


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 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
 Е.В.Стукова
«06» 07 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Сегнетоэлектрические свойства нитрата калия, внедренного в наноразмерные матрицы оксида алюминия

Исполнитель
студент группы 611-об

 15.06.20 И.Е. Александров
(подпись, дата)

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

 16.06.2020 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль
доцент, канд. физ.-мат. наук

 18.06.2020 О.В. Зотова
(подпись, дата)

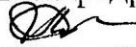
Благовещенск 2020

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

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 16 » 05 2020 г,

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Александрова Ивана Евгеньевича

1. Тема выпускной квалификационной работы : Сегнетоэлектрические свойства нитрата калия, внедренного в наноразмерные матрицы оксида алюминия

(утверждена приказом от 30.04.2020 № 810-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15.06.2020

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: оксид алюминия; нитрат калия; метод растровой электронной микроскопии; метод диэлектрической спектроскопии

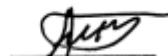
4. Содержание выпускной квалификационной работы (проекта) (перечень подлежащих разработке, вопросов): 1) приготовить образцы нанокompозитов на основе нитрата калия, внедренного в пористые пленки оксида алюминия с различными параметрами пор: KNO_3/Al_2O_3 (125-80); KNO_3/Al_2O_3 (125-90); KNO_3/Al_2O_3 (100-80); KNO_3/Al_2O_3 (450-330); 2) исследовать пленки Al_2O_3 и KNO_3/Al_2O_3 методом растровой электронной микроскопии; 3) измерить диэлектрические характеристики исследуемых образцов; 4) проанализировать на основании полученных результатов влияние параметров пор на стабилизацию сегнетофазы нитрата калия, внедренного в поры

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

6. Дата выдачи задания 16.05.2020

Руководитель курсовой работы (проекта) Стукова Елена Владимировна, профессор кафедры физики, д-р физ.-мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению: 16.05.2020



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 38 с., 16 рисунков, 3 таблицы, 20 источников.

НИТРАТ КАЛИЯ, КОМПОЗИТ, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, РАСТРОВАЯ
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, АНОДИРОВАНИЕ,
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, НАНОПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ПРОНИЦАЕМОСТЬ

В настоящее время сегнетоэлектрические и родственные им материалы на основе неупорядоченных сложных сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР), полученных с применением различных технологий, находят все более широкое применение в различных областях техники (нелинейные конденсаторы большой емкости, высокоэффективные приемники, энергонезависимые элементы памяти, сенсоры и др.).

Цель работы – определение влияния параметров пор оксида алюминия на стабилизацию сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, внедренного в наноразмерные поры.

В ходе проделанной работы были приготовлены образцы нанокомпозитов на основе нитрата калия, внедренного в пористые пленки оксида алюминия с различными параметрами пор, исследованы пленки Al_2O_3 и KNO_3/Al_2O_3 методом растровой электронной микроскопии, измерены диэлектрические характеристики исследуемых образцов, проанализированы на основании полученных результатов влияние параметров пор на стабилизацию сегнетофазы нитрата калия, внедренного в поры.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Размерные эффекты нитрата калия	8
1.1 Свойства нитрата калия	12
1.2 Свойства пористого оксида алюминия	13
2 Методика получения образцов и их исследование	16
2.1 Нанопористые пленки оксида алюминия	16
2.2 Методика получения композитного образца	16
2.3 Исследование методом растровой электронной микроскопии	17
2.4 Метод диэлектрической спектроскопии	22
3 Сегнетоэлектрические свойства образцов	25
3.1 Исследование образцов методом РЭМ	25
3.2 Диэлектрические исследования композита KNO_3/Al_2O_3 (450-330) в сравнении с объемным нитратом калия	27
3.3 Зависимость сегнетоэлектрических свойств нитрата калия от расстояния между порами и от диаметра пор	30
3.4 Обсуждение полученных экспериментальных результатов	34
Заключение	35
Библиографический список	36

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические свойства, характерные для объемных материалов, сохраняются в тонких пленках того же состава. Это делает их перспективными кандидатами на применение в электронно-управляемых устройствах сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторах и конденсаторах динамической памяти с произвольной выборкой (DRAM). В связи с этим, в последние 30 лет свойства тонких пленок активно исследовались различными научными коллективами, и к настоящему времени был опубликован ряд обзоров, охватывающих различные аспекты возможности применения сегнетоэлектрических пленок.

Компоненты на основе сегнетоэлектриков могут иметь самую различную структуру: полярные частицы в слабо поляризуемой матрице, полярные частицы в сильно поляризуемой матрице, полярные частицы в полярной матрице и т. д. Физические свойства малых частиц в таких композитах связаны с размерами и их геометрией. Кроме того, огромную роль играют объемные соотношения компонент и взаимодействие частиц с матрицей и между собой.

Цель работы – определение влияния параметров пор оксида алюминия на стабилизацию сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, внедренного в наноразмерные поры.

В соответствии с заявленной целью работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Приготовить образцы нанокомпозитов на основе нитрата калия, внедренного в пористые пленки оксида алюминия с различными параметрами пор: $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330).
- 2) Исследовать пленки Al_2O_3 и $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом растровой электронной микроскопии.
- 3) Измерить диэлектрические характеристики исследуемых образцов.

4) Проанализировать на основании полученных результатов влияние параметров пор на стабилизацию сегнетофазы нитрата калия, внедренного в поры.

1 РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НИТРАТА КАЛИЯ

Исследованию диэлектрических свойств нитрата калия в наноразмерном состоянии посвящен ряд работ [1 – 5].

В работе [1] выполнены исследования фазового состава и структуры нанокompозитов $(1 - x) \text{KNO}_3 + x \text{Al}_2\text{O}_3$. В качестве объекта исследования выступали нитрат калия и нанокристаллический оксид алюминия размер которого составлял 15 – 25 нм. Нитрат калия прогревали до 350 °С и добавляли оксидную добавку. Оксид алюминия прогревали в течении двух часов при температуре 300 °С. После этого нагретые вещества смешивали и спекали в течении 30 минут при температуре 350 °С. После спекания консистенция быстро охлаждалась и затем измельчался до получения мелкозернистого В работе использовался дифрактометр с твердотельным детектором. Измерения велись при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Методом рентгеновской дифракции исследованы фазовый состав и структурные свойства нитрата калия и его гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия при различных концентрациях нанопорошка. Установлено, что в композитах появляется добавочная, высокотемпературная, ромбоэдрическая фаза нитрата калия (фаза III). 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 подозрение о «замораживании» данной фазы в нанокompозите на межфазной границе раздела $\text{KNO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Оценочная величина кристаллитов KNO_3 в фазе III составил больше 20 нм.

В работе [2] исследовались фазовые переходы сегнетоэлектрика KIO_3 в нанопористых матрицах на базе пленок Al_2O_3 . В опыте применялись оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные компанией «TopMembranesTechnology», с размерами ячейки 450 нм и размерами пор 240 нм. Глубина пор составляла в пределах 50 мкм. Наполнение пористой пленки иодатом калия велось из

насыщенного водного раствора под вакуумом. Вслед за тем образец медленно охлаждался, в итоге в порах зарождались нанокристаллы нитрата калия. Впоследствии трехкратного повторения описанной процедуры поры заполнялись, и в них создавались наностержни нитрата калия. Для удаления оставшейся воды применялась вакуумная сушка.

В ходе исследования использовался цифровой измеритель комплексного электрического сопротивления с частотой измерения 25 Гц – 1 МГц. Образец с начальной температурой минус 193 °С прогревался до 227 °С. Скорость изменения температуры примерно составляла 1 °С в минуту. В исследовании применялся цифровой термометр с точностью 0,1 °С.

Изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ε' и амплитуды третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ композиционных материалов, приобретенных методом внедрения сегнетоэлектрика KIO_3 в матрицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 . Найдено снижение температуры структурных переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ для иодата калия в порах Al_2O_3 сравнительно объемного KIO_3 на 5 и 24 К соответственно. По данным измерений диэлектрических качеств фазовые переходы $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ и $\text{II} \rightarrow \text{I}$ в композитных образцах не были выявлены.

В работе [3] исследовались фазовые переходы нитрата калия, внедренные в поры мезопористой пленки МСМ-41. С помощью насыщенного водного раствора нитрата калия заполняли поры мезопористого порошка МСМ-41. Далее после сушки вещество прессовалось в цилиндрические формы в виде таблеток с размерами 10 мм на 1 мм. После этого на поверхности полученных образцов наносились электроды из Ag. В ходе исследования использовался цифровой измеритель комплексного электрического сопротивления с частотой измерения 20 Гц – 1 МГц. Образец с начальной комнатной температурой прогревался до 190 °С и затем охлаждался снова до комнатной. Измерения проводились в режиме нагрев охлаждение. Скорость изменения температуры примерно составляла 1 °С в минуту.

