

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

**Алексеева Ольга Александровна**

**Диэлектрические свойства и фазовые переходы в  
сегнетоэлектрических композитных материалах**

Направление подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

---

*Код и наименование*

Направленность 03.06.01\_04 Физическая электроника

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы  
(диссертации)

Автор работы: Алексеева О.А.  
Научный руководитель: доцент, д. ф.- м. н., Набережнов А.А.

Санкт Петербург – 2018

Научно-квалификационная работа выполнена в ВШ/на кафедре Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ/Зав.каф. : *– Филимонов Алексей Владимирович- доктор физико-математических наук, доцент*

Научный руководитель: *– Набережнов Александр Алексеевич, доктор физико-математических наук, доцент*

Рецензент: *– Окунева Нина Михайловна- кандидат физико-математических наук, ФТИ им. А.Ф. Иоффе , старший научный сотрудник*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## Оглавление

Общая характеристика работы.....	4
Содержание работы.....	11
Заключение .....	27
Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы .....	30

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

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, пирозлектричество 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 является 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 не только с тем, что такие структуры имеют аномальные свойства по сравнению с «обычными», однородными по составу веществами. Другой причиной является то, что подобные соединения могут оказаться значительно более дешевыми, чем однородные структуры, при условии, что композит по ряду физических показателей и в диапазоне заданных параметров (температуры, частоты приложенного поля и т.д.) идентичен однородным веществам. 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.

В настоящее время, несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ по изучению свойств гетерогенных сегнетоэлектрических систем, единого законченного понимания закономерностей модификации свойств компонентов композитов в результате взаимодействия их друг с другом отсутствует. Это делает актуальным исследование свойств сегнетоэлектрических композитных материалов актуальным как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Перовскитные свинец содержащие сегнетоэлектрики-релаксоры  $Pb(B'_{1-x}B_x)O_3$  обладают отличными диэлектрическими свойствами, широким диэлектрическим максимумом и большими пьезоэлектрическими и электрострикционными коэффициентами. Возможность модификации свойств путем формирования твердых растворов с другими соединениями вида  $ABO_3$  делает релаксорные сегнетоэлектрические композиты перспективными материалами для изготовления многослойных конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей и электрострикционных актюаторов для работы в различных частотных и температурных условиях [5]. Связь между сегнетоэлектрической и магнитной системами 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 [6].

### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является выявление закономерностей влияния примесей на диэлектрические свойства, кристаллическую структуру и фазовые переходы в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$ , а также определение микроскопических механизмов, приводящих к появлению аномалий их диэлектрических свойств; исследование влияния ограниченной геометрии на фазовый переход  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в пористые стекла; уточнение фазовой диаграммы «состав-температура» мультиферроидных твердых растворов  $(1-x)(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)+(x)(\text{PbTiO}_3)$ , с концентрациями  $x=0.2$  и  $0.3$ , соответствующими области морфотропной фазовой границы.

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. Исследование температурной эволюции кристаллической структуры композитов  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$  и  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в нанопористое стекло с целью получения информации о температурном диапазоне существования несоразмерной фазы  $\text{NaNO}_2$  в этих композитах.

3. 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.

4. Получение информации о фазовом составе твердых растворов  $(1-x)(\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)(\text{PbTiO}_3)$  при  $x=0.2$  и  $0.3$  в области морфотропной фазовой границы из анализа дифракционных данных.

### **Научная новизна**

Основные результаты экспериментальных исследований получены впервые и заключаются в следующем:

1. Полученный набор экспериментальных данных позволяет полагать, что в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  составов  $x=0.05$  и  $x=0.1$ , в отличие от чистого  $\text{NaNO}_2$ , переход между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами  $\text{NaNO}_2$  происходит без возникновения промежуточной несоразмерной фазы. При нагреве в области температуры наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости и проводимости на низких частотах, обусловленный релаксацией Максвелла-Вагнера.

2. Согласно структурным исследованиям установлен факт стабилизации сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  при температурах близких к комнатной в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  по крайней мере в области концентраций  $0.25 < x < 0.5$  и ее подавление при  $x > 0.53$

3. Установлено существование температурной области, в которой твердые растворы  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3+(x)\text{PbTiO}_3$  при  $x=0.2$  и  $0.3$  находятся в смешанном двухфазном состоянии. Уточнена фазовая диаграмма состав-температура для твердых растворов  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3+(x)\text{PbTiO}_3$  вблизи морфотропной фазовой границы.

4. Обнаружены значительные различия между значениями линейных и объемного КТР нитрита натрия, внедренного в нанопористое стекло со средним диаметром пор 20 и 46 нм, и массивного нитрита натрия выше температуры сегнетоэлектрического ФП при нагреве и охлаждении.

5. Установлен сдвиг температуры структурного перехода  $\text{KNO}_2$  в сегнетоэлектрическом композите  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$  при концентрациях примеси  $x=0.05, 0.1$  и  $0.2$  примерно на 10 К.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Изложенные в диссертации результаты могут быть использованы при разработке новых композитных материалов, обладающих уникальными функциональными характеристиками, для создания приборов микро и нанoeлектроники.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях, в частности на International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (IWRF-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.

