

*На правах рукописи*



Алексеева Ольга Александровна

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Специальность 01.04.04 — физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник  
**Набережнов Александр Алексеевич**

**Официальные оппоненты:**

**СОЛОВЬЕВ Владимир Гаевич**

доктор физико-математических наук, профессор  
профессор кафедры физики физико-математического факультета  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Псковский государственный университет»

**ЧЕРНЕНКОВ Юрий Петрович**

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
заведующий лабораторией физики кристаллов Отделения нейтронных исследований  
Федерального государственного бюджетного учреждения  
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Защита состоится «20» декабря 2018 года в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Доктор технических наук, профессор

Коротков Александр Станиславович



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Сегнетоэлектрические материалы обладают широким спектром функциональных свойств, таких как высокая диэлектрическая проницаемость, поляризация, которая может быть переключена внешним электрическим полем, пьезоэлектрические свойства, высокая нелинейная оптическая активность, пироэлектричество и нелинейное диэлектрическое поведение. Эти свойства делают сегнетоэлектрики востребованным материалом в устройствах микроэлектроники, например, в разнообразных датчиках, актюаторах, инфракрасных детекторах, СВЧ-фильтрах, энергонезависимых запоминающих устройствах [1-4]. Поэтому исследование свойств этого класса материалов с целью дальнейшей их оптимизации в условиях все возрастающих требований к параметрам электронных приборов является актуальной задачей и привлекает внимание большого количества исследователей в мире.

Современные искусственные сегнетоэлектрические материалы обычно имеют гетерогенную структуру. Причиной этого являются высокие требования к функциональным свойствам со стороны различных практических применений, достижение которых в значительной степени обеспечивается за счет изменения макроструктуры или других специальных структур этих материалов. Поиск материалов, обладающих специфическими сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, увеличил интерес к изучению и внедрению гетерофазных сегнетоэлектрических композитов. Большой интерес к исследованию свойств сложных композитных соединений в последнее время связан с тем, что такие структуры имеют аномальные свойства по сравнению с «обычными», однородными по составу веществами. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны сегнетоэлектрические композитные материалы на основе смесей поликристаллических порошков с микрометровыми размерами частиц сегнетоэлектриков  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  с примесью частиц активных диэлектриков, проявляющих сегнетоэлектрические свойства ( $\text{BaTiO}_3$ ) и пассивных (несегнетоэлектрических) диэлектриков ( $\text{KNO}_2$ ). Выбранные компоненты композитов являются модельными объектами с хорошо изученными макроскопическими свойствами, что облегчает анализ результатов исследования возможных модификаций их свойств в композитах. Сегнетоэлектрическим нанокompозитным материалам как объектам, свойства которых чрезвычайно чувствительны к размерным эффектам, вызванным повышенной ролью поверхностных или граничных эффектов, что открывает новые возможности модификации свойств материалов и функциональных параметров приборов, уделяется особое внимание. Одним из наиболее простых и распространенных способов изготовления подобных материалов является внедрение веществ в пористые матрицы. В данной работе исследовался нанокompозитный материал (НКМ) на основе сегнетоэлектрика  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в пористые щелочно-боросиликатные стекла с разветвленной системой сквозных пор нанометрового размера.

Перовскитные свинец-содержащие сегнетоэлектрики-релаксоры  $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$  обладают отличными диэлектрическими свойствами, широким диэлектрическим максимумом и большими пьезоэлектрическими и электрострикционными коэффициентами. Ферровольфрамат свинца  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  (PFW) привлекает повышенное внимание из-за высоких значений диэлектрической проницаемости и низких температур синтеза ( $\sim 950^\circ \text{C}$ ). Эти характеристики делают его хорошим материалом для многослойных конденсаторов с недорогими легкоплавкими электродами (такими как сплавы Ag-Pd). Формирование твердого раствора с титанатом свинца РТ модифицирует релаксорные свойства PFW, и его диэлектрический отклик становится более близким к классическому сегнетоэлектрическому поведению [5]. Другая интересная особенность PFW связана с мультиферроидным магнитоэлектрическим поведением, т.е. сосуществованием электрического и магнитного упорядочения, наблюдаемого в этом материале [6]. Сосуществование сегнетоэлектрической и магнитной подсистем дает возможность управлять магнитными свойствами через электрические поля и наоборот,

что предоставляет широкую потенциальную возможность для использования этих материалов в спинтронике, в запоминающих устройствах, использующих электрические и/или магнитные поля для операций чтения / записи [7].

**Целями диссертационной работы** являются:

- определение микроскопических механизмов, приводящих к появлению аномалий их диэлектрических свойств в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$  и выявление возможных общих закономерностей влияния примесей на диэлектрические свойства, кристаллическую структуру и фазовые переходы.

- выявление структурных особенностей и уточнение фазовой диаграммы «состав-температура» мультиферроидных твердых растворов  $(1-x)(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)+(x)(\text{PbTiO}_3)$  в области морфотропной фазовой границы, приводящих к появлению высоких значений диэлектрических свойств.

- установление микроскопической природы диэлектрических аномалий, наблюдаемых в наночастицах  $\text{NaNO}_2$ , полученных при введении в пористые стекла со средним диаметрами пор 20 и 46 нм.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные задачи:

1. Получение информации о кристаллической структуре и фазовом составе объектов исследования из анализа дифракционных спектров, полученных методами порошковой дифракции нейтронов и синхротронного излучения.

2. Построение фазовой диаграммы структура-состав сегнетоэлектрического композита  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  на основе анализа зависимости температурного диапазона существования сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  от содержания примеси в композите.

3. Получение информации о температурной эволюции кристаллической структуры твердых растворов  $(1-x)(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)(\text{PbTiO}_3)$  двух составов  $x=0.2$  и  $0.3$ , соответствующих области морфотропной фазовой границы, в широком температурном диапазоне.

**Методы исследования:** Для исследования диэлектрических свойств и структуры вышеперечисленных систем применялись следующие методики:

1. Дифракция нейтронов и синхротронного (рентгеновского) излучения.
2. Диэлектрическая спектроскопия.

**Научная и практическая значимость работы.** Изложенные в диссертации результаты расширяют представления о взаимосвязи структуры и диэлектрических свойств в неоднородных сегнетоэлектрических материалах, могут быть использованы при разработке новых композитных материалов, обладающих уникальными функциональными характеристиками, для создания приборов микро и нанoeлектроники.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

- Релаксационные процессы, связанные с поляризацией Максвелла-Вагнера, приводят к появлению дополнительного, не наблюдающегося в чистых поликристаллических образцах  $\text{NaNO}_2$ , максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  при  $x=0,05$  и  $x=0,1$  вблизи  $T \sim 420$  К на низких частотах 0.1-10 Гц при нагреве.
- Расширение температурного диапазона существования сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  в композитах  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  в диапазоне концентраций  $0.25 < x < 0.5$  подтверждено структурными исследованиями.
- Аномалии температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения в наночастицах  $\text{NaNO}_2$ , внедренных в пористое стекло со средним диаметром пор 20 и 46 нм, и существенное различие значений КТР для наночастиц  $\text{NaNO}_2$  в параэлектрической фазе при нагреве и охлаждении.

- Существование кубической и тетрагональной фаз в мультиферроидных твердых растворах  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 + (x)\text{PbTiO}_3$  при  $x=0.2$  и  $0.3$ , соответствующих области морфотропной фазовой границы, в широком температурном интервале вплоть до  $T = 90$  К и присутствие случайных статических смещений ионов свинца из основной кристаллографической позиции (000) величиной порядка  $0.16 \text{ \AA}$ .

**Достоверность результатов**, полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных экспериментальных методик, таких как дифракция нейтронов и синхротронного излучения, диэлектрической спектроскопии, самосогласованностью результатов, полученных различными методами, и использованием современных средств анализа экспериментальных данных.

