


Министерство науки и высшего образования 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.
«26» 06 2019 г.


МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Размерные эффекты в сегнетоэлектрических нанокompозитах на основе нитрата калия

Исполнитель
студент группы 714-ом

 14.06.2019 А.А. Смолин
(подпись, дата)

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

 17.06.2019 Е.В. Стукова
(подпись, дата)


Руководитель научного
содержания программы
магистратуры

 17.06.2019 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль

 20.06.2019 О.В. Зотова
(подпись, дата)


Рецензент

 24.06.2019 А.Ю. Милинский
(подпись, дата)

Благовещенск 2019

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

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
« 13 » 05 2019 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента: Смолина Андрея Александровича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Размерные эффекты в сегнето-электрических нанокompозитах на основе нитрата калия.

(утверждена приказом от 15.04.2019 №847-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 14.06.2019 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: нитрат калия, нанопористые матрицы оксида алюминия, методы линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии, метод растровой электронной микроскопии

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): 1) исследование методом растровой электронной микроскопии пористых пленок оксида алюминия с различным диаметром пор; 2) получение образцов нанокompозитов путем внедрения нитрата калия в пористую матрицу оксида алюминия; 3) исследование линейных и нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических нанокompозитов; 4) анализ полученных результатов исследования и определение изменений свойств нанокompозитов по сравнению с объемным нитратом калия.

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, графиков, таблиц,

схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.д): нет

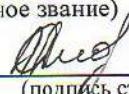
6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов): нет

7. Дата выдачи задания: 13.05.2019 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Стукова Елена Владимировна, профессор, доктор физ.-мат. наук, доцент

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

Задание принял к исполнению (дата): 13.05.2019 г.



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 51 с., 14 рисунков, 30 источников.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, НАНОКОМПОЗИТ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

В ходе выполнения работы были получены образцы нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различными размерами пор матрицы оксида алюминия и различной степенью заполнения пор. Исследованы пористые матрицы оксида алюминия методом растровой электронной микроскопии. Методами линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии исследованы свойства образцов композитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Цель работы – определение влияния размеров пор нанопористых матриц оксида алюминия на сегнетоэлектрические свойства внедренного в него нитрата калия.

По результатам проделанной работы было показано, что степень заполнения пористой матрицы нитратом калия влияет на возможность реализации сегнетоэлектрического состояния в наноразмерном нитрате калия. Установлено, что размер пор матрицы влияет на температурную область существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода в нитрате калия, расположенного в порах оксида алюминия, свидетельствует о преобладании размерных эффектов для такого нанокompозита. Выявлено, что за рост ϵ' в основном несет ответственность поляризация Максвелла-Вагнера, которая является дополнительным механизмом поляризации для кусочно-однородных матричных сред.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Размерные эффекты в нанокompозитных сегнетоэлектрических материалах	9
1.1 Изменение сегнетоэлектрических свойств в наноматериалах	9
1.2 Размерные эффекты при введении KNO_3 в пористые матрицы	12
1.3 Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наночастицах различной геометрии	17
1.4 Описание размерных эффектов в рамках теории Гинзбурга-Ландау-Девоншира	18
2 Методы получения и исследования образцов	21
2.1 Внедрение KNO_3 в пористые матрицы Al_2O_3	21
2.2 Анодирование алюминия	21
2.3 Метод линейной диэлектрической спектроскопии	24
2.4 Диэлектрический спектрометр LCRmeter Hioki 3532-50	26
2.5 Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии	27
2.6 Схема экспериментальной установки метода НДС	33
3 Сегнетоэлектрические свойства $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	36
3.1 Исследование методом РЭМ пористых пленок оксида алюминия	36
3.2 Сегнетоэлектрические свойства нитрата калия	36
3.3 Влияние степени заполнения пор на диэлектрические свойства $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	39
3.4 Исследование диэлектрических свойств в сегнетоэлектрических нанокompозитах $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером пор	40
3.5 Нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрического нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	45
Заключение	48
Библиографический список	49

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

MCM – мезопористые силикатные матрицы;

НДС – нелинейная диэлектрическая спектроскопия;

ПАОА – пористый анодный оксид алюминия;

BaTiO₃ – сегнетоэлектрик первого рода титанат бария;

KNO₃ – сегнетоэлектрик нитрат калия;

SC(NH₂)₂ – сегнетоэлектрик с двумя областями сегнетофазы тиомочевина;

TGS – сегнетоэлектрик второго рода триглицинсульфат;

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования, проведенные для малых частиц, выявили зависимость их физических свойств от размеров. Одним из способов получения малых частиц является внедрение исследуемого вещества в пористые матрицы, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. Формирование материалов в пористых матрицах является эффективным способом создания наносистем, в том числе сегнетоэлектрических наноструктур. Среди перспективных применений таких структур следует отметить возможность их использования в качестве элементов памяти с высокой плотностью записи информации, устройств оптоэлектроники и пр.

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 – определение влияния размеров пор нанопористых матриц оксида алюминия на сегнетоэлектрические свойства внедренного в него нитрата калия.

Для достижения поставленной цели, необходимо было выполнить следующие задачи:

- 1) исследовать методом растровой электронной микроскопии пористые пленки оксида алюминия с различным диаметром пор;
- 2) получить образцы нанокompозитов путем внедрения нитрата калия в пористую матрицу оксида алюминия;
- 3) исследовать линейные и нелинейные диэлектрические свойства полученных сегнетоэлектрических нанокompозитов;

4) проанализировать результаты исследования и определить наличие изменений свойств нанокompозитов по сравнению с объемным нитратом калия.

1 РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОКОМПОЗИТНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

1.1 Изменение сегнетоэлектрических свойств в наноматериалах

Наличие размерных эффектов в сегнетоэлектрических наноматериалах посвящен целый ряд работ [1-22]. Результаты диэлектрических исследований молекулярных решеток МСМ-41 с различным размером каналов-пор, заполненных сегнетоэлектрическим NaNNO_2 , представлены в работе [1]. По полученным экспериментальным данным для диэлектрической проницаемости и проводимости композита рассчитаны температурные зависимости проницаемости и проводимости нитрата натрия в порах. Для расчетов использовались соотношения, полученные для матриц гексагональной структуры с заполнением в виде параллельных цилиндрических включений. Рост проводимости нитрата натрия в ограниченной геометрии при высоких температурах связывается с частичным плавлением. Показано, что возрастание диэлектрической проницаемости композита обусловлено процессами типа релаксации Максвелла-Вагнера.

Возможность изменения сегнетоэлектрического состояния в нанопористом оксиде алюминия с включением триглицинсульфата и сегнетовой соли исследована в работе [2]. Согласно данным диэлектрических, пирозлектрических и эмиссионных измерений, указанное состояние предположительно сохраняется в исследуемых композитах до температур, на десятки градусов, превышающих температуру Кюри объемных кристаллов.

В статье [3] представлены результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости и генерации третьей гармоники для пористой пленки оксида алюминия, заполненной сегнетовой солью, в интервале температур от 80 до 325 К по сравнению с монокристаллами сегнетовой соли. Для наноразмерной сегнетовой соли наблюдался только один пик действительной части диэлектрической проницаемости, температура которого была снижена на 10 К по сравнению с соответствующей температурой в объеме. Верхний фазовый переход был смещен за пределы температуры разложения в соответствии с преды-

душими результатами. Было обнаружено, что амплитуда третьей гармоники, которая коррелирует с появлением сегнетоэлектричества, повышается с 245 до 325 К. Полученные результаты свидетельствуют о сильном расширении сегнетоэлектрической фазы в сегнетовой соли в условиях ограниченной геометрии из-за уменьшения и увеличения нижней или верхней температуры фазового перехода соответственно. Обсуждается физическая природа расширения сегнетоэлектрической фазы.

Результаты исследования температурных зависимостей емкости и проводимости композиционных материалов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика TGS и его аналогов – TGS с примесями L, α -аланина и хрома в матрицы пористых Al_2O_3 и SiO_2 представлены в работе [4]. Установлено, что процессы проводимости изученных структур связаны с переносом заряда преимущественно через внедренный в пористую матрицу сегнетоэлектрик. Предложен механизм смещения температуры фазового перехода сегнетоэлектрического включения в условиях “ограниченной геометрии”, обусловленный различием коэффициентов теплового расширения пористой матрицы и внедренного сегнетоэлектрика.

В статье [5] диэлектрические исследования были проведены для сегнетоэлектрика $NaNO_2$, внедренного в пористый оксид алюминия (средний размер пор 40 нм). ^{23}Na спин-решеточная релаксация и статическая форма линии были измерены в широком интервале температур, охватывающих сегнетоэлектрический фазовый переход в объемном нитрите натрия до плавления $NaNO_2$. Существование кристаллического и расплавленного состояний в ограниченном нитрите натрия наблюдалось при температуре выше 400 К, причем плавное плавление заканчивалось примерно при 510 К. Твердая часть ограниченного нитрита натрия имела сегнетоэлектричество с температурой фазового перехода выше, чем в объемном $NaNO_2$. Обнаружено время корреляции молекулярной подвижности в расплавленной фракции и оценена энтальпия активации.

В работе [6] исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ' и амплитуды третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ композицион-

ных материалов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика $SC(NH_2)_2$ в матрицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 60 и 100 нм. Обнаружено значительное повышение температуры T_c сегнетоэлектрического фазового перехода. Сдвиги переходов возрастают с уменьшением диаметра пор.

В статье [7] исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента гармоник γ композитных материалов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика NH_4IO_3 в матрицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 с диаметром пор 60 нм. Обнаружено, что фазовый переход размывается и температура Кюри смещается в область низких температур $T \approx 25$ К. Полученные результаты обсуждаются в рамках теории Ландау – Гинзбурга.

В статье [8] рассмотрено влияние внутренней геометрии и межчастичного взаимодействия при сегнетоэлектрическом фазовом переходе частиц, внедренных в мезопористые матрицы. Показано, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода в системе электрически связанных частиц может сильно отличаться от температуры в изолированных мелких частицах. В частности, модель предлагает объяснение ослабления размерных эффектов на сегнетоэлектрический фазовый переход в ограниченной геометрии.

В работе [9] рассматриваются существующие, в настоящее время, теоретические подходы к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках, механизмы влияния примесей, дефектов и свободных носителей на параметры сегнетоэлектрического кристалла, а также термодинамический подход к описанию сегнетоэлектрических твердых растворов, композитных материалов. Дается обзор существующих формул для определения эффективных диэлектрических параметров неоднородных сегнетоэлектрических систем. Проанализированы основные причины размерных эффектов с точки зрения феноменологической теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира и динамической теории Гинзбурга – Андерсона – Кокрена. Рассмотрены вопросы влияния на фазовые переходы и свойства нанопленок и наночастиц таких факторов, как форма нанообъектов, поле деполяризации, поверхностные эффекты и механические

напряжения. Представлены методы приготовления и исследования образцов, характеристики пористых материалов, используемых для получения наноком-
позитов, методики расчетов эффективных диэлектрических свойств наноко-
позитных материалов и истинных свойств входящих в их состав компонент. Уста-
новлено, что в сегнетоэлектрических композитах на основе KNO_3 диполь-
дипольное взаимодействие между компонентами приводит к стабилизации се-
гнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Степень влияния частиц
включений определяется величиной и направлением спонтанной поляризации,
величиной диэлектрической проницаемости и расстоянием между взаимодей-
ствующими частицами.

