
На правах рукописи



СТУКОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОДНОРОДНЫХ МИКРО- И
НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Амурский государственный университет» и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

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

Официальные оппоненты:

Михайлов Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения ФГБОУ ВПО «Томский государственный университет управления и радиоэлектроники», г. Томск;
Коротков Леонид Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж;
Солнышкин Александр Валентинович, доктор физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», г. Тверь.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится «16» октября 2014 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, к. 4 а. 305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан « » _____ 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
д. т. н., профессор

Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время в связи с непрерывно возрастающими требованиями к элементам микро- и нанoeлектроники становятся актуальными проблемы получения материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, такими как гигантская диэлектрическая проницаемость, большая нелинейность и т.д. Неоднородные сегнетоэлектрические микро- и наноструктуры, состоящие из различных по своим свойствам компонентов или фаз, становятся более перспективными для таких применений. В частности, такие структуры используются для производства малогабаритных конденсаторов с большой удельной емкостью и нелинейных элементов для диэлектрических усилителей. Гетероструктуры на основе упорядоченных наноразмерных матриц, заполненных сегнетоэлектриком, могут использоваться при изготовлении ячеек энергонезависимой памяти, для пироприемников и датчиков для определения влажности [1-3]. В связи с этим встает вопрос об исследовании и прогнозировании эффективных физических свойств неоднородных систем при различных внешних воздействиях. Широкий диапазон применений делает актуальным исследование зависимости физических свойств сегнетоэлектрических материалов от нарушений однородности структуры, вызванных как естественными, так и искусственными причинами. В сегнетоэлектрических материалах нарушение однородности структуры приводит к неоднородному распределению спонтанной поляризации, которая является основным параметром порядка для теоретического описания сегнетоэлектрических свойств.

Исследованию свойств сегнетоэлектрических твердых растворов посвящено большое количество работ, в то время как теоретическое и экспериментальное изучение сегнетоэлектрических композитных материалов находится на начальном этапе. Существует небольшой ряд работ, посвященных исследованию и моделированию диэлектрических свойств композитов с учетом основных вкладов различных параметров.

Композиты 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. Электрические взаимодействия между отдельными частицами твердого тела имеют существенное значение в физике сегнетоэлектриков. Без учета взаимодействия и упорядочения дипольных частиц нельзя описать ни разбиение кристаллов на домены, ни процессы в сегнетоэлектрических твердых растворах, ни влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, например, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемую матрицу может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы.

Особое место среди композитов занимают композиты на основе наноразмерных матриц с введенными в поры сегнетоэлектрическими части-

цами. На физические свойства таких структур оказывают влияние эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор. Кроме того, существенную роль играют степень заполнения пористой матрицы, взаимодействие частиц со стенками матрицы и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики частиц в ограниченной геометрии могут значительно отличаться от характеристик как соответствующих объемным материалам, так и изолированным малым частицам.

Целью работы является установление зависимости свойств неоднородных сегнетоэлектрических материалов от распределения поляризации, взаимного влияния компонент в многокомпонентных системах, наличия проводимости и размерных эффектов.

Объекты исследования:

- твердые сегнетоэлектрические растворы ($K_xNa_{1-x}(NO_3)$, $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$, $Na_xK_{1-x}(NO_2)$, $Na(NO_2)_{1-x}KNO_3)_x$);
- механические смеси ($(KNO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x} - (PbTiO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x} - (LiNbO_3)_x$, $(NaNO_2)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$, $(NaNO_2)_{1-x} - (KNO_2)_x$; $(TGS)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$);
- нанокompозиты на основе нанопористых материалов (мезопористые силикатные матрицы с размерами пор SBA-15 – 5.2 нм, MCM-41(C-16) – 3.7 нм, MCM-41(C-14) – 2.6 нм и MCM-41(C-12) – 2.0 нм и 2.3 нм; пленки MCM-41 на поверхности алюминиевой фольги толщиной 5 – 10 мкм с системой однонаправленных пор диаметром 3 – 4 нм; оксидные пленки Al_2O_3 , сформированные в водном растворе шавелевой кислоты, со средним размером пор 100 – 120 нм и средним размером оксидной ячейки 130 – 150 нм) и водорастворимых сегнетоэлектриков и их твердых растворов ($NaNO_2$, TGS $((NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4)$, RS $(KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O)$, $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$, $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$, $K_{1-x}Ag_xNO_3$).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изготовить образцы неоднородных сегнетоэлектрических систем, отличающиеся составом, значениями спонтанной поляризации, электрическими свойствами, температурами фазовых переходов и размерами частиц (сегнетоэлектрик – сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрик-параэлектрик, сегнетоэлектрик – пористая матрица, сегнетоэлектрический твердый раствор – пористая матрица).
2. Исследовать свойства полученных образцов методами линейной диэлектрической спектроскопии, генерации высших гармоник, теплового шума.
3. Проанализировать полученные температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, нелинейные диэлектрические свойства и шумовые характеристики с целью уста-

новления взаимодействия между частицами компонент в сегнетоэлектрических неоднородных структурах.

4. Определить изменение свойств сегнетоэлектриков, входящих в состав наноконпозитов, в результате размерных эффектов и взаимного влияния компонент. Установить связь между эффективными значениями комплексной диэлектрической проницаемости композитов и истинными значениями исходных компонент.
5. Исследовать влияние проводимости на макро и микроскопические свойства твердых растворов, микро- и наноконпозитов .
6. Сопоставить экспериментальные результаты с существующими в настоящее время теоретическими подходами с целью объяснения механизмов взаимодействия частиц в различных неоднородных сегнетоэлектрических структурах.

Научная новизна. Установлено, что в сегнетоэлектрических композитах на основе KNO_3 диполь-дипольное взаимодействие между компонентами приводит к стабилизации сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Степень влияния частиц включений определяется величиной и направлением спонтанной поляризации, величиной диэлектрической проницаемости и расстоянием между взаимодействующими частицами.

Показано, что в композитах на основе NaNO_2 взаимное влияние приводит к расширению несоизмерной фазы. Изменение температуры перехода в несоизмерную фазу зависит только от свойств частиц включение и не зависит от процентного соотношения и размеров частиц компонент.

Впервые для нитрита натрия, внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, выявлено существенное увеличение нелинейных свойств наноконпозитов с уменьшением размеров пор по сравнению с объемным нитритом натрия.

Впервые установлено, что для сегнетовой соли, внедренной в пористый оксид алюминия по сравнению с монокристаллом происходит выраженное расширение температур сегнетоэлектрического состояния в связи с уменьшением ниже температуры фазового перехода на 10 К, которое не наблюдалось до сих пор.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$, $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ с увеличением x происходит: возрастание ϵ' , уширение области фазового перехода и расширение несоизмерной фазы. Для $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$ с увеличением x происходит снижение T_c , несоизмерная фаза не наблюдается.
2. Для сильно проводящих твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ (Ga) ($x = 0.03; 0.05$) не только температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c , но ϵ' существенно растет с ростом содержания Ge . Увеличение концентрации свободных носителей приводит к уменьшению ϵ' , уве-

личению ϵ'' и снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

3. В сегнетоэлектрических композитах на основе нитрата калия таких как $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$ эффекты взаимодействия частиц приводят к расширению сегнетофазы KNO_3 , степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO_3 определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.
4. Для композитов на основе нитрита натрия $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$ наблюдается значительный рост действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, причем при нагреве значения действительной части в сегнетофазе больше, чем при охлаждении, тогда как для мнимой части наблюдается обратная зависимость. Температура перехода сегнетоэлектрическая – несоразмерная фаза снижается и мало зависит от объемной доли включений.
5. Нелинейные свойства нитрита натрия, внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, отличаются от объемных материалов, что выражается в температурном сдвиге и уширении максимума генерации третьей гармоники в области фазовых переходов, возрастании нелинейности с уменьшением размера пор.
6. Для нитрита натрия и его твердых растворов $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$, $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$, внедренных в поры наноразмеров, происходит постепенное увеличение температуры фазового перехода с уменьшением размеров пор, а также рост диэлектрической проницаемости. Проводимость по сравнению с объемными образцами растет за счет снижения энергии активации с уменьшением размеров частиц.
7. Для нанокompозитов на основе пористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью, происходит значительное расширение области существования полярной фазы как за счет понижения температуры нижнего перехода, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.

Практическая значимость. Материалы, созданные на основе сегнетоэлектрических композитов, обладают нелинейной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от температуры и поля. Эта особенность способствует созданию материала с электрически управляемыми характеристиками путем изменения доли примесей в композитах и размера частиц компонент. Полученные в представленном исследовании результаты уточняют имеющуюся научную информацию о диэлектрических линейных и нелинейных свойствах неоднородных сегнетоэлектрических систем таких, как сегнетоэлектрические твердые растворы, микро и нанокompозиты. Расширяют представления о взаимном влиянии компонент композитов на диэлектрические свойства, а также зависимости этих свойств от

состава и размеров включений композитов на основе сегнетоэлектрических материалов.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных современных экспериментальных методов, включая диэлектрическую спектроскопию, нелинейную диэлектрическую спектроскопию, метод тепловых шумов, растровую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами, и использованием современных средств анализа экспериментальных данных. Полученные результаты соответствуют существующим теоретическим представлениям.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на различных конференциях, симпозиумах, научных школах и семинарах международного, всероссийского и регионального уровня: Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов (III Самсоновские чтения)» (Хабаровск, 2006); Международных научных конференциях «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2008, 2011); Международной научной конференции «Оптика кристаллов и наноструктур» (Хабаровск, 2008); 6-ом и 7-ом Международных семинарах «International Seminar on Ferroelastics Physics» (Воронеж, 2009, 2012); Международном симпозиуме «Low dimensional Systems-2» (Лоо, 2010); Международном симпозиуме «2010 Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technologies» (Harbin, China, 2010); Международной конференции «The Nineteenth Annual International Conference on «composites/nano engineering» (ICCE - 19)» (Shanghai, , 2010); XI Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2011); Международном симпозиуме «Modern materials and technologies» (Хабаровск, 2011); Международном симпозиуме «The 10th Russia /CIS/ Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity» (Yokohama, Japan, 2010); Международной научной школе-конференции «Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials» (Владивосток, 2011); 26th International Winterschool on the Electronic Properties of Novel Materials Molecular Nanostructures, IWEPNM (Kirchberg, Tirol, Austria, 2012) XVII, XVIII, XIX Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (Пенза, 2005; Санкт-Петербург, 2008; Москва, 2011); IV всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2011 (Москва, 2011); 6-ой Всероссийской научно-технической конференции (Улан-Удэ, 2006); Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, 2012); XII Межрегиональной конференции молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009); VI, VII, VIII, IX, X Региональных научных конференциях «Фи-

зика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, Хабаровск, Владивосток, 2005-2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 48 работ, в том числе 25 статей – в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 22 – в региональных журналах и в сборниках материалов всероссийских и международных конференций, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль в выборе направления исследований, формулировании задач, выборе подходов к их решению, анализе результатов и их обобщении. Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены автором лично либо под его научным руководством. Экспериментальная часть работы выполнена автором совместно с аспирантами и сотрудниками Амурского государственного университета, Санкт - Петербургского государственного политехнического университета, Благовещенского государственного.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, включает 5 таблиц, 76 рисунков и библиографию из 378 наименований. Общий объем диссертации – 256 стр. машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы выбор направления и актуальность проведенных исследований. Сформулированы цель и задачи работы, указаны новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Модельные представления для идеальных и реальных сегнетоэлектриков» рассматриваются существующие в настоящее время теоретические подходы к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках, а также механизмы влияния примесей, дефектов и свободных носителей на параметры сегнетоэлектрического кристалла.