#### **Личный вклад автора.**

Основные результаты получены автором, либо при его непосредственном участии. Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы докладов на конференциях. В исследованиях, проведенных в соавторстве, автор принимал активное участие в планировании экспериментов и обсуждении результатов.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях, в частности на International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (IWRWF-2013), 1-6 июля 2013, г. Санкт-Петербург, Россия, VI Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2013, 15-18 октября 2013, г. Минск, Беларусь, всероссийской конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» 23-27 сентября 2014 г, г. Благовещенск, Россия, International conference "Condensed matter research at the IBR-2", 11.10.15-15.10.15, г. Дубна, Россия, всероссийской конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» 22-24 сентября 2016, г. Хабаровск, Россия, международной молодежной конференции Физика.СПб, , 01-03 ноября 2016, г. Санкт-Петербург, Россия, международной конференции "Science and Progress - 2016", 17-21 октября 2016, г. Санкт-Петербург, Россия, XIV Международной конференции по физике диэлектриков (Диэлектрики-2017), 29 мая-02 июня 2017 г., Санкт-Петербург, Россия, XV региональной научной конференции " Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование ", 26 - 30 сентября 2017, г. Благовещенск, Россия, 14-ом международном Российско-японском симпозиуме по сегнетоэлектричеству, 14-18 мая 2018, г. Санкт-Петербург, Россия.

**Результаты диссертации отражены в 18 печатных работах**, в том числе в 7 статьях в изданиях, входящих в перечень ВАК и 11 сборниках материалов конференций.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, включает 3 таблицы, 49 рисунков и библиографию из 260 наименования. Общий объем 133 страниц машинописного текста.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, определена цель и задачи работы, обоснованы научные новизна и значимость, а также практическая ценность работы, достоверность результатов и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Содержатся сведения об апробации работы.

**В первой главе** определяется понятие сегнетоэлектрических композитов, дана их классификация по морфологии, приводится обзор ряда работ, посвященных теоретическим и экспериментальным исследованиям неоднородных сегнетоэлектрических материалов, в которых неоднородность проявляется как на микро-, так и наномасштабах. Рассматриваются твердые растворы, механические смеси, а также нанокompозитные сегнетоэлектрические материалы.

Во второй главе приводится краткое описание использованных в работе экспериментальных методик.

Третья глава состоит из 3 разделов, в которых приводятся результаты исследования сегнетоэлектрических композитных материалов на основе смесей порошков соответствующих компонент с размерами частиц порядка десятка-сотни микрометров.

В первом разделе приведены результаты комплексного исследования эволюции структуры и диэлектрического отклика сегнетоэлектрического композита на основе смеси поликристаллических порошков  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{BaTiO}_3$  при двух значениях концентрации примеси  $\text{BaTiO}_3$  5 и 10 об. %. В присутствии примеси  $\text{BaTiO}_3$  температурные и частотные зависимости диэлектрического отклика образующихся композитов приобретают ряд особенностей, не наблюдающихся в чистом поликристаллическом порошке  $\text{NaNO}_2$  [8]. Например, температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  и тангенса диэлектрических потерь композитов состава  $x=0.05$  и  $0.1$  при нагреве имеют два максимума, один из которых при температуре Кюри для чистого  $\text{NaNO}_2$  ( $T_C=437$  К), а второй при температуре  $\approx 420$  К, при этом значение  $\epsilon$  в максимуме сильно зависит от частоты, а сам максимум явно выражен на низких частотах порядка 1-10 Гц, но при повышении частоты значение  $\epsilon$  в максимуме резко уменьшается. При охлаждении подобный пик на температурной зависимости  $\epsilon'(T)$  в исследованных композитах не обнаружен. Для композитов с различной концентрацией примеси и размером частиц  $\text{BaTiO}_3$  температуры, при которых наблюдались аномалия диэлектрического отклика, оказались одинаковыми.

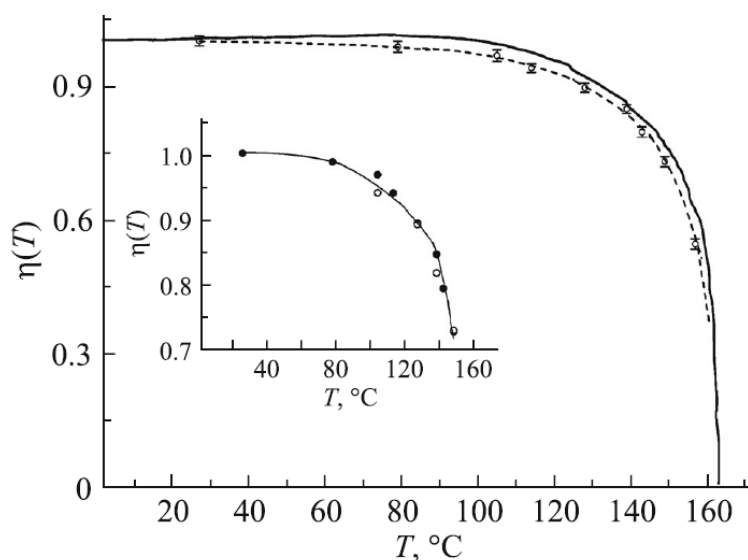


Рис. 1. Температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$  композита  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  состава  $x=0.9$  (пустые окружности, штриховая линия – результат процедуры сглаживания) и чистого  $\text{NaNO}_2$  (сплошная линия). На вставке на рисунке приведены значения параметра порядка  $\eta(T)$  при нагреве (черные квадраты, сплошная линия) и при охлаждении (пустые окружности) для композита  $x=0.9$ .

Полученные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка для композитов с составами  $x=0.05$  и  $0.1$  не отличаются в пределах ошибок от зависимости для чистого нитрита натрия, причем при нагреве и охлаждении практически совпадают (Рис.1). Особенности  $\eta(T)$  вблизи температуры аномалии диэлектрического отклика 420 К не обнаружено, наблюдается лишь некоторое уменьшение параметра порядка в композитах по сравнению с порошком чистого  $\text{NaNO}_2$ . Соответственно, гипотеза о расширении

Появление аномального температурного максимума диэлектрической проницаемости может быть связано, например, с фазовым переходом в частицах титаната бария, если предположить, что в присутствии поляризованных частиц нитрита натрия происходит сдвиг температуры ФП  $\text{BaTiO}_3$  и/или значительное увеличение температурного гистерезиса (ФП в  $\text{BaTiO}_3$  относится к первому роду).

Однако в результате проведенного анализа полученных дифракционных данных изменений температуры фазового перехода и/или расширения температурного гистерезиса ФП в частицах  $\text{BaTiO}_3$  в композитах не обнаружено.

температурного интервала несоответствующей фазы  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  не подтверждается.

Таким образом, проведенные структурные исследования позволяют заключить, что наблюдаемая в данных композитах аномалия диэлектрического отклика с какими-либо фазовыми структурными переходами в компонентах композита не связана.

На следующем этапе был проведен частотный анализ температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости композитов и чистого нитрита натрия, полученных в широком температурном диапазоне 300-470 К. Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости аппроксимировались функцией, включающей вклады n-релаксационных процессов обобщенного вида Коул-Коула (СС), проводимости на постоянном токе (далее DC проводимость) и  $\epsilon_\infty$ :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n CC_i + j \frac{\sigma_{DC}}{\omega \epsilon_0} = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \epsilon_i}{1 + (i\omega \tau_i)^{\alpha_i}} + j \frac{\sigma_{DC}}{\omega \epsilon_0},$$

1. где  $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_s$  - статическая диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_\infty$  - вклад фононных мод и электронной поляризуемости,  $\tau = 1/f$  - характерное время (частота) релаксации,  $\alpha$  - параметр, характеризующий ширину функции распределения времен релаксации,  $\sigma_{DC}$  - DC проводимость (проводимость на постоянном токе). Параметры аппроксимации вычислялись методом Левенберга-Марквардта [9].