Проведены сравнительные исследования фазовых переходов в нанокompозитах, представляющих собой нитрат калия внедренный в пленки МСМ-41 толщиной 10 мкм на алюминиевой подложке с однонаправленными порами размером 4,0 нм, и нанокompозитах, в виде заполненных нитратом калия прессованных порошков МСМ-41 с порами размером 3,7 нм. Измерялись температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды генерации третьей гармоники в режиме нагрева и охлаждения. При нагреве образца наблюдался переход из второй фазы в первую фазу для нитрата калия в пленке, в то время как в объемном нитрате калия в сторону низких температур, и в сторону больших температур для нанокompозита на основе прессованного образца с мезопористым порошком МСМ-41. Значительная разница наблюдалась еще для области существования сегнетоэлектрической фазы III. Результаты говорят о существенном воздействии на смещение температур фазовых переходов в условиях наноконфайнмента не лишь только размеров и геометрии пор, но и иных факторов.

В работе [4] были проведены диэлектрические и калориметрические исследования нитрата калия в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41. Для исследования использовались инди-галивая паста и цифровой измеритель импеданса используемый на частоте 1 МГц. Образец с начальной комнатной температурой прогревался до 190 °С и затем охлаждался снова до комнатной. Измерения проводились в режиме нагрев охлаждение. Скорость изменения температуры примерно составляла 2 °С в минуту в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в нитрате калия. Фиксация температуры осуществлялось электронным измерителем температуры с хромель-алюмелевой термопарой. Из-за гигроскопичности нитрата калия образец прогревался в печи в течении 30 минут при температуре 147 °С. Исследования проводились измерительным прибором с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал с прибора подавался автоматически на ЭВМ с программным обеспечением ZetLab с интервалом в 1 секунду. Измерение теплоемкости велось методом сканирующей калориметрии с разрешением порядка 5 мкВт.

Изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости, амплитуды третьей гармоники и теплоемкости для заполненных нитратом калия нанопористых матриц МСМ-41 с размером каналов-пор 3,7 и 2,6 нм в сравнении с объемным нитратом калия. В ходе исследований выявлены отклонения, объясняемые фазовым переходом в нитрате калия. Также при охлаждении замечено расширение температурной области сегнетоэлектрической нитрата калия при уменьшении размеров пор. Показано, что для нанокompозитов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза может возникать и при нагреве. Продемонстрирована эффективность наблюдения генерации третьей гармоники для исследования нанокompозитов с сегнетоэлектрической фазой.

В работе [5] исследовались диэлектрические свойства нитрит натрия и нитрат калия смешанные между собой и внедренные в нанопоры силикатных матриц. Состав внедренных веществ выглядит так, $(\text{NaNO}_2)_{1-x} (\text{KNO}_3)_x$, где $x = 0,00, 0,05, 0,10$. Для внедрения веществ в поры, сегнетоэлектрики NaNO_2 и KNO_3 растворяли в дистиллированной воде, до получения нужной консистенции. Далее в полученную консистенцию добавляли мезопористый порошок МСМ-4141 с размером каналов-пор 37 и 24,3 Å. После этого, смесь циклически подвергалась термической сушки до тех пор, пока наполнение пор матриц окажется достаточным для исследования. Из заполненного порошка МСМ-41 при давлении 6000 – 7000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 8 – 9 мм. Перед измерением образцы из-за свойств гигроскопичности прогревались до температуры 127 °С – 137 °С. Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровые измерители импеданса LCR-819 на частотах 103 – 105 Гц и Е7-12 на частоте 106 Гц. Индиго-галивая паста использовалась в качестве электрического проводника. В ходе измерений образец прогревался до 182 °С при начальной температуре 27 °С. При этом температура стабилизировалась в пределах 0,5 К. Для сравнения полученных данных проводилось измерение объемного нитрата калия и объемного нитрита натрия.

По экспериментальным данным рассчитаны диэлектрические свойства сегнетоэлектриков внедренных в поры. Выявлено возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении концентрации нитрата калия, как в объемных образцах, так и в условиях ограниченной геометрии по сравнению с объемными смесями для всех x . Обсуждаются механизмы исследованных закономерностей.

1.1 Свойства нитрата калия

Нитрат калия – это непахучие, легковоспламеняющиеся, водорастворимые, белые или бесцветные кристаллы с солоноватым вкусом, которые плавятся при температуре 337 °С. Это кристаллическая соль и сильный окислитель, который может быть специально использован в производстве пороха, в качестве удобрения, а также в медицине. Его можно изготовить через реакцию между аммиачной селитрой и гидроксидом калия, и альтернативно через реакцию между аммиачной селитрой с хлоридом калия. Нитрат калия имеет различные применения. Свои главные применения включают: удобрение, удаление пня дерева, ракетное топливо и фейерверки. Его можно также использовать для продукции азотноводородной кислоты. Также полезно для консервации и приготовления пищи. В фармакологии его можно использовать для лечения астмы и снятия высокого кровяного давления.

Нитрат калия склонен впитывать водяные пары в воздухе, так же может сжиматься со временем. KNO_3 является перспективным материалом для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. В сегнетоэлектрическом состоянии KNO_3 обладает такими свойствами, как квадратные петли гистерезиса, низкое значение потенциала переключения (5 В) и малое время переключения.

Нитрат калия (KNO_3), также известный как селитра, издавна использовался в качестве ингредиента взрывчатых веществ и пропеллентов, в том числе «черного порошка» и других ранних форм пороха. При комнатной температуре и атмосферном давлении, KNO_3 кристаллизуется в фазе арагонита (Pnma). Эту фазу часто обозначают фазой II. Когда этот материал нагревается при

атмосферном давлении, происходит переход к фазе I. Предлагаемая структура имеет глобальную C3-симметрию, но локальную D6-симметрию. На охлаждение при атмосферном давлении, фаза I не переходит обратно в фазу II. Вместо этого есть промежуточная фаза, при температуре примерно от 113 °C до 120 °C, в которой существует сегнетоэлектрическая фаза, известная как фаза III. Можно расширить диапазон температур в фазе III путем применения гидростатического давления к основной системе. Элементарная ячейка фазы III KNO₃ представляет собой пятиатомную ромбоэдрическую ячейку с симметрией R3m [6].

1.2 Свойства пористого оксид алюминия

Пленки оксида алюминия получали методом анодирования.

Анодирование – это процесс электролитической пассивации, используемый для увеличения толщины естественного оксидного слоя на поверхности металлических деталей. Данный процесс так же называют анодным оксидированием. Технологию покрытия используют как для обработки стали, так и большинства цветных металлов. Исключениями являются железо и медь, которые не поддаются анодированию. Образующая пленка, как правило, повреждается или попросту не держится из-за плохой адгезии.

Сам технологический процесс анодирования отличается своей простотой. Главное для успешной пассивации это хорошая адгезия к поверхности. Немаловажным качеством металла является пористость поверхности, а именно самого защитного слоя. Титан, ниобий, цинк, магний, алюминиевые сплавы и тантал, это все металлы, которые могут быть анодированы. Исходя из того, для чего проводится анодирование, можно получить разные оксидные пленки.

Пористый слой получают при оксидировании в среде кислых электролитов. Эта структура считается хорошей основой для нанесения лакокрасочных материалов.

Барьерная пленка является самостоятельным защитным покрытием, которая препятствует контакту стали с внешними факторами негативного характера. Получают в нейтральных растворах.

Пассивация алюминия происходит в электролите. Анодирование осуществляется путем погружения алюминия в ванну с кислотным электролитом и пропускания электрического тока через среду. Катод установлен внутри ванны, а алюминий действует как анод, так, что ионы кислорода будут выпущены от электролита до соединения с атомами алюминия на поверхности анодируемой детали. Электролит обычно получают, используя H_2SO_4 , H_2CrO_4 , $C_2H_2O_4$. Иногда в растворы разбавляют солью или же органической кислотой. Чаще всего в качестве электролита применяют серную кислоту. Для анодирования деталей с неровными поверхностями и труднодоступными местами лучше всего использовать хромовую кислоту. В качестве улучшения разноцветных изоляционных покрытий лучше всего использовать щавельную кислоту [7].

Пористые пленки Al_2O_3 полученные в ходе электролитической пассивации имеют вид упорядоченных шестигранных ячеек в форме сот. В каждой ячейке в центре находится пора, рисунок 1.1.