В 50-х годах прошлого века сформировалась феноменологическая теория, основанная на идеях Л.Д. Ландау, В.Л. Гинзбурга и А.Ф. Девоншира, которая в настоящее время в том или ином контексте входит во все монографии и учебники по сегнетоэлектричеству. При построении феноменологической теории В.Л. Гинзбургом впервые было указано на то, что коэффициент при квадратичном члене разложения свободной энергии по степеням параметра порядка непосредственно связан с коэффициентом упругости кристалла относительно некоторого нормального колебания решетки, а обращение в нуль этого коэффициента в точке фазового перехода второго рода должно соответствовать существованию в системе критического колебания, частота которого стремится к нулю при $T \rightarrow T_0$ (температура Кюри).

Дальнейшее развитие эта идея получила в работах П.В. Андерсона и В. Кокрена, окончательно связавших вопрос о возникновении спонтанной поляризации с проблемой динамики решетки. В качестве причины, приво-

дющейся к «размягчению» активного оптического поперечного колебания, предполагается сокращение вклада сил близко- и дальнего действия в его частоту.

В 70-е годы была разработана межзонная теория сегнетоэлектричества, основу которой составляют работы И.Б. Берсукера, Б.Г. Вехтера, П.И. Консина и Н.Н. Кристофеля. В них теоретически была показана принципиальная возможность возникновения сегнетоэлектрического фазового перехода, обусловленного межзонным электрон-фононным взаимодействием. Основное применение эта теория получила для описания сегнетоэлектриков-полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$, в которых носители заряда существенно влияют на сегнетоэлектрические свойства.

В 80-е годы исследователи обратились к идее Дж. Слэтера о поляризационном (дипольном) механизме сегнетоэлектрической неустойчивости, но уже на квантовом уровне (микроскопическая теория *ab initio*). Из первых принципов был проведен ряд расчетов свойств ионных кристаллов, в том числе оксидов со структурой перовскита.

В отличие от чистых кристаллов, твердый раствор наряду с обычными параметрами имеет еще специфические характеристики – концентрации компонент примеси, описывающие новые, дополнительные внутренние степени свободы, которые должны быть учтены при построении термодинамического потенциала. Согласно теории растворов Ландау [4], термодинамический потенциал имеет вид:

$$\Phi' = N\varphi(p, T) + \sum n_i kT \ln \frac{n_i}{eN} + \sum n_i \varphi_i(p, T) + \sum \frac{n_i n_k}{N} \varphi k^i(p, T), \quad (1)$$

где N – число молекул растворителя в растворе, n_i – число молекул растворяемого вещества. Для простоты рассматривается случай бинарного раствора, который затем применяется для сегнетоэлектрических твердых растворов. Разделив обе части на N , получим

$$\Phi = \varphi(p, T) + xkT \ln \frac{x}{e} + x\varphi_1(p, T) + x^2\varphi_2(p, T), \quad (2)$$

где x — концентрация примеси; первое слагаемое описывает поведение термодинамического потенциала в случае пулевой концентрации примеси (термодинамический потенциал основной подсистемы), второе слагаемое описывает вклад концентрационной подсистемы, а последние характеризуют их взаимодействие. В общем случае термодинамика твердых растворов строится по аналогии с классической теорией, но в разложении термодинамического потенциала коэффициенты разложения α , β , γ должны зависеть от концентрации примеси.

Теоретические подходы к описанию сегнетоэлектрических композиций находятся в стадии зарождения и по данному вопросу имеются только единичные работы. Композитные материалы являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела, градиентов химических потенциалов элементов в матрице и наполнителе. За счет градиентов осуществляются процессы межфазного

взаимодействия в системе, фазовые переходы и др. Эти явления обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. На основе термодинамического метода можно определить направленность процессов, определить влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие, а, следовательно, оценить термодинамическую стабильность изучаемой системы.

Во второй главе «Особенности сегнетоэлектрических свойств наноматериалов» проанализированы основные причины размерных эффектов с точки зрения феноменологической теории Гинзбурга-Ландау-Девоншира и динамической теории Гинзбурга-Андерсана-Кокрена. Рассмотрены вопросы влияния на фазовые переходы и свойства нанопленок и наночастиц таких факторов, как форма нанобъектов, поле деполяризации, поверхностные эффекты и механические напряжения. Проведенный анализ теоретических и экспериментальных данных показал, что размерные эффекты позволяют управлять температурой фазового перехода и величиной диэлектрической проницаемости в случае сферических наночастиц и нанокомпозитов на их основе за счет выбора радиуса частиц и окружающей матрицы. Радиальные механические напряжения и уменьшение поля деполяризации в длинных сегнетоэлектрических наностержнях приводят к сохранению и улучшению их полярных свойств. Для наностержней и нанопроволок в отличие от нанодисков поле деполяризации гораздо меньше и пропорционально $(R/l)^2$, а при $R \ll l$ стремится к нулю (R – радиус, l – длина). За счет отрицательного эффекта электрострикции радиальное механическое напряжение приводит к увеличению температуры фазового перехода. Усиление полярных свойств в наностержнях определяется радиальным давлением, благодаря эффективному поверхностному натяжению в условиях малого поля деполяризации. Сохранение сегнетоэлектрических свойств в наностержнях можно исследовать, меняя значения $Q_{12\mu} / R$ (Q_{12} – коэффициент электрострикции). Для этого необходимо выбирать матрицы с различным распределением размеров пор, варьируя таким образом радиус стержня R . Дефекты и поверхностно-активные вещества уменьшают поверхностную энергию, поэтому, изменяя режим температурной обработки наночастиц, можно изменять коэффициент поверхностного натяжения μ . Для нанопленок за счет выбора подложки и подбора толщины появляется возможность управлять температурой фазового перехода и физическими свойствами пленки. Показана возможность появления в пленках с толщиной, меньше критической, электретоподобной полярной фазы. Теоретические работы, основанные на теории Гинзбурга-Ландау-Девоншира, предсказывают подавление сегнетоэлектричества в малых частицах и тонких пленках с относительно крупными размерами, в отличие от того, что наблюдалось в последнее время экспериментально. С помощью феноменоло-

гического описания в функционале свободной энергии можно учесть механическое состояние пленки на подложке. Недостаток этого подхода заключается в необходимости введения экстраполяционной длины. Расчеты *ab initio* показывают исчезновение сегнетоэлектрического состояния в частицах и пленках с толщиной меньше критической предсказываемой теорией Гинзбурга-Ландау-Девоншира, то есть порядка нескольких нанометров. Однако в этих моделях очень сложно учесть влияние реальных граничных условий, влияние материала подложки и электродов на свойства сегнетоэлектрической пленки.

В третьей главе «Получение, методы исследования и характеристики образцов» представлены методы приготовления и исследования образцов, характеристики пористых материалов, используемых получения нанокompозитов, методики расчетов эффективных и истинных диэлектрических свойств нанокompозитных материалов.

Для приготовления образцов сегнетоэлектрических твердых растворов $K_xNa_{1-x}(NO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x}(KNO_2)_x$, $K(NO_3)_{1-x}Na(NO_2)_x$, $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$, $Na_xK_{1-x}(NO_2)_x$, $Na(NO_2)_{1-x}K(NO_3)_x$ компоненты в соответствующих пропорциях (x – молярные проценты) растворялись в дистиллированной воде и перемешивались в течение 30 минут с помощью магнитной мешалки. Далее раствор подвергался сушке при температуре 400 – 410 К. Из полученного порошка при давлении 6000 – 7000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1 – 1.2 мм. Для удаления адсорбированной воды перед началом измерений образцы предварительно прогревались до температуры 400 К в течение 30 минут.

Образцы сегнетоэлектрических композитов $(KNO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$; $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$; $(KNO_3)_{1-x} - (PbTiO_3)_x$; $(KNO_3)_{1-x} - (LiNbO_3)_x$; $(NaNO_2)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$; $(NaNO_2)_{1-x} - (KNO_2)_x$; $(TGS)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ (для композитов x – объемные проценты) изготавливались из порошков, взятые в соответствующих объемных пропорциях, тщательно перемешивались и из приготовленной смеси аналогичным образом прессовались таблетки и предварительно высушивались.

Для исследования размерных эффектов в работе были использованы образцы нанокompозитов на основе мезопористых материалов, в качестве которых были выбраны:

1) мезопористые силикатные матрицы с размерами пор SBA-15 – 5.2 нм, MCM-41(C-16) – 3.7 нм, MCM-41(C-14) – 2.6 нм и MCM-41(C-12) – 2.0Å и 2.3 нм (предоставлены Michel, Böhlmann, Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig);

2) пленки MCM-41 на поверхности алюминиевой фольги толщиной 5 – 10 мкм с системой однонаправленных пор диаметром 3 – 4 нм (предоставлены Патрушевым Ю.В., Новосибирск, Институт катализа СО РАН);

3) оксидные пленки Al_2O_3 , сформированные в водном растворе щавелевой кислоты, со средним размером пор 100 – 120 нм и средним размером оксидной ячейки 130 – 150 нм (получены автором).