### **Публикации**

1. Набережнов А.А., Алексеева О.А., Стукова Е.В., Борисов С.А., Симкин В.Г.. Влияние примеси ВаTiO<sub>3</sub> на структуру NaNO<sub>2</sub> в композите (0.9)NaNO<sub>2</sub>+(0.1)BaTiO<sub>3</sub>. Журнал технической физики, 2015, том 85, номер 12, стр. 156-158
2. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Попков В.И. Влияние примеси титаната бария на стабильность сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах (1 - x)KNO<sub>3</sub> + (x)BaTiO<sub>3</sub>. Научно-технические



ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2015. № 3 (225), Стр. 24 – 31.

3. Набережнов А.А., Долгаков И. А., Товар М., Алексеева О.А., Вахрушев С.Б. Анализ структуры высокотемпературной фазы мультиферроидных твердых растворов PFW-PT. НТВ СПбГПУ. Физико-математические науки. 2016. Выпуск 3(248). Стр. 23-32

4. Алексеева О.А., Борисов С.А., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Симкин В.Г., Hoffmann J.-U. Анализ структуры и диэлектрического отклика композитов  $(1-x)\text{NaNO}_2+x\text{BaTiO}_3$  при  $x=0.05$  и  $0.1$ . Физика твердого тела Т. 59 №4 2017 – Стр. 730-735

5. Долгаков И.А., Набережнов А.А., Алексеева О.А., Борисов С.А., Симкин В.Г., Товар М. Температурная эволюция кристаллической структуры мультиферроидных твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$ . Физика твердого тела, 2017, том 59, номер 10, стр. 1940-1944.

6. Алексеева О. А., Набережнов А. А., Стукова Е. В., Симкин В. Г. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в его сегнетоэлектрических композитах с титанатом бария // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2017. №3.

7. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Reehuis M. Влияние примеси  $\text{KNO}_2$  на фазовый переход  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$ . Сборник трудов XV Региональная научная конференция " Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование ", 26 - 30 сентября 2017, г.Благовещенск

8. А. А. Набережнов, О. А. Алексеева, П. Ю. Ванина, Д. Ю. Чернышев, А. А. Сысоева, Е. Rysiakiewicz-Pasek. Температурные зависимости параметра порядка в нанокompозитах пористое стекло- нитрит натрия. Известия РАН. Серия Физическая, 2018, том 82, № 3, с. 279–282.

#### **Представление научного доклада: основные положения**

1- В композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  при  $x=0,05$  и  $x=0,1$  релаксационные процессы, связанные с поляризацией Максвелла-Вагнера,

приводят к появлению выраженного максимума температурной зависимости при  $T \sim 420$  К действительной части диэлектрической проницаемости в низкочастотном диапазоне 0.1-10 Гц при нагреве, отсутствующего в чистых поликристаллических образцах  $\text{NaNO}_2$ . Между тем не обнаружено каких либо особенностей в поведении температурного параметра порядка и структурных изменений в области данной температуры.

2- Расширение температурного диапазона существования сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  при  $x < 0.5$  и существование критической концентрации  $\text{BaTiO}_3$ , при которой происходит подавление сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$ . Это значение находится в диапазоне  $0.5 < x < 0.53$ . Увеличение температурного диапазона происходит за счет снижения температуры фазового перехода в  $\text{KNO}_3$  из сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы в  $\alpha$ -фазу в сегнетоэлектрических композитах по сравнению с чистым  $\text{KNO}_3$ .

3- Существование двухфазного состояния раствора  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3+(x)\text{PbTiO}_3$  при  $x=0.2$  и  $0.3$ , в котором сосуществуют кубическая и тетрагональная фазы, в температурном регионе, начинающемся значительно (порядка 50 К) выше морфотропной фазовой границы вплоть до низких температур  $\sim 90$  К.

4- Обнаружено значительное различие между значениями объемного и линейных коэффициентов теплового расширения  $\text{NaNO}_2$ , внедренном в нанопористое стекло со средним диаметром каналов  $d=20$  нм и 46 нм, и массивного нитрита натрия выше температуры Кюри при нагреве и охлаждении. В сегнетоэлектрическом состоянии подобных различий не наблюдается.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Объекты, (предмет) и методы исследования

Объектами исследования в данной работе являются сегнетоэлектрические композиты  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  и  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$  на основе смесей соответствующих поликристаллических порошков при различных содержаниях примеси  $\text{BaTiO}_3$ ; твердые растворы  $(1-x)\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3+(x)\text{PbTiO}_3$  (образцы поликристаллические) при концентрациях титаната свинца  $x=0.2$  и  $0.3$ , соответствующих области МФГ на фазовой диаграмме; нанокompозит на основе  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в пористое стекло с нанометровым размером пор.

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

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

### Результаты и их обсуждение

1. В данной работе приводятся результаты комплексного исследования 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  $\text{NaNO}_2$  [7]. Например, температурная зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  и тангенса диэлектрических потерь композитов состава  $x=0.05$  и  $0.1$  имеет два максимума, один из которых проявляется при температуре Кюри чистого  $\text{NaNO}_2$   $T_C=437$  К, а второй при температуре  $\approx 420$  К; его величина сильно зависит от частоты, а именно он заметно выражен на низких частотах порядка 1-10 Гц, при повышении частоты амплитуда его значительно уменьшается. При охлаждении этот пик на температурной

зависимости  $\epsilon'(T)$  исследованных композитов не обнаружен. Температура, при которой наблюдались аномалия диэлектрического отклика, не зависела от концентрации примеси и размера частиц титаната бария в композитах.