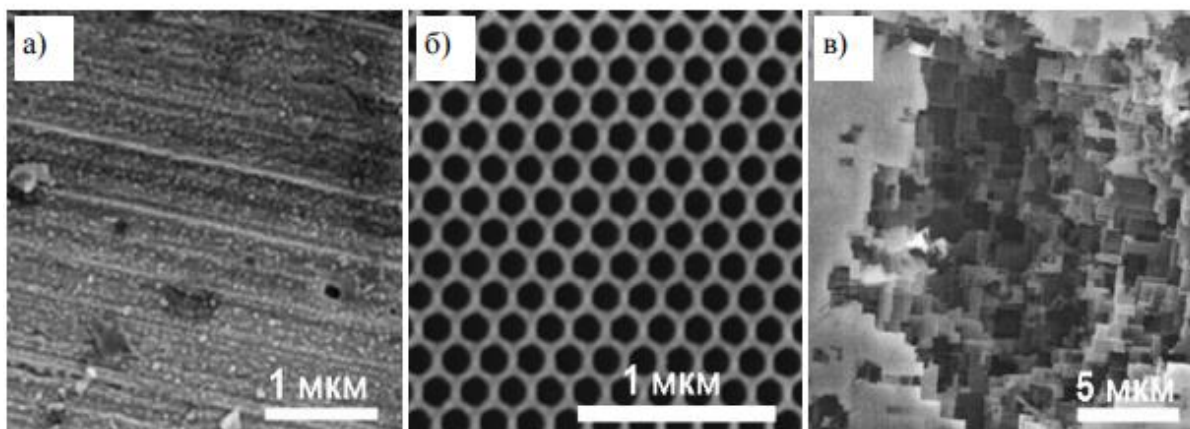


Рисунок 1.1 – Поверхности алюминия после пассивации:

(а) барьерный слой; (б) пористый слой; (в) травление алюминия по кристаллографическим граням [7]

При низких напряжениях и высоких плотностях тока происходит травление по кристаллографическим граням, при повышении напряжения и уменьшении плотности тока происходит электрохимическая полировка, дальнейшее увеличение напряжения приводит к формированию на поверхности пористого слоя. При высоких напряжениях и низких плотностях тока на поверхности алюминия происходит образование оксидных пленок барьерного типа [7].

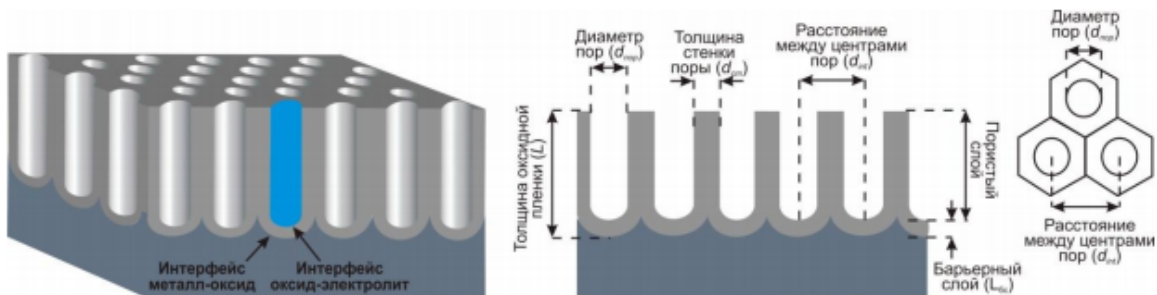


Рисунок 1.2 – Структура и параметры пленки Al_2O_3 [7]

Пленки Al_2O_3 обладают такими параметрами как: диаметр пор, расстояние между порами, толщина барьерного слоя, толщина стенки пор, толщина самой пленки. Пористость (ε) пенки можно рассчитать как отношение объема пор к объему пленки образца:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор.}}}{V_{\text{пленки}}} \quad (1)$$

Оксид алюминия считается наиболее перспективным материалом из-за своей упорядоченной структуры в форме пчелиных сот. Так же этот материал цениться из-за простоты в изготовлении и возможности изменять размеры пор [8].

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

В данной работе использовались пленки нанопористого оксида алюминия Al_2O_3 , которые исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). В поры пленок внедрялся нитрат калия KNO_3 , и полученный композитный материал исследовался методом диэлектрической спектроскопии.

2.1 Нанопористые пленки оксида алюминия

Нанопористые пленки оксида алюминия имеют ряд достоинств из-за которых этот материал получил много внимания. Уникальная структура пленки позволяет изготавливать столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами. Особенность пленки является в равномерно упорядоченном расположении микроскопических пор, диаметр которых достигают нанометрового диапазона. Поры анодного Al_2O_3 расположены вертикально по отношению к плоскости подложки. В ходе процесса электролитической пассивации имеется возможность управлять геометрическими размерами пор. Для этого достаточно изменить кислотную среду электролита или же поменять режим обработки. Именно из-за простоты в изготовлении и своей уникальностью нанопористые алюмосиликатные мембраны получили повышенное внимание для технических и биологических применений [8].

Пленки оксида алюминия получали с разными размерами пор и исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Нанопористые материалы можно использовать как матрицы внедрения сегнетоэлектрических материалов. Это позволит исследовать свойства сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии, т.к. размеры сегнетоэлектрика будут определяться размерами пор матрицы.

2.2 Методика получения композитного образца

В эксперименте использовались пленки оксида алюминия Al_2O_3 , изготовленные фирмой «TopMembranesTechnology», с различными параметрами. Полученные образцы исследовались методом РЭМ.

Таблица 1 – Параметры пленок оксида алюминия

Размер ячейки	Диаметр пор	Глубина пор
125 нм	80 нм	≈50 мкм
125 нм	90 нм	
100 нм	80 нм	

Заполнение пористой пленки нитратом калия проводилось из насыщенного водного раствора под вакуумом при температуре 180 °С – 190 °С. Затем образец медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы KNO_3 . После пятикратного повторения описанной процедуры поры заполнялись и в них образовывались наностержни KNO_3 . Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла около 60 %. Для удаления оставшейся воды образец прогревался в течение получаса при температуре 120 °С.

После внедрения нитрата калия в поры пленки оксида алюминия образца исследовались методом диэлектрической спектроскопии. Исследования проводились с использованием цифрового измерителя НЮКИ 3532-50 на частоте

1 МГц в температурном интервале от 30 °С до 170 °С в режиме нагрев-охлаждение. В качестве электродов использовалась InGa-паста. Используемые для внедрения нитрата калия нанопористые пленки оксида алюминия получены методом анодирования.

2.3 Исследование методом растровой электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) используется для наблюдения за поверхностями образцов. Когда образец облучают тонким электронным пучком (называемым электронным зондом), вторичные электроны испускаются с поверхности образца. Топографию поверхности можно наблюдать с помощью двумерного сканирования электронного зонда по поверхности и получения изображения с обнаруженных вторичных электронов. Конструкция прибор

РЭМ требует электронно-оптическую систему для производства электронного зонда, площадку для размещения образца, детектор вторичных электронов, блок отображения изображения и операционную систему для выполнения различных операций. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рисунке 2.1 [9].



Рисунок 2.1 – Принципиальная схема, РЭМ [10]

Электрооптическая система состоит из электронов, конденсорной линзы и объектива для создания электронного зонда, сканирующей катушки для сканирования электронного зонда и других компонентов электронно-оптической системы. Внутри столбиков микроскопа и в пространстве вокруг образца поддерживается вакуум.

В электронном микроскопе обычно используется магнитная линза. Когда подается электрический ток через катушку, намотанную на электрический провод, формируется вращательно-симметричное магнитное поле, и действие линзы происходит на электронном пучке. Чтобы сделать мощную магнитную

линзу (с коротким фокусным расстоянием), необходимо увеличить плотность магнитной линии. Таким образом, катушка находится в корпусе, где часть магнитного поля вытекает из узкого зазора. Главной особенностью магнитной линзы является то, что при изменении тока, проходящего через катушку, сила света также изменяется. Это не достигается с помощью оптической линзы [11].

Размещение объектива под электронной пушкой позволяет регулировать диаметр электронного луча. Двухступенчатые линзы, объединяющие конденсаторную и объективную линзы, расположены под электронной пушкой. Электронный пучок от электронной пушки фокусируется двухступенчатыми линзами, и создается небольшой электронный зонд.

Электронная пушка производит электронный луч. Термоэлектроны испускаются из нити (катода), изготовленной из тонкой вольфрамовой проволоки (около 0,1 мм), при нагревании нити при высокой температуре (около 2800 К). Эти термоэлектроны собираются в виде электронного пучка, поступающего в металлическую пластину (анод) путем приложения положительного напряжения (от 1 до 30 кВ) к аноду. Если отверстие сделано в центре анода, электронный луч проходит через это отверстие. При помещении электрода (называемый электродом Венельта) между катодом и анодом и прикладывании к нему отрицательное напряжение, можно регулировать ток электронного пучка. В это время электронный пучок точно фокусируется действием электрода Венельта. Тончайшая точка луча является как фактический источник электронов диаметром от 15 до 20 мкм [11].

При взаимодействии электронов зонда с объектом возникает несколько видов излучений (рисунок 2.2) – вторичные и отражённые электроны; электроны, прошедшие сквозь объект (если он тонкий); рентгеновское тормозное излучение и характеристическое излучение; световое излучение и т. д. [6].

Вторичный электронный детектор используется для обнаружения вторичных электронов, испускаемых из образца.