Внедрение сегнетоэлектриков и твердых растворов в поры наноразмерных силикатных матриц проводилось из водного раствора.

Исследование температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости позволяет получить достаточно большое количество информации о свойствах исследуемого вещества. Для измерения линейных диэлектрических свойств исследуемых образцов использовались: измеритель иммитанса цифровой LCR-819 (диапазон частот $12 - 10^5$ Гц, базовая погрешность прибора составляет 0.05 %); LCR-метр НЮКИ 3532-50 (диапазоны: частоты от 42 Гц до $5 \cdot 10^6$ Гц; емкости от 0.32 пФ до 370 мФ; сопротивления от 10 Ом до 200 МОм; тангенса диэлектрических потерь (D) от 10^{-5} до 9.9999; пределы допускаемой погрешности: емкости, сопротивления $\pm(0.08\% - 20\%)$, тангенса диэлектрических потерь $\pm(0.0013 - 0.3)$); Novocontrol BDS-80 с криосистемой QUATRO (частотный диапазон от $3 \cdot 10^{-5}$ Гц до $2 \cdot 10^7$ Гц; импеданса от 10^{-3} См до 10^{15} См; емкости от 10^{-15} Ф до 1 Ф; температуры от 113 К до 673 К).

Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии является одним из наиболее чувствительных методов исследования зависимости диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля. Применение методов нелинейной диэлектрической спектроскопии и, в частности, генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэлектрических материалов обусловлено возрастанием нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода. Амплитуда гармоник пропорциональна нелинейным диэлектрическим проницаемостям ε_i , которые входят в разложение электрического смещения D в ряд по степеням напряженности поля E , меньшего, чем коэрцитивное, т.е.

$$D = P_s + \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots = P_s + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 \dots \quad (3)$$

где P_s – спонтанная поляризация, коэффициент ε_1 обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а ε_2 и ε_3 – диэлектрические проницаемости второго и третьего порядков, соответственно. В сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебречь даже в относительно низком электрическом поле.

В результате нелинейности $D(E)$, при приложении к образцу электрического поля, меняющегося по закону $E = E_0 \cos(\omega t)$, в токе будут присутствовать высшие гармоники $I_{2\omega}, I_{3\omega}, I_{4\omega}, \dots$, амплитуды которых определяются $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots$, соответственно. Представляя D через ряд Фурье для поля $E = E_0 \cos(\omega t)$, получим

$$D = P_s + \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cos(n\omega t - \phi_n), \quad (4)$$

где $D_n \cos \phi_n = \varepsilon_n (1/2)^{n-1} E_0^n$, ω – угловая частота и ϕ_n – сдвиг фаз между активной и реактивной компонентами тока.

Минимизируя свободную энергию, можно получить соотношения для ε_3 через коэффициенты Ландау для фазового перехода первого

$$\epsilon_3 = [-\beta - P_s^2(10\gamma + 18\beta^2\chi + 120\chi\beta\gamma P_s^2) + 200\chi\gamma^2 P_s^4]\chi^4 \quad (5)$$

и второго рода

$$\epsilon_3 = -\chi^4(\beta - 18\chi\beta^2 P_s^2). \quad (6)$$

Амплитуда третьей гармоники для фазового перехода первого рода должна возрастать при повышении температуры в сегнетофазе, иметь минимум при переходе в парафазу и после быстрого небольшого роста уменьшаться при дальнейшем повышении температуры. Для фазового перехода второго рода ϵ_3 отрицательна выше точки перехода, а в сегнетоэлектрической фазе имеет положительный знак. Таким образом, теория Ландау-Гинзбурга предсказывает изменение знака ϵ_3 при фазовом переходе второго рода.

Измерительная система (рис. 1) представляла собой генератор ГЗ-117 с максимальным выходным напряжением 10 В. 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. Для проведения измерений была выбрана частота 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы.

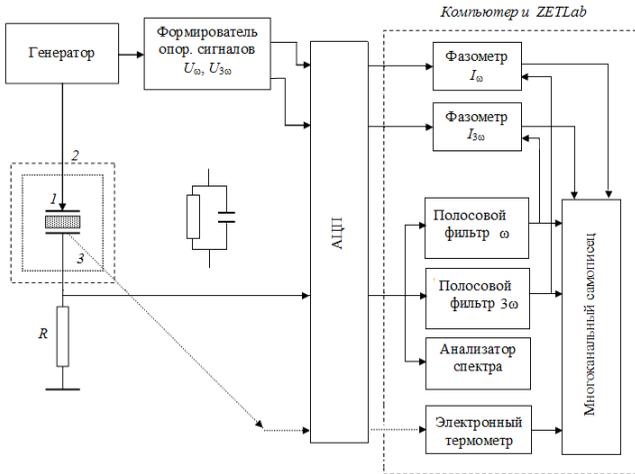


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для НДС. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением R и ёмкостью C : 1 – исследуемый образец, 2 – термостат, 3 – термопара

В четвертой главе «Зависимость свойств твердых растворов от состава и свободных носителей» представлены результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов: $K_xNa_{1-x}(NO_3)$, $K_{1-x}Ag_xNO_3$, $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$, $Na_xK_{1-x}(NO_2)$, $Na(NO_2)_{1-x}K(NO_3)_x$. На свойства сегнетоэлектриков и их твердых раство-

ров, существенное влияние могут оказывать свободные носители, в связи с чем, дополнительно был выбран сильно проводящий твердый раствор $Pb_{1-x}Ge_xTe$.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого $NaNO_2$ на разных частотах представлены на рис. 2а. Как видно из графика $\epsilon'(T, f)$, для прессованного нитрита натрия наблюдается низкочастотная дисперсия, что может быть связано с поликристаллической структурой образцов.

В окрестности температуры T_i (переход сегнетоэлектрическая – несоизмерная фаза) уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом частоты происходит сильнее, чем при температуре T_c (фазовый переход несоизмерная – параэлектрическая фаза). Подобную ситуацию можно объяснить, исходя из особенности несоизмерной фазы. Основной вклад в ϵ' около T_i дает движение доменных границ, которому соответствуют сравнительно большие времена релаксации.

Как следует из рис. 2b для $Na_xK_{1-x}(NO_2)$, добавление ионов K^+ существенно повышает значение ϵ' по сравнению с чистым $NaNO_2$ за счет увеличения дефектности кристалла. Диэлектрическая проницаемость для $Na_{0.9}K_{0.1}NO_2$ имеет размытую аномалию в районе 415 – 435 К и растет с температурой. Температурный рост ϵ' обусловлен ионно-миграционной поляризацией. Максимум диэлектрической проницаемости с ростом частоты сдвигается в область более высоких температур, что можно объяснить наличием двух фазовых переходов T_i и T_c с различными временами релаксации. В результате более быстрого уменьшения диэлектрической проницаемости в районе T_i с ростом частоты наблюдается сдвиг максимума в сторону более высоких температур.

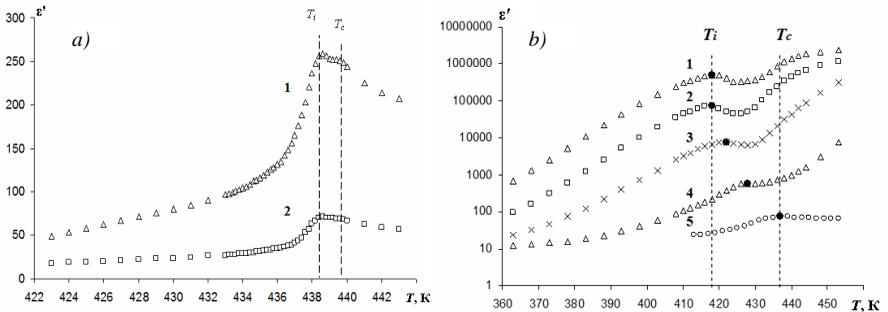


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' диэлектрической проницаемости: а) поликристаллического $NaNO_2$ на частотах: 10 кГц (1) и 100 кГц (2); б) поликристаллического $Na_{0.9}K_{0.1}NO_2$ на частотах 1 кГц (1), 2 кГц (2), 10 кГц (3), 100 кГц(4); 1000 кГц (5)

Для составов $x \geq 0.3$ на кривой $\epsilon'(T)$ видны два максимума, при этом $\Delta T = T_c - T_i$ достигает 16 – 17 К (рис. 3). Также исследовалась зависимость

температур фазовых переходов от состава. Наличие фазовых переходов определялось по максимумам диэлектрической проницаемости. Как следует из рис. 4, для полученных из раствора образцов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$, почти во всем интервале x наблюдаются три фазовых перехода, два из которых (при 420 К и 437 К) соответствуют наличию нитрита натрия, а третий, в районе 329 К, наличию нитрита калия.

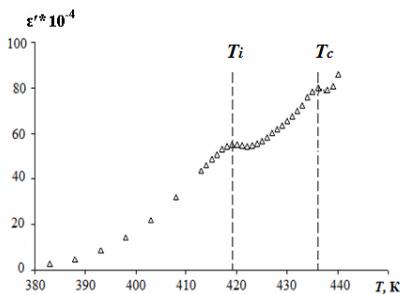


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{NO}_2$ на частоте 1 кГц

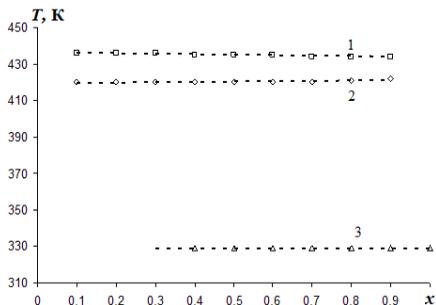


Рис. 4. Диаграмма фазовых переходов в $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$: 1) T_c ; 2) T_i ; 3) фазовый переход соответствующий KNO_2

Таким образом, обнаружено существенное увеличение интервала несоответствующей фазы, соответствующей нитриту натрия при добавлении ионов K^+ .