Проведенные в рамках данной работы исследования температурной эволюции кристаллической структуры композитов с целью выяснения микроскопической природы наблюдаемых аномалий диэлектрического отклика композитов, позволили проанализировать фазовое состояние входящие в состав композита компонентов.

Так например, появление аномального температурного максимума диэлектрической проницаемости может быть связано с фазовым переходом в частицах титаната бария, если предположить, что в присутствии поляризованных частиц нитрита натрия происходит сдвиг температуры ФП ВаTiO<sub>3</sub> и/или значительное увеличение температурного гистерезиса (ФП ВаTiO<sub>3</sub> относится к первому роду). Однако в результате структурного анализа полученных дифракционных данных изменений температуры фазового перехода и/или расширения температурного гистерезиса ФП в частицах ВаTiO<sub>3</sub> в композитах не обнаружено.

Исследования температурной эволюции кристаллической структуры данных композитов, проведенные методом дифракции нейтронов, показали, что аномалия при  $\approx 420$  К не связана с фазовым переходом NaNO<sub>2</sub> в несоразмерную фазу. 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, при нагреве и охлаждении практически совпадают (Рис.1). Особенностей  $\eta(T)$  вблизи температуры аномалии диэлектрического отклика 420 К не обнаружено, наблюдается лишь некоторое уменьшение параметра порядка в композитах по сравнению с порошком чистого NaNO<sub>2</sub>.

Появление несоразмерной фазы в дифракционном эксперименте так же можно зафиксировать путем выявления сверхструктурных рефлексов. В случае нитрита натрия сателлиты, соответствующие несоразмерной фазе,

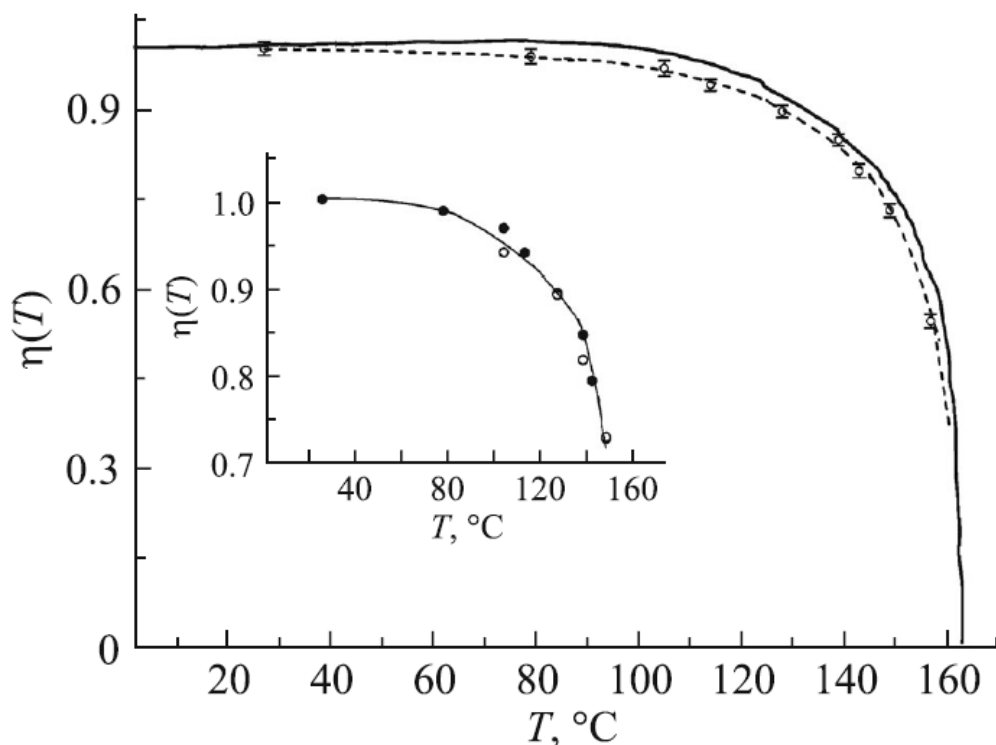


Рис. 1 Температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$  композита  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  состава  $x=0.9$  (пустые точки, штриховая линия – результат процедуры сглаживания) и чистого  $\text{NaNO}_2$  (сплошная линия). На вставке на рисунке приведены значения параметра порядка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

имеют индексы  $(h \pm \delta \ k \ l)$  с  $k \neq 0$  ( $\delta = 0.1 - 0.12$ ). Разница в межплоскостных расстояниях между основным пиком  $(020)$  и его сателлитом составляет при температуре  $T=140\text{ }^\circ\text{C}$   $0.008\text{ \AA}$ , что является экспериментально наблюдаемой величиной на дифрактометре высокого разрешения HRFD. Однако появления этих сверхструктурных рефлексов типа  $(h \pm \delta \ k \ l)$  с  $k \neq 0$  ( $\delta = 0.1 - 0.12$ ), возникающих при появлении несоизмерной фазы в  $\text{NaNO}_2$ , в дифракционных спектрах композитов не обнаружено, хотя разрешения прибора было достаточно для их наблюдения. Это может быть связано либо недостаточной для выделения слабых сателлитов на фоне интенсивных брэгговских рефлексов статистикой, либо отсутствием перехода в несоизмерную фазу в композитах.