В работах [10-12] исследуется отличие температур структурных, и в част-
ности, сегнетоэлектрических фазовых переходов для материалов в условиях
ограниченной геометрии от температур соответствующих переходов в объем-
ных материалах, которые обычно интерпретируется на основе размерных эф-
фектов. Две наиболее известные модели размерных эффектов, феноменологи-
ческая на основе теории Ландау и микроскопическая модель Изинга предска-
зывают смещение перехода в малой частице за счет возрастающей роли поверхно-
сти.

1.2 Размерные эффекты при введении KNO_3 в пористые матрицы

Результаты диэлектрических и дилатометрических измерений пористых
стекол, заполненных KNO_3 из водного раствора и из расплава представлены в
работе [3]. Показано, что сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается
в процессе охлаждения только в нанокристаллах KNO_3 , введенных в пористую
матрицу. Получена фазовая диаграмма зависимости температуры перехода от
средних значений размеров пор. Предложена феноменологическая модель, опи-
сывающая фазовый переход и размерные эффекты в кристаллах KNO_3 .

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были исследо-
ваны структурные и термодинамические свойства нитрата калия KNO_3 и его
композитов с наноразмерным оксидом алюминия Al_2O_3 [14]. Показано, что в
композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется аморфная фаза. Соответствующий

ей тепловой эффект регистрируется при 316 °С. Установлено, что с возрастанием доли оксида алюминия уменьшаются теплоты фазовых переходов нитрата калия.

В работе [15] методом рентгеновской дифракции исследованы фазовый состав и структурные свойства нитрата калия KNO_3 и его гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия Al_2O_3 при различных концентрациях нанопорошка Al_2O_3 . Установлено, что в композитах $(1 + x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется дополнительная, высокотемпературная, ромбоэдрическая фаза нитрата калия (фаза III) с параметрами решетки: $a = 0,54644$ нм, $c = 0,90842$ нм. Обнаружено, что с увеличением концентрации нанопорошка Al_2O_3 содержание основной фазы нитрата калия (фаза II) значительно уменьшается, при этом растет относительная доля фазы III в общем содержании нитрата в составе композита. Сделано предположение о “замораживании” данной фазы в нанокompозите на межфазной границе раздела $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. Оценочный размер кристаллитов KNO_3 в фазе III составил более 20 нм.

В работе [16] изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости, амплитуды третьей гармоники и теплоемкости для заполненных KNO_3 нанопористых матриц MCM-41 с размером каналов-пор 3,7 и 2,6 нм в сравнении с объемным нитратом калия. Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в интервале от комнатной температуры до 463 К. Наблюдались аномалии, соответствующие структурным фазовым переходам. Показано, что сегнетоэлектрическая фаза III возникает при охлаждении после нагревания до 463 К при размере пор в 3,7 нм. Факт наноразмерности привел к заметному расширению температурного диапазона сегнетоэлектричества. Обнаружено значительное расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия при охлаждении, которое возрастало с уменьшением размера пор. Показано, что для нанокompозитов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза может возникать и при нагреве. Продемонстрирована эффективность наблюдения генерации третьей гармоники для исследования

наноконкомпозитов с сегнетоэлектрической фазой.

Сравнительные исследования фазовых переходов в наноконкомпозитах, представляющих собой KNO_3 , внедренный в пленки МСМ-41 толщиной 10 мкм на алюминиевой подложке с однонаправленными порами размером 4 нм, и наноконкомпозитах, полученных в виде заполненных нитратом калия прессованных порошков МСМ-41 с порами размером 3,7 нм проведены в работе [17]. Измерялись температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды генерации третьей гармоники в режиме нагрева и охлаждения. Структурный переход из фазы II в фазу I при нагреве смещался относительно перехода в объемном KNO_3 в сторону низких температур для нитрата калия в пленке и в сторону высоких температур для наноконкомпозита на основе прессованного МСМ-41. Существенная разница наблюдалась также для области существования сегнетоэлектрической фазы III. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии на смещение температур фазовых переходов в условиях наноконкомпозита не только размеров и геометрии пор, но и других факторов.

В работе [18] содержится обзор основных модельных представлений о структурной неустойчивости в сегнетоэлектриках. Рассмотрены особенности сегнетоэлектрических свойств наноматериалов, нелинейная диэлектрическая восприимчивость и методы её измерения, а также экспериментальные результаты исследования нелинейных эффектов в объёмных и наноструктурированных сегнетоэлектриках. Рассмотрены основные возможности методов исследования сегнетоэлектриков (диэлектрические и калориметрические измерения, нелинейная диэлектрическая спектроскопия) для определения электрических параметров, а также методики приготовления и основные характеристики изучаемых образцов. Исследованы диэлектрические и нелинейные свойства KNO_3 , введённого в поры молекулярных решёток МСМ-41 с размером каналов-пор 3,7 и 2,6 нм, методом НДС. Обнаружено, что для наноконкомпозитов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза формируется не только при охлаждении, но и при нагреве. В результате исследований выявлено, что внедрение KNO_3 в поры си-

ликатной матрицы MCM-41 (3,7 и 2,6 нм) приводит к значительному расширению температурной области существования сегнетофазы, наблюдаемой при охлаждении. Эта область тем больше, чем меньше размер пор. Для KNO_3 в порах нанокompозитов сегнетоэлектрическая фаза возникает не только при охлаждении, но и при нагреве.

Обзор основных физических причин, приводящих к размерным эффектам и их проявлений в физике твердого тела и в сегнетоэлектриках в частности проведен в работе [19]. Рассмотрены основные методы получения и исследования наноматериалов. Представлены существующие в настоящее время теоретические подходы к описанию размерных эффектов в сегнетоэлектриках. Сделан обзор основных свойств KNO_3 и твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$, $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{KNO}_2)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$. Рассмотрены методы линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии для исследования сегнетоэлектриков. Представлены результаты исследований диэлектрической проницаемости и проводимости на частоте 1 МГц для мезопористых решеток MCM-41, заполненных $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$, $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{KNO}_2)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0, 0,05$ и $0,10$). Для нитрата калия, как в объемном состоянии, так и в условиях ограниченной геометрии проведены исследования методом нелинейной диэлектрической спектроскопии. Выявлено возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении концентрации примеси как в объемных образцах, так и в условиях ограниченной геометрии. Обнаружено, что для нанокompозитов на основе KNO_3 происходит расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы. Для нанокompозитов с KNO_3 и твердых растворов на его основе обнаружено увеличение температуры реконструктивного перехода при уменьшении размера пор. Показано, что уменьшение размера пор силикатных матриц MCM-41, заполненных KNO_3 и его твердыми растворами приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и проводимости.

В работе [20] проведены сравнительные исследования фазовых переходов в нанокompозитах на основе пленок KNO_3 и Al_2O_3 с порами 240 и 45 нм. Измерены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и

амплитуды третьей гармоники. Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в интервале от комнатной температуры до 463 К. Наблюдались аномалии, соответствующие структурным фазовым переходам. При охлаждении наблюдалось значительное расширение температурного диапазона сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия, которое увеличивалось с уменьшением размера пор пленок Al_2O_3 . Структурный переход при нагреве от фазы II к фазе I для нанокомпозитов с размером пор 45 нм смещен относительно перехода в объемном KNO_3 на 2 К в сторону высоких температур, тогда как изменение температуры образца в пленке Al_2O_3 с порами 240 нм не произошло.

Отличие температур структурных, в частности сегнетоэлектрических, фазовых переходов для материалов в условиях ограниченной геометрии от температур соответствующих переходов в объемных материалах обычно интерпретируется на основе размерных эффектов. Две наиболее известные модели размерных эффектов – феноменологическая на основе теории Ландау и микроскопическая модель Изинга [5,10], предсказывают смещение перехода в малой частице за счет возрастающей роли поверхности. Знак смещения зависит от граничных условий, а именно от того, увеличивается или уменьшается поляризация, или другая характерная величина, играющая роль параметра порядка, при приближении к границе. Величина смещения температуры перехода увеличивается с уменьшением размера частицы. Взаимодействие между частицами в разных порах может ослабить влияние размерных эффектов. Форма пор также играет роль [8,11]. Однако размер, форма пор и их взаимная ориентация не различаются для исследованных образцов пленки и порошка МСМ-41. Другим возможным фактором является наличие подложки для пленки. Ранее для сегнетовой соли было получено возрастание температуры перехода из сегнетофазы в парафазу при введении в поры пленки оксида алюминия на подложке из алюминия в противоположность понижению температуры этого перехода при введении в порошок МСМ-41 [9]. Для нитрита натрия наблюдались аналогичные повышение и понижение температуры сегнетоэлектрического перехода при введении в такие же пористые матрицы [9]. Такие результаты дают основания

полагать, что на знак смещения температуры перехода оказывает влияние наличие металлической подложки. Возможно, подложка вызывает перераспределение зарядов на поверхности частиц, образовавшихся в порах. В рамках моделей 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 МСМ-41. К ним прежде всего относится различие коэффициента заполнения пор, который не превышал 60–65% для порошка МСМ-41 и достигал 80% для пленки. При этом в случае пленки при медленном испарении воды в порах могли формироваться монокристаллы, как это наблюдалось для сегнетовой соли [16]. Кроме того, нельзя исключить некоторого нарушения структуры пор молекулярного сита в процессе прессования порошка МСМ-41 и соответствующего уменьшения степени упорядочения сетки пор.

1.3 Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наночастицах различной геометрии

Изменения физических свойств, появляющиеся при ограничении размеров кристалла в одном (пленка), двух (нить) или трёх (малая частица) измерениях принято называть размерным (или геометрическим) эффектом.

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 μ , который в феноменологическом подходе будет определяться работой растяжения поверхности твердого тела. Зависимость полярных свойств сегнетоэлектрических наночастиц от поверхностного натяжения оценивается во многих экспериментальных работах [21], так при радиусе кривизны наночастицы R от 5 до 50 нм и коэффициенте μ от 0,5 до 50 Н/м эффективное поверхностное давление $\sigma \approx \mu/R$ состав-

ляет от 10^8 до 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 [21].

Многие экспериментальные работы [21-22] показывают, что с уменьшением размеров в цилиндрических наночастицах при определенных условиях сохраняется сегнетоэлектрическое состояние. Например, в работе 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 определили значение остаточной поляризации по петлям сегнетоэлектрического гистерезиса, которая оказалась на порядок больше, чем для объемного монокристалла и составило 2 – 5 мкКл/см². 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 [21].

1.4 Описание размерных эффектов в рамках теории Гинзбурга–Ландау–Девоншира

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 [22]. Уменьшение размера образца ниже критической длины, параллельной полярной оси, изменяет соотношение между короткодействующими силами, способствующими образованию центросимметричной параэлектрической фазы, и дальнедействующими взаимодействия-

ми. 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 ξ . На самом деле это в значительной степени зависит от близости температуры системы к температуре фазового перехода, так как из теории следует, что

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{|\alpha|}}, \quad (1)$$

где $\alpha = \gamma(\dot{O}-\dot{O}_i)$;

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. В работе [22] 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 сво-

бодную 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 [22].