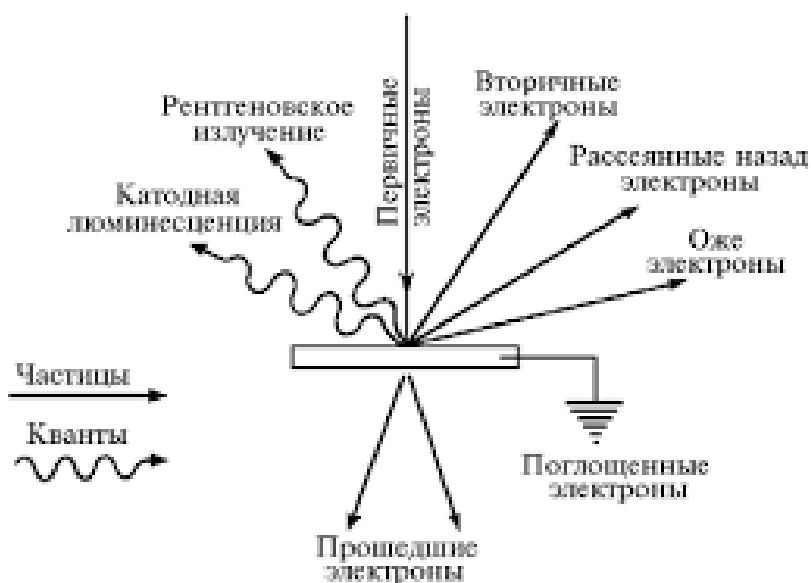


Рисунок 2.2 – Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени [10]

Как правило, образец наблюдается при большом увеличении в электронном микроскопе. Таким образом, необходима площадка для образца, которая стабильно поддерживает образец и движется плавно. Площадка образца для РЭМ может выполнять следующие перемещения: горизонтальное перемещение (X, Y), вертикальное перемещение (Z), наклон образца (T) и вращение. Движения X и Y используются для выбора поля обзора. При этом движение Z обеспечивает изменение разрешения изображения и глубины резкости.

Большинство РЭМ используют площадку эуцентрического образца. При использовании этой площадки область наблюдения не смещается при наклоне образца и, также, фокус на образце не изменяется после смещения поля зрения, в то время как образец наклоняется в дополнение к обычной ступени с ручным приводом. В последние годы возросло использование шаговых электроприводов. Кроме того, контроль положения образца, стало чаще выполняться компьютером [11].

Внутренняя часть электронно-оптической системы и камера для образцов должны находиться в высоком вакууме от 10^{-3} до 10^{-4} Па. Таким образом, эти компоненты обычно откачиваются диффузионным насосом.

Выходные сигналы от вторичного электронного детектора усиливаются и затем передаются на дисплей. Поскольку сканирование на блоке дисплея синхронизировано с электронно-зондовым сканированием, изменение яркости, которое зависит от числа вторичных электронов, появляется на экране монитора на блоке дисплея, формируя таким образом изображение РЭМ. В течение многих лет в качестве устройства отображения использовалась электронно-лучевая трубка (ЭЛТ), однако в последние годы широко использовался жидкокристаллический дисплей (ЖКД). Как правило, скорость сканирования электронного зонда может быть изменена в несколько этапов. Для наблюдения используется чрезвычайно быстрая скорость сканирования, а для получения или сохранения изображений – медленная скорость сканирования. Раньше для записи изображения РЭМ, появляющееся на ЭЛТ, использовали камеры. Но сейчас изображение записывается в цифровом формате (электронный файл). Это позволило проще обрабатывать изображения и удобно отправлять или получать информацию об изображениях [11].

В данной работе исследование поверхности пленки Al_2O_3 проводилось при помощи микроскопа марки ТМ-1000 фирмы Hitachi Science Systems Ltd.

Таблица 2 – Параметры микроскопа ТМ-1000

Степень увеличения	От 20 до 10 000 (настройка степени увеличения изображения в 32 этапа; цифровой трансфокатор: x2, x4). Максимальная просматриваемая область: 3,5 мм (квадратная)
Степень разрежения в электронной пушке	Свыше 5×10^{-2} Па
Степень разрежения в камере для образца	Около 30 ~ 50 Па; изменение от 1 до 15 Па (без регулирования степени разрежения)
Диапазон перемещений столика	По оси X: 15 мм; по оси Y: 18 мм (перемещение только по осям X и Y)
Способ управления	С помощью портативной вычислительной машины (специализированного микрокомпьютера)
Вакуумная система	Турбомолекулярный насос: 30 л/сек Диафрагменный насос: $1 \text{ м}^3/\text{час}$

2.4 Метод диэлектрической спектроскопии

Диэлектрическая спектроскопия (ДС) или импедансная спектроскопия, также известная как электрохимическая импедансная спектроскопия, часто используется для изучения свойств образца, на который воздействует электрическое поле постоянной или изменяющейся частоты. ДС описывает диэлектрические свойства материала как функцию частоты. В ДС радио- и микроволновые частотные области электромагнитного спектра были успешно созданы для взаимодействия с материалами с целью изучения поведения молекул. Взаимодействие приложенных переменных электрических полей с диполями, обладающими переориентационной подвижностью в материалах, также рассматривается с помощью этого метода. [5]. ДС является универсальным и мощным инструментом для изучения мягкой материи, принцип которого в основном заключается в определении частотно-зависимой комплексной диэлектрической проницаемости материала. Этот метод позволяет получить информацию о молекулярной динамике, а также о важных параметрах материала, таких как статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ) и электропроводность постоянного тока (σ). ДС имеет дело с током и напряжением (амплитудой и фазой системы переменного тока) и также используется для оценки диэлектрических свойств (диэлектрическая проницаемость (ϵ'), диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) и т. д.) полимеров, полимерных нанокомпозитов, и наноматериалов. ДС может работать в очень низких частотных диапазонах (мкГц), где полезно знать состояние различных интерфейсов, существующих между изоляционными компонентами, вплоть до очень высоких частот (ТГц).

Действительная часть диэлектрической проницаемости или диэлектрической проницаемости (ϵ') и мнимая часть диэлектрической проницаемости (ϵ'') или коэффициента потерь ($\text{tg } \delta$), подвергнутая альтернативному (переменному) синусоидальному напряжению питания, может быть определена из следующих уравнений:

$$\varepsilon' = C_p d / \varepsilon_0 A \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = 1 / R_p C_p \omega \quad (3)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме;

d – толщина материала образца;

A – площадь электрода, ω угловая частота;

C_p и R_p – измерения емкости и сопротивления.

На низкой частоте статическая (постоянная) проводимость может быть найдена из измерений проводимости переменного тока по формуле:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) = \sigma_{dc} + K \omega^n \quad (4)$$

где K – эмпирический параметр;

n – высокочастотный наклон проводимости переменного тока в диапазоне от 0 до 1.

ДС также может выявить динамические изменения диэлектрической проницаемости и частоты сканирования, предоставить огромное количество информации о структуре вещества, смещении ионов, искажении валентного облака, смещении дефектов, ориентации электрического момента и локального пространственного заряда и т. д.

Диэлектрическая спектроскопия также полезна для изучения систем со сложной физической структурой. Структурная интерпретация большого разнообразия образцов может быть получена с помощью этой методики из правильной оценки данных.

В данной работе использовался электронный измеритель НЮКИ 3532-50 представленный на рисунке 2.3.

Образец зажимался между двумя электродами. Нижний контакт представлял собой медную фольгу, в центре которой находилась хромель-алюминиевая термопара. Нагрев образцов осуществлялся в электрической печи,

нагревательным элементом которого служила нихромовая проволока. Корпус печи состоял из латунной трубки диаметром 3 см.



Рисунок 2.3 – измеритель импеданса НЮКИ 3532-50

Таблица 3 – Параметры измерителя НЮКИ 3532-50

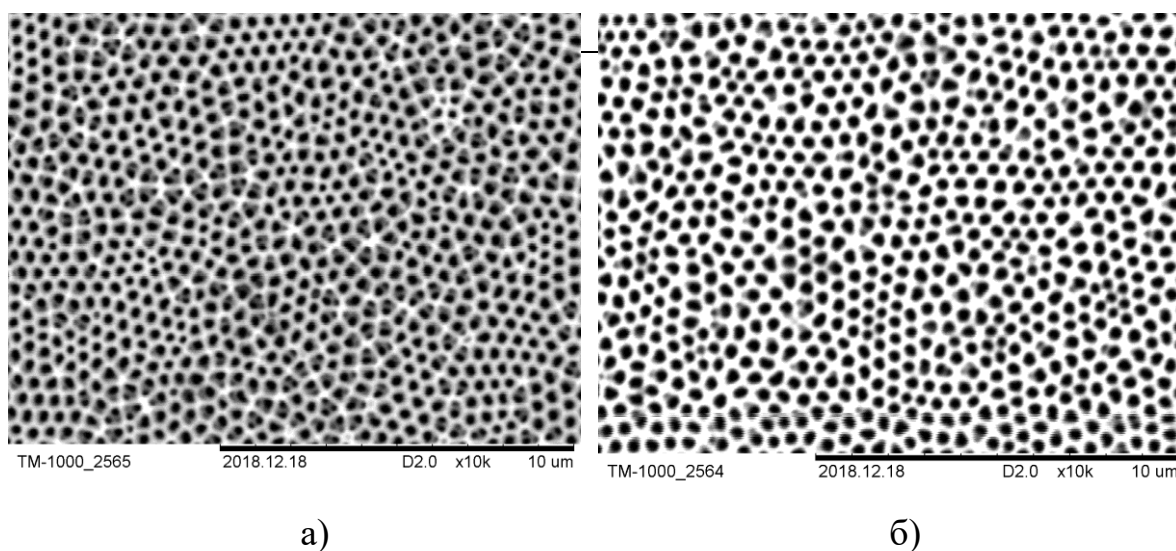
Диапазон измерений	от 100 мОм до 100 МОм
Измеряемые параметры	$ Z $, R, X: 10 мОм...200,00 МОм (зависит от условий), θ : -180,00°...+180,00° C: 0,3200 пФ ...370,00 мФ L: 16,000 нГн ...750,00 кГн D: 0,00001...9,99999 Q: 0,01...999,99 $ Y $, G, B: 5,0000 нС ... 99,9999 с
Пределы допускаемой основной погрешности	$ Z $: $\pm 0,08$ % ИВ, θ : $\pm 0,05^\circ$
Номинальная частота	DC, от 42 Гц до 5 МГц (шаг 0,1 Гц до 1 кГц)
Выходное сопротивление	50 Ом
Электропитание	от 100 до 240 В, 50/60 Гц, 40 В·А макс.