Также 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  $\epsilon_\infty$ :

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

где  $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_s$  - статическая диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_\infty$  - вклад фоннных 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.

Наилучшее качество описания зависимостей как в чистом нитрите натрия, так и в композитах было достигнуто описанием функцией, включающей 3 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) (рис.2). Помимо этих процессов в композитах был обнаружен дополнительный вклад в диэлектрический отклик на частотах  $f \sim 0,1-1$  кГц, вероятно, связанный с процессом релаксации в ВаTiO<sub>3</sub>.

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

бария ВаTiO<sub>3</sub>. Проводимость композитов также демонстрирует температурный максимум при T=420 К, существующий при нагреве и отсутствующий при охлаждении.

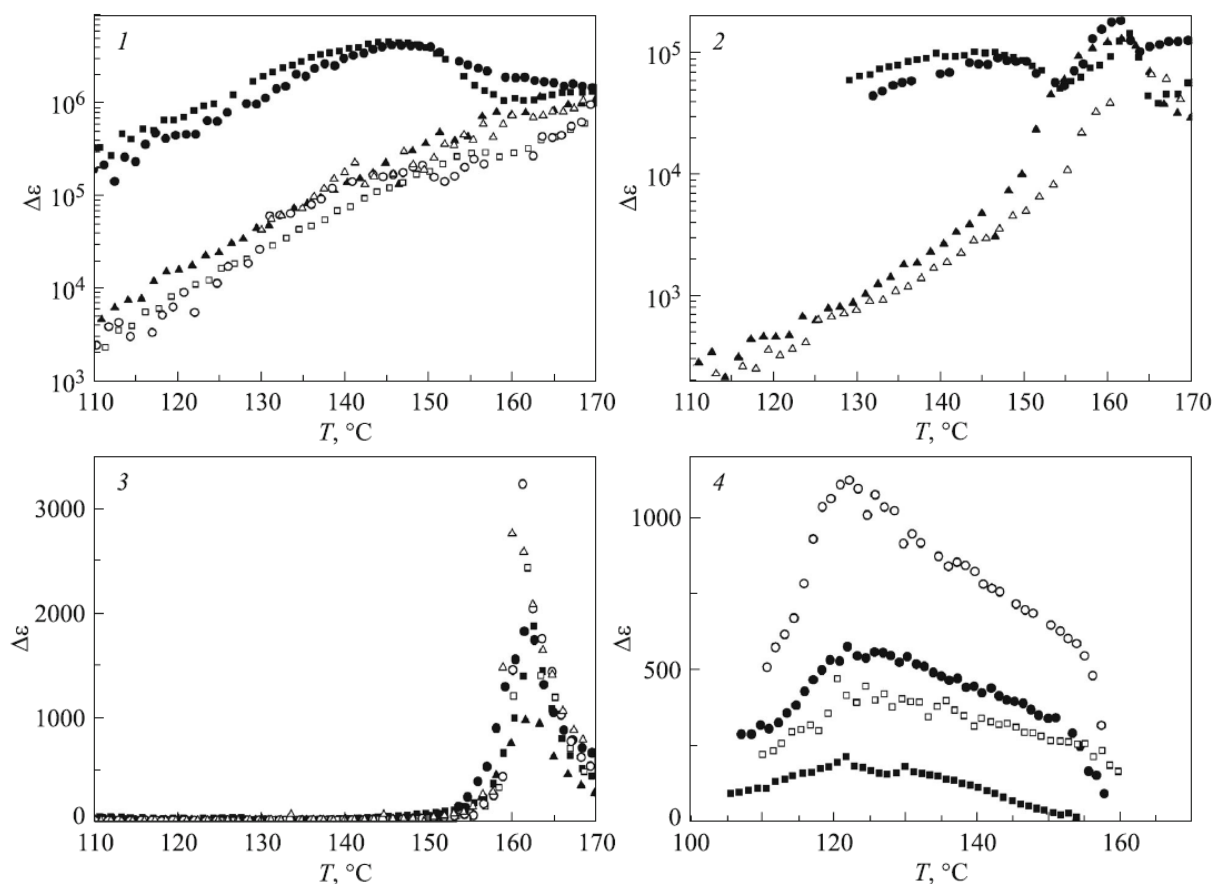


Рис. 2 Температурные зависимости параметров  $\Delta\varepsilon$  релаксационных процессов 1,2,3 (наблюдаемых как в чистом  $\text{NaNO}_2$ , так и в композитах) и 4 (наблюдаемого только в композитах) для образцов двух составов  $x=0.05$  (квадраты),  $0.1$  (кружки) и чистого  $\text{NaNO}_2$  (треугольники)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