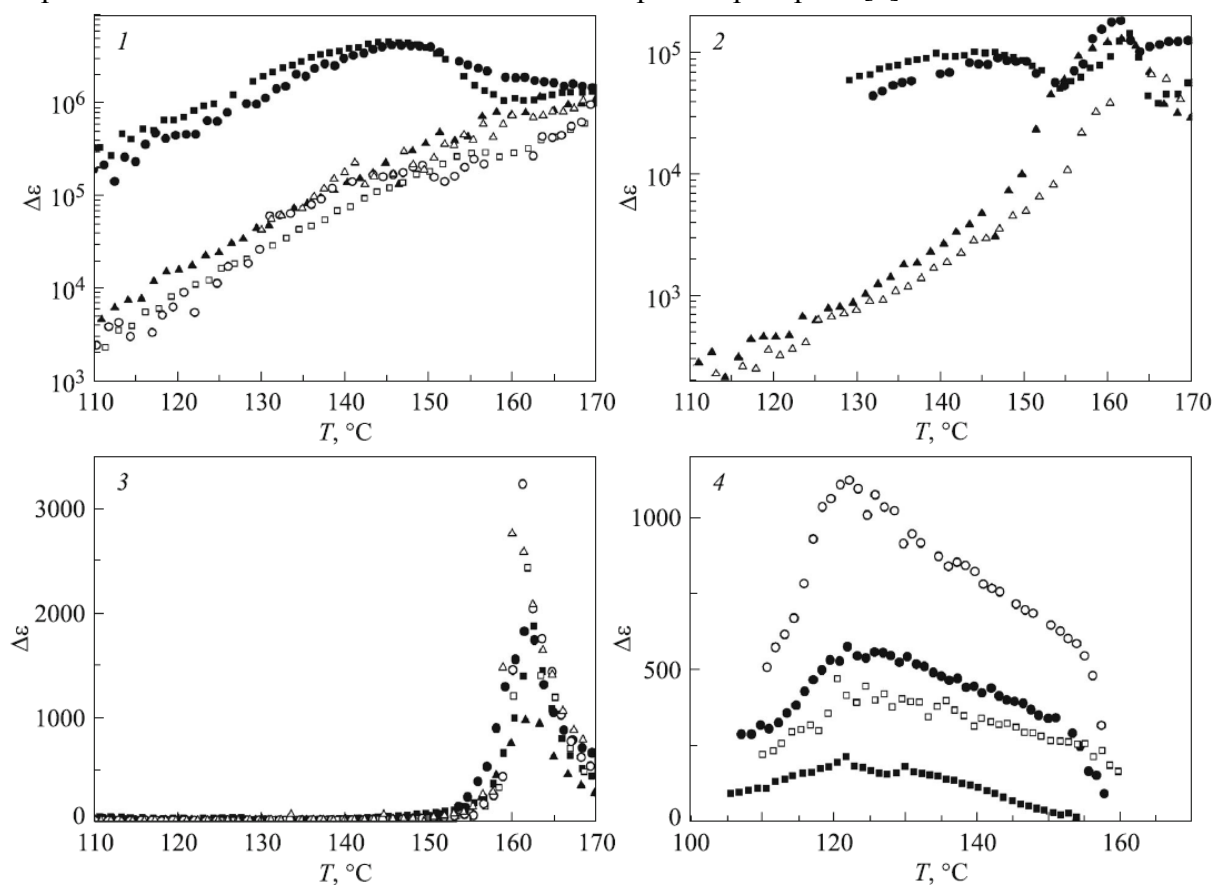


Рис. 2. Температурные зависимости параметров  $\Delta \epsilon$  релаксационных процессов 1,2,3 (наблюдаемых как в чистом  $\text{NaNO}_2$ , так и в композитах) и 4 (наблюдаемого только в композитах) для образцов двух составов  $x=0.05$  (квадраты),  $0.1$  (кружки) и чистого  $\text{NaNO}_2$  (треугольники) при нагреве (закрашенные символы) и охлаждении (пустые символы).

Наилучшее качество описания частотных зависимостей диэлектрической проницаемости композитов было достигнуто описанием функцией, включающей 4 вклада с характерными частотами релаксации  $f \sim 0,1-1$  Гц (процесс 1),  $f \sim 1-10$  Гц (процесс 2) и  $f \sim 10-100$  кГц (процесс 3) (которые выявлены также и в чистом  $\text{NaNO}_2$ , с такими же

значениями частоты релаксации), а также вкладом на частотах  $f \sim 0,1-1$  кГц (процесс 4), наблюдающимся только в композитах и, вероятно, связанным с процессом релаксации в BaTiO<sub>3</sub>. (рис.2).

Температурное поведение процессов 1 и 2 принципиально различается в композите и в чистом веществе: при нагреве для них обнаруживается дополнительный температурный максимум  $\Delta\epsilon$  при  $T = 420$  К, который в чистом нитрите для этих процессов не наблюдается (рис. 2, 1,2). Для высокочастотного процесса 3 подобный максимум не наблюдается (рис. 2, 3). Зависимость  $\Delta\epsilon(T)$  для процесса релаксации 4, относящегося к частицам BaTiO<sub>3</sub>, имеет температурный максимум вблизи  $T \sim 396$  К, что соответствует фазовому переходу в титанате бария BaTiO<sub>3</sub>. Проводимость композитов также демонстрирует температурный максимум при  $T=420$  К, существующий при нагреве и отсутствующий при охлаждении.

Таким образом, частотный анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости композитов выявил что основной вклад в аномалию диэлектрического отклика, наблюдаемого в композитах при нагреве в районе  $T=420$  К связан с некоторыми низкочастотными релаксационными процессами. По-видимому, они связаны с так называемой релаксацией Максвелла-Вагнера, характерной для гетерофазных структур, возникающей в связи с релаксацией объемного заряда, накапливающегося на границах раздела фаз с различной диэлектрической проницаемостью и проводимостью. Уменьшение диэлектрической проницаемости при температурах выше  $T \sim 420$  К может быть обусловлено «рассасыванием» заряда на границах в результате активации процесса проводимости частиц BaTiO<sub>3</sub> при этой температуре. При охлаждении вклад этих зарядов в поляризацию композита незначителен, так как охлаждение началось с области температур, в которых NaNO<sub>2</sub> находится в параэлектрической фазе и отсутствует спонтанная поляризация. Этот факт может объяснить отсутствие максимума диэлектрической проницаемости при  $T \sim 420$  К при охлаждении.

Во втором разделе приводятся результаты исследования температурной эволюции структуры сегнетоэлектрических композитов на основе смесей поликристаллических порошков на основе сегнетоэлектриков KNO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> трех составов  $x=0,25, 0,5$  и  $0,53$ . В KNO<sub>3</sub> сегнетоэлектрическая фаза (часто ее обозначают как  $\gamma$ -фаза) наблюдается только при охлаждении в ограниченном температурном диапазоне примерно 378-397 К, параэлектрические фазы, существующие ниже и выше этого интервала обозначают как  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Проведенные структурные исследования показали, что в композитах  $(1-x)KNO_3 + (x)BaTiO_3$  составов  $x = 0,25$  и  $0,50$  температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия значительно увеличивается по сравнению с чистым KNO<sub>3</sub>, что согласуется с ранее проведенными исследованиями диэлектрического отклика данных композитов [10-11]. При охлаждении температуры верхнего фазового перехода из  $\beta$ - в  $\gamma$ -фазу для всех исследованных образцов лежат в интервале 395 – 405 К (точнее установить не позволила температурная сетка измерений), что довольно близко к известному значению температуры перехода из  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу  $T = 397$  К для чистого нитрата калия. Проведенные измерения позволили установить, что в композите с составом  $x = 0,25$  сегнетоэлектрическая фаза KNO<sub>3</sub> существует как минимум вплоть до температуры 350 К (ниже которой измерения не проводились, поэтому точная нижняя температурная граница существования сегнетофазы нитрита калия не установлена в данной работе), что значительно ниже температуры фазового перехода из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу для чистого KNO<sub>3</sub> (378 К). Для состава  $x = 0,50$  в целом картина аналогична, за исключением того, что ниже температуры 375 К в композите обнаружено некоторое количество низкотемпературной  $\alpha$ -фазы, однако содержание сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы преобладающее. Для состава  $x = 0,53$  сегнетоэлектрическая фаза KNO<sub>3</sub> при охлаждении наблюдается только при температурах вблизи 395 К, т. е. в области, где титанат бария находится в параэлектрической фазе, при  $T \leq 385$  К обнаружена только параэлектрическая альфа фаза нитрита калия. Это говорит о том, что существует некоторая пороговая



концентрация титаната бария, выше которой существование сегнетоэлектрической фазы нитрата калия подавляется.