Для исследования $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ использовались составы с $x = 0, 0.05, 0.10$. Как показали исследования для образцов $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$ на частоте 1 кГц присутствуют два пика диэлектрической проницаемости при 429 и 439 К. На основании положения пиков на температурной шкале следует предположить, что первый из них соответствует переходу сегнетоэлектрическая – несоответствующая фаза, а второй – переходу несоответствующая – параэлектрическая фаза для чистого нитрита натрия. Таким образом, температурный интервал существования несоответствующей фазы в смеси увеличивается при добавлении KNO_3 до 10 К. С ростом частоты приложенного переменного поля наблюдается значительное уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости ϵ'_{max} в точке низкотемпературного фазового перехода, а при частотах, превышающих 10 кГц, этот переход слабо различим.

Увеличение содержания KNO_3 до $x = 0.10$ приводит к увеличению вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' и снижению температуры плавления. Удельная проводимость выше комнатной температуры увеличивается более чем на два порядка по сравнению с чистым NaNO_2 . Последнее затрудняет выделение максимума ϵ' в районе фазовых переходов на частотах ниже 100 кГц. Отметим, что в исследованных образцах с $x = 0.05$ и 0.10 не наблюдались диэлектрические аномалии в области фазовых переходов для чистого нитрата калия.

Влияние свободных носителей на свойства твердых растворов исследовалось на примере $Pb_{1-x}Ge_xTe$. В эксперименте использовались поликристаллические составы $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$ (Ga) и $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$ (Ga) с содержанием Ga 1 ат %, эти образцы, имели одинаковый состав, но разную концентрацию свободных носителей (таблица 1). Измерения электрических свойств проводились при медленном нагреве образца после охлаждения до 77 К.

Таблица 1.

Образец №	Ge%	Ga %	n, cm^{-3} (300 К)	n, cm^{-3} (77 К, 90 К)
1	3	1	$1.8 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{13}$ (77 К)
2	3	1	$4.2 \cdot 10^{16}$	$6.2 \cdot 10^{13}$ (77 К)
3	5	1	$2.7 \cdot 10^{16}$	$1.5 \cdot 10^{14}$ (90К)
4	5	1	$1.7 \cdot 10^{17}$	$4.8 \cdot 10^{14}$ (90К)

Как показали измерения, для образца №1 с концентрацией носителей $2.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (77 К) сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при температуре ~ 93 К (рис. 5). Диэлектрическая проницаемость существенно зависит от частоты: при увеличении частоты в интервале от 10^5 до 10^6 Гц $\epsilon'(f)$ в максимуме уменьшается на 35%.

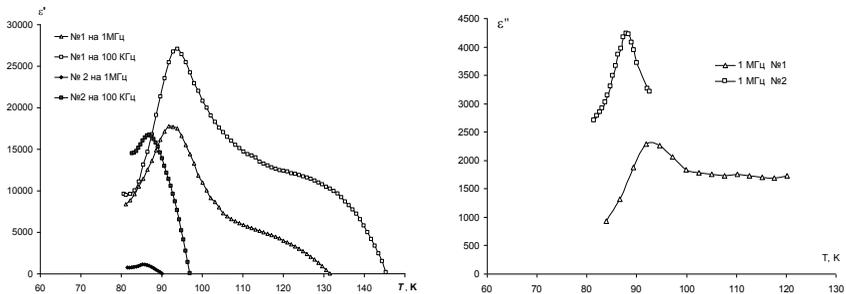


Рис. 5. Температурные зависимости ϵ' на частотах 10^5 , 10^6 Гц и ϵ'' на частоте 10^6 Гц для $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$ (Ga) для образцов №1 и №2.

Вблизи фазового перехода в интервале 83-105 К $\epsilon'(T)$ на частоте 10^6 Гц можно описать законом Кюри-Вейсса с постоянными $C_1 = 4.7 \cdot 10^5$ К и $T_0 = 110$ К ниже фазового перехода и $C_2 = 2.2 \cdot 10^5$ К и $T_0 = 70$ К выше T_c . Отличие температуры Кюри-Вейсса T_0 от температуры фазового перехода T_c свидетельствует о переходе первого рода. Константы Кюри-Вейсса имеют значение выше, чем для классических сегнетоэлектриков типа смещения. Для температур выше 105 К наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса. Для образца №2 с концентрацией свободных носителей $6.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (77 К) фазовый переход отмечается при температуре ~ 86 К

(рис. 5) и присутствует более сильная частотная зависимость $\varepsilon'(f)$. Расчетные значения мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(T)$ для составов $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$ (Ga), обусловленной релаксационными потерями, приведены на рис. 5.

Основные выводы эксперимента сводятся к тому, что рост концентрации свободных носителей приводит к снижению температуры фазового перехода, уменьшению ε' и увеличению ε'' .

В рамках теории Ладау-Гинзбурга добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна $nE_g(P)$.

$$F = F_0 + \alpha P^2 + (\beta/2) P^4 + \dots + nE_g(P). \quad (7)$$

Это ведет к смещению температуры перехода на величину ΔT_C , определяемую соотношением

$$\Delta T_C = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (8)$$

где ΔE_g – изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе, C – константа Кюри-Вейсса.

В пятой главе «Роль диполь-дипольного взаимодействия в композитах на основе сегнетоэлектриков» представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов: $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$; $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$; $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$; $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$; $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$; $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$; $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$.

Перед исследованием свойств композитов методом НДС были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник ($\gamma = U_{3\omega}/U_\omega$) для поликристаллического образца KNO_3 для оценки эффективности использования данного метода (рис. 6). На возникновение 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 амплитуды третьей гармоники, что позволяет по изменению амплитуды высших гармоник 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 сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия и его композитах, т.к. на зависимостях диэлектрической проницаемости переход является размытым.

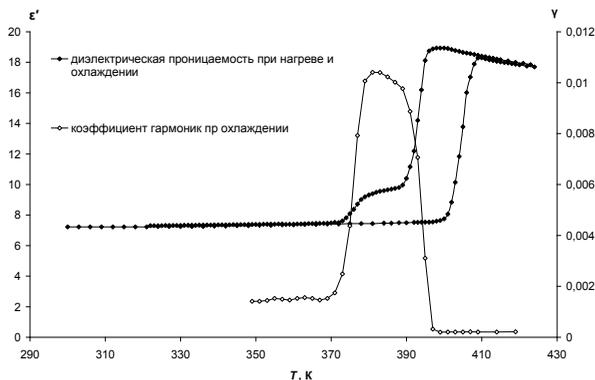


Рис. 6. Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении и коэффициента гармоник для поликристаллического KNO_3 на частоте 2 кГц

Как показали исследования, для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$, включения малых частиц BaTiO_3 приводят к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с чистым нитратом кальция. На рис. 7 представлены температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости ($\epsilon'_{\text{привед}} = (\epsilon' - \epsilon'_{\text{min}})/(\epsilon'_{\text{max}} - \epsilon'_{\text{min}})$) образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ для x в интервале от 0 до 0.50. Экспериментальные данные указывают на то, что при увеличении содержания BaTiO_3 в композите от $x = 0.05$ до $x = 0.40$ температурная область существования сегнетофазы увеличивается, а при $x \geq 0.50$, сегнетофаза не возникает вовсе. Об этом же свидетельствуют результаты по генерации высших гармоник.

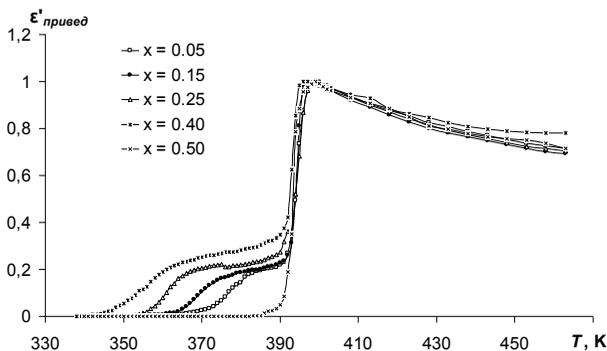


Рис. 7. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{привед}}$ $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ при охлаждении на частоте 1 МГц

Для проверки влияния размеров частиц включений на диэлектрические свойства композитов нами были исследованы композиты одинакового состава, но с частицами разных размеров. В первом использовался поро-

шок химически чистого титаната бария (рис. 8а). Во втором частицы получались измельчением предварительно поляризованной керамики BaTiO_3 (рис. 8б).

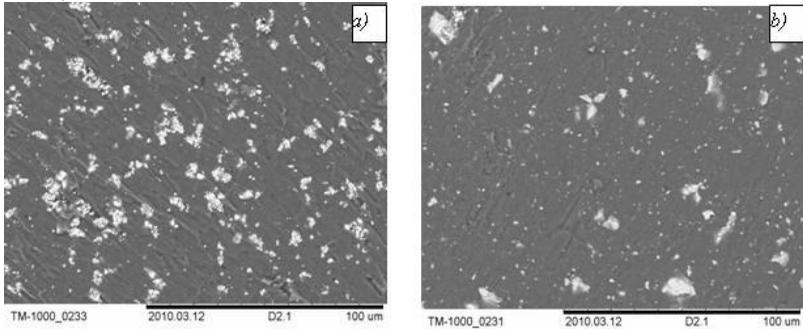


Рис. 8. Электронные фотографии композита $(\text{KNO}_3)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$: а) с частицами порошка химически чистого титаната бария; б) с частицами предварительно поляризованной керамики BaTiO_3

На рис. 9 представлен температурный ход приведенной диэлектрической проницаемости для первого и второго композитов. Как следует из графиков, для более крупных, предварительно поляризованных частиц BaTiO_3 температурный интервал существования сегнетофазы в KNO_3 на 10 градусов больше, чем в первом композите. Кроме того, из электронных фотографий следует, что малые частицы (рис. 8а) BaTiO_3 слипаются, чем компенсируют электрическое поле друг друга. Исчезновение сегнетофазы при $x > 0.50$ можно объяснить возникновением состояния перколяции, когда частицы титаната бария касаются друг друга и взаимодействуют в основном между собой.