2 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1 Внедрение KNO_3 в пористые матрицы Al_2O_3

Внедрение KNO_3 в пористые матрицы Al_2O_3 проводилось из раствора. Нитрат калия растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Затем алюминиевый образец с пористой окисной пленкой помещался в насыщенный раствор, который в течение двух суток испарялся, при этом в порах образовывались нанокристаллы. Данная процедура выполнялась 3 раза для увеличения степени заполнения пор сегнетоэлектриком. Избыточный слой сегнетоэлектрика с поверхности образца снимался влажной тканью. Для удаления адсорбированной воды образец предварительно прогревался в течение 30 минут при температуре около 400 К. Исследования образцов проводились методом растровой электронной микроскопии, линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии.

В эксперименте использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой «TopMembranes Technology (China)». Пленки имели следующие характеристики: размеры ячеек от 125 до 450 нм; диаметры пор от 90 до 330 нм, глубина пор составляла ~ 50 мкм. Получение пленок выполнялось методом анодирования алюминия.

2.2 Анодирование алюминия

Одним из способов получения малых сегнетоэлектрических частиц, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне, является внедрение сегнетоактивных материалов в нанопористые матрицы. В качестве матриц могут, например, использоваться пористые стекла, фотонные кристаллы, молекулярные сита, цеолиты, пористый оксид алюминия. В таком случае размеры частиц контролируются размерами пор, и сегнетоэлектрические частицы образуют сеть, геометрия которой повторяет геометрию структуры пор матрицы. В качестве одной из таких матриц, используемых для получения наноструктур, является пористый оксид алюминия (Al_2O_3).

Анодирование – получение оксидов на поверхности металлов и полупро-

водников при анодной поляризации в кислородсодержащих средах с ионной проводимостью. За счет образования анодного оксида изменяются поверхностные свойства материала: твердость, электрическое сопротивление, термостойкость, износостойкость, каталитическая активность и др. Широко распространена технология анодирования алюминия. Обычно анодирование проводят при постоянном токе [2].

Анодные плёнки нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Их применяют для коррозионной защиты в качестве декоративных покрытий, для создания конденсаторных структур и т.д. Анодное окисление используют в технологии создания электронных приборов и при изготовлении различного вида датчиков. Низкие температуры проведения процесса и возможность контроля толщины оксида с нанометровой точностью позволяют применять анодирование и для формирования наноструктур [2].

Анодные оксидные плёнки образуются на поверхности большинства металлов полупроводников. В основе процесса лежит реакция взаимодействия ионов окисляемого материала с молекулами воды. В зависимости от характера взаимодействия образующегося оксида с компонентами электролита имеется возможность управления структурой оксида. Так, при отсутствии растворения оксида на поверхности электрода образуются беспористые барьерные плёнки. При частичном растворении оксида электролитом имеет место рост пористых плёнок. Среди последних наибольшее практическое значение имеют пористые анодные оксидные плёнки алюминия.

Пористый анодный оксид алюминия характеризуется рядом свойств, которые делают его перспективным материалом для создания наноструктур [3]. А именно:

- регулярная, близкая к идеально упорядоченной, структура;
- простота управления размерами пор посредством выбора режимов формирования оксида;
- широкий диапазон размеров пор (от 10 нм до 1 мкм);
- слабая чувствительность свойств оксида в кристаллической структуре;

- высокая однородность плёнок, получаемых на большой площади;
- хорошая воспроизводимость процесса;
- совместимость процесса анодного окисления со стандартными операциями технологии микроэлектроники.

ПАОА представляет собой массив плотноупакованных гексагональных ячеек, в центре каждой из которых имеется вертикальный полый канал.

Строение ПАОА можно охарактеризовать следующими геометрическими параметрами [3], которые определяют области применения и свойства оксида:

- 1) размер оксидной ячейки (период пористой структуры), который представляет собой диаметр окружности, вписанной в шестиугольную проекцию ячейки;

- 2) диаметр пор;

- 3) толщина барьерного слоя;

- 4) толщина пористого слоя.

На геометрические параметры оксида наибольшее влияние оказывают состав электролита и электрические режимы формирования [4]. На основании многочисленных экспериментальных результатов установлено, что между геометрическими размерами оксида и напряжением его формирования существует линейная зависимость:

$$D_C = -1,7 + 2,8U_A, \quad (2)$$

где D_C – размер оксидной ячейки;

U_A – анодное напряжение.

Диаметр пор в пленках оксида алюминия колеблется в зависимости от технологии получения и составляет от 20 до 400 нм с плотностью от 10^8 до 10^{12} пор на см^2 .

В зависимости от вида кислородсодержащей среды, заполняющей межэлектродное пространство, различают анодирование: в водных растворах электролитов, в расплавах солей, в газовой плазме [4].

Анодирование в водных растворах электролитов наиболее распространенный и универсальный способ, легко поддающийся автоматизации. Площадь одновременно анодируемых в ванне изделий определяется только вместимостью ванны и мощностью источника. В качестве электролитов применяют водные растворы кислот или щелочей.

Структура пористой пленки оксида алюминия показана на рисунке 1.

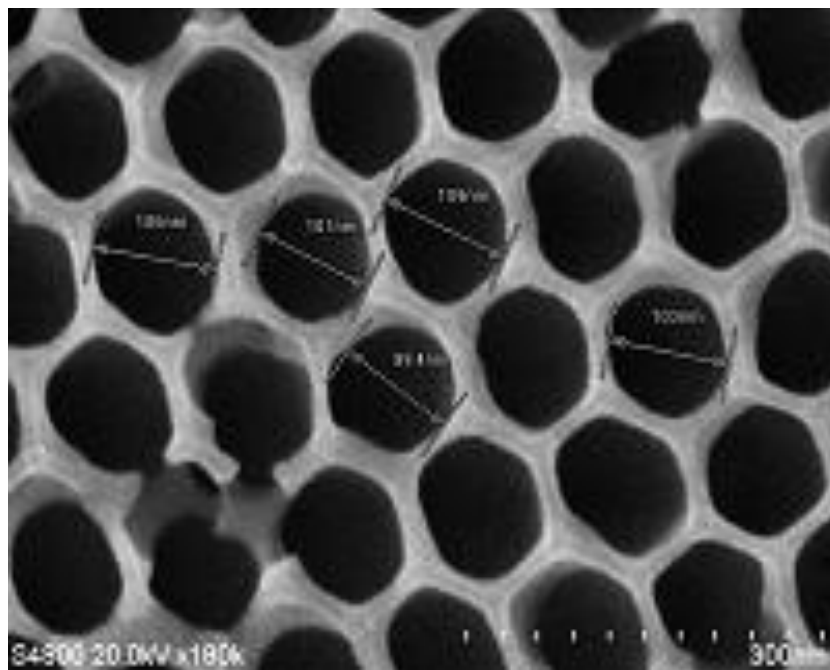


Рисунок 1 – Изображение поверхности пленки Al_2O_3 полученное с помощью электронного микроскопа

2.3 Метод линейной 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 методов ядерного магнитного резонанса, позволяющих изучать локальные свойства твердых тел, диэлектрические методы дают отклик всей системы в целом в результате пространственного усреднения локальных свойств [23].

В случае одного времени релаксации τ частотная зависимость диэлектри-

ческой проницаемости описывается формулой Дебая:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (3)$$

а мнимая и действительная части будут определяться как:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (5)$$

где ε_0 и ε_∞ – статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемости;

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ – глубина дисперсии;

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота.

Для нахождения выражения для τ может быть использовано уравнение Ландау-Халатникова для малых значений P и E [23]:

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P, \quad (6)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$;

T_c – температура фазового перехода;

ξ – коэффициент затухания колебаний.

Из формулы (6) можно получить выражение для τ вблизи фазового перехода при температуре $T < T_c$:

$$\tau = \frac{\xi}{2\alpha} = \frac{\xi}{\alpha_0(T_c - T)}. \quad (7)$$

В теории Коула-Коула в отличие от теории Дебая используется не одно

время релаксации τ [23], а симметричная функция распределения времен релаксации с наиболее вероятным значением τ_0

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}}, \quad (8)$$

где λ – ширина спектра времен релаксации.

2.4 Диэлектрический спектрометр LCRmeter Hioki 3532-50

Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С. Исследования проводились в температурном интервале от 293 К (20 °С) до 453 К (180 °С) [24].

Для измерения диэлектрической проницаемости образцов сегнетоэлектрических композитов на частоте от 100 кГц до 5 МГц использовался измеритель импеданса LCRmeter HIOKI 3532-50 представленный на рисунке 2 [25]:



Рисунок 2 – LCRmeter HIOKI 3532-50 [25]

Технические характеристики прибора [25]:

- 1) номинальная частота от 40 Гц до 5 МГц;
- 2) диапазоны измерений Z, R, X от 10 МОм до 200,00 МОм;
- 3) угол сдвига фаз от -180,00° до +180,00°;

- 4) основная точность $|Z| \pm 0,08 \%$ измеренной величины;
- 5) угол сдвига фаз $\pm 0,05$.

Дополнительные опции [25]:

- 1) тестовое приспособление (с соединительными кабелями, DC до 5 МГц);
- 2) термистор датчик температуры (с прямым соединением, DC до 5 МГц);
- 3) RS-232C интерфейс.

Образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. 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. Максимальная мощность печи 200 Вт, что позволяло проводить измерения до температуры 800 К. Градиент температуры в печи при скорости нагревания 0,1 К/с не превышал 0,1 К/см [24].

2.5 Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии

Одним из наиболее чувствительных методов исследования зависимости диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля является метод нелинейной диэлектрической спектроскопии, который позволяет определить температуру исчезновения P_s , и его удобно использовать для исследования как объемных, так и наноструктурированных сегнетоэлектриков. Применение методов нелинейной диэлектрической спектроскопии и, в частности, генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэлектрических материалов обусловлено возрастанием нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода.

Комплексный ток в цепи определяется соотношением:

$$I = I_R + I_C = \frac{U}{c} + \frac{d(CU)}{dt}, \quad (9)$$

где I_R, I_C – активная и реактивная компоненты тока;

R – омическое сопротивление образца;

U – напряжение на образце.

В случае нелинейных диэлектриков ёмкость образца является функцией напряжения и не может быть вынесена из-под знака производной. Принимая это, ёмкостная компонента тока может быть представлена в виде [26]

$$\begin{aligned} I_C &= \frac{d(CU)}{dt} = C(U) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC(U)}{dt} = (C_0 + U(t) \frac{dC}{dU}) \frac{dU}{dt} + U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt} = \\ &= C_0 \frac{dU}{dt} + 2U(t) \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $C_0 = C(U = 0)$.

В (10) предполагается слабая зависимость ёмкости от поля при малых напряжениях на образце, поэтому в ряде Тейлора ограничились двумя членами.

Если к образцу приложено синусоидальное поле $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, то соотношение (10) принимает вид:

$$\begin{aligned} I_C &= C_0 \omega U_0 \cos(\omega t) + 2U_0 \sin(\omega t) \frac{dC}{dU} \omega U_0 \cos(\omega t) = \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \\ &+ \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{dC}{dU} = \omega C_0 U_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{S}{h^2} \frac{d\chi}{dE}, \end{aligned} \quad (11)$$

где χ – значение диэлектрической восприимчивости;

S и h – площадь и толщина образца.

Последнее слагаемое в формуле (11) отражает нелинейный вклад и проявляется в появлении гармоник.