Полученные результаты позволяют говорить о влиянии поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  на фазовый переход  $\text{KNO}_3$  из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу. Можно полагать, что в результате действия эффективного электрического поля дипольных моментов поляризованных частиц титаната бария на объемный заряд, скапливающийся на границах частиц композита, происходит деформация и индуцирование механических напряжений в частицах нитрита калия, что вызывает понижение температуры нижнего фазового перехода. Отметим, что этот факт хорошо согласуется с фазовой диаграммой нитрата калия при приложении давления [12].

В третьем разделе приводятся результаты исследования температурной эволюции структуры композита на основе смеси порошков сегнетоэлектрика нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и диэлектрика нитрита калия  $\text{KNO}_2$  при концентрации примеси нитрита калия  $x=0.05, 0.1$  и  $0.2$ . Диэлектрические исследования данных композитов [13], выявили существование аномалии диэлектрического отклика композитов при нагреве, а именно присутствие на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (кроме скачка проницаемости при температуре  $T=437$  К, соответствующей фазовому переходу в нитрите натрия) дополнительного температурного максимума при  $T=424$  К, явно выраженного в низкочастотной области  $f \sim 10^{-1}-10^5$  Гц. При охлаждении наблюдался только один широкий максимум вблизи  $T \approx 418$  К.

Аномалия диэлектрического отклика, наблюдаемая при нагреве композитов, может быть связана, например, со сдвигом температуры перехода из сегнетоэлектрической в несоразмерную фазу в  $\text{NaNO}_2$  и расширением температурного диапазона существования несоразмерной фазы. В этом случае появление значительной доли несоразмерной фазы в композитах в температурной области 424-437 К при нагреве должно приводить к существенной разнице между температурными зависимостями параметра порядка  $\eta(T)$ , полученными для чистого  $\text{NaNO}_2$  и для композитов.

Температурные зависимости  $\eta(T)$  для чистого  $\text{NaNO}_2$  и композитов показаны на рисунке 3.

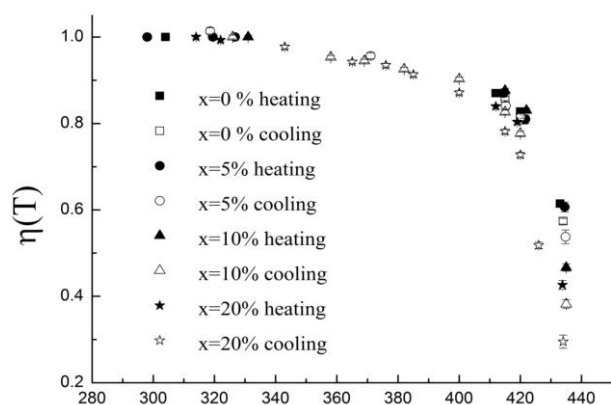


Рис. 3. Температурные зависимости параметра порядка в композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$  при  $x=0.05, 0.1$  и  $0.2$  и в чистом  $\text{NaNO}_2$ .

зависимостей  $\eta(T)$  при нагреве и охлаждении для всех композитов и чистого  $\text{NaNO}_2$  является прямым экспериментальным доказательством того, что максимум  $\epsilon'(T)$  при охлаждении не связан ни со значительным сдвигом (при охлаждении)  $T_C$  для композитов с  $\text{NaNO}_2$ , ни с появлением какого-либо температурного гистерезиса для композитов.

Появление аномалии диэлектрического отклика композитов также возможно вследствие сдвига температуры фазового перехода в частицах  $\text{KNO}_2$ . Анализ эволюции

Можно видеть, что зависимости  $\eta(T)$  для композитов при  $x = 0,05, 0,1$  и  $0,2$  и чистого  $\text{NaNO}_2$  практически совпадают в пределах погрешности. Температуры Кюри для  $\text{NaNO}_2$  практически совпадают при нагреве и охлаждении. Таким образом, мы не наблюдали существенных различий в зависимостях  $\eta(T)$  для композитов и чистого нитрита натрия. Это свидетельствует о том, что наблюдаемая при нагреве аномалия диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  при 424 К не связана с переходом в несоразмерную фазу. Совпадение

кристаллической структуры показал, что во всех исследованных образцах структурный переход  $\text{KNO}_2$  из высокотемпературной кубической в низкотемпературную ромбоэдрическую фазу происходит в температурном диапазоне 325-340 К, т.е. этот переход происходит при температурах гораздо ниже по сравнению с температурной областью, в которой обнаружена аномалия диэлектрического отклика (417 - 424 К). Таким образом, можно сделать вывод, что фазовые переходы в  $\text{KNO}_2$  также не являются причиной особенностей диэлектрического отклика в этих композитах.

Также следует отметить, что температура перехода  $\text{KNO}_2$  в композите несколько выше, чем в чистом  $\text{KNO}_2$ , для которого это значение составляет 315 К. Сдвиг ФП в частицах нитрита калия в композитах может быть связан с влиянием сегнетоэлектрических частиц нитрита натрия. Электрическое поле, связанное со спонтанной поляризацией в частицах  $\text{NaNO}_2$ , может индуцировать упругие деформации (механические деформации) в частицах  $\text{KNO}_2$  и приводить к сдвигу температуры фазового перехода в нитрите калия. Действительно, согласно фазовой диаграмме  $\text{KNO}_2$  под давлением [14] до 40 кбар, известно, что рост давления до  $\sim 8$  кбар приводит к увеличению температуры перехода между кубической и ромбоэдрической фазами.

В четвертой главе приводятся результаты структурных исследований методом дифракции синхротронного излучения нанокompозитных материалов (НКМ) на основе пористых боросиликатных стекол со средним диаметром пор 20 (PG20) и 46 нм (PG46), заполненных сегнетоэлектриком нитритом натрия. Диэлектрические исследования выявили существование аномалии на температурных зависимостях диэлектрической

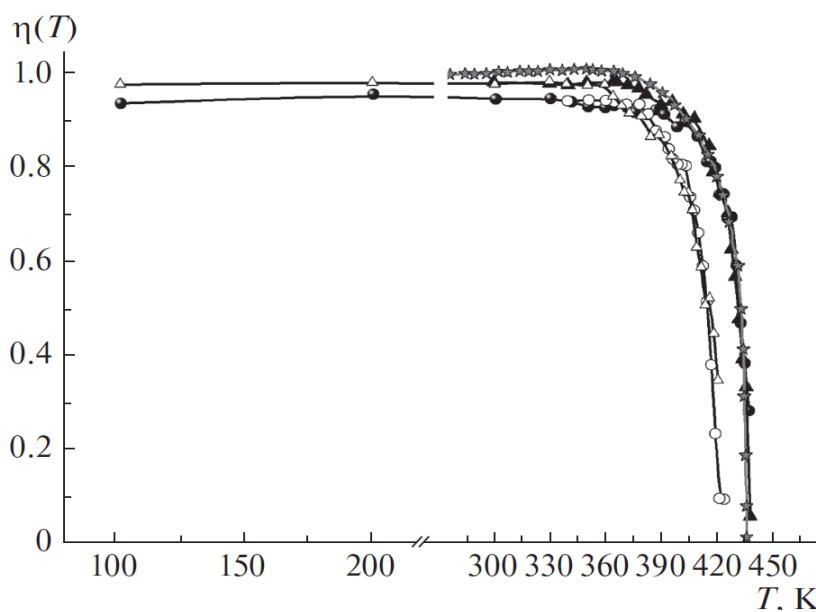


Рис. 4. Температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$   $\text{NaNO}_2$  в нанопористом стекле со средним размером пор 20 нм (черные точки – нагрев, белые – охлаждение) и 46 нм (черные треугольники – нагрев, белые – охлаждение) при нагреве и охлаждении, а также массивного  $\text{NaNO}_2$  (серые звездочки). Погрешность не превышает размеров символов.