3 СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ

3.1 Исследование образцов методом РЭМ

На данном этапе были исследованы методом РЭМ пустые пленки оксида алюминия с уникальной «собственной» структурой.

Особенностями структуры являются: равномерное распределение микроскопических пор с диаметром от субмикронного до нанометрового диапазона; расположение вертикально направленных пор с высоким аспектовым отношением (до 1000) на почти одинаковом расстоянии друг от друга; высокая воспроизводимость геометрических параметров структуры на образцах большой площади; возможность управления геометрическими размерами пор и ячеек пористого оксида путем изменения состава электролита и режимов электрохимической обработки. Электронные фотографии поверхности пористой структуры таких пленок представлены на рисунке 3.1. Исследование проводилось при помощи микроскопа ТМ-1000.



а) – диаметр поры 240 нм, б) – диаметр поры 330 нм

Рисунок 3.1 – Электронное изображение, полученное с РЭМ пористой пленки оксида алюминия Al_2O_3 при увеличении в 10000 раз

Из представленных фотографий можно сделать вывод о том, что данные структуры достаточно упорядочены, размеры подлежат в нанометровом

диапазоне и практически одинаковы по размеру в пределах одной пленки. Таким образом, представленные материалы можно использовать как матрицы внедрения сегнетоэлектрических материалов. Это позволит исследовать свойства сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии, т.к. размеры сегнетоэлектрика будут определяться размерами пор матрицы.

На следующем этапе в нанопористые оксида пленки алюминия внедряли нитрат калия по методике описанной в главе 2, и далее полученные композитные образцы исследовали методом РЭМ для определения степени заполнения пор. Электронные фотографии поверхности композита представлены на рисунке 3.2.

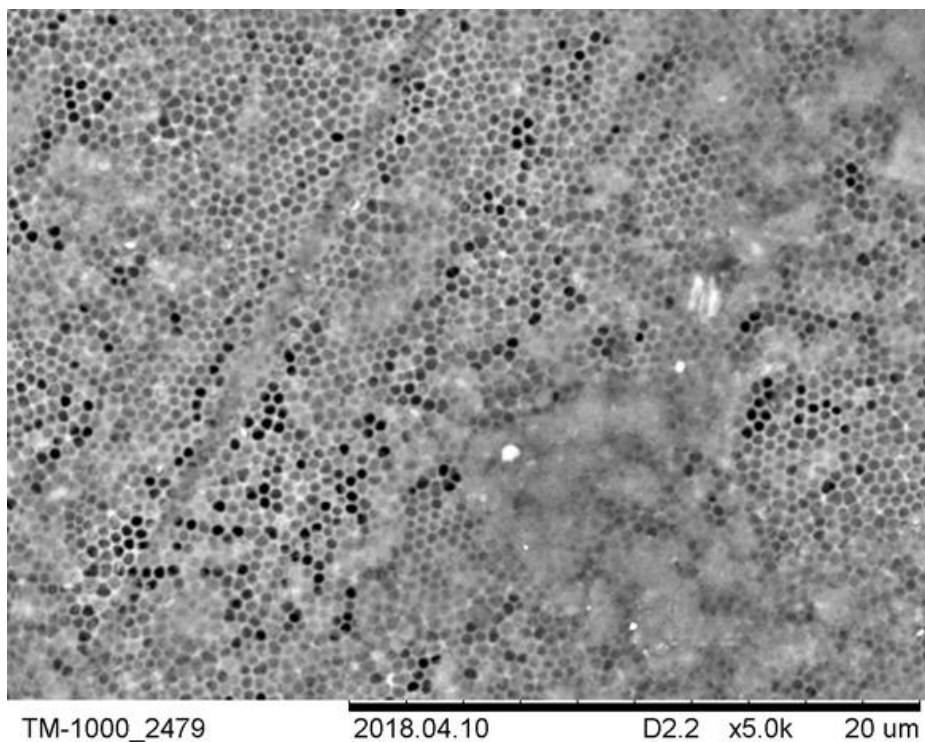


Рисунок 3.2 – Электронное изображение, полученное с РЭМ композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KNO}_3$ диаметром пор 330 нм при увеличении в 5000 раз

Электронная фотография заполненной пленки подтверждает определенную по изменению массы пленок степень заполнения пор пленки, которая составляет около 60 %. Для удаления оставшейся воды образец прогревался в течение получаса при температуре 120 °С.

3.2 Диэлектрические исследования композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330) в сравнении с объемным нитратом калия

На первом этапе диэлектрических исследований были измерены свойства чистого нитрата калия, который использовался в качестве эталонного для сравнения. Исследования проводились с использованием цифрового измерителя НЮКИ 3532-50 на частоте 1 МГц в температурном интервале от 30 °С до 170 °С в режиме нагрев-охлаждение. В качестве электродов использовалась InGa-паста. На рисунке 3.3 представлена температурная зависимость диэлектрических свойств объемного нитрата калия в ходе нагрева и охлаждения.

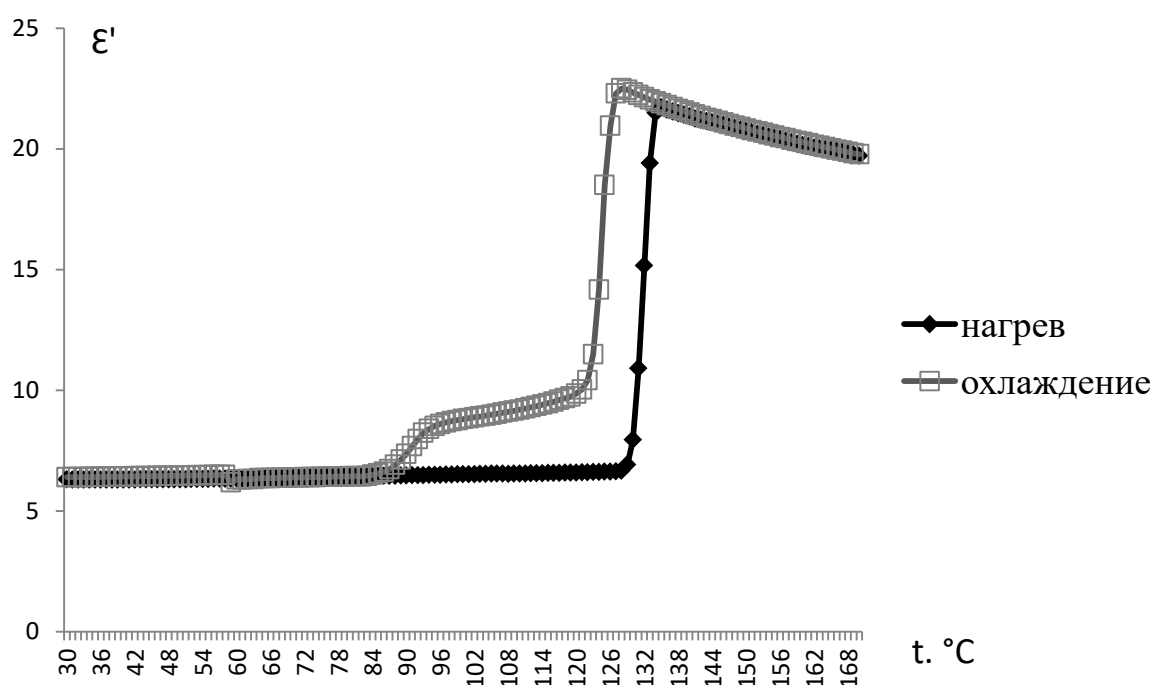


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости объемного KNO_3 на частоте 1 МГц

Образец KNO_3 при начальной комнатной температуре прогревался до 180 °С затем медленно охлаждался. При нагревании на температуре 131 °С происходит переход с II в I фазу имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру. При охлаждении на промежуточной фазе III реализуется сегнетоэлектрическое состояние на интервале температур от 124 °С до

90 °С. Эта температура на 17 °С больше по сравнению с монокристаллическим нитратом калия. Главным условием реализации сегнетофазы – это прогрев образца до 170 °С при атмосферном давлении.