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. Скорее всего 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. При нагреве значение спонтанной сегнетоэлектрической

поляризации нитрата натрия уменьшается, что вызывает появление нескомпенсированных зарядов на границах частиц титаната бария, которые находятся в локальном эффективном электрическом поле поляризованных доменов  $\text{NaNO}_2$ . Это приводит к увеличению поляризации объемного заряда. Уменьшение диэлектрической проницаемости при температурах выше  $T \sim 420$  К может быть обусловлено «рассасыванием» заряда на границах в результате активации процесса проводимости частиц  $\text{BaTiO}_3$  при этой температуре. При охлаждении вклад этих зарядов в поляризацию композита незначителен, так как охлаждение началось с области температур, в которых  $\text{NaNO}_2$  находится в параэлектрической фазе и отсутствует спонтанная поляризация. Этот факт может объяснить отсутствие максимума диэлектрической проницаемости при  $T \sim 420$  К при охлаждении.

2. В данной работе приводятся результаты исследования температурной эволюции структуры сегнетоэлектрических композитов на основе смесей поликристаллических порошков на основе сегнетоэлектриков  $\text{KNO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$  трех составов  $x=0.25, 0.5$  и  $0.53$ . В  $\text{KNO}_3$  сегнетоэлектрическая фаза (часто ее обозначают как  $\gamma$ -фаза) наблюдается только при охлаждении в ограниченном температурном диапазоне примерно  $378\text{-}397$  К, параэлектрические фазы, существующие ниже и выше этого интервала обозначают как  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. Проведенные структурные исследования показали, что в композитах  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  составов  $x = 0.25$  и  $0.50$  температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия значительно увеличивается по сравнению с чистым  $\text{KNO}_3$ . 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  $T_{\text{фп}} = 397$  К для чистого нитрата калия. Проведенные измерения позволили установить, что в композите с составом  $x = 0.25$  сегнетоэлектрическая фаза  $\text{KNO}_3$  существует как минимум вплоть до температуры  $350$  К (ниже которой измерения не проводились,



поэтому точный нижняя температурная граница сегнетофазы нитрита калия не установлена в данной работе), что значительно ниже температуры фазового перехода из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу для чистого  $\text{KNO}_3$  (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  $\gamma$ -фазы, однако содержание сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы преобладающее. Для состава с  $x = 0.53$  сегнетоэлектрическая фаза  $\text{KNO}_3$  при охлаждении наблюдается только при температурах при  $T=395$  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 сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия подавляется. Этот же вывод следует и из результатов исследования диэлектрического отклика данных композитов [8-9], проводившихся вне рамок данной работы.

Полученные результаты позволяют говорить о влиянии поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  на фазовый переход  $\text{KNO}_3$  из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -фазу. Можно предположить, что в результате действия эффективного электрического поля дипольных моментов поляризованных частиц титаната бария на объемный заряд, скопляющийся на границах частиц композита, происходит деформация и индуцирование механических напряжений в частицах нитрита калия, что вызывает снижение температуры нижнего фазового перехода, что согласуется с фазовой диаграммой нитрата калия при приложении давления [10]. Верхний фазовый переход происходит при температурах, когда частицы титаната бария находятся в параэлектрической фазе и соответственно неполяризованы, поэтому влияния примеси на температуру ФП из  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу не обнаружено.

3. В данной работе приводятся результаты исследования температурной эволюции структуры поликристаллического композита на основе смеси порошков сегнетоэлектрика нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и нитрита калия  $\text{KNO}_2$  при концентрации примеси нитрита калия  $x=0.05, 0.1$  и  $0.2$ . Диэлектрические

исследования данных композитов [11], предшествовавшие данной работе, выявили существование аномалии диэлектрического отклика композитов при нагревании, 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, значительного 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 нагревании композитов, может быть связана, например, со сдвигом температуры перехода из сегнетоэлектрической в несоизмерную фазу в  $\text{NaNO}_2$  и расширением температурного диапазона существования несоизмерной фазы. В этом случае появление значительной доли несоизмерной фазы в композитах в температурной области 424-437 К при нагревании 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.

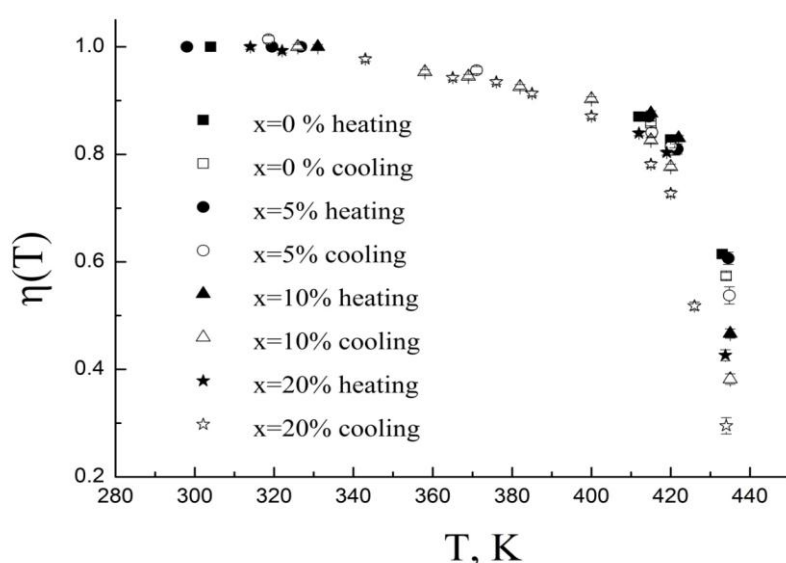


Рис. 3 Температурные зависимости параметра порядка в композитах и чистом  $\text{NaNO}_2$ .