проницаемости нанокompозита  $\text{NaNO}_2$  в пористом стекле со средним диаметром пор 20 нм при температурах 417 К [15]. Пик хорошо наблюдается на низких частотах ( $\sim 20$  Гц) и исчезает с увеличением частоты. Ранее было высказано предположение [15], что эта аномалия также связана с фазовым переходом в несоразмерную фазу в частицах  $\text{NaNO}_2$  и, таким образом, соответствует расширению температурного диапазона существования несоразмерной фазы в наночастицах  $\text{NaNO}_2$ .

Однако для соответствующих исследований температурной эволюции структуры данных нанокompозитов ранее не проводилось. Измерения проведены в широком температурном диапазоне 100-460 К в режимах нагрева и охлаждения. В результате анализа ширины линии брэгговских рефлексов установлены размеры наночастиц нитрита натрия в порах стекол. Размеры для PG20 +  $\text{NaNO}_2$  составляют 72 (2) нм при комнатной температуре и 54 (2) нм при 460 К в параэлектрической фазе. Размер для PG46 +  $\text{NaNO}_2$  составляет 102 (2) нм в сегнетоэлектрической фазе и 60 (2) нм при 460 К. Отметим, что в параэлектрической фазе

размер частиц несколько меньше, что может быть связано, например, с поверхностным плавлением в частицах  $\text{NaNO}_2$  или с аморфизацией нитрита натрия при приближении к температуре фазового перехода в параэлектрическую фазу, как наблюдалось в [16] для наночастиц селена. Характерный средний размер наночастиц  $\text{NaNO}_2$  превышает средний диаметр пор матрицы (полученный методом ртутной порометрии), что соответствует сложной морфологии наночастиц в пористом стекле, занимающих пространство нескольких соседних каналов и имеющих ввиду этого сложную дендритную форму.

В результате полнопрофильного анализа полученных дифракционных спектров получены температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка (рис. 4). Видно, что температурные зависимости параметра порядка для обоих НКМ и массивного  $\text{NaNO}_2$  не отличаются при нагреве, каких-либо особенностей  $\eta(T)$  вблизи температуры  $T=418$  К не наблюдается, что позволяет заключить, что расширения температурного диапазона существования несоизмерной фазы в наночастицах  $\text{NaNO}_2$  проведенные структурные измерения не подтверждают. Аномалия диэлектрического отклика наблюдаемая в данных НКМ со структурными переходами не связана.

При нагреве значения  $T_c$  совпадают с соответствующим значением  $T_c$  массивного материала и составляют примерно 437 К, при охлаждении же в обоих наноконкомпозитах  $T_c$  уменьшается до значения примерно 425 К. Таким образом, наблюдается значительный температурный гистерезис ( $\sim 10$  К), величина которого сравнима с гистерезисом  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в искусственные опалы [17]. Изменения рода сегнетоэлектрического фазового перехода с первого на второй, которое наблюдалось для  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 3 и 7 нм [18], не происходит.

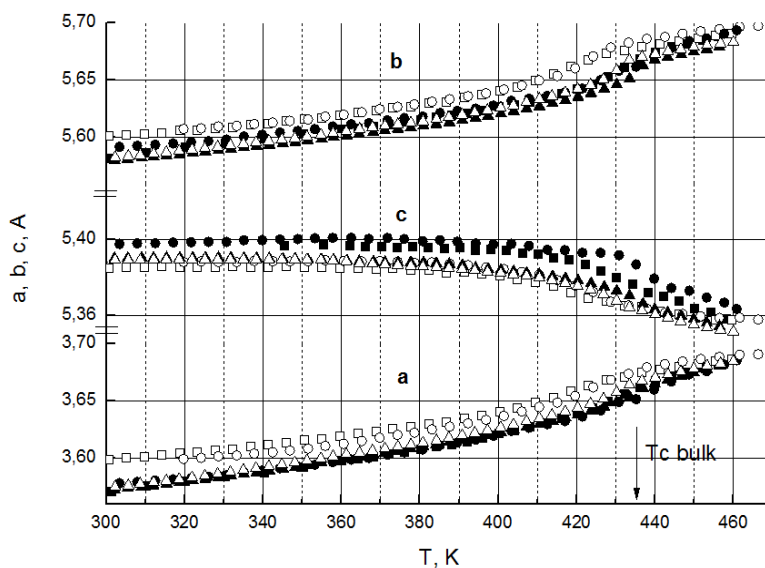


Рис. 5. Температурные зависимости параметров ячейки  $\text{NaNO}_2$  в PG20 (кружки), PG46 (квадраты) и массивном  $\text{NaNO}_2$  (треугольники) при нагревании (закрашенные символы) и охлаждении (пустые символы).

параметров ячейки в области сегнетоэлектрического фазового перехода, значительно ( $\sim$  на 10 К) ниже. Некоторый гистерезис между кривыми нагрева и охлаждения можно отметить и в случае объемного материала, но его значение заметно меньше (4 К), а его появление может быть связано с конечной теплопроводностью образца. Параметр  $c$  демонстрирует иное поведение: кривые  $c(T)$  для НКМ близки к кривым для массивного  $\text{NaNO}_2$  при охлаждении, при нагреве  $c(T)$  для НКМ лежит значительно выше кривых для объемного  $\text{NaNO}_2$ .

Также были получены температурные зависимости параметров ячейки  $\text{NaNO}_2$  (рис.5). Видно, что температурные зависимости параметров  $a$  и  $b$  практически совпадают при нагреве для наноконкомпозитов (НКМ) и массивного  $\text{NaNO}_2$  (для  $a$  во всем измеренном диапазоне температур,  $b$  только в сегнетоэлектрической фазе ниже  $T_c = 437$  К, а выше  $T_c$   $b$  растет быстрее в НКМ, чем в объемном  $\text{NaNO}_2$ ). При охлаждении кривые  $a(T)$  и  $b(T)$  для НКМ лежат значительно выше, чем в объемном материале; температура, при которой наблюдается изменение наклона температурной зависимости

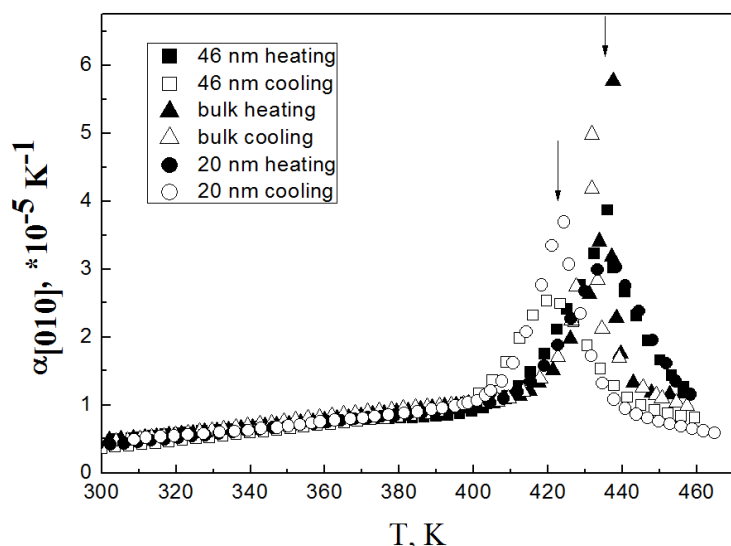


Рис. 6. Температурные зависимости линейного КТР в направлении [010] наночастиц  $\text{NaNO}_2$ , полученных при внедрении в пористые стекла со средним диаметром пор 20 (кружки) и 46 нм (квадраты), а также в массивном  $\text{NaNO}_2$  (треугольники) при нагреве (закрашенные символы) и охлаждении (пустые символы).