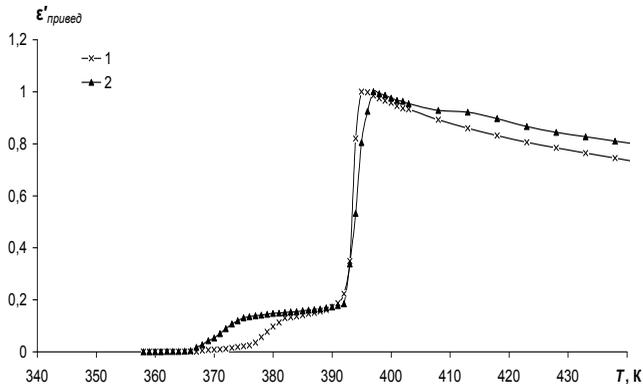


Рис. 9. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{привед}$ $(\text{KNO}_3)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ при охлаждении на 1 МГц: 1) для включений из частиц порошка химически чистого титаната бария; 2) с частицами, полученными из предварительно поляризованной керамики BaTiO_3

На следующем этапе работы нами были исследованы диэлектрические свойства и амплитуда третьей гармоники сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$. Из экспериментальных данных для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ следует, что:

1) эффекты взаимодействия частиц в композите приводят к расширению сегнетофазы KNO_3 , однако это расширение меньше, чем для $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ при том же процентном содержании объемной доли включений;

2) в отличие от BaTiO_3 введение в состав композита частиц KNbO_3 при $x \geq 0.50$ не приводит к исчезновению сегнетофазы.

Исследования амплитуды третьей гармоники прессованных образцов KNO_3 с добавкой малых частиц (≤ 30 мкм) PbTiO_3 для x от 0.05 до 0.60 показали, что при увеличении содержания PbTiO_3 в композите температурная область существования сегнетофазы увеличивается по сравнению с чистым нитратом калия на 23 градуса.

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности, присущие исследованным композитам. При увеличении объемного содержания частиц примеси наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы. В отличие от чистого KNO_3 , где обязательным условием появления сегнетофазы является прогрев образца выше 445 К, в исследуемых композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогреве уже до 425 К.

На рис. 10 представлены зависимости ширины температурного интервала существования сегнетофазы от составов композитов.

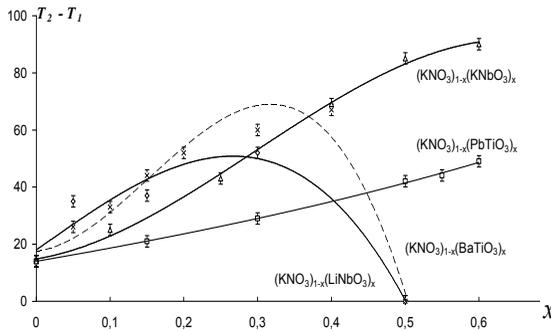


Рис. 10. Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от составов образцов

Отсутствие закономерности в поведении композитов на основе нитрата калия с различными включениями можно объяснить в рамках теории Ландау-Гинзбурга следующим образом. Свободная энергия композита будет складываться из энергии частиц нитрата калия, из энергии частиц титаната бария и из энергии взаимодействия частиц компонент F_{ij} :

$$F_{ij} = \left[\frac{(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^5} \right] V_0^i V_0^j g_i g_j, \quad (9)$$

где \mathbf{p}_i и \mathbf{p}_j – дипольные моменты i -ой и j -ой частиц соответственно, \mathbf{r}_{ij} является радиус-вектором связанных точек, принадлежащих i -ой и j -ой частицам, V_i и V_j – объем i -ой и j -ой частиц соответственно, g_i и g_j – численные коэффициенты, учитывающие экранирование окружающих частиц.

Из уравнения (9) следует, что энергия взаимодействия будет определяться рядом факторов: величиной и направлением спонтанной поляризации каждого из компонентов композита, величиной диэлектрической проницаемости и расстоянием между взаимодействующими частицами. С изменением доли включений будет меняться величина каждого из слагаемых в уравнении. Помимо этого достаточно сложно оценить расстояние между взаимодействующими частицами, величина которого также будет меняться в зависимости от доли включений. Таким образом, описание закономерности изменения температурного интервала существования сегнетоэлектрического состояния в таких композитах является очень сложной задачей.

Для выполнения диэлектрических исследований композитов $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ приготавливались три вида образцов: 1 – порошок нитрата натрия с частицами титаната бария размером 5 – 30 мкм при $x = 0.05$; 2 – порошок нитрата натрия с частицами титаната бария размером 5 – 30 мкм при $x = 0.10$; 3 – порошок нитрата натрия с частицами титаната бария размером 3 – 5 мкм при $x = 0.10$.

На рисунках 11 и 12 представлены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, которые демонстрируют значительную низкочастотную дисперсию исследуемого композита, существенно большую, чем у чистого NaNO_2 . Для действительной части диэлектрической проницаемости максимальное значение $\epsilon'(T)$ на частоте 0.1 Гц достигает $\sim 2 \cdot 10^6$, на частоте 10 Гц это значение уменьшается уже до $\sim 7 \cdot 10^4$. С ростом частоты аномалия размывается, но её еще можно заметить на частотах порядка $5 \cdot 10^4$ Гц.

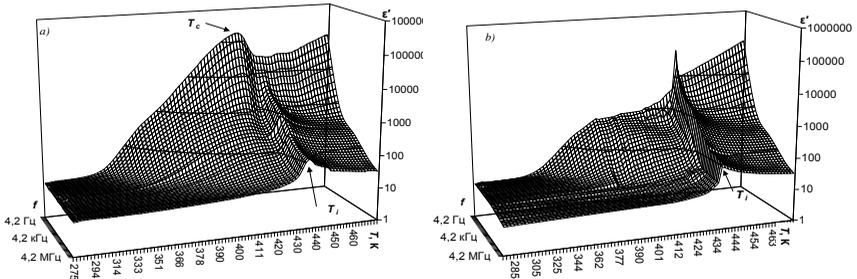


Рис. 11. Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NaNO}_2)_{0.9} - (\text{BaTiO}_3)_{0.1}$: а) нагрев; б) охлаждение

На зависимости $\text{tg } \delta(T)$ эта аномалия заметна до частот порядка $5 \cdot 10^6$ Гц. При охлаждении максимум $\varepsilon'(T)$ значительно размыт, но аномалия видна до частот $\sim 2 \cdot 10^2$ Гц. На зависимости $\text{tg } \delta(T)$ эта аномалия заметна до частот порядка $5 \cdot 10^4$ Гц.

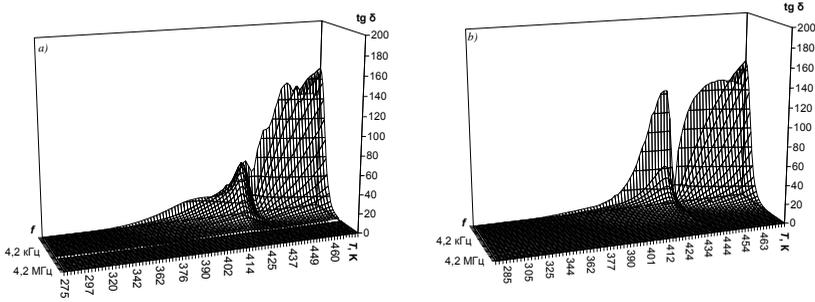


Рис. 12. Температурно-частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь композита $(\text{NaNO}_2)_{0.9} - (\text{BaTiO}_3)_{0.1}$: а) нагрев; б) охлаждение

Из экспериментальных данных следует, что температура перехода ($T_c = 419$ К) в несоразмерную фазу не зависит от процентного соотношения компонент в композите и от размеров частиц включений.

Полученные результаты можно объяснить с помощью феноменологической теории Ландау-Гинзбурга для сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой [5,6], для которой обычно используется неравновесный термодинамический потенциал вида:

$$F = F_1[\eta_i(X_j)] + F_2 \left[\eta_i, \frac{\partial^n \eta_i}{\partial X_j^n} \right], \quad (10)$$

где F_1 имеет форму классического разложения Ландау по компонентам параметра порядка $\eta_i(X_j)$, а F_2 зависит от компонент и их производных по пространственным координатам X_j . При этом главные особенности диаграммы $F(X_j)$ определяются формой дисперсионной поверхности для жесткостей компонент параметра порядка в окрестности симметричной точки Лифшица \mathbf{q}_c зоны Бриллюэна по одномерным представлениям точечной группы симметрии исходной фазы кристалла (для нитрита натрия – группы D_{2h}). При этом

$$\alpha(\mathbf{q}) = \alpha_o(T, x) + \sum_n \alpha_o(T, x) (\mathbf{q} - \mathbf{q}_c)^n, \quad (11)$$

здесь x – внешний параметр (давление, поле, состав смешанных кристаллов и т.д.).

При наличии однокомпонентного параметра порядка ($\eta // X$) и одного направления модуляции ($\mathbf{q} // Z$) плотность термодинамического потенциала (10) будет иметь вид [7]:

$$F = F_o + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\delta}{2}\left(\frac{\partial\eta}{\partial Z}\right)^2 + \frac{g}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial Z^2}\right)^2; \quad (12)$$

здесь $\alpha = \alpha_T(T - T_o)$, β , δ и g - const; β и $g > 0$.

В точке Лифшица с координатами T_n , x_n на фазовой диаграмме $T(x)$ [6] коэффициенты α и β одновременно равны нулю. В предположении линейной зависимости $\delta \sim (x_n - x)$ и $g = \text{const}$ в окрестности этой точки ожидается

$$q_o^2 \sim (x - x_n), \quad T_i - T_c \sim (x - x_n)^2,$$

где q_o – волновым вектором модуляции, при котором происходит фазовый переход в несоизмерную фазу. Следовательно, область существования несоизмерной фазы должна зависеть от внешнего параметра x , который может характеризовать: давление, электрическое поле, состав смешанных кристаллов и т.д.

Однако в случае композитов $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ температура максимума $\varepsilon'(T_c)$ практически не меняется от концентрации BaTiO_3 с при переходе с $x = 0.05$ на $x = 0.10$ и не зависит от размера частиц, что не согласуется с данной теорией. Это может указывать на то, что для NaNO_2 потенциал при $T_i = 419$ К имеет некоторую особенность, отвечающую за фазовый переход соразмерная полярная – несоизмерная фаза. На это указывают и результаты, полученные для твердых растворов $\text{K}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{NO}_2$, где для составов $x \leq 0.3$ на кривой $\varepsilon'(T)$ видны два максимума, при этом $\Delta T = T_i - T_c$ достигает 16 – 17 К.