Далее были исследованы диэлектрические свойства полученного композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330) в температурном интервале от 30 °С до 170 °С на частоте 1 МГц. В соответствии с проведенными измерениями были получены следующие результаты, представленные на рисунке 3.4.

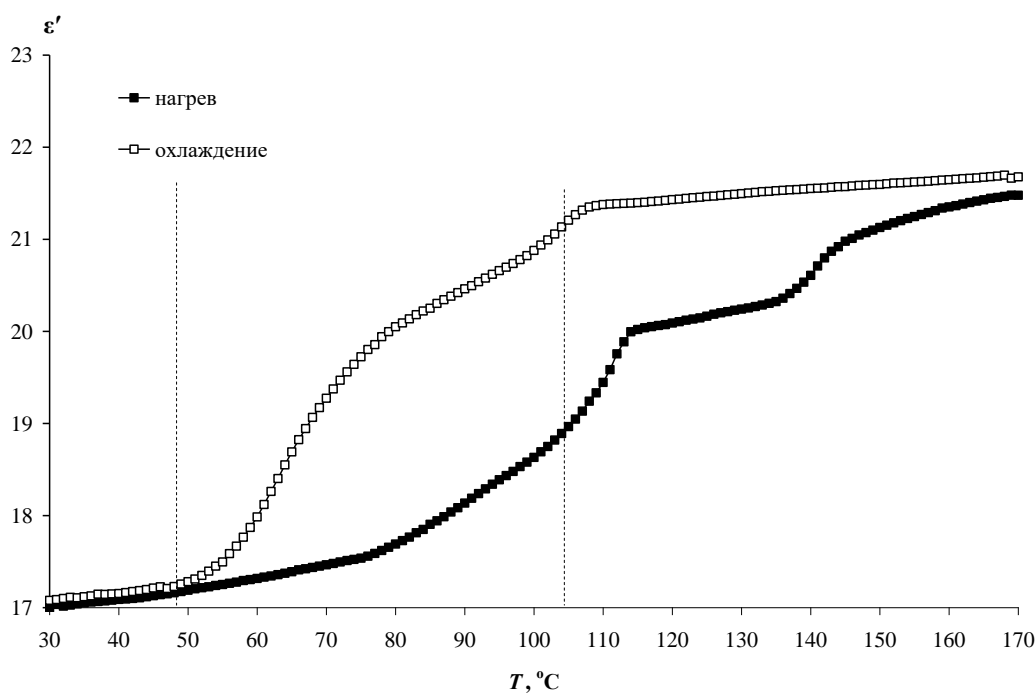


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композита $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330) на частоте 1 МГц

Как следует из графиков, при нагреве наблюдается дополнительный максимум при 103 °С, который связан с наличием воды в порах образцов. При охлаждении, в интервале температур от 104 °С до 48 °С, композит $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в сегнетоэлектрической фазе. Из этого следует, что температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы композита составляет 56 градусов, что на 22 градуса больше по сравнению с объемным образцом нитрата калия. Нужно отметить, что при охлаждении переход в сегнетоэлектрическое состояние происходит в композитном образце при температуре 104 °С, т.е. на 20 градусов ниже, чем в объемном нитрате калия.

Расширение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы может быть связано с тем, что частицы KNO_3 находящиеся в порах зажаты, и переориентация доменов затруднена. Поэтому фазовый переход в парафазу происходит дольше и постепенно.

Из рисунка 3.5 следует, что значения диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрической фазы для нанокompозита примерно в 3 раза больше, чем в объемном образце.

Так как в композите соседствуют два слоя, сегнетоэлектрик KNO_3 и оксид алюминия, то на границах этих слоев накапливаются заряды. То есть появляется дополнительный механизм, называемый межслоевой поляризацией.

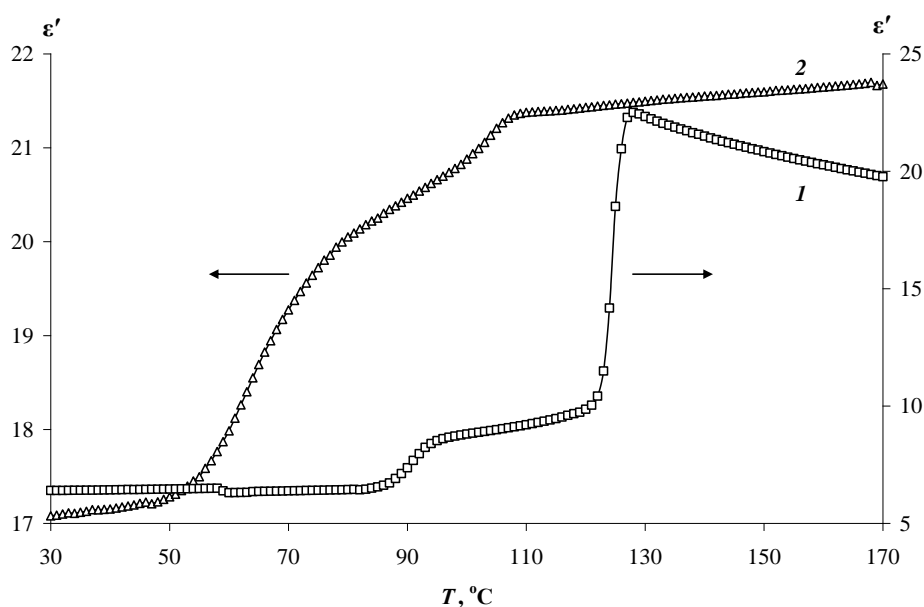


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при охлаждении образцов объемного KNO_3 (1) и композита $\text{KNO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330) (2) на частоте 1 МГц

3.3 Зависимость сегнетоэлектрических свойств нитрата калия от расстояния между порами и от диаметра пор

На следующем этапе было исследование влияние толщины стенок пор, т.е. расстояния между порами, на диэлектрические свойства композита. Для этого были приготовлены два образца с одинаковым диаметром пор, но разной толщиной стенок пор: $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80) и $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80).

На рисунке 3.6 представлены температурные зависимости ε' образца $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80) в ходе нагрева и охлаждения. Из данных зависимостей следует, что сегнетоэлектрическое состояние нитрата калия наблюдается в интервале температур от 124 °С до 69 °С, т.е. сегнетофаза составляет 55 градусов, что на 21 градус больше по сравнению с объемным нитратом калия.

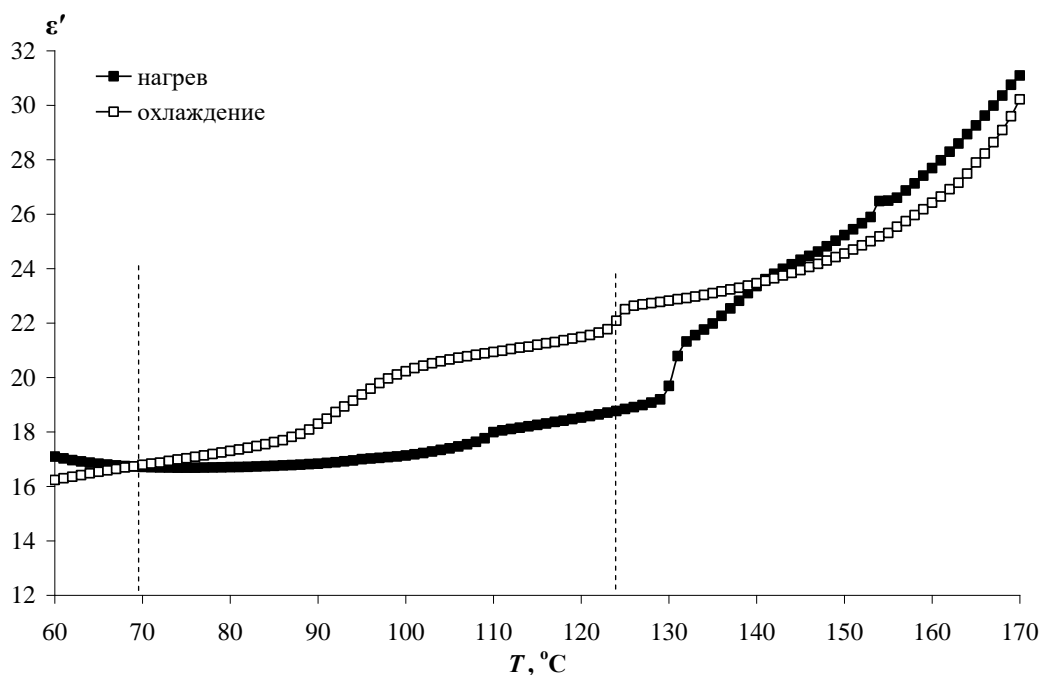


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композитного образца $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80) на частоте 1 МГц

Для образца $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) (рисунок 3.7) сегнетофаза нитрата калия находится в температурном интервале от 124 до 60 °С, т.е. сегнетофаза составляет 64 градуса, что на 30 градусов больше по сравнению с объемным нитратом калия.