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 диэлектрическая аномалия на кривой нагрева диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  при  $424\text{ K}$  не связана с переходом в несоразмерную фазу. Совпадение зависимости  $\eta(T)$  от нагревания и охлаждения для всех композитов и чистого  $\text{NaNO}_2$  является прямым экспериментальным доказательством того, что максимум в  $\epsilon(T)$  при охлаждении не связан ни со значительным сдвигом (при охлаждении)  $T_C$  для композитов с  $\text{NaNO}_2$ , ни с появлением выраженного теплового гистерезиса.

Появление аномалии диэлектрического отклика композитов также возможно вследствие сдвига температуры фазового переход в частицах. Структурный анализ показал, что во всех образцах в температурном диапазоне  $325\text{-}340\text{ K}$  происходит структурный переход  $\text{KNO}_2$  (рис.2) из высокотемпературной кубической в низкотемпературную ромбоэдрическую фазу. При охлаждении до  $330\text{ K}$  нитрит калия остается в кубической фазе. Ниже этой температуры мы не выполнили измерения из-за некоторых экспериментальных ограничений. Таким образом, температура перехода действительно возрастает в этих композитах по сравнению с чистым  $\text{KNO}_2$ , в котором его значение составляет  $315\text{ K}$ , тем не менее все равно переход протекает при температурах гораздо ниже по сравнению с температурной областью, в которой обнаружена аномалия диэлектрического отклика ( $417\text{ - }424\text{ K}$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что фазовые переходы в  $\text{KNO}_2$  также не являются причиной особенностей диэлектрического отклика в этих композитах.

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 может приводить к сдвигу температуры фазового перехода в нитрите калия. Действительно, согласно исследованиям фазовой диаграммы  $\text{KNO}_2$  под давлением [12] до 40 кбар, известно, что рост давления до  $\sim 8$  кбар приводит к увеличению температуры перехода между кубической и ромбоэдрической фазами.

4. В данной работе приводятся результаты структурных исследований методом дифракции синхротронного излучения в нанокompозитах на основе пористых боросиликатных стекол со средним диаметром пор 20 и 46 нм, заполненных нитритом натрия. Измерения проведены в широком температурном диапазоне 100-460 К в режимах нагрева и охлаждения. В результате полнопрофильного анализа полученных дифракционных спектров получены температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка (рис. 4)