Вклад межслоевой поляризации в диэлектрическую проницаемость играет существенную роль на частотах $f \leq 4\pi\sigma/\varepsilon$, где σ – удельная проводимость, а ε_{eff} – эффективная проницаемость композита. Величина вклада будет существенно зависеть от количества и размера частиц внедрения.

Межслоевая поляризация может возникать не только на границах зерен, но и на границе доменов. Если поляризация соседних областей не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе между доменами порождает деполяризующие поля, которые в равновесном состоянии могут компенсироваться свободными зарядами на границе. Этим можно объяснить и тот факт, что фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в несоизмерную имеет большой скачек диэлектрической проницаемости и слабый при обратном переходе.

Основные выводы эксперимента для композита $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$ для $x = 0.05$ и 0.20 сводятся к тому, что: во-первых, наблюдается значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия проницаемости, которая отсутствует на этих частотах для монокристаллов NaNO_2 ; во-вторых, действительная часть диэлектрической проницаемости на частотах ($f < 10^5$ Гц) при охлаждении от парафазы до 273 К меньше, чем при нагреве, в то время как для $\text{tg } \delta$ наблюдается обратная зависимость; в-

третьих, диэлектрические свойства композита и температуры фазовых переходов не зависят от объемной доли включений в образце.

Таким образом, в композитах, как и в твердых растворах, может происходить взаимное влияние компонент, приводящее к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков. Механизм взаимодействия имеет электрическую природу, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием. Наибольший вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость композита дает поляризация Максвелл-Вагнера.

В шестой главе «Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических нанокомпозитов» представлены результаты исследований нанокомпозитов на основе пористых матриц, заполненных сегнетоэлектриками и сегнетоэлектрическими твердыми растворами (NaNO_2 , TGS, RS, $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$, $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$, $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$). В качестве пористых матриц использовались матрицы MCM-41 (табл. 2) и пористые пленки Al_2O_3 . Внедрение исследуемых веществ в поры проводилось из водного раствора. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы прогревались до температуры 400 – 410 К. Измерения при низких температурах проводились с откачкой до давления $\sim 10^{-2}$ Торр.

Таблица 2

Но-	Матрица	d , нм	S , м ² /г	V , см ³ /г
1	MCM-41 (C-12)	2.0	660	0.57
2	MCM-41 (C-12)	2.3	951	0.65
3	MCM-41 (C-14)	2.6	1150	0.81
4	MCM-41 (C-16)	3.7	988	0.90

Результаты, полученные в ходе первого цикла измерений, для мезопористых матриц MCM-41, заполненных нитритом натрия, показали значительное возрастание диэлектрической проницаемости, пики которой видны при температурах, близких к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном нитрите натрия (436 К) и сильный рост проводимости композитов с температурой. Проводимость композитов намного превышала проводимость объемного нитрита натрия. Как диэлектрическая проницаемость, так и электропроводность различаются для матриц с разным размером каналов-пор. В процессе дальнейших циклов нагрев-охлаждение наблюдалось уменьшение диэлектрической проницаемости и размытие пика $\epsilon'(T)$ для нанокомпозита.

Для определения истинных значений диэлектрических свойств нитрита натрия в мезопористой силикатной матрице выполнялся расчет диэлектрической проницаемости наполнителя ϵ_2 , внедренного в гексагональную матрицу с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , по формуле

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_1 [\Re(1-s) - (2+\delta)(1+s)]}{2\delta(1-s)} + \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1 [\Re(1-s) - (2+\delta)(1+s)]}{2\delta(1-s)} \right)^2 - \frac{\epsilon_1^2 [2(1-s) - \Re(1+s)]}{\delta(1-s)}}$$

где $\varkappa = \frac{3\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1} - (1-\delta)$, δ – размер частиц по оси Z, s – коэффициент заполнения.

Предполагая, что основные потери в матричной системе обусловлены проводимостью наполнителя

$$\varepsilon_2'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \text{ и } \varepsilon_2'' = \frac{\sigma_{eff}}{\varepsilon_0 \omega},$$

наполнителя будет определяться

$$\sigma_2 = \frac{3(1-s)\sigma_{eff} 2\lambda + (6\varepsilon_{eff}'(1-s) - 2\varepsilon_1(3+s(1+2s)))3a\sigma_{eff} + 12s(1-s)^2\varepsilon_1\sigma_{eff}}{4s(1-s)\lambda},$$

где

$$\lambda = \frac{1}{\varepsilon_0 \omega \sqrt{2}} \left\{ (3a\varepsilon_{eff}' - \varepsilon_1 c)^2 \varepsilon_2'' \omega^2 - (3a\sigma_{eff}')^2 + 4b\varepsilon_1(3\varepsilon_{eff}'e - \varepsilon_1 fe - 2a\varepsilon_1)\varepsilon_2'' \omega^2 + [(3a\varepsilon_{eff}' - \varepsilon_1 c)^2 \varepsilon_2'' \omega^2 - (3a\sigma_{eff}')^2 + 4b\varepsilon_1(3\varepsilon_{eff}'e - \varepsilon_1 fe - 2a\varepsilon_1)\varepsilon_2'' \omega^2 + ((6a\varepsilon_{eff}' - 2\varepsilon_1 c)3a\sigma_{eff}' + 12ab\varepsilon_1\sigma_{eff}')^2]^{1/2} \right\}^{1/2}$$

На рис. 13 представлены расчетные значения $\varepsilon_2'(T)$ и удельной проводимости σ_2 для NaNO_2 . При низких температурах ($T < 150$ К) расчетное значение проводимости для NaNO_2 в порах имеет тот же порядок величины, что и для чистого поликристаллического NaNO_2 . При более высоких температурах наблюдается рост проводимости, и при $T > 300$ К проводимость NaNO_2 в порах примерно на два порядка выше проводимости чистого нитрита натрия. Такое увеличение проводимости связано с частичным плавлением нитрита натрия в порах, которое происходит при температурах значительно ниже температуры плавления объемного NaNO_2 .

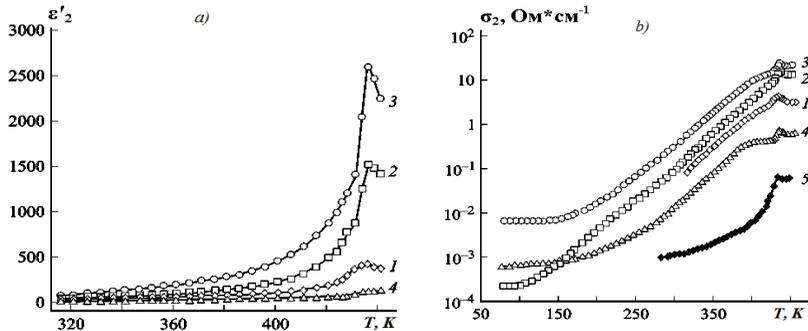


Рис. 13. Рассчитанные температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости (а) и электропроводности (б) NaNO_2 в порах матриц МСМ-41 (первый проход). Номера кривых 1-4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует проводимости чистого поликристаллического NaNO_2 .

Помимо линейных диэлектрических свойств нитрита натрия, внедренного в наноразмерные матрицы, были исследованы нелинейные диэлектрические свойства нанокompозита. В качестве заполняемых пористых матриц использовались мезопористые силикатные сита МСМ-41 с размерами пор 3.7, 2.6 и 2.3 нм. На рис. 14 представлены результаты измерений

диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники для поликристаллического и монокристаллического NaNO_2 . Проведенные исследования показали, что максимум диэлектрической проницаемости соответствует $T_c = 436$ К. Амплитуда третьей гармоники как для монокристалла, так и для прессованного образца NaNO_2 резко уменьшается при $T_c = 436$ К, что соответствует температуре исчезновения спонтанной поляризации. Следует отметить, что для поликристаллического NaNO_2 в сегнетоэлектрической фазе амплитуда третьей гармоники намного выше, чем для монокристалла. Это указывает на дополнительную природу нелинейности в поликристаллическом образце, по-видимому, обусловленной границами поликристаллов. Кроме того, для поликристаллического образца максимум генерации гармоники несколько смещен к низким температурам и сглажен, что свидетельствует о размытии сегнетоэлектрического фазового перехода.

Для матриц MCM-41 с размером пор 3.7 нм, заполненных NaNO_2 , максимальная амплитуда генерации третьей гармоники около сегнетоэлектрического фазового перехода резко возрастает по сравнению с объемными образцами. Максимальное значение коэффициента генерации третьей гармоники $\gamma = U_{3\omega}/U_\omega$ (U_ω и $U_{3\omega}$ – амплитуда подаваемого напряжения и амплитуда снимаемого сигнала на тройной частоте, соответственно) увеличивается более, чем в 5 раз. Эффект возрастания нелинейности в области фазового перехода дополнительно усиливается почти на порядок при уменьшении размера каналов-пор до 2.3 нм. При этом положения максимумов генерации третьей гармоники смещаются в сторону низких температур.

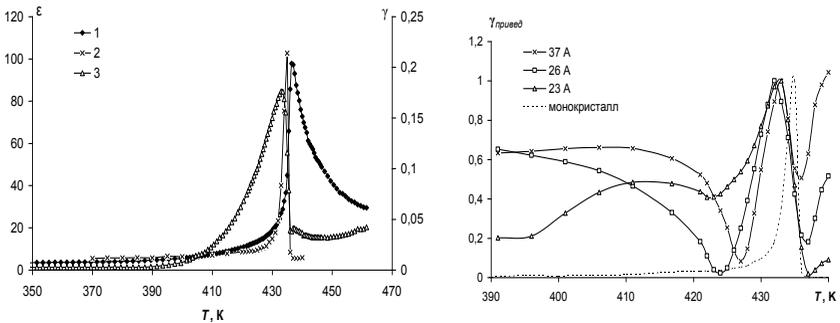


Рис. 14. Температурные зависимости: *a*) диэлектрической проницаемости (на частоте 2 КГц) для поликристаллического образца (1) и коэффициента генерации третьей гармоники γ для монокристалла (2) и для поликристаллического образца (3) NaNO_2 ; *b*) приведенного коэффициента генерации третьей гармоники для образцов с размерами пор 3.7, 2.6 и 2.3 нм. Пунктиром показана зависимость $\gamma_{\text{привед}}$ от температуры для монокристаллического нитрита натрия.