На основе этих результатов были рассчитаны температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (КТР)  $\alpha$  в наночастицах  $\text{NaNO}_2$  и массивном  $\text{NaNO}_2$  (на рис. 6 для примера приведены  $\alpha(T)$  в направлении (010), остальные зависимости имеют аналогичный вид и здесь не приводятся). При температурах значительно ниже точки Кюри КТР демонстрирует слабый близкий к линейному рост с увеличением температуры, а вблизи температуры Кюри наблюдается аномалия температурной зависимости КТР в виде характерного пика. Для наночастиц  $\text{NaNO}_2$  при нагреве и охлаждении эти пики значительно сдвинуты по температуре относительно друг друга, что соответствует выявленному из температурного поведения параметра порядка значительному температурному гистерезису ФП в НКМ.

Таблица 1 Средние значения линейных и объемного КТР наночастиц и массивного  $\text{NaNO}_2$  выше температуры Кюри.

	, $\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	нагрев	охлаждение
массивный $\text{NaNO}_2$	$\alpha_a$	$26 \pm 1$	$20 \pm 1$
	$\alpha_b$	$12 \pm 1$	$10 \pm 1$
	$\alpha_c$	$-10 \pm 1$	$-10 \pm 1$
	$\alpha_{\text{vol}}$	$29 \pm 1$	$25 \pm 1$
НКМ $\text{NaNO}_2 + \text{PG}46 \text{ nm}$	$\alpha_a$	$27 \pm 1$	$16 \pm 1$
	$\alpha_b$	$15 \pm 1$	$9 \pm 1$
	$\alpha_c$	$-13 \pm 1$	$-6 \pm 1$
	$\alpha_{\text{vol}}$	$32 \pm 1$	$19 \pm 1$
НКМ $\text{NaNO}_2 + \text{PG}20 \text{ nm}$	$\alpha_a$	$29 \pm 1$	$14 \pm 1$
	$\alpha_b$	$17 \pm 1$	$8 \pm 1$
	$\alpha_c$	$-14 \pm 1$	$-5 \pm 1$
	$\alpha_{\text{vol}}$	$38 \pm 1$	$18 \pm 1$

Также видно, что ниже температуры Кюри температурные кривые КТР для обоих НКМ и массивного  $\text{NaNO}_2$  довольно близки друг другу как при нагреве, так и при охлаждении. В параэлектрической фазе можно видеть заметное различие значений КТР в массиве и НКМ: при нагреве в обоих НКМ КТР больше, чем в массивном материале, при охлаждении наоборот. Температурные зависимости параметров и объема ячейки ячейки в температурном диапазоне, соответствующем параэлектрической фазе  $\text{NaNO}_2$  были аппроксимированы линейной зависимостью и вычислены средние значения КТР в этом соответствующем температурном диапазоне. Полученные значения приведены в таблице 1.

Можно видеть существенную разницу в значениях КТР в наночастицах  $\text{NaNO}_2$  в обоих НКМ при нагреве и охлаждении (примерно в 2 раза), которая не наблюдается в массивном материале. Такая разница может быть связана с формированием состояния объемного предплавления, описанного ранее для аналогичных НКМ но с меньшим размером пор стекла 7 нм [19,20].

В пятой главе приводятся результаты нейтрон-дифракционного исследования температурной эволюции структуры мультиферроидных твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$  двух составов  $x=0.2$  и  $0.3$ , соответствующих области морфотропной фазовой границы [21]. Для этой системы твердых растворов оставались неизученными структурные особенности вблизи МФГ, в частности температурная эволюция структуры раствора обоих составов, что важно для понимания микроскопических механизмов, приводящих к проявлению высоких значений диэлектрической проницаемости вблизи МФГ. В данной работе такие исследования были проведены впервые. Эксперименты, выполненные в температурном интервале 90-400 К, показали, что высокотемпературная фаза обоих растворов, как и в случае чистого PFW, имеет кубическую структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). При охлаждении из высокотемпературной фазы происходит искажение формы линии дифракционных пиков (hkl) за исключением

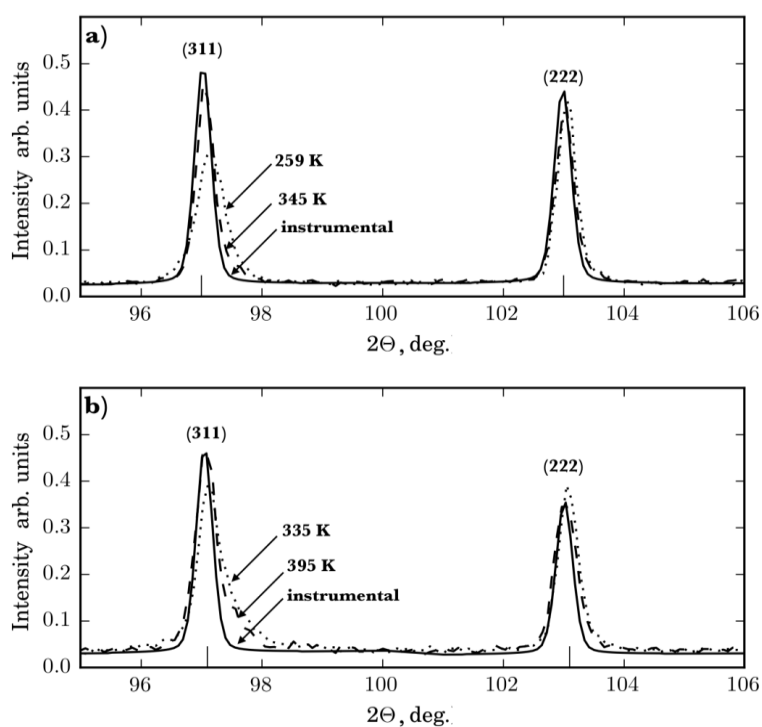


Рис. 7. Формы линий рефлексов (311) и (2 2 2) при различных температурах для растворов состава а)  $x=0.2$  б)  $x=0.3$

пиков семейства (hhh) для растворов обоих составов: пики типа (hkl) уширяются, появляются дополнительные вклады («плечо») в области больших углов  $2\theta$ , и при дальнейшем понижении температуры они расщепляются (рис. 7), в то время как ширина и форма линии пиков семейства (hhh) остаются неизменными при охлаждении и соответствуют функции разрешения дифрактометра.

Такой характер искажения формы линии брэгговских пиков, при котором происходит расщепление всех пиков (hkl) кроме пиков с одинаковыми индексами типа (hhh), позволяет предположить о появлении вклада тетрагональной фазы.

И действительно, наиболее качественное описание дифракционных спектров с хорошим значением R-фактора при появлении искажения пиков удается провести, только используя структурную модель, в которой низкотемпературная тетрагональная (пр. группа  $P4mm$ ) и высокотемпературная кубическая фазы сосуществуют. Из проведенного полнопрофильного анализа дифракционных спектров твердых растворов в интервале температур 90 - 400 К были получены температурные зависимости процентного содержания данных фаз в данных композитах (рис. 8). Следует отметить, что явно различимый вклад тетрагональной фазы появляется уже при достаточно высоких температурах, которые на ранее полученной из данных калориметрии и диэлектрической спектроскопии фазовой диаграмме [22] соответствуют области существования только кубической фазы. При дальнейшем

уменьшении температуры происходит увеличение вклада тетрагональной фазы, но даже при низких температурах процент тетрагональной фазы не достигает значения 100%, а кубическая фаза не исчезает полностью. Таким образом, проведенные нами исследования позволили уточнить известную из литературных данных фазовую диаграмму «температура-состав» и выявили существование в широком температурном диапазоне двухфазного состояния данных растворов для составов вблизи МФГ, что наблюдалось ранее для других растворов со свинец-содержащих релаксоров со структурой перовскита вида  $Pb(B'V'')O_3$  [23-25] и рассматривается как причина проявления аномальных больших значений диэлектрических, пьезоэлектрических констант вблизи МФГ в растворах подобного типа.