Согласно феноменологической теории Ландау-Гинзбурга, вклад в свободную энергию сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией P , может быть представлен в виде:

$$\Phi = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + (\text{grad}P)^2 - EP. \quad (12)$$

Минимизируя свободную энергию (12), легко найти уравнение состояния в электрическом поле

$$E = P[\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4]. \quad (13)$$

Чтобы получить нелинейный вклад, определяемый последним членом в (13), необходимо найти производную по полю от диэлектрической восприимчивости χ , которая определяется из (13) дифференцированием по поляризации

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \quad (14)$$

Необходимая производная получается дифференцированием выражения, обратного к (14), то есть

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

$$\frac{d\chi}{dE} = \frac{d\chi}{dP} \frac{dP}{dE} = -\frac{1}{(\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)^2} (6\beta P \frac{dP}{dE} + 20\gamma P^3 \frac{dP}{dE}) = -\frac{1}{\chi^{-2}} \chi (6\beta P + 20\gamma P^3) = -\chi^3 (6\beta P + 20\gamma P^3). \quad (15)$$

Случай малых полей. В (15) поляризация зависит от поля в соответствии с уравнением состояния (13), однако при малых полях (ниже коэрцитивного) поляризацию удобно выразить в приближенном виде:

$$P \approx P_s + E_\chi, \quad (16)$$

где P_s – спонтанная поляризация, отличная от нуля только в сегнетофазе.

Учитывая (16), соотношение (15) примет вид:

$$\frac{d\chi}{dE} = -\chi^3 [6\beta(P_S + E_\chi) + 20\gamma(P_S + E_\chi)^3] = -\chi^3 [6\beta P_S + 6\beta E_\chi + 20\gamma P_S^3 + 60\gamma P_S^2 E_\chi + 60\gamma P_S E^2 \chi^2 + 20\gamma E^3 \chi^3]. \quad (17)$$

Так как последнее слагаемое в (11) отражает нелинейный вклад, то необходимо определить

$$I_{\text{нелин}} = \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \frac{d\chi}{dE}. \quad (18)$$

Если поле изменяется по гармоническому закону $E = E_0 \sin(\omega t)$, то выражение (18) с учетом (17) примет вид:

$$I_{\text{нелин}} = \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) [6\beta P_S \chi^3 + 6\beta E_0 \sin(\omega t) \chi^4 + 20\gamma P_S^3 \chi^3 + 60\gamma P_S^2 E_0 \sin(\omega t) \chi^4 + 60\gamma P_S E_0^2 \sin^2(\omega t) \chi^5 + 20\gamma E_0^3 \sin^3(\omega t) \chi^6]. \quad (19)$$

Для дальнейшего преобразования соотношения (19) применяются известные тригонометрические формулы, которые определяются следующими выражениями:

$$\sin(2\omega t) \sin(\omega t) = \frac{1}{2} [\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)], \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \sin(2\omega t) \sin^3(\omega t) &= \frac{1}{2} [\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)] \sin^2(\omega t) - \\ & - \frac{1}{2} [\cos(\omega t) \sin^2(\omega t) - \cos(3\omega t) \sin^2(\omega t)] = \frac{1}{8} [2 \cos(\omega t) - -3 \cos(3\omega t) + \\ & + \cos(5\omega t)], \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \sin(2\omega t) \sin^2(\omega t) &= \frac{1}{2} [\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)] \sin(\omega t) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \sin(2\omega t) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \sin(4\omega t) + \frac{1}{2} \sin(2\omega t) \right] = \frac{1}{4} [2 \sin(2\omega t) - \sin(4\omega t)]. \end{aligned} \quad (22)$$

Тогда соотношение (19) с учетом выражений (20) – (22) будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
I_{\text{нелин}} = & -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) 6\beta P_S \chi^3 + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 6\beta E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) + \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma P_S^3 \chi^3 \sin(2\omega t) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_S^2 E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos(\omega t) - \cos(3\omega t)) + \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_S E_0 \chi^5 \frac{1}{4} (2 \sin(2\omega t) - \sin(4\omega t)) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma E_0^3 \chi^6 \frac{1}{8} (2 \cos(\omega t) - \\
& - 3 \cos(3\omega t) + \cos(5\omega t))]. \tag{23}
\end{aligned}$$

Группируя слагаемые последнего выражения по $\sin(2\omega t)$, $\sin(3\omega t)$, $\sin(4\omega t)$ и $\sin(5\omega t)$, получим нелинейные вклады до пятой гармоники.

$$\begin{aligned}
I_{2\omega} = & -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 6\beta P_S \chi^3 \sin(2\omega t) + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma P_S^3 \chi^3 \sin(2\omega t) + \\
& + \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_S E_0^2 \chi^5 \frac{1}{2} \sin(2\omega t)] = -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 2 \sin(2\omega t) \{3\beta P_S \chi^3 + 10\gamma P_S^3 \chi^3 + \\
& + 15\gamma P_S E_0^2 \chi^5\}] = -2[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \{\chi^3 (3\beta P_S + 10\gamma P_S^3) + 15\gamma P_S E_0^2 \chi^5 \frac{U_0^2}{h^2}\}], \tag{24}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{3\omega} = & -[-\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 3\beta E_0 \chi^4 \cos(3\omega t) - \omega S \frac{U_0^2}{h^2} 30\gamma P_S^2 E_0 \chi^4 \cos(3\omega t) - \\
& - \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \frac{15}{2} \gamma E_0^3 \chi^6 \cos(3\omega t)] = 3\chi^4 \omega S \frac{U_0^2}{h^3} \cos(3\omega t) \{\beta + 10\gamma P_S^2\} + \\
& + \frac{15}{2} \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \gamma \chi^6 \cos(3\omega t), \tag{25}
\end{aligned}$$

$$I_{4\omega} = -[-\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_S E_0^2 \chi^5 \frac{1}{4} \sin(4\omega t)] = 15\omega S \frac{U_0^4}{h^4} \gamma P_S \chi^5 \sin(4\omega t), \tag{26}$$

$$I_{5\omega} = -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma E_0^3 \chi^6 \cos(5\omega t)] = -\frac{5}{2} \gamma \chi^6 \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \cos(5\omega t). \tag{27}$$

Таким образом, в сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебрегать даже в относительно низком электрическом поле.

Для случая больших полей (больше коэрцитивного) происходит переключе-

чение P_s и использовать разложение (16) 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 [18].

В случае периодической функции $u(t)$ с периодом T её 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:

$$U(t) = \frac{U_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n \cos(n\Omega t - \varphi_n), \quad (28)$$

где U_0 – напряжение на нулевой частоте;

U_n – амплитуда гармоник.

$$U_0 = \frac{2}{T} \int_0^T U(t) dt, U_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}, \operatorname{tg} \varphi = \frac{b_n}{a_n}, a_n = \frac{2}{T} \int_0^T U(t) \cos(n\Omega t) dt, \\ b_n = \frac{2}{T} \int_0^T U(t) \sin(n\Omega t) dt. \quad (29)$$

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

$$U_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2} = \frac{E}{\pi n} \sqrt{\sin^2(n\Omega t_u) + (1 - \cos(n\Omega t_u))^2} = \frac{2E}{\pi n} \left| \sin\left(\frac{n\Omega t_u}{2}\right) \right|, \quad (30)$$

где E – амплитуда импульсов, пропорциональная напряжению на образце.

Согласно соотношению (30), амплитуда гармоник U_n будет периодически меняться, и уменьшаться с увеличением порядка U_n . Если предположить, что длительность импульса $t_u \approx T/2$, то из (30) следует, что максимум амплитуды будет иметь третья гармоника.

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

$$j_{\text{перек}} = \frac{dP}{dt} = \left(\frac{dP}{dE}\right)\left(\frac{dE}{dt}\right), \quad (31)$$

где t – время переключения.

Таким образом, E определяется через $j_{\text{перекл}}$, т.е.

$$\frac{dP}{dE} \sim \frac{\Delta P}{\Delta E} \sim \frac{P_s}{E_c}, \quad \text{т. е. } E \sim \frac{P_s}{E_c}, \quad (32)$$

где E_c – коэрцитивное поле.

Итак, анализируя поведение амплитуд гармоник высоких порядков можно получать дополнительную информацию о поведении диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации и характере фазового перехода.

2.6 Схема экспериментальной установки метода НДС

Для проведения измерений использовались системы нагрева и охлаждения. Измерительная система представляет собой генератор ГЗ-117 с максимальным выходным напряжением 10 В. Для проведения измерений была выбрана частота 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы.

ZET 230 с 24-разрядным АЦП предназначен для измерений параметров сигналов с высокой точностью, большим динамическим и частотным диапазоном, 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 характеристики АЦП ZET 230: 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 ёмкость – 20 пФ. Основные технические характеристики ЦАП ZET 210: количество выходов – 2 синфазных, частота преобразования по каждому каналу – до 100 кГц, максимальное выходное напряжение – ± 10 В, количество разрядов ЦАП– 24 [27].

Схема установки для температурных исследований нелинейных эффектов показана на рисунке 3.

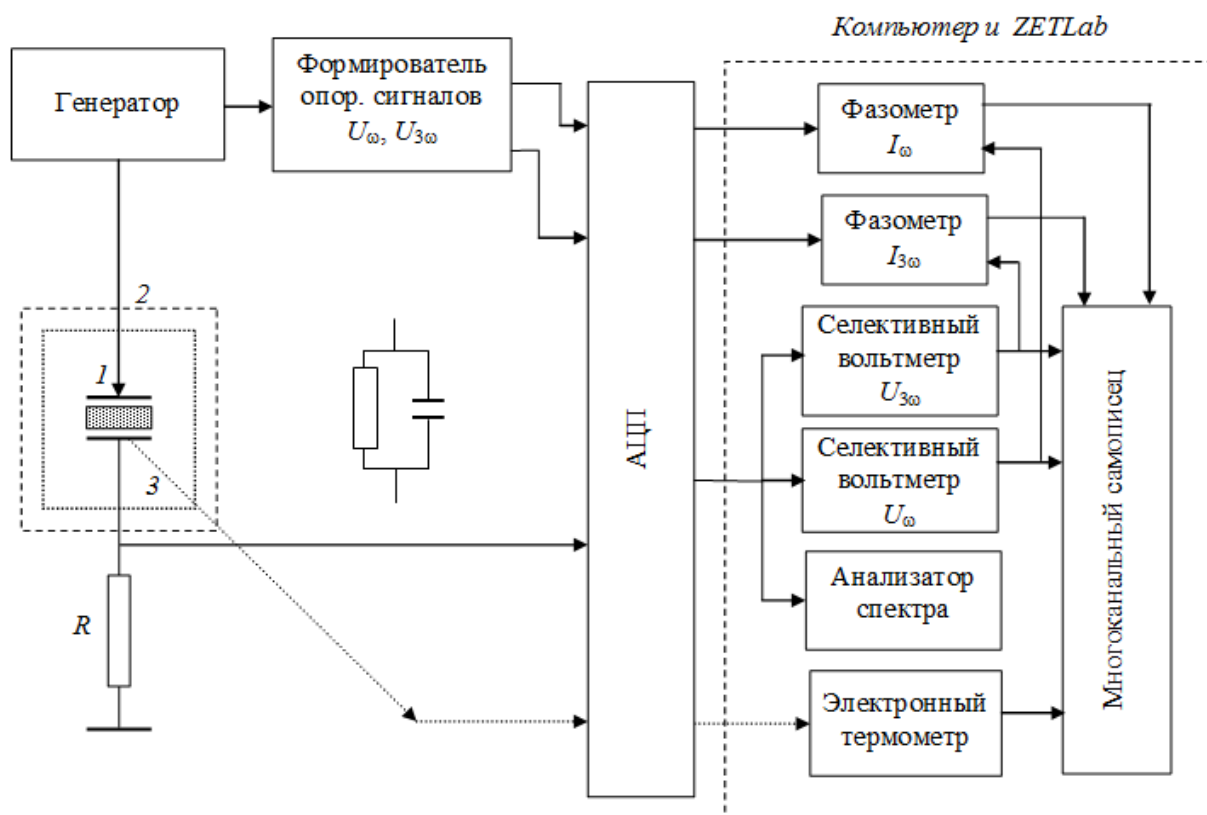


Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки для НДС. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и ёмкостью C :

1 – исследуемый образец, 2 – термостат, 3 – термопара

Сигнал кратных гармоник снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным АЦП ZET 230 и программным обеспечением ZetLab (рисунок 4) [27].