Существенная нелинейность выше структурных фазовых переходов, вероятно, связана с увеличением относительной доли расплава нитрита

натрия [8] и образованием большого количества подвижных ионов. Нелинейности подобного типа наблюдаются в плазме при приложении сильных электромагнитных полей [9].

Для исследования размерных эффектов в сегнетовой соли в качестве пористых матриц использовались окисные пленки Al_2O_3 , полученные путем анодирования химически чистого алюминия в растворе щавелевой кислоты. Средний размер пор определялся методами атомно-силовой микроскопии и для используемых образцов составлял 80 нм, толщина пленки составляла 50 – 60 мкм.

Температурная зависимость ϵ' на частоте 1 МГц для образца пористого алюминия, заполненного сегнетовой солью, представлена на рис. 15. Данные получены в режиме нагрева после охлаждения до температуры 80 К. На этом же рисунке приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для монокристалла, выросшего из раствора при внедрении сегнетовой соли в поры, с ориентацией полярной оси параллельно приложенному электрическому полю. Поскольку аномалии проницаемости в районе фазового перехода на частоте 1 МГц для заполненных пленок составляли не более 20 – 30% от соответствующих величин для монокристалла, графики приведены в относительном масштабе для удобства сравнения.

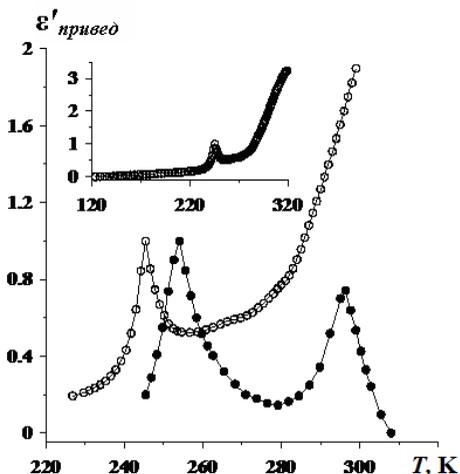


Рис. 15. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для монокристалла сегнетовой соли (пустые кружки) и для пленки со средним размером пор 80 нм, с введенной в поры сегнетовой солью (заполненные символы), вблизи точек фазовых переходов. На вставке показана такая же зависимость для заполненной пленки в широком температурном диапазоне

Как видно из рис. 15, для монокристаллической сегнетовой соли диэлектрическая проницаемость имеет ярко выраженные максимумы при температурах структурных фазовых переходов около 255 и 297 К. Для за-

полненной матрицы Al_2O_3 аномалия диэлектрической проницаемости в районе верхнего фазового перехода (297 К) не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии структурного перехода в наночастицах сегнетовой соли в пористом алюминии вплоть до температуры ее разложения. При приближении к температуре разложения диэлектрическая проницаемость монотонно возрастает. В то же время в районе нижнего фазового перехода имеется аномалия $\epsilon'(T)$, при этом максимум диэлектрической проницаемости (245 К) значительно сдвигается к низким температурам относительно точки нижнего фазового перехода в объемной сегнетовой соли.

В этой же главе приводятся результаты исследования: твердых растворов $Na_{1-x}K_xNO_2$ ($x = 0, 0.05$ и 0.1), внедренных в мезопористые силикатные материалы MCM-41 с размером пор 2.0 нм и 3.7 нм; размерных эффектов для образцов $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.1$), внедренных в матрицы с размерами пор 2.4 нм и 3.7 нм; мезопористых матриц MCM-41 с размером каналов 3.7 и 2.4 нм, заполненных $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$; бинарных смесей $K_{1-x}Ag_xNO_3$ с $x = 0.05$ и 0.1 в порах 3.7 нм.

Для составов $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$, внедренных в поры наноразмеров, с увеличением x постепенно возрастает температура фазового, а также наблюдается рост значений диэлектрической проницаемости, что обусловлено наличием ионно-миграционной поляризации.

В результате исследований, выполненных для образцов $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) в матрицах MCM-41 с размерами пор 3.7 и 2.4 нм, обнаружено существенное возрастание диэлектрической проницаемости в порах в сравнении с объемными образцами, обусловленное поляризацией Максвелла-Вагнера, и увеличение температур фазового перехода в ограниченной геометрии. Помимо этого с ростом x увеличивается проводимость. Влияние ограниченной геометрии на проводимость материалов в порах уменьшается с ростом концентрации KNO_3 .

Экспериментальные данные, полученные для нанокompозитов с солями $K_{1-x}Ag_xNO_3$ с $x = 0.05$ и 0.1 в порах 3.7 нм в режиме охлаждения, показали наличие перехода из фазы I в фазу II без образования промежуточной сегнетоэлектрической фазы. Тогда как, для бинарных солей в порах 2.6 нм при охлаждении сегнетоэлектрическая фаза $R3m$ формируется. Возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости с уменьшением размера пор для всех x связывается с влиянием Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

В работе экспериментально установлена зависимость свойств неоднородных сегнетоэлектрических материалов от спонтанной поляризации, наличия проводимости и размерных эффектов. Новым направлением в исследовании свойств сегнетоэлектриков является изучение взаимного влияния компонентов в сегнетоэлектрических неоднородных структурах. Предлагаются теоретические объяснения наблюдаемых эффектов.

1. Увеличение содержания нитрата натрия в твердых растворах $K_{1-x}Na_xNO_3$ приводит к повышению диэлектрической проницаемости, размытию $\epsilon'(T)$ и понижению температуры фазового перехода, как при нагреве, так и при охлаждении. Температурный гистерезис фазового перехода при изменении x с $x = 0$ до $x = 0.1$ увеличивается с 13 К до 20 – 24 К.
2. Для бинарных смесей $K_{1-x}Ag_xNO_3$ комплексные петли гистерезиса и наличие нескольких изгибов на ступеньках $\epsilon'(T)$, ярко выраженных для $x = 0.1$, по-видимому, связаны с формированием сложной структуры в смесях, не образующих твердых растворов. Проводимость смесей также существенно возрастает по сравнению с проводимостью нитрата калия и приобретает термоактивационный характер.
3. Для твердых растворов $Na_{1-x}K_xNO_2$ обнаружено существенное увеличение интервала несоразмерной фазы, соответствующей нитриту натрия при добавлении ионов K^+ . Показано, что зависимость $\epsilon'(x)$ имеет немонотонный характер, возрастая при x от 0 до 0.5 и убывая при x от 0.5 до 1. С увеличением содержания группы NO_3 в образцах $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$ происходит: возрастание ϵ' , уширение области фазового перехода и снижение T_i .
4. Добавление нитрата калия к нитриту натрия значительно повышает диэлектрическую проницаемость в твердых растворах $NaNO_2-KNO_3$, что связано с увеличением дефектности кристаллов и, как следствие, с возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации. На это указывает и температурная зависимость удельной проводимости $\sigma(T)$.
5. Показано, что с ростом содержания Ge для $Pb_{1-x}Ge_xTe$ (Ga) существенно растет ϵ и температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c . Релаксационные потери зависят от концентрации свободных носителей.
6. Проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрическом композите $(KNO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ степень влияния частиц $BaTiO_3$ на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO_3 определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.
7. Установлено, что эффекты взаимодействия частиц в композитах $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x} - (PbTiO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x} - (LiNbO_3)_x$ приводят к расширению сегнетофазы KNO_3 . Степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO_3 определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.
8. Для композитов $(NaNO_2)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ и $(NaNO_2)_{1-x} - (KNO_2)_x$ наблюдается значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия проницаемости, которая отсутствует на этих частотах для монокристаллов

- NaNO_2 . Действительная часть диэлектрической проницаемости при охлаждении от парафазы до 273 К меньше, чем при нагреве, в то время как для $\text{tg } \delta$ наблюдается обратная зависимость. Наблюдается изменение области существования несоразмерной фазы.
9. Экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные особенности поведения композита $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$: эффект взаимодействия увеличивает T_o при нагревании; сдвиг фазового перехода сопровождается значительным его размытием; на зависимости $\epsilon'(T)$ наблюдается температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на фазовый переход первого рода.
 10. Полученные результаты для нитрита натрия, внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, свидетельствуют о существенном различии нелинейных свойств нанокompозитов и объемных материалов, выражающемся в температурном сдвиге и уширении максимума генерации третьей гармоники в области фазовых переходов, возрастании нелинейности в зависимости от размера пор, явлении старения.
 11. Установлено, что уровень теплового шума в регулярных однонаправленных пористых пленках МСМ-41 примерно в два раза выше, чем для прессованных образцов, что повышает чувствительность шумовых измерений в пленке. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке МСМ-41 снижается относительно точки перехода для объемного нитрита натрия на такую же величину, как и для нитрита натрия в прессованном порошке МСМ-41.
 12. Для ТGS, внедренного в пористые матрицы с различными размерами и упорядоченностью пор, выполненные исследования, показали, что для всех образцов температура, соответствующая максимальному значению диэлектрической проницаемости, практически совпадает и соответствует температуре фазового перехода объемного поликристаллического образца. Во всех образцах ТGS, внедренного в пористые матрицы, происходит размытие максимума $\epsilon'(T)$, обусловленное не только размерами, но и степенью упорядочения пор.
 13. Сравнительные измерения, проведенные для нанокompозитов на основе пористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью, и монокристаллов сегнетовой соли в диапазоне температур, перекрывающем точки двух фазовых переходов, выявили значительное расширение области существования полярной фазы в наносостоянии как за счет понижения температуры нижнего перехода, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.
 14. Установлено, что для составов твердых растворов $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$, внедренных в поры наноразмеров, происходит постепенное увеличение температуры фазового перехода с ростом x , а также возрастание диэлектрической проницаемости, что обусловлено наличием ионно-миграционной поляризации. Помимо этого по сравнению с объемными

ми образцами растет проводимость за счет увеличения дефектности и снижения энергии активации с уменьшением размеров частиц.