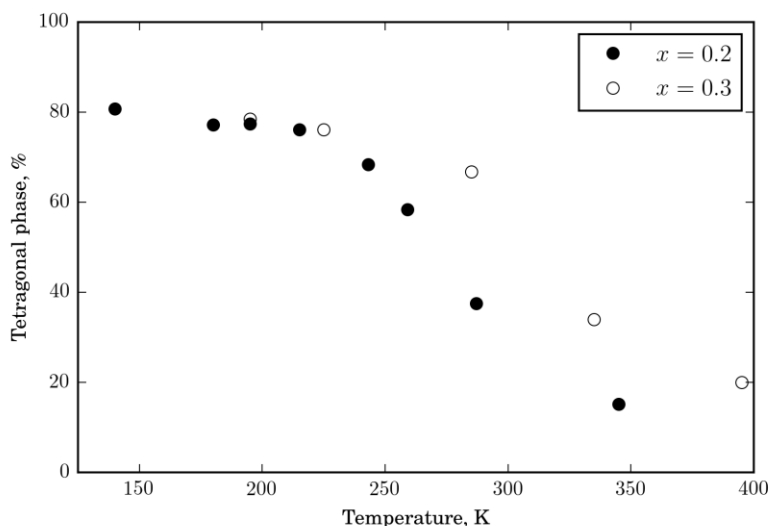


Рис.8. Температурная зависимость процентного содержания тетрагональной фазы в  $(1-x)PFW-(x)PT$  для  $x=0.2$  (a) и  $0.3$  (b).

Таким образом, проведенные структурные исследования позволили уточнить фазовую диаграмму данных твердых растворов в области морфотропной фазовой границы, которая была получена ранее в результате диэлектрических и калориметрических исследований [22], а именно было установлено, что существует вклад низкотемпературной

тетрагональной фазы в области температур, которая на указанной диаграмме соответствует чистой кубической фазе. Значения температур переходов в сегнетоэлектрическую фазу из ранее известной фазовой диаграммы составляют 285 К для состава  $x=0.2$  и 345 К для  $x=0.3$ , из наших измерений следует, что вклад тетрагональной фазы различим при температурах 345 К для  $x=0.2$  и 395 К для  $x=0.3$ . Таким образом, тетрагональная фаза возникает при значениях температур, лежащих выше линии, разделяющей высоко- и низкотемпературную фазы, примерно на 60 К.

В ходе проведения процедуры полнопрофильного анализа было также установлено, что для получения адекватных значений факторов Дебая-Валлера необходимо использовать модель многоямного потенциала для ионов свинца, ранее использованную для описания структуры чистого PFW [26], согласно которой свинец равновероятно смещен из позиции (000) на фиксированное расстояние в одном из 12-ти эквивалентных направлений типа [110]. Смещение иона свинца из его основной кристаллографической позиции характерно для многих свинец-содержащих релаксоров [27]. В рамках данной модели для обоих составов установлены величины смещений свинца  $\delta_{Pb}$  из позиции (000), которые составили примерно 0.16 Å, что близко к величинам смещений в чистом PFW (в направлении (110)), и наиболее вероятные направления смещений – (100) для  $x=0.2$  и (111) для  $x=0.3$ .

**В заключении** кратко сформулированы основные выводы и результаты работы:

1. Установлено, что аномалия диэлектрического отклика, наблюдающаяся в композитах  $(1-x)NaNO_2+(x)BaTiO_3$  при  $x=0.05$  и  $0.1$  в районе  $T \sim 420$  К при нагреве, не связана с какими-либо структурными переходами в компонентах, входящих в состав композитов. Выявлен низкочастотный релаксационный процесс, связанный с

миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера, приводящий к возникновению выше указанной аномалии.

2. В результате проведенных структурных исследований подтверждено расширение температурного диапазона существования сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  по крайней мере в области концентраций  $0.25 < x < 0.5$ , по-видимому связанное с влиянием упругих напряжений.

3. Показано, что в композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2 + (x)\text{KNO}_2$  при  $x=0.05, 0.1$  и  $0.2$  происходит повышение температуры фазового перехода в  $\text{KNO}_2$  из кубической в ромбоэдрическую фазу примерно на 10-15 К.

4. В мультиферроидных твердых растворах  $(1-x)(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3) - (x)(\text{PbTiO}_3)$  при  $x=0.2$  и  $0.3$ , соответствующих области МФГ, уточнена фазовая диаграмма «состав-температура» для семейства твердых растворов в области морфотропной фазовой границы. Установлено, что тетрагональная фаза  $(1-x)(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3) - (x)(\text{PbTiO}_3)$  составов  $x=0.2$  и  $0.3$  возникает в широком температурном диапазоне начиная от температур, лежащих значительно ( $\sim 50$  К) выше области МФГ, вплоть до  $T \sim 90$  К реализуется смешанное двухфазное состояние, в котором сосуществуют кубическая и тетрагональная фазы. Определена температурная зависимость процентного содержания фаз.

5. В нанокompозите на основе  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в нанопористое стекло со средним диаметром каналов  $d=20$  нм и 46 нм обнаружено значительное различие между значениями объемного и линейных коэффициентов теплового расширения наночастиц  $\text{NaNO}_2$  и массивного  $\text{NaNO}_2$  в параэлектрической фазе: при нагреве значения КТР для наночастиц больше чем соответствующие значения в массивном  $\text{NaNO}_2$ , при охлаждении - меньше.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. J. F. Scott. -Berlin: Springer, 2000. -248 с.
2. K. Uchino. -New York: Decker, 2000. – 367 с.
3. R. Waser. -Berlin: Wiley-VCH, 2005. – 995 с.
4. M. Dawber, K.M. Rabe and J. F. Scott // Rev. Mod. Phys. -2005. –Vol. 77. –Pp. 1083.
5. L. Feng and Z.G. Ye // Journal of Solid State Chemistry. -2002. –Vol.163. –Issue. 2. – Pp.484–490.
6. B. Fraygola, A. Coelho, D. Garcia, J. Eiras // Processing and Application of Ceramics. - 2012. –Vol. 6. –Issue. 1. – Pp. 65–75.
7. C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan // J Appl. Phys., - 2008. –Vol. 103. –Issue. 3. –Pp. 03110.
8. Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – № 2. – С. 22-27.
9. P.E. Gill, W. Murray // SIAM Journal on Numerical Analysis. – 1978. –Vol. 15. –Issue. 5. –Pp. 977-992.
10. Е.В. Стукова, В.В. Маслова, С.В. Барышников // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. - 2011. –Т. 138. –С. 58 –65.
11. Е.В. Стукова, А.Д. Лукьянченко // Вестник Амурского государственного университета. Сер. Естественные и экономические науки. - 2014. - № 65. –С. 37–44.
12. M.K. Teng, M. Balkanski, J.F. Mourey // Sol. Stat. Commun. – 1971. –Vol. 9. –Issue. 8. –Pp. 465-469.
13. E. V. Stukova, S. V. Baryshnikov, E. Yu. Koroleva// Russian Physics Journal. -2015. - Vol. 58. –Issue. 2. –Pp. 221-227.
14. E. Rapoport //Chem Phys. – 1966. –Vol. 45. –Pp. 2721-2728.
15. M. Kink, J. Bany, A. Naberezhnov // Ferroelectrics. – 2009. –Vol. 390. –Pp. 160.
16. I.V. Golosovsky, O.P. Smirnov, R.G. Delaplane, et al. // J. Eur. Phys. B. – 2006. –Vol. 54. –Issue. 2. –Pp. 211.