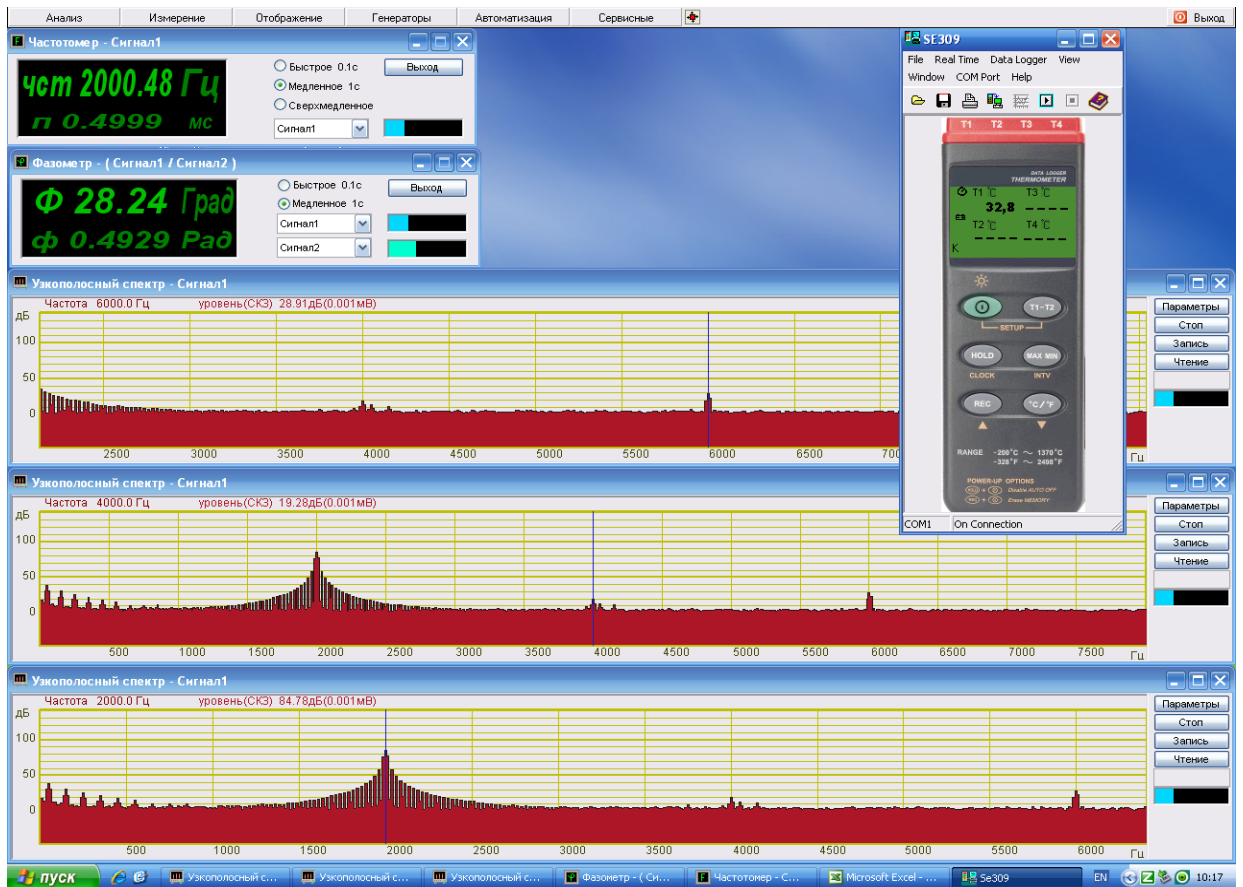


Рисунок 4 – Интерфейс ППП для регистрации третьей гармоники

3 СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.1 Исследование методом РЭМ пористых пленок оксида алюминия

Перед началом диэлектрических измерений были получены электронные фотографии поверхности алюминиевой пленки с помощью растрового электронного микроскопа ТМ-1000 при увеличении в 10000 раз. Представленные электронные изображения поверхности пленки (рисунок 5) свидетельствует о наличии пористой структуры с достаточно регулярным расположением пор со средними параметрами: диаметром ячейки – 450 нм, диаметром поры 330 нм, высотой 50 мкм.

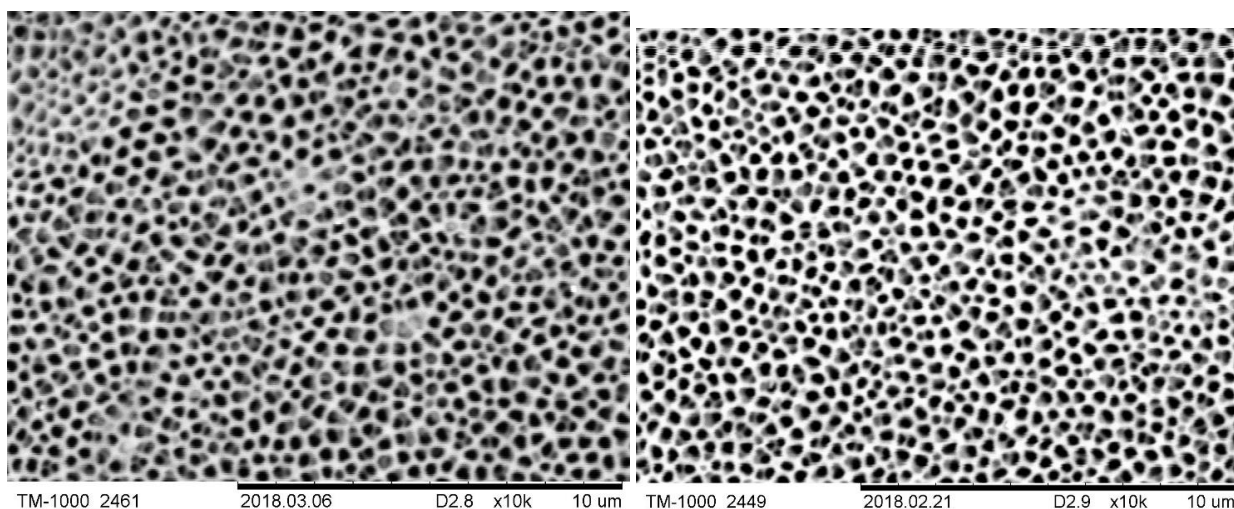


Рисунок 5 – Изображения поверхности образца Al_2O_3 (увеличение $\times 10000$)

3.2 Сегнетоэлектрические свойства нитрата калия

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа $R_{m\bar{c}n}$). Эту фазу часто обозначают как фазу II. При нагреве около 401 К происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру R_m . При охлаждении в зависимости от тепловой предыстории нитрат калия может перейти из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией R_{3m} и только при дальнейшем охлаждении – в фазу II. Необходимое условие появления фазы III при атмосферном давлении – прогрев KNO_3 до температуры

453 К. Переходы между фазой II и фазами I и III не подчиняются соотношению группа-подгруппа и являются переходами первого рода и в этой связи демонстрируют изменение объема и скрытого тепла [13].

Промежуточная фаза III является сегнетоэлектрической с P_s 12 мкКл/см² при температуре от 397 до 383 К и наступает только при прогреве выше 443 К. Спонтанная поляризация возникает вдоль оси с благодаря смещению ионов на расстояние около 0,055 нм от центра элементарной ячейки [17].

Уменьшение сегнетоэлектрической оси при переходе I → III из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу и релаксационный тип диэлектрической дисперсии в параэлектрической фазе указывают, что сегнетоэлектричество в KNO₃ возникает благодаря смещению диполей от центра элементарной ячейки [17].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для поликристаллического образца KNO₃ изображены на рисунке 6. На наличие сегнетоэлектрического состояния при охлаждении указывает появление дополнительного изгиба кривой $\epsilon'(T)$ в интервале температур от 396 до 383 К (от 122 до 110 °C) (фаза III) [28].

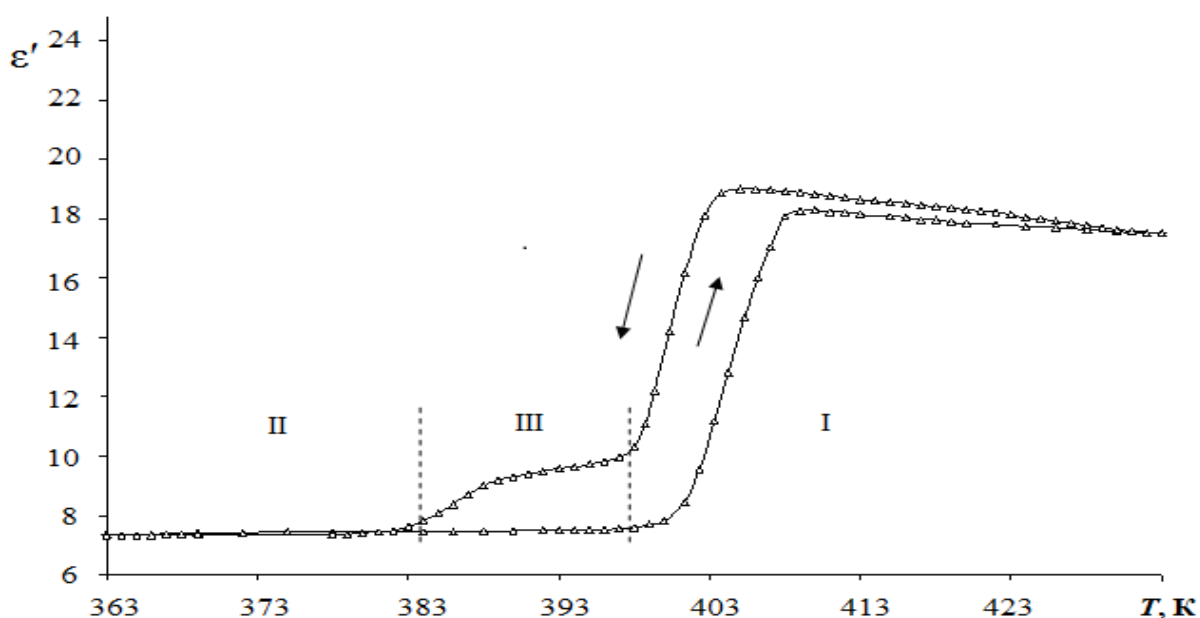


Рисунок 6 – Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении для поликристаллического KNO₃ на частоте 1 МГц [28]

На первом этапе исследований были выполнены измерения линейных и нелинейных диэлектрических свойств образца объемного нитрата калия, используемого в качестве эталонного. Для исследования линейных диэлектрических свойств использовался цифровой измеритель импеданса E7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц при рабочем напряжении 0,7 В. Установка для исследования гармоник включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Напряженность поля составляло ~10 В/см для объемного образца и ~500 В/см для пленки Al_2O_3 , заполненной KNO_3 .