15. Исследования, проведенные для образцов твердых растворов $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) в матрицах МСМ-41 с размерами пор 3.7 и 2.4 нм, показали существенное возрастание диэлектрической проницаемости в порах в сравнении с объемными образцами, связанное с поляризацией Максвелла-Вагнера, и увеличение температур фазового перехода в ограниченной геометрии. Выявлено возрастание проводимости при увеличении x . Показано, что влияние ограниченной геометрии на проводимость материалов в порах уменьшается с ростом концентрации KNO_3 .
16. При охлаждении нанокompозитов с солями $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ с $x = 0.05$ и 0.1 от температур ниже 450 К в порах 3.7 нм происходит переход из фазы I в фазу II без образования промежуточной сегнетоэлектрической модификации. Однако, введение бинарных солей в поры 2.6 нм приводит к формированию сегнетоэлектрической фазы $R3m$ при охлаждении. Возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости с уменьшением размера пор для всех x связывается с влиянием Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов.

Объяснение полученных экспериментальных результатов дается в рамках теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга. Для феноменологического описания сегнетоэлектрических неоднородных систем необходимо учитывать потенциалы отдельных компонент и энергию взаимодействия компонент между собой. Природа и величина взаимного влияния компонент будет определяться свойствами исходных компонент и структурой материала.

Для твердых сегнетоэлектрических растворов, согласно теории Ландау, термодинамический потенциал имеет вид:

$$F = F_s + F_x + F_{xx},$$

где слагаемое F_s описывает поведение термодинамического потенциала в случае нулевой концентрации примеси (термодинамический потенциал основной подсистемы), F_x описывает вклад концентрационной подсистемы, а F_{xx} характеризуют их взаимодействие.

В случае сегнетоэлектрических композитов, состоящих из полярных частиц конечных размеров, необходимо учесть электрические взаимодействия между отдельными частицами. Таким образом, свободная энергия системы сегнетоэлектрических частиц (в отсутствии внешнего электрического поля) будет включать суммы энергий системы частиц и энергии диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} , которая имеет вид:

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

где V_i , V_j и \mathbf{p}_i , \mathbf{p}_j – объемы и поляризация частиц компонент, соответственно, r_{ij} – является экстраполяционной длиной, которая определяется распре-

делением частиц в образце. При рассмотрении взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде нужно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Это отличие приводит к тому, что в энергии диполь-дипольного взаимодействия фигурируют не истинные дипольные моменты, а их некоторые эффективные значения \mathbf{p}^* , \mathbf{E}^* – эффективное локальное поле, действующее на i -й диполь со стороны ближайших частиц. Энергия диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

Кроме того отличительной чертой композитов и особенно нанокompозитов является развитая сеть внутренних границ раздела, градиентов напряжений и химических потенциалов между отдельными частицами, которые тоже приводят к процессам межфазного взаимодействия в системе. Это обусловлено тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. Для учета поверхностных явлений в свободную энергию необходимо добавить слагаемое ΔF_s , учитывающее поверхностный вклад

$$\Delta F_s = \sum_{S_i} \sigma_i dS_i + \sum_{S_i} \mu_i dN_i + \sum_{S_i} \int \varphi_i \delta_i dS_i$$

где σ_i – поверхностное натяжение, S_i – площадь поверхности частицы, μ_i , N_i – химический потенциал и число частиц в системе i -го компонента, φ_i – электрический потенциал, δ_i – плотность поверхностного заряда.

Слагаемое σdS дает большой вклад в общую энергию систем с высоко развитой поверхностью межфазных границ. Образование на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или экранирования спонтанной поляризации, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил приводит к появлению электрических поверхностных явлений: поверхностной проводимости, поверхностного электрического потенциала, электронной эмиссии и т.д. Эти факторы являются причиной возникновения поляризации Максвелл-Вагнера.

На стадии зарождения фаз на фазовые процессы оказывают влияние поверхностные явления. Минимум термодинамического потенциала системы при постоянных объеме, температуре и химических потенциалах компонентов, соответствует экстремуму площади поверхности S : минимуму при $\sigma > 0$ и максимуму при $\sigma < 0$.

На основе термодинамического метода можно определить направленность процессов, определить влияние отдельных компонент в неоднородных системах на межфазное взаимодействие, а, следовательно, оценить стабильность исследуемой системы.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Стукова, Е.В. Взаимное влияние компонентов в сегнетоэлектрических композитах / Е.В. Стукова // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77. – №8. – С.1122 – 1125.
2. Stukova, E.V. The Study of the Ferroelectric Phase Transition in Nanoscale Sodium Nitrite by the Method of Thermal Noise / E.V. Stukova, S.B. Baryshnikov, Yu.A. Shatskaya, E.V. Charnaya, Yu.V. Patrushev. // Physics Procedia. – 2012. – V.23. – P. 77 – 80.
3. Стукова, Е.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ / Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – №2. – С. 22 – 27.
4. Маслов, В.В. Влияние свободных носителей на температуру фазового перехода в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ В.В. / Маслов, С.В. Барышников, Е.В. Стукова // Известия Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена. – 2012. – № 147. – С. 72 – 81.
5. Stukova, E.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ Composites / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov// Inorganic materials: applied research. – 2011. – V.2. – N5. – P.434 – 438.
6. Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Перспективные материалы. – 2011. – №13. – С.801 – 805.
7. Стукова, Е.В. Исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия, методом нелинейной диэлектрической спектроскопии / Е.В. Стукова, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, D. Michel, C. Tien // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т.75. – №5. – С. 752 – 754.
8. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$ / Е.В. Стукова, В.В. Маслов, С.В. Барышников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2011. – №138. – С.58 – 65.
9. Baryshnikov, S.V. Ferroelectricity in Rochelle Salt Nanoparticles Confined to Porous Alumina / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, Cheng Tien // Ferroelectrics. – 2010. – V. 396:1. – P. 3 – 9.
10. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, Tien Cheng, D. Michel // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып.2. – С. 365 – 369.

11. Шацкая, Ю.А. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнето-электрических композитах / Ю.А. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2010. – №1. – С. 36 – 41.
12. Барышников, С.В. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, Tien Cheng // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52. – Вып.7. – С. 1347 – 1350.
13. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства триглицинсульфата в пористых матрицах / Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т.12. – №4. – С. 97 – 99.
14. Stukova, E.V. Expansion of The Ferroelectric Phase Temperature Interval In The Composites $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ And $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov // World Journal of Engineering. – 2010. – N3. – P.1055 – 1057.
15. Baryshnikov, S.V. Nonlinear dielectric properties of NaNO_2 in silicate matrices MCM-41 / S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, E.V. Charnaya, D. Michel, Tien Cheng // Fundamental Problems of Micro/Nano-systems Technologies (MNST), 2010 IEEE 2nd Russia School and Seminar on Digital Object Identifier: 10.1109/MNST.2010.5687127. – 2010. – P. 14-16.
16. Baryshnikov, S.V. Phase transitions in $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$ embedded in molecular sieves / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, Cheng Tien, D. Michel. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V.21. – P.325902 – 325907.
17. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства смешанных сегнето-электриков $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, С. Tien, W. Bohlmann, D. Michel // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51. – Вып.6. – С. 1772 – 1776.
18. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ / Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, В.В. Маслов // Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. – 2009. – № 95. – С. 133 – 138.
19. Stukova, E.V. Size effects in solid solutions $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ / E.V. Stukova, E.S. Astapova, E.A. Vanina // Rare metals. – 2009. – V.28. – P.637 – 639.
20. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ в мезопористых силикатных матрицах / Е.В. Стукова // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т.11. – №4. – С. 534 – 539.
21. Baryshnikov, S.V. Dielectric Properties of Mesoporous Sieves Filled with NaNO_2 / S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, C. Tien, E.V.

- Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann // *Ferroelectrics*. – 2008. – V.363. – P. 177 – 186.
22. Барышников, С.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO_2 / С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т.49. – Вып.4. – С. 751 – 755.
 23. Baryshnikov, S.V. Studies of dielectric properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ near ferroelectric phase transition / S.V. Baryshnikov, A.S. Baryshnikov, E.V. Stukova // *Перспективные материалы. Специальный выпуск*. – 2007. – Т.1. – С.217 – 219.
 24. Барышников, С.В. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, Cheng Tien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т.48. – Вып.3. – С. 551 – 557.
 25. Baryshnikov, S.V. Phase transitions in nanometer size particles / E.V. Charnaya, N.P. Andriyanova, E.V. Stukova // *Journal of Guangdong Non-ferrous metals*. – 2005. – V.15. – P.272 – 275.
 26. Stukova, E.V. Dielectric properties ferroelectric composites $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov // *Symposium Proceedings «2010 Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technologies»* (May 24 –28, 2010, Harbin, China). – P.249 – 254.
 27. Shatskaya, Yu.A. Dipole-dipole interaction in the ferroelectric composite $(\text{TGS})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ / Yu.A. Shatskaya, S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova // *Symposium Proceedings «2010 Joint China-Russia Symposium on Advanced Materials and Processing Technologies»* (May 24 – 28, 2010, Harbin, China). – P.221 – 226.

Цитируемая литература

1. *Ferroelectrics – Material Aspects*. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011. – 518 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects>.
2. *Ferroelectrics – Applications* / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011. – 250 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications>.
3. Михайлов, М. М. Радиационная стойкость терморегулирующих покрытий на основе титаната бария, модифицированного микро- и нанопорошками оксида алюминия и диоксида циркония / М. М. Михайлов, А. Н. Лапин, Н. В. Дедов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – №3. – С. 45 – 50.

4. Ролов, Б.Н. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Рига: Зинатне, 1978. – 216с.
5. Санников, Д.Г. К термодинамической теории несоизмерных фазовых переходов в окрестности точки Лифшица на примере сегнетоэлектрика NaNO_2 / Д.Г.Санников // ФТТ. – 1981. – Т.23. – №10. – С.3140 – 3145.
6. Высочанский, Ю.М. Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка // УФН. – 1992. –Т.162. – № 2. – С.139 – 160.
7. Michelson, A.P. Phase diagrams near the Lifshitz point. I. Uniaxial magnetization / A.P. Michelson // Phys. Rev. B – 1977. – V.16. – P. 577 – 584.
8. Tien, C. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves / C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann / Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72, 10. – P. 104105.
9. Гинзбург В.Л. Нелинейные явления в плазме, находящейся в переменном электромагнитном поле / В.Л. Гинзбург, А.В. Гуревич/ УФН. – 1960. – Т.70. – С.393-428.