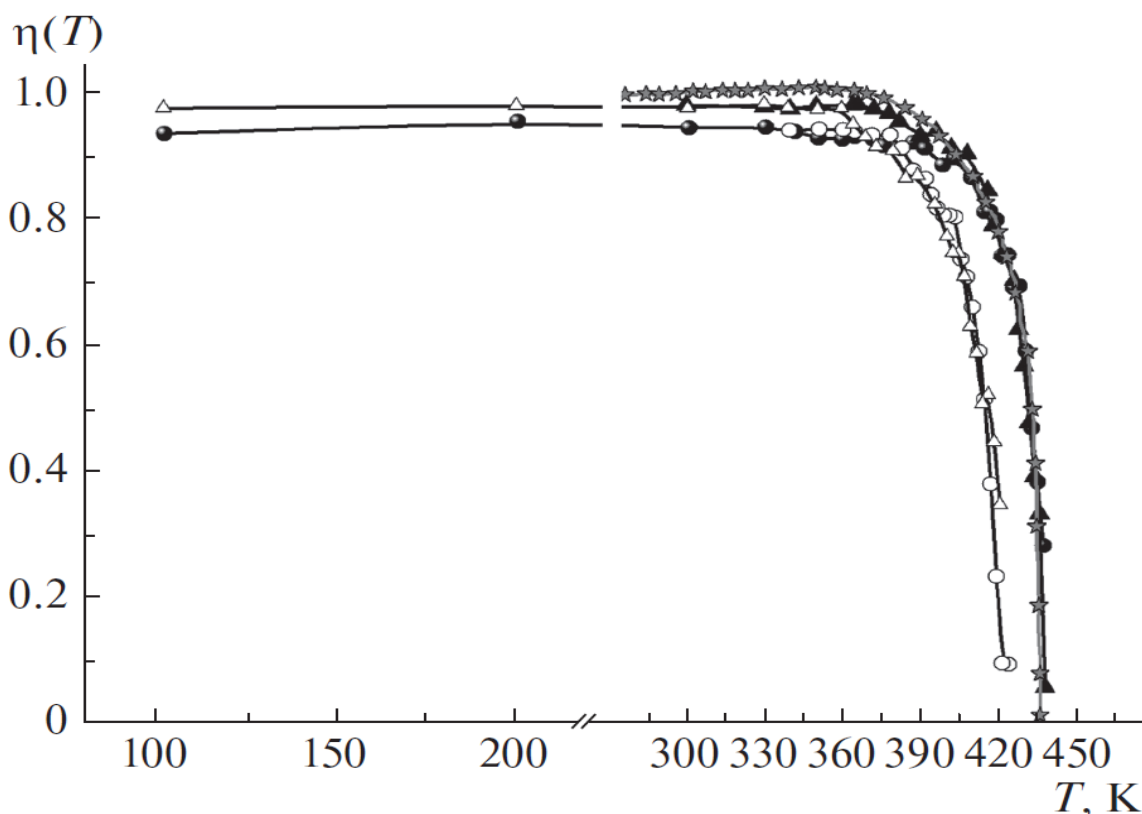


Рис. 4. Температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$   $\text{NaNO}_2$  в нанопористом стекле со средним размером пор 20 нм (черные точки – нагрев, белые – охлаждение) и 46 нм (черные треугольники – нагрев, белые – охлаждение) при нагреве и охлаждении, а

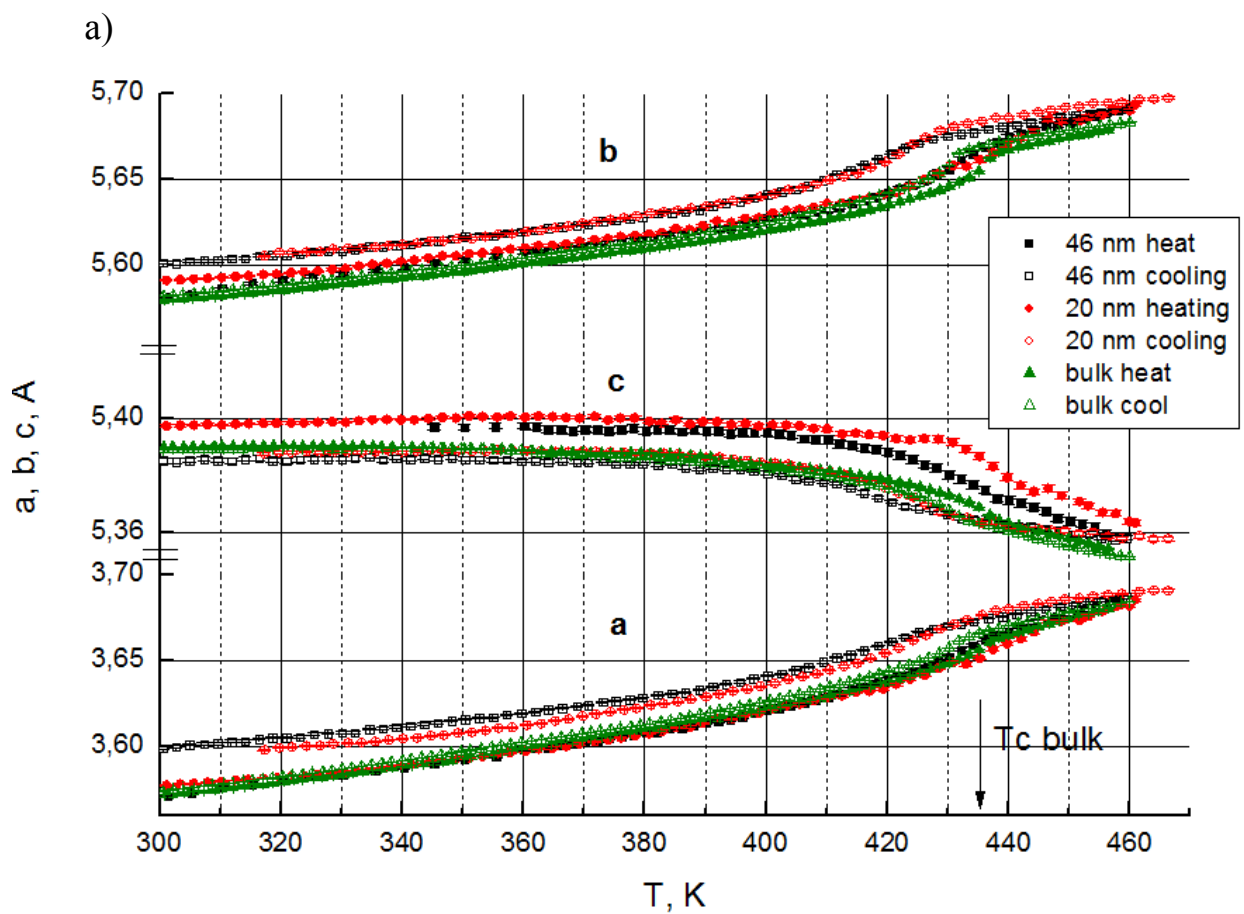
также массивного  $\text{NaNO}_2$  (серые звездочки). Погрешность не превышает размеров символов.

При нагреве значения  $T_c$  совпадают с соответствующим значением  $T_c$  массивного материала и составляют примерно 437 К, при охлаждении же в обоих нанокompозитах  $T_c$  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 [13]. 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 [], не происходит.