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник ($\gamma = U_{3\omega}/U_{\omega}$) для поликристаллического образца KNO_3 для оценки эффективности использования приведены на рисунке 7.

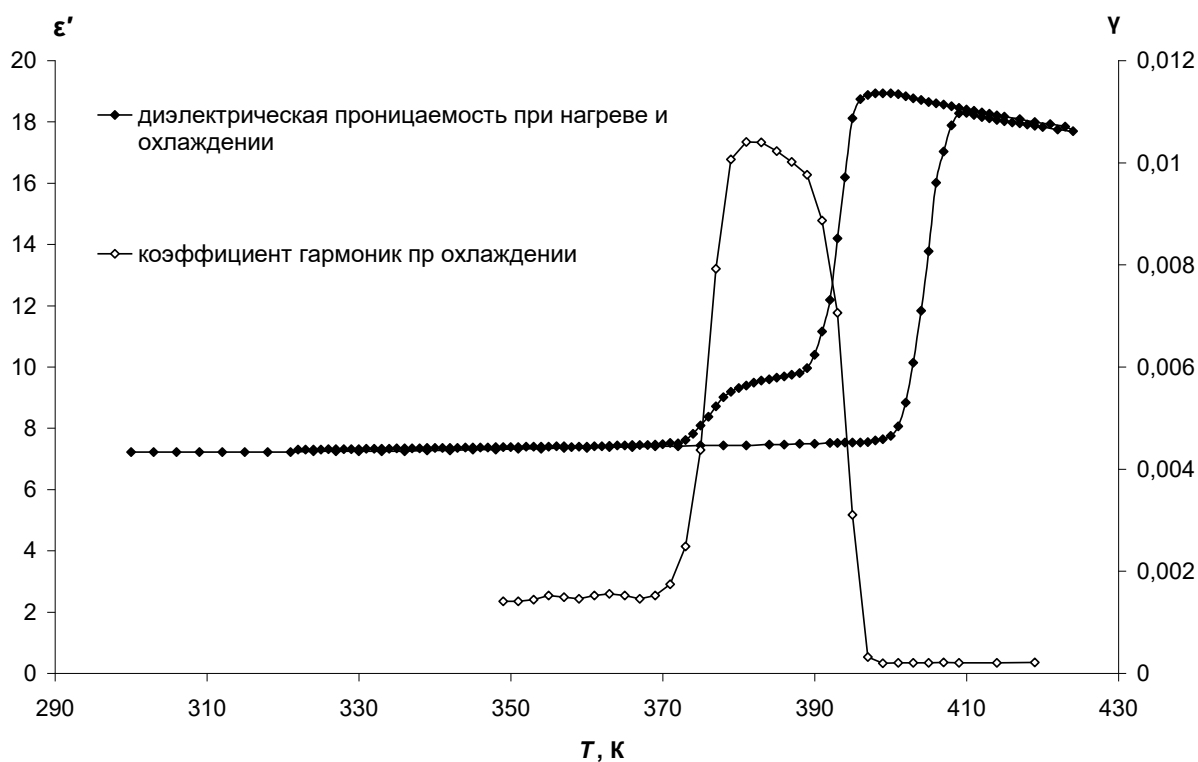


Рисунок 7 – Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении и коэффициента гармоник для поликристаллического KNO_3 на частоте 2 кГц

На появление сегнетоэлектрического состояния указывает появление

дополнительного изгиба кривой $\varepsilon'(T)$ при охлаждении. Так же при охлаждении в температурной области от начала сегнетоэлектрического фазового перехода около 396 К до его завершения при температуре около 373 К присутствует резко выраженное возрастание коэффициента гармоник, что позволяет фиксировать наличие в образце сегнетоэлектрического состояния. Расстояние между минимальными значениями на кривой коэффициента гармоник и есть температурная область существования сегнетоэлектрической фазы. Отсюда можно сделать вывод о том, что метод НДС позволяет более точно оценить температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия и его композитах.

3.3 Влияние степени заполнения пор на диэлектрические свойства $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Измерения линейных диэлектрических свойств проводились для образца нитрата калия, внедренного в нанопористую пленку оксида алюминия, с размером ячеек 450 нм и диаметром пор 190 нм, глубина пор составляла ~ 50 мкм. В отличие от вышеописанных образцов нанокompозитов внедрение нитрата калия в поры выполнялось один раз. Исследования диэлектрических свойств проводились в температурном интервале от 20 °С до 180 °С на частоте 100 кГц с в режиме нагрев – охлаждение.

Образец сегнетоэлектрического композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ был взвешен. Путем сравнения массы пленки Al_2O_3 до и после внедрения KNO_3 установили, что внедряемость нитрата калия из насыщенного водного раствора в нанопоры пленки оксида алюминия составляет около 10 %.

На рисунке 8 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве и охлаждении. По данным температурным зависимостям сложно судить о температурной области существования сегнетоэлектрического состояния нитрата калия, внедренного в нанопоры оксида алюминия. Из-за того, что степень заполнения пор кристаллами KNO_3 очень мала, определить температурный интервал сегнетофазы в нитрате калия за счет отсутствия выраженной “ступеньки” на зависимости при

охлаждении, отвечающей за наличие сегнетофазы, не представляется возможным. Это может быть связано с тем, что такого количества нитрата калия в порах недостаточно для перехода в сегнетоэлектрическое состояние, так как сегнетоэлектричество относится к кооперативным эффектам.

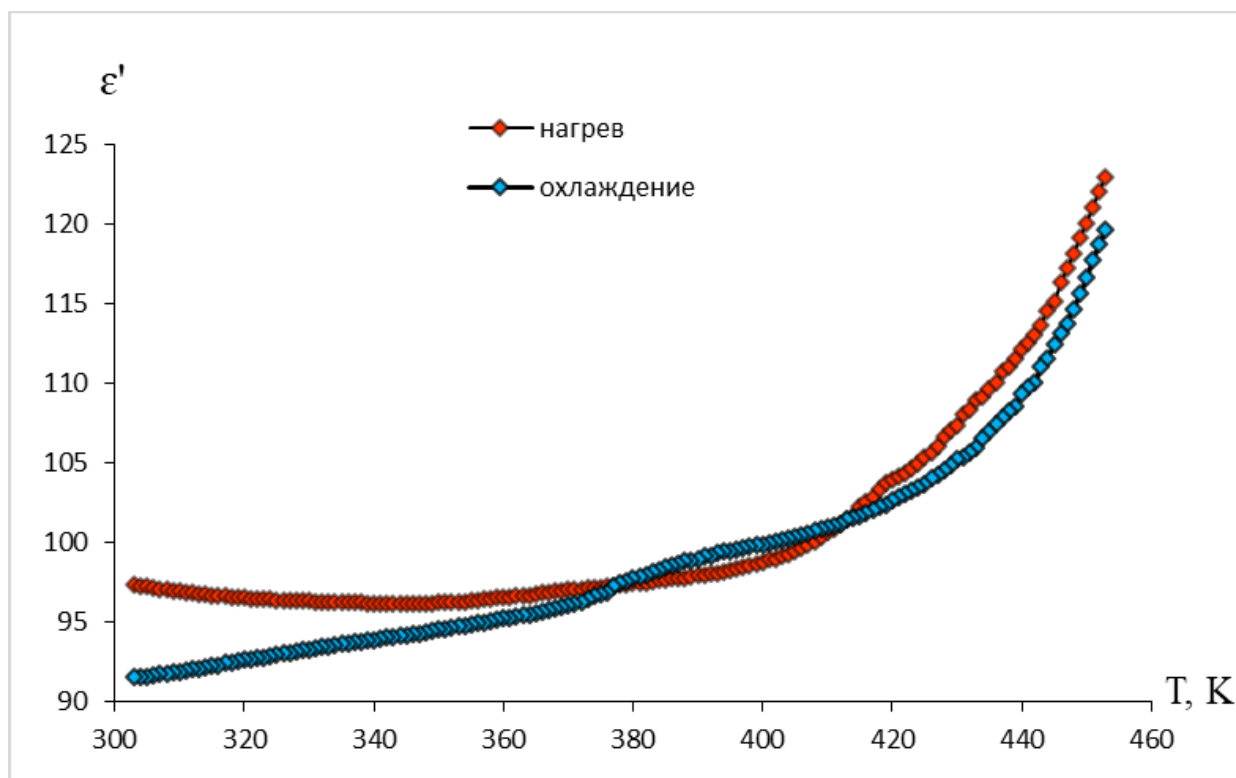


Рисунок 8 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца KNO_3 в пленке Al_2O_3 с диаметром пор 190 нм на частоте 100 кГц в режиме нагрев-охлаждение

3.4 Исследование диэлектрических свойств в сегнетоэлектрических нанокompозитах $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным размером пор

На следующем этапе исследовалось влияние размера пор на температурную область существования сегнетофазы в нитрате калия. В эксперименте использовались оксидные пленки Al_2O_3 , с диаметром пор 90 и 330 нм, глубина пор составляла ~50 мкм. Внедрение нитрата калия в поры оксида алюминия осуществлялось по методике, описанной в п. 2.1.

Исследования диэлектрических свойств проводились в температурном интервале от 20 °С до 180 °С на частотах 100 кГц и 1 МГц с помощью

LCRmeter. Измерения проводились в режиме нагрев – охлаждение. Для фиксации температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара термометра ПЮКИ. В качестве электродов использовалась In-Ga паста.

На рисунках 9 и 10 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве и охлаждении в пленках с разным размером пор. Из представленных зависимостей следует, что температурная область существования сегнетоэлектрического состояния нитрата калия, внедренного в наноразмерные пористые пленки оксида алюминия, существенно увеличивается по сравнению с объемным нитратом калия. С уменьшением размера пор эта разница становится больше: для композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размером пор 330 нм температурная область расширяется на 63 градуса [30], а для композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размером пор 90 нм – на 69 градусов.