Таким образом, у образца $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80), в котором расстояние между порами больше и составляет 90 нанометров, температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния нитрата калия на 9 градусов больше по сравнению с образцом $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80), расстояние между порами в котором составляет 40 нанометров. Следовательно, расстояние между порами влияет на сегнетофазу нитрата калия, внедренного в пористый материал.

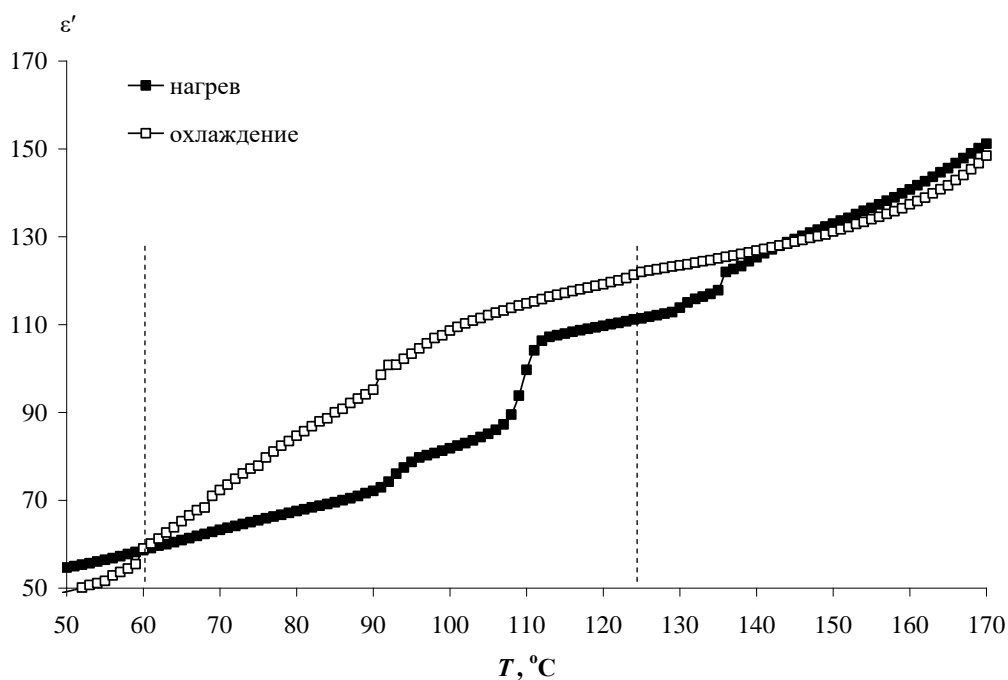


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композитного образца $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) на частоте 1 МГц

При сравнении диэлектрических кривых в ходе охлаждения для данных образцов (рисунок 3.8) также наблюдается разница значений диэлектрической проницаемости, особенно в области сегнетофазы. При переходе обоих образцов в параэлектрическую фазу эти значения совпадают.

Далее было исследовано влияние диаметра пор на диэлектрические свойства композита. Для этого сравнивались диэлектрические характеристики образцов с одинаковым размером ячейки, но с разным диаметром пор $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) и $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90). Из графиков, представленных на рисунке 3.9, следует, сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия в композите $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90) составляет 70 градусов, что на 6 градусов больше по сравнению с образцом $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) (рисунок 3.7). Таким образом, для образца с большим размером пор $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90) интервал сегнетоэлектрического состояния нитрата калия шире. При этом необходимо учитывать, что расстояние между порами в данных образцах будет отличаться, поэтому тоже может оказывать влияние на стабилизацию сегнетофазы.

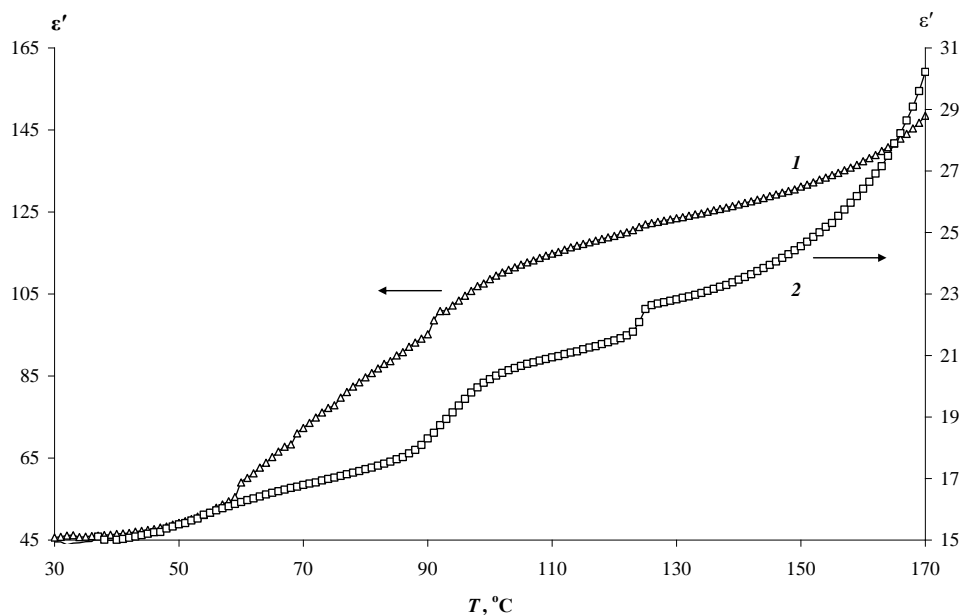


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при охлаждении для образцов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) (1) и $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80) (2) на частоте 1 МГц

Из сравнения температурного хода ϵ' при охлаждении исследуемых образцов (рисунок 3.10) следует, что значения диэлектрической проницаемости для образца, особенно в области сегнетофазы, для образца с меньшим размером пор выше.

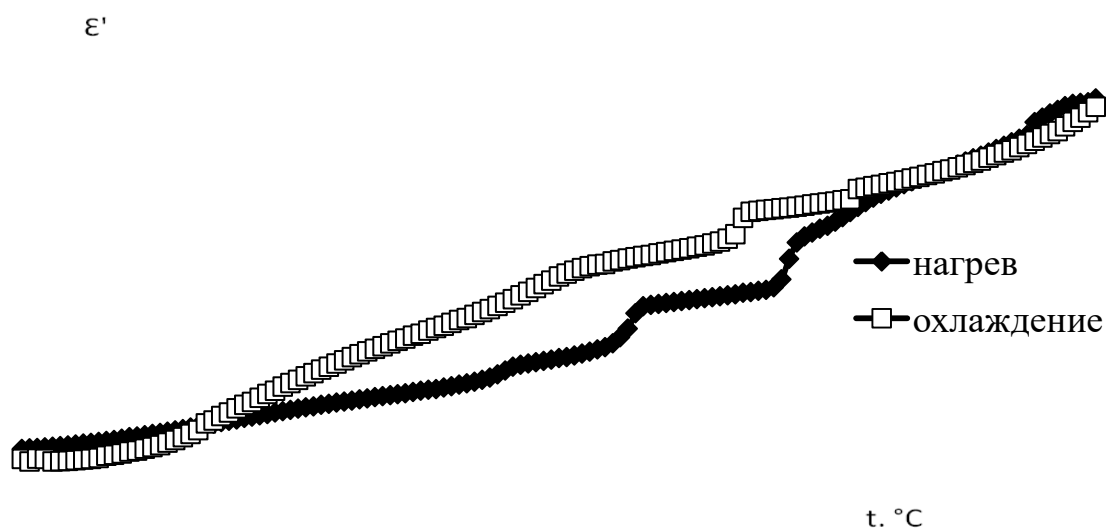


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость ϵ' композитного образца $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90) на частоте 1 МГц

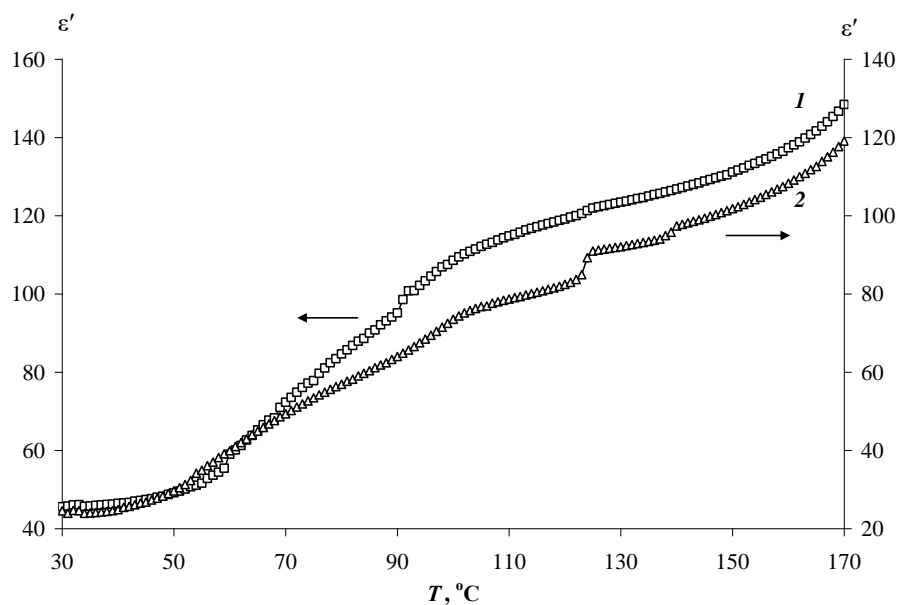


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при охлаждении для образцов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) (1) и $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90) (2) на частоте 1 МГц

На рисунке 3.11 представлены кривые охлаждения диэлектрической проницаемости всех исследуемых композитных образцов.