В результате анализа ширины линии брэгговских рефлексов вычислены размеры наночастиц нитрита натрия в порах стекол (рис 5, также для сравнения приведены размеры, вычисленных из данных по нейтронной дифракции). 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 с началом объемного предплавления, выявленного в этих материалах в более ранних работах. 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.

Также были получены температурные зависимости параметров решетки  $\text{NaNO}_2$  (рис.6). Видно, что температурные зависимости параметров **a** и **b** практически совпадают при нагревании для нанокompозитов (НКМ) и объемного  $\text{NaNO}_2$  (для **a** во всем измеренном диапазоне температур, **b** только в сегнетоэлектрической фазе ниже  $T_c = 437$  К, выше  $T_c$  **b** растет быстрее в НКМ, чем в объёмном  $\text{NaNO}_2$ ). При охлаждении кривые **a**(T) и **b**

(T) для НКМ лежат значительно выше, чем в объемном материале; температура изменения наклона кривой, связанного с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в нитрите натрия, значительно (~ на 10 K) ниже. Некоторый гистерезис между кривыми нагрева и охлаждения можно отметить и в случае объемного материала, но его значение заметно меньше (4 K) и может быть связан с конечной теплопроводностью образца. Параметр  $c$  демонстрирует обратное поведение: кривые  $c$  (T) для НКМ близки к кривым для объемного  $\text{NaNO}_2$  при охлаждении, при нагревании  $c$  (T) для НКМ лежит значительно выше кривых для объемного  $\text{NaNO}_2$ .



б)

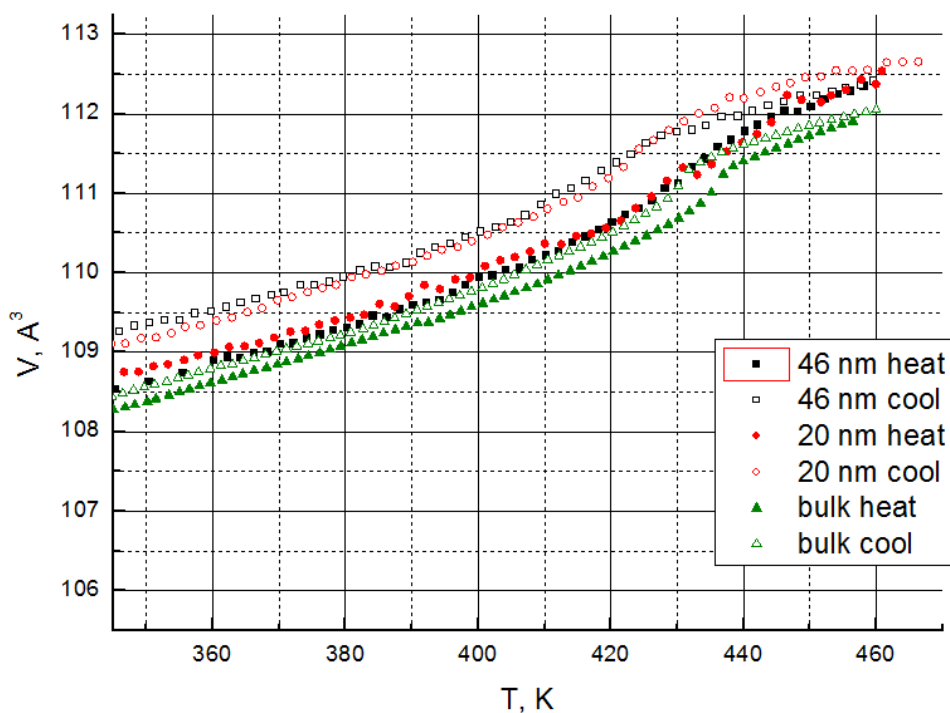


Рис. 7. Температурные зависимости параметров решетки и объема ячейки для НКМ-20, НКМ-46 и объемного  $\text{NaNO}_2$  при нагревании и охлаждении.

На основе этих результатов были рассчитаны значения линейных и объемного коэффициентов теплового расширения (КТР)  $\text{NaNO}_2$ . Значения приведены в таблице 1. Можно отметить, что в обоих композитах выше температуры Кюри вне зависимости от размера пор наблюдается значительное различие (в несколько раз) между значениями КТР, вычисленными для случая нагрева и охлаждения (в массивном материале подобная разница также есть, но она меньше). Это относится как ко всем линейным, так и объемному КТР. Ниже температуры Кюри такого различия не обнаружено. Если сравнивать значения КТР у композитов и массивного  $\text{NaNO}_2$ , то можно сказать, что отличий в сегнетоэлектрической фазы в пределах погрешности нет, зато в параэлектрической фазе объемный КТР в композитах значительно выше объемного КТР в массиве при нагреве и наоборот значительно ниже, чем в массиве при охлаждении. Резкий по сравнению со случаем массивного материала рост объема ячейки выше температуры ФП при нагреве в композитах согласуется с ранее обнаруженным в аналогичных композитах, но с более мелкими порами

(средний диаметр порядка 3 и 7 нм) состоянием объемного предплавления [15,16], которое характеризуется значительно увеличенными амплитудами тепловых колебаний ионов и их подвижностью.