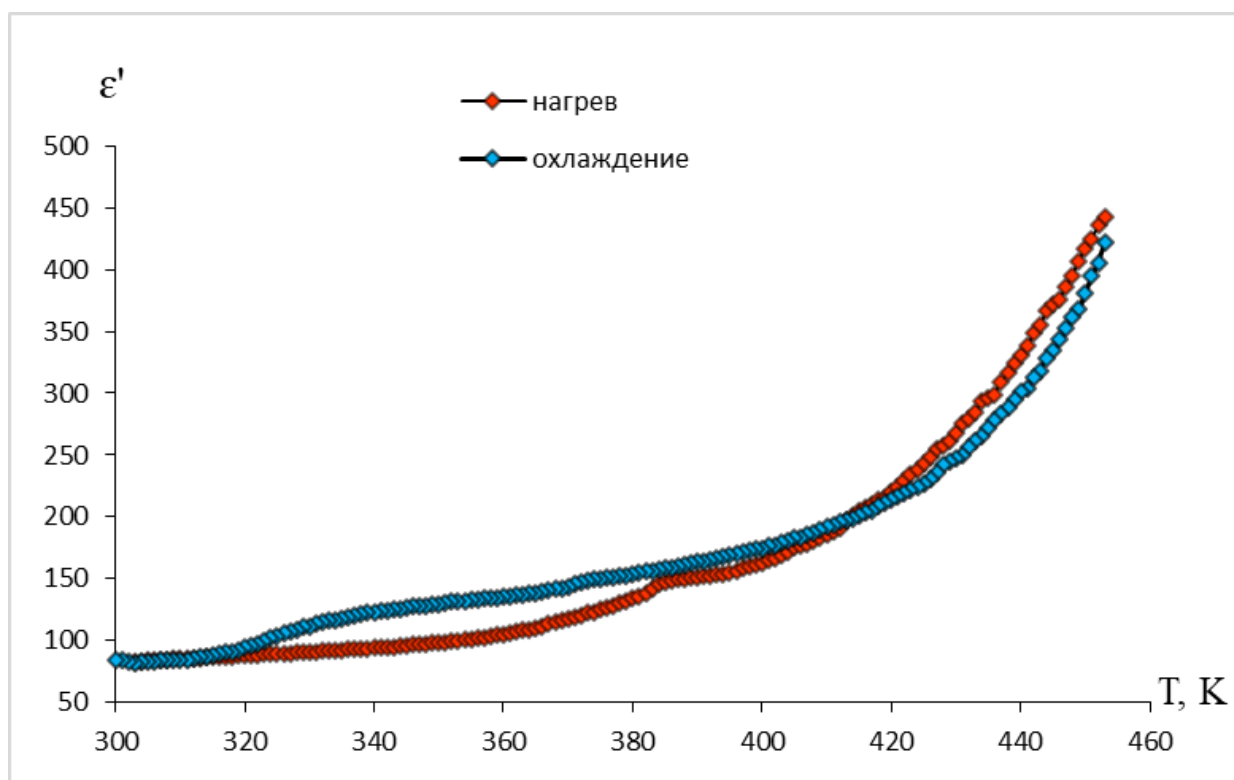


Рисунок 9 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца KNO_3 в пленке Al_2O_3 с размером пор 90 нм на частоте 100 кГц при нагреве и охлаждении

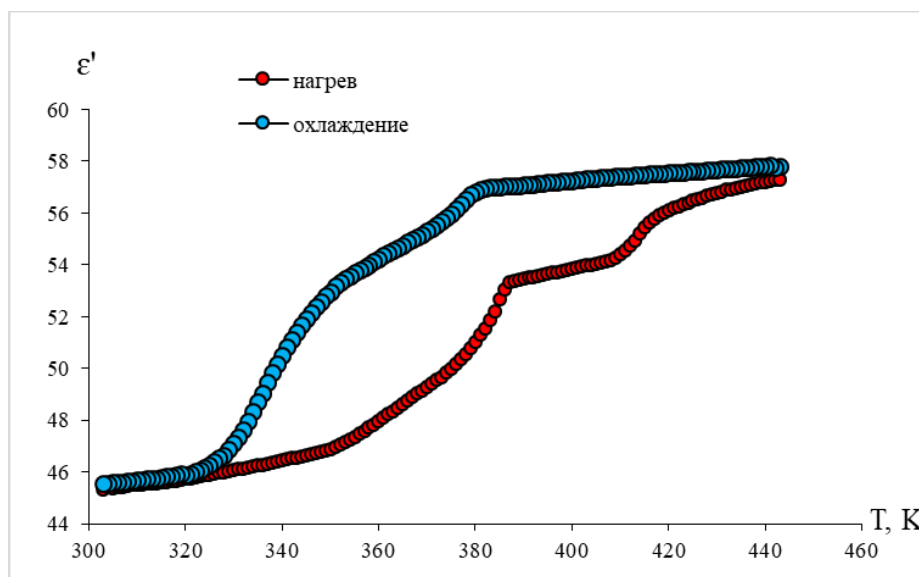


Рисунок 10 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца KNO_3 в пленке Al_2O_3 с размером пор 330 нм на частоте 1 МГц при нагреве и охлаждении

Таким образом можно сделать вывод о том, что размер пор матрицы влияет на температурную область существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода в нитрате калия, расположенного в порах оксида алюминия, свидетельствует о преобладании размерных эффектов для такого нанокompозита. Электрическое же взаимодействие между частицами в соседних порах не играет существенной роли в связи с малой величиной спонтанной поляризации нитрата калия и значительными расстояниями между соседними порами.

На следующем этапе эксперимента исследовались оксидные пленки Al_2O_3 , с размером ячеек 125 нм и диаметром пор 100 нм, глубина пор составляла ~50 мкм. Внедрение нитрата калия в поры оксида алюминия осуществлялось по методике, описанной в п. 2.1.

Исследования диэлектрических свойств проводились в температурном интервале от 293 К (20 °С) до 453 К (180 °С) на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 1 МГц с помощью LCRmeter. Измерения проводились в режиме нагрев – охлаждение. Для фиксации температуры использовалась хромель-алюмелевая тер-

мопара термометра НЮКІ. Точность измерения температуры составляла 0,1 градуса. В качестве электродов использовалась серебряная паста.

На рисунках 11 – 13 представлены температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости для образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

На рисунке 4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве и охлаждении на частоте 100 кГц.

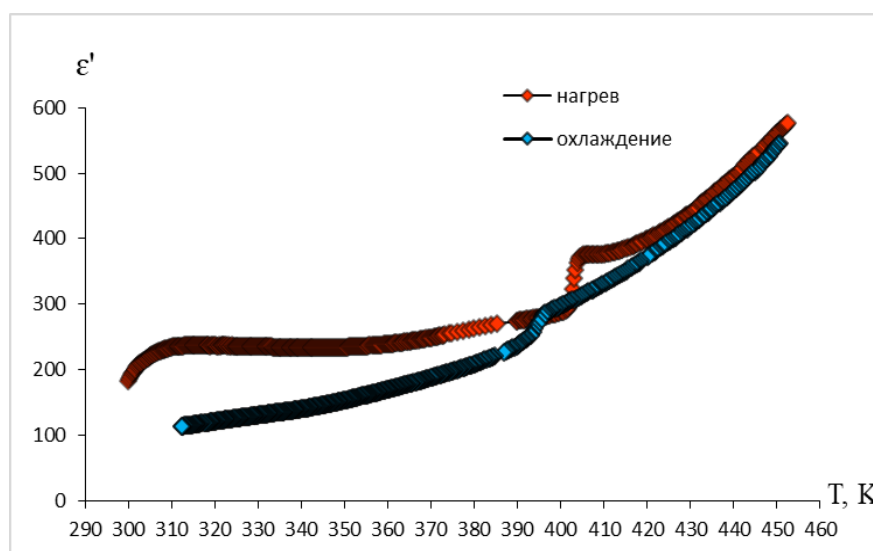


Рисунок 11 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве и охлаждении на частоте 100 кГц

По данным температурным зависимостям сложно судить о температурной области существования сегнетоэлектрического состояния нитрата калия, внедренного в нанопоры оксида алюминия. Косвенным образом можем определить температуру выхода из сегнетофазы по пересечению температурных зависимостей диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении, которая составляет примерно 396 К, с другой стороны, на графике отсутствует, либо существенно размывается “ступенька”, соответствующая сегнетоэлектрическому состоянию (фаза III). В связи с этим, можно сделать вывод о том, что метод ли-

нейной диэлектрической спектроскопии позволяет только косвенно оценить наличие сегнетоэлектрического состояния в наноразмерном нитрате калия.

На рисунках 12 и 13 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве и охлаждении на разных частотах (1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 1 МГц).

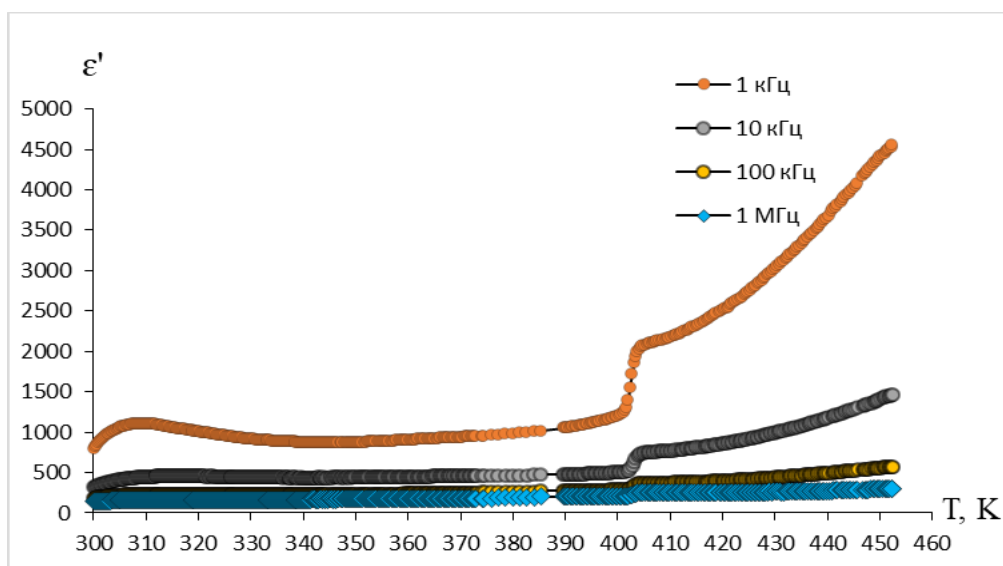


Рисунок 12 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагреве на разных частотах

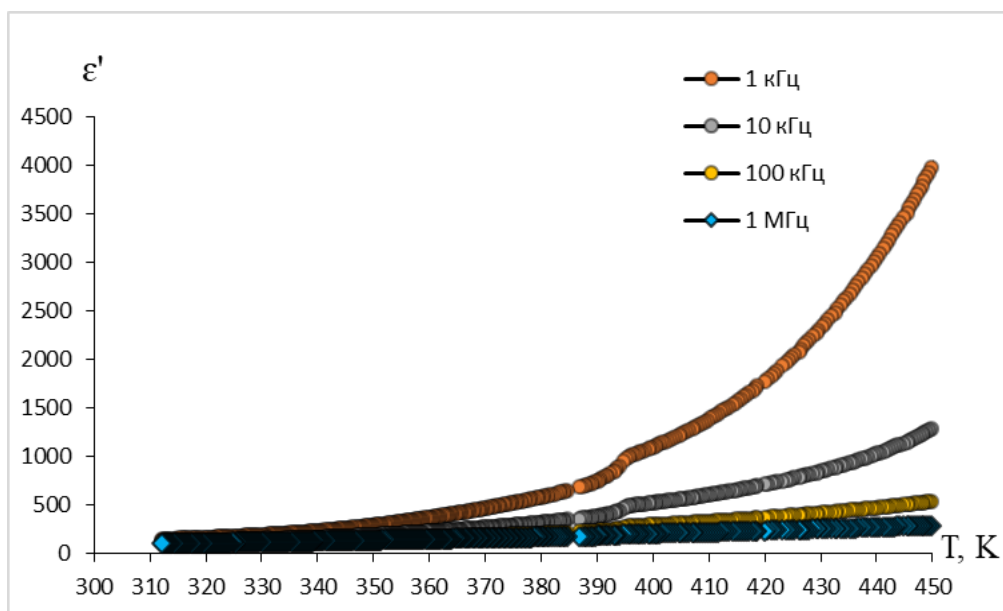


Рисунок 13 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при охлаждении на разных частотах

При исследовании диэлектрических свойств композита на различных частотах наблюдалась низкочастотная дисперсия (рисунки 12 – 13), характерная для многих сегнетоэлектрических композитов.