17. A.I. Beskrovny, S.G. Vasilovskiy [et al.] // Phys Sol. St. - 2010. –Vol. 52 - p. 1021
18. A. Naberezhnov, A. Fokin, Y. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner // Eur. Phys. Jour. E. – 2003. –Vol. 12. –Issue. 1. –Pp. 21–24.
19. A.V. Fokin, Y.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov // Physical Review Letters, 2002, 89(17), 175503.
20. S.B. Vakhrushev, Y.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc // Phys. Rev. B. – 2004. –Vol. 70. –Issue. 13. –Pp. 132102.
21. L. Mitoseriu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. Journal of Solid State Chemistry. -2002. – Vol. 163. –Issue. 0. –Pp. 484–490.
22. L. Feng, Z.-G. Ye //J. of Solid State Chem. – 2002. –Vol.. 163. –Pp. 484-490.
23. F. Fang, Xu Luo, W. Yang // Phys. Rev. B. - 2009. -Vol. 79. –Pp. 174118.
24. Z.-G. Ye // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. –Vol. 6. –Pp. 35- 44.
25. V. A. Shuvaeva, A. M. Glazer, and D. Zekria // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. –Vol. 17. –Pp. 5709-5723.
26. S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf // Mat. Res. Bull. – 2004. –Vol. 39. – Issues. 14-15. –Pp. 2317-2328.
27. S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, V. Chernyshov // J. Phys. Condens. Matter. – 1994. –Vol. 6. –Issue. 22. –Pp. 4021.

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Набережнов, А.А.** Влияние примеси  $\text{BaTiO}_3$  на структуру  $\text{NaNO}_2$  в композите  $(0.9)\text{NaNO}_2+(0.1)\text{BaTiO}_3$  [Текст] / Набережнов А. А., Алексеева О.А., Стукова Е.В., Борисов С.А., Симкин В.Г. // *Журнал технической физики*. – 2015. –Т. 85. - №12. –С. 156-158.
2. **Алексеева О.А.** Влияние примеси титаната бария на стабильность сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Попков В.И. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. -2015. –Вып. 3(225). -С. 24 – 31.
3. **Набережнов А.А.** Анализ структуры высокотемпературной фазы мультиферроидных твердых растворов  $\text{PFW-PT}$  [Текст] / Набережнов А.А., Долгаков И. А., Товар М., Алексеева О.А., Вахрушев С.Б. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. - 2016. –Вып. 3(248). -С. 23-32.
4. **Алексеева О.А.** Анализ структуры и диэлектрического отклика композитов  $(1-x)\text{NaNO}_2+x\text{BaTiO}_3$  при  $x=0.05$  и  $0.1$  [Текст] / Алексеева О.А., Борисов С.А., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Симкин В.Г., Hoffmann J.-U. // *Физика твердого тела*. -2017. -Т. 59. -№4. – С. 730-735.
5. **Долгаков И.А.** Температурная эволюция кристаллической структуры мультиферроидных твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$  [Текст] / Долгаков И.А., Набережнов А.А., Алексеева О.А., Борисов С.А., Симкин В.Г., Товар М. // *Физика твердого тела*. -2017. –Т. 59. -№10. -С. 1940-1944.
6. **Алексеева О. А.** Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в его сегнетоэлектрических композитах с титанатом бария [Текст] / Алексеева О. А., Набережнов А. А., Стукова Е. В., Симкин В. Г. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. -2017.-Вып №3(10). –С. 18-25.
7. **Набережнов А. А.** Температурные зависимости параметра порядка в нанокompозитах пористое стекло-нитрит натрия [Текст] / Набережнов А. А., Алексеева О. А., Ванина П. Ю., Чернышев Д. Ю., Сысоева А. А., Rysiakiewicz-Pasek E. // *Известия РАН. Серия Физическая*. -2018. –Т. 82. -№ 3. -С. 279–282.
8. **Алексеева О.** Влияние примеси  $\text{BaTiO}_3$  на область существования несоизмерной фазы  $\text{NaNO}_2$  в композитах  $\text{NaNO}_2(1-x)-\text{BaTiO}_3(x)$  [Текст] / Алексеева О., Альмяшева О., Королева Е., Набережнов А. Стукова Е. // *Сборник материалов VI Международной*



научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2013, г. Минск, Беларусь, 15-18 октября 2013 года. –Т.2. -С.299-301.

9. Алексеева О.А. Влияние примеси BaTiO<sub>3</sub> на фазовый переход NaNO<sub>2</sub> в сегнетоэлектрических композитах (1-x)NaNO<sub>2</sub>+(x)BaTiO<sub>3</sub> [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В. // *Сборник материалов конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» г. Благовещенск, 23-27 сентября 2014 г.* -С. 44.

10. Алексеева О.А. Исследование фазового состояния NaNO<sub>2</sub> в сегнетоэлектрических композитах (1-x)NaNO<sub>2</sub>+(x)BaTiO<sub>3</sub> [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В. // *Неделя науки СПбПУ. Материалы форума с международным участием, г. Санкт-Петербург, 1–6 декабря 2014 г.* -С. 111.

11. Алексеева О.А. Особенности фазового состояния NaNO<sub>2</sub> в сегнетоэлектрических композитах (1-x) NaNO<sub>2</sub>+(x)BaTiO<sub>3</sub> [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В. // *Сборник материалов 49-й Школы ПИЯФ по ФКС, г. Санкт-Петербург 16-21 марта 2015 г.* -Стр. 15.

12. Alekseeva O. Particularities of NaNO<sub>2</sub> phase state in the ferroelectric composite 0,9NaNO<sub>2</sub>+0,1BaTiO<sub>3</sub> [Text] / Alekseeva O., Naberezhnov A., Stukova E., Borisov S., Simkin V. // *Abstract book of International conference “Condensed matter research at the IBR-2”, Poster session “Functional materials”, Dubna, Russia, 11-15 October 2015.* - P.88.

13. Алексеева О.А. Кристаллическая структура и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов (1-x)NaNO<sub>2</sub>+(x)BaTiO<sub>3</sub> и (1-x)KNO<sub>3</sub>+(x)BaTiO<sub>3</sub> [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Борисов С.А., Симкин В.Г. // *Сборник материалов конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» г. Хабаровск, 22-24 сентября 2016.* -С. 147.

14. Алексеева О.А. Исследование кристаллической структуры и диэлектрического отклика сегнетоэлектрических композитов (1-x)NaNO<sub>2</sub>+(x)BaTiO<sub>3</sub> x=0.05 и 0.1 [Текст] / Алексеева О.А., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Симкин В.Г. // *Тезисы докладов международной молодежной конференции Физика.СПб, г. Санкт-Петербург, 01-03 ноября 2016.* – С.341.

15. Alekseeva O. Effect of restricted geometry on the order parameter and coefficients of thermal expansion of NaNO<sub>2</sub> [Text] // *Bulletin of the UNESCO department “Distance education in engineering” of the SUAI: Collection of the papers, Thirteenth ISA (The international Society of Automation) European student paper competitions (ESPC-2017).* – 2017. – Issue 2. – P. 24-26.

16. Алексеева О.А. Влияние ограниченной геометрии на коэффициенты анизотропного теплового расширения и параметр порядка NaNO<sub>2</sub> Алексеева О.А., Набережнов А.А., Чернышев Д.Ю. // *Список тезисов 51-ой Зимней Школы по физике конденсированного состояния, г. Санкт-Петербург, 11-16 марта 2017.* –С.56-57.

17. Алексеева О.А. Параметр порядка и коэффициенты теплового расширения NaNO<sub>2</sub>, внедренного в нанопористые стекла [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Чернышев Д.Ю. // *Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017). Материалы XIV Международной конференции. г.Санкт-Петербург, 29 мая-02 июня 2017 г.* – Т. 1. -С. 97-99.

18. Алексеева О.А. Влияние примеси KNO<sub>2</sub> на фазовый переход NaNO<sub>2</sub> в сегнетоэлектрических композитах (1-x)NaNO<sub>2</sub>+(x)KNO<sub>2</sub> [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Reehuis M. // *Сборник трудов XV Региональная научная конференция "Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование", г.Благовещенск, 26 - 30 сентября 2017.* -С. 32-34.