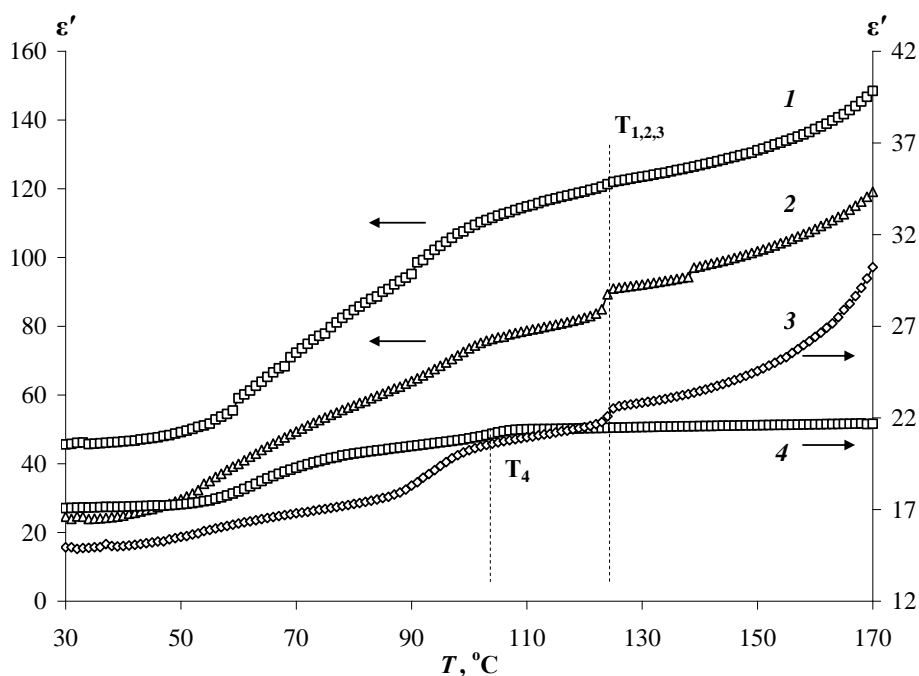


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при охлаждении для композитных образцов: $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80) (1); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90) (2); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80) (3); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330) (4)

Из данных зависимостей следует, что температура входа в сегнетофазу T_4 для образца KNO_3/Al_2O_3 (450-330) отличается от температуры $T_{1,2,3}$ трех остальных образцов и находится ниже на 20 градусов. Объяснить данный эффект не представляется возможным. Для этого необходимо провести дополнительные исследования другими методами.

3.4 Обсуждение полученных экспериментальных результатов

Теоретически для наноразмерных сегнетоэлектрических частиц, находящихся в неполярных матрицах было спрогнозировано уменьшение температурного интервала существования сегнетофазы. В случае нитрата калия то должно быть повышение температуры выхода из сегнетоэлектрического состояния. Данные прогнозы были подтверждены многочисленными экспериментальными результатами для различных сегнетоэлектриков, внедренных в нанопористые материалы [12-16]. Однако, результаты наших исследований показывают обратное. Аналогичные эффекты, а именно расширение сегнетоэлектрической фазы, наблюдались и для сегнетовой соли, внедренной в пористые пленки оксида алюминия [17-19]. В исследованиях, представленных в работе [17], высказывается гипотеза о том, что изменение температурного интервала существования сегнетофазы нанопористых пленок пористого алюминия с внедренным сегнетоэлектриком связано с электростатическим взаимодействием сегнетоэлектрика с материалом матрицы. Также необходимо учитывать вклад правильной цилиндрической формы пор, имеющих большую величину отношения длины к диаметру. Теоретическая модель, предложенная для частиц вытянутой цилиндрической геометрии, предсказывает расширение температурной области существования сегнетоэлектричества [20].

Таким образом, измерения, проведенные диэлектрические исследования показывают расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрического состояния нитрата калия, внедренного в цилиндрические наноразмерные поры оксида алюминия, за счет понижения температуры выхода из сегнетофазы в парафазу. Стабилизация этого состояния будет зависеть от расстояния между порами и от диаметра пор матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы были исследованы пористые матрицы оксида алюминия методом РЭМ, получены нанокompозитные образцы нитрата калия, внедренного в пористые матрицы различных параметров: $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-80); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (125-90); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100-80); $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (450-330). Исследованы диэлектрические свойства полученных образцов, проанализировано влияние параметров матриц внедрения на сегнетоэлектрическое состояние в нитрате калия, внедренного в эти матрицы.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- 1) Установлено, что на температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия, внедренного в нанопористые матрицы, существенное влияние будет оказывать расстояние между порами матрицы.
- 2) Выявлено, что наряду с расстоянием между порами на стабилизацию сегнетофазы нитрата калия в нанокompозите будет оказывать влияние диаметр пор.
- 3) Показано, что в нано композитных образцах диэлектрическая проницаемость в области сегнетофазы увеличивается по сравнению с объемным нитратом калия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Атаев, М.Б. Исследование фазового состава и структуры нанокomпозитов $(1-x)\text{KNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ методом рентгеновской дифракции / М.Б. Атаев, М.М. Гафуров – Дагестанский государственный университет: Физика твердого тела, 2016. – 4 с.
- 2 Милинский А.Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 в нанопористых матрицах на основе пленок Al_2O_3 / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников – Благовещенский государственный педагогический университет: Физика твердого тела, 2018. – 4 с.
- 3 Барышников, С.В. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки MCM-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев – Благовещенский государственный педагогический университет: Физика твердого тела, 2013. – 5 с.
- 4 Барышников, С.В. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц MCM-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel – Благовещенский государственный педагогический университет: Физика твердого тела, 2011. – 6 с.
- 5 Барышников, С.В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова – Благовещенский государственный педагогический университет: Физика твердого тела, 2008. – 5 с.
- 6 Нитрат калия [Электронный ресурс] // Мастерская своего дела. – Режим доступа: <https://msd.com.ua/tehnologiya-mineralnyx-solej-udo-brenij-pesticidov-promyshlennyx-so-lej-okislov-i-kislot/nitrat-kaliya204/>. – 12.06.2020.
- 7 Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин – М.: Типография Паладин, 2010. – С. 12 - 26.

- 8 Лыньков, Л. М., Мухуров Н. И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии / Л. М. Лыньков, Н. И. Мухуров. – Минск: Бестпринт, 2002. – 216с.
- 9 Морис, Ф. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р.Тиксье /, Франция, 1978: пер. с франц.-М.: Металлургия, 1985. – 392 с.
- 10 Растровая электронная микроскопия [Электронный ресурс] // Studfiles. Файловый архив студентов: офиц. сайт. – 2015. – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/4436551/page:2/>. – 12.06.2020
- 11 Scanning electron microscope A To Z [Электронный ресурс] // Scanning electron microscope. – Режим доступа: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf. – 10.06.2020
- 12 [Cheng](#), T. [Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves](#) / T. [Cheng](#), E.V. [Charnaya](#), M.K. [Lee](#), S.V. [Baryshnikov](#), S.Y. [Sun](#), D. [Michel](#), W. [Böhlmann](#) // Phys. Rev. B. – 2005. – V.72. – P.104105 [7 pages].
- 13 Pankova, S.V. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles / S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovev // J. Phys.: Cond. Matter. – 1996. – V.8. – L203 – L206.
- 14 Барышников, С.В. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия / С.В. Барышников, Чарная Е.В., Стукова Е.В., Cheng Tien, Lee M.K., Böhlmann W., Michel D. // Физика твердого тела, 2006. – Т. 48. – Вып.3. – С. 551 – 557.
- 15 Baryshnikov, S.V. [Dielectric properties of mesoporous sieves filled with NaNO₂](#) / S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, E.V. Stukova // [Ferroelectrics](#). – 2008. – V. [363](#). – P. 177 – 186.
- 16 Kinka, M. Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass / M. Kinka, J. Banys and A. Naberezhnov // [Ferroelectrics](#). – 2007. – V.348. – P. 67 – 74.
- 17 Yadlovker, D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // Phys. Rev. B. – 2005. – V.71. – P. 184112 [6 pages].

18 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.

19 Yadlovker, D. Nano-Ferroelectric Domains Grown Inside Alumina Nano-Pores / D. Yadlovker and S. Berger // Ferroelectrics. – 2006. – V.336. – P. 219 – 229.

20 Morozovska, A. N. Ferroelectricity enhancement in confined-nanorods: Direct variational method / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P.214106 [13 pages].