Такой характер зависимостей свидетельствует о том, что за рост ϵ' в основном несет ответственность поляризация Максвелла-Вагнера, которая является дополнительным механизмом поляризации для кусочно-однородных матричных сред [1]. Это макроскопическая объемно-зарядовая поляризация, которая связана с образованием на границе разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов в пределах отдельных фаз композиционного материала под действием внешнего переменного электрического поля. Включения в каналах, в пределах которых перемещаются носители зарядов, таким образом, ведут себя как макроскопические объекты с индуцированными полями.

3.5 Нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрического нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Как было показано выше, метод линейной диэлектрической спектроскопии не позволяет точно определить температурный интервал существования сегнетофазы в наноразмерном нитрате калия из-за размытия максимумов, соответствующих фазовым переходам. В связи с этим на следующем этапе исследований были выполнены измерения нелинейных диэлектрических свойств.

В эксперименте использовались оксидные пленки Al_2O_3 , с размером ячеек 125 нм и диаметром пор 100 нм, глубина пор составляла ~50 мкм. Внедрение нитрата калия в поры оксида алюминия осуществлялось по методике, описанной в п. 2.1.

На рисунке 14 приведена температурная зависимость γ (коэффициента третьей гармоники), полученная при охлаждении. В областях температур, в которых, согласно измерениям линейной диэлектрической проницаемости, возникает полярная фаза, наблюдается резкий рост коэффициента третьей гармоники. Отметим, что при нагреве коэффициент генерации третьей гармоники изменялся незначительно с монотонным характером.

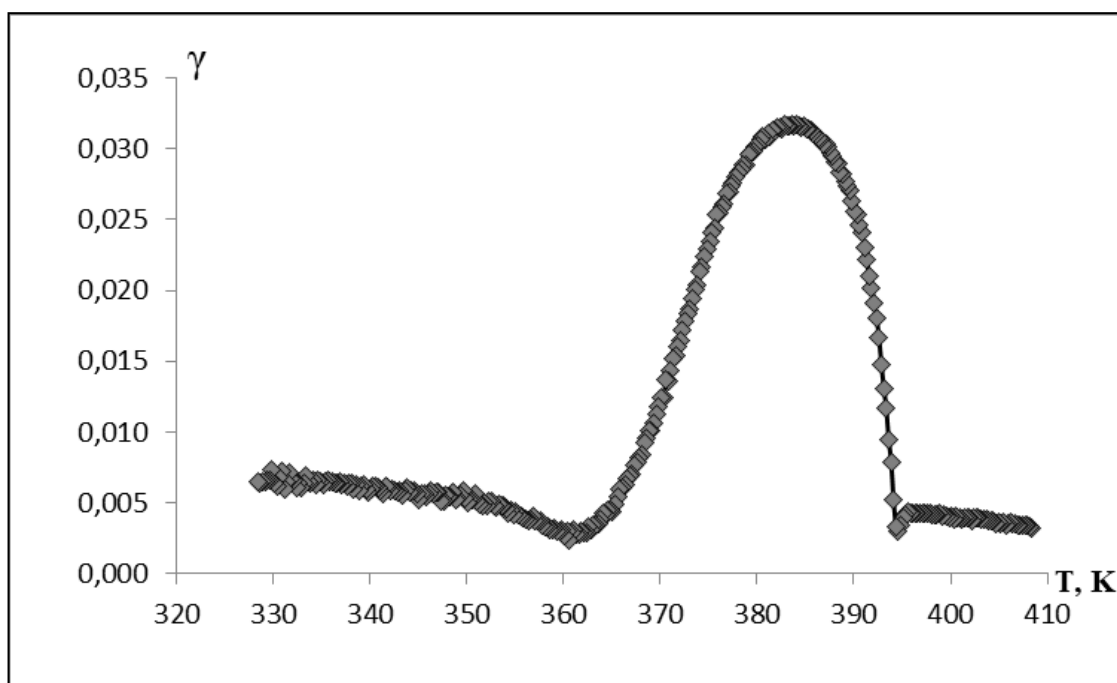


Рисунок 14 – Температурный ход коэффициента третьей гармоники при охлаждении сегнетоэлектрического нанокompозита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Как следует из графика (рисунок 14), наблюдается незначительное снижение температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу для нитрата калия в пленках Al_2O_3 (395 K) по сравнению с объемным KNO_3 (396 K). При этом для нанокompозитного образца сегнетоэлектрическая фаза стабильна до температуры, существенно более низкой (361 K) по сравнению с объемным нитратом калия (373 K). Расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы для нанокompозитов на основе пористого оксида алюминия с сегнетоэлектрическими включениями наблюдалось ранее для целого ряда веществ, так как сегнетова соль [2,3], триглицинсульфат [4], нитрит натрия [5], тиомочевина [6] и является характерной особенностью данных нанокompозитов.

Отличие температур структурных, и в частности, сегнетоэлектрических фазовых переходов для материалов в условиях ограниченной геометрии от температур соответствующих переходов в объемных материалах обычно интерпретируется на основе размерных эффектов. Две наиболее известные модели размерных эффектов, феноменологическая на основе теории Ландау и мик-

роскопическая модель Изинга [5,10], предсказывают смещение перехода в малой частице за счет возрастающей роли поверхности. Знак смещения зависит от граничных условий, а именно от того, увеличивается или уменьшается поляризация, или другая характерная величина, играющая роль параметра порядка, при приближении к границе. Величина смещения температуры перехода увеличивается с уменьшением размера частицы. Взаимодействие между частицами в разных порах может ослабить влияние размерных эффектов [8]. Форма пор также играет роль [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены образцы нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различными размерами пор матрицы оксида алюминия и различной степенью заполнения пор. Исследованы пористые матрицы оксида алюминия методом растровой электронной микроскопии. Методами линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии исследованы свойства образцов композитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1) Показано, что степень заполнения пористой матрицы нитратом калия влияет на возможность реализации сегнетоэлектрического состояния в наноразмерном нитрате калия.

2) Установлено, что размер пор матрицы влияет на температурную область существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода в нитрате калия, расположенного в порах оксида алюминия, свидетельствует о преобладании размерных эффектов для такого нанокompозита.

3) Выявлено, что за рост ϵ' в основном несет ответственность поляризация Максвелла-Вагнера, которая является дополнительным механизмом поляризации для кусочно-однородных матричных сред.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Барышников, С.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO_2 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова // ФТТ. – 2007. – Т.49. – №4.– С. 751 – 755.
- 2 Рогазинская, О.В. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева // ФТТ. – 2009. – Т.51. – №7. – С. 1430 – 1432.
- 3 Baryshnikov, S.V. Ferroelectricity in Rochelle salt nanoparticles confined to porous alumina / S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, C. Tien // *Ferroelectrics*. – 2010. – Vol. 396. – No. 1. – Pp. 3–9.
- 4 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. – 480 с.
- 5 Tien, C. Ferroelectricity and gradual melting in NaNO_2 particles confined within porous alumina / C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov // *Phys. Status Solidi B*. – 2009. – Vol. 246. – No. 10. – Pp. 2346–2351.
- 6 Милинский, А.Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 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.
- 7 Меределина, Т.А. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия / Т.А. Меределина, Е.В. Стукова, С.В. Барышников, А.Ю. Милинский // ФТТ. – 2018. – Т.11. – №2. – С. 9 – 15.
- 8 Charnaya, E.V. Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles / E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee // *Ferroelectrics*. – 2007.– Vol. 350. – No. 1. – Pp. 75–80.
- 9 Стукова, Е. В. Диэлектрические свойства неоднородных микро- и нано-

размерных сегнетоэлектрических систем : дис... д-р физ.-мат. наук :01.04.04 / Е. В. Стукова ; АмГУ. – Благовещенск, 2014. – 255 с.

10 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. – Vol. 50. – No. 2. – Pp 698-703.

11 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. – Vol. 62. – No. 17. – Pp 11423-11427.

12 Morozovska, A.N. Phys / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – No. 21. – Pp. 214106-13.

13 Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in KNO₃ embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska // Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – No. 47. – Pp. 4457–4461.

14 Амиров, А.М. Анализ системы KNO₃–Al₂O₃ методом дифференциальной сканирующей калориметрии / А.М. Амиров, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов // ФТТ. – 2016. – Т.58. – №9. – С. 1864 – 1866.

15 Атаев, М.Б. Исследование фазового состава и структуры наноконпозигов (1 – x)KNO₃ + xAl₂O₃ методом рентгеновской дифракции / М.Б. Атаев, М.М. Гафуров, Р.М. Эмиров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров // ФТТ. – 2016. – Т.58. – №12. – С. 2336 – 2339.

16 Барышников, С.В. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO₃ 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.

17 Барышников, С.В. Фазовые переходы в KNO₃, 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 – 2443.

18 Шацкая, Ю. А. Исследование объёмных и наноструктурированных сегнетоэлектриков методом нелинейной диэлектрической спектроскопии : дис... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Ю. А. Шацкая ; АмГУ. – Благовещенск, 2012.

– 128 с.

19 Милинский, А. Ю. Размерные эффекты в KNO_3 и его твердых растворах : дис... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / А. Ю. Милинский ; АмГУ. – Благовещенск, 2010. – 111 с.

20 Baryshnikov, S.V. Phase transitions in nanocomposites obtained by introducing KNO_3 into the pores of nanosized Al_2O_3 films / S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy // *Ferroelectrics*, – 2018, – Vol. 13. – No. 2. – Pp 26-34.

21 Rychetsky, I. The ferroelectric phase transition in small spherical particles / I. Rychetsky, O. Hudak // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1997. – P.4955 – 4965.

22 Yadlovker, D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V.71. – P. 184112.

23 Стукова, Е. В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов / Е. В. Стукова, С. В. Барышников // *Перспективные материалы*, – 2011. – №13. – С. 791 – 799.

24 Измерители температуры CENTER-300-309. Руководство по эксплуатации. – М., – 2005. – 32 с.

25 LCR-метр НЮКИ 3532-50. Руководство по эксплуатации.

26 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. – вып.9. – С. 625 – 631.

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

28 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 // *Chem. Lett.* – 2003. – V.25. – P. 393 – 394.

29 Morozovska, A.N. Phys / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Phys. Rev. B*. – 2006.– Vol. 73. – No. 21. – Pp. 214106-13.

30 Смолин, А.А. Размерный эффект в сегнетоэлектрическом нанокompозите $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ / А.А. Смолин, И.Е. Александров // *Молодежь XXI века: шаг в будущее*. – Изд-во Амурского гос. ун-та, 2019. – Т. 3. – С. 175 – 177.