesized hydrothermally at 200 / R. Poyato, B.D. Huey, N.P. Padture // *J. Mater.* – 2006. – V.21. – P.547 – 551.
28. Zhou, Z.H. Giant strain in PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> nanowires / Z.H. Zhou, X.S. Gao, J.Wang, K. Fujihara, S. Ramakrishna, V. Nagarajan // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – P.052902 – 052904.
29. Мишина, Е.Д. Сегнетоэлектрические наноструктуры на основе пористого кремния / Е.Д. Мишина, К.А. Воротилов, В.А. Васильев, А.С. Сигов, N. Ohta, S. Nakabayashi // *ЖЭТФ*. – 2002 – Т.122. – №9. – С.582 – 585.
30. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Т.8. Электродинамика сплошных сред. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2001. – 856с.
31. 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.
32. Tilley, D.R. Landau theory of phase transitions in thick films / D.R. Tilley, B. Zeks // *Solid State Communication*. – 1984. – V.49. – Iss.8. – P. 823 – 828.
33. Tani, T.J. Anomalous behavior of sound near the curie Points in displacive-type ferroelectrics // *Phys. Soc. Jap.* – 1969. – V.26. – №1. – P. 113 – 120.

34. Cochran, W. Neutron scattering and dielectric properties of perovskite-type crystals // *Phys. Stat. Sol.* – 1968. – V.30. – P. 157 – 160.
35. 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. – P.3517 – 3531.
36. Glinchuk, M.D. Ferroelectric thin film properties: peculiarities related to mismatch-induced polarization / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *Ferroelectrics.* – 2005. – V.314. –P.85 – 95.
37. Glinchuk, M.D. Mismatch-induced electric field as reason of self-polarization phenomenon and electret state appearance in the strained ultrathin ferroelectric films / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *Ferroelectrics.* – 2006. – V.335. –P.257 – 268.
38. Glinchuk, M.D.  $\text{PbTiO}_3$  film on  $\text{SrTiO}_3$  substrate.  $\text{PbTiO}_3$  film on  $\text{SrTiO}_3$ : Nb substrate / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *Integrated Ferroelectrics.* – 2004. –V.64. – P.17 – 38.
39. Shchukin, V.A. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces / V.A. Shchukin, D. Bimberg // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V.71. – P. 1125 – 1171.
40. Марченко, В.И. Об упругих свойствах поверхности кристаллов / В.И. Марченко, А.Я. Паршин // *ЖЭТФ.* – 1980. – Т.79. – Вып.1(7). – С. 257 – 260.
41. Стукова, Е.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  / Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.* – 2012. – №2. – С. 46 – 52.
42. Glinchuk, M.D. On the other side, chemical routes are used to obtain nanoparticles / M.D. Glinchuk and A.N. Morozovska // *Ferroelectrics.* – 2003. – V. 288 – P.199 – 210.
43. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона; пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 440 с.



44. Ефимова О.В., Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Суханов Р.В. Размерный эффект в нанокompозите на основе нитрита натрия, внедренного в матрицу 3D-SBA-15 Вестник АмГУ. – 2017. – Вып. 79. – С. 165-169.
45. W., Zhang M., Lu Z.. A Study of Size Effects in PbTiO<sub>3</sub> Nanocrystals by Raman Spectroscopy//Phys. Stat. Sol. – 1998. – V.166. – P.811-815.
46. Ландау Л Д. Статистическая физика / Ландау Л Д, Лифшиц Е М // – М.: Наука,1964. – 570 с.
47. Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490 – 525.
48. Charnaya, E.V. Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles / E. V. Charnaya, A. L. Pirozerskii, Cheng Tien, M. K. Lee // Ferroelectrics. – 2007. – V.350(1). – P. 75 – 80.
49. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. – Рига: «Зинатне», 1976. – 216 с.
50. Френкель Я.И. Статистическая физика / Френкель Я.И. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – 760 с.
51. Барышников, С.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO<sub>2</sub> / С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – В.4. – С. 751 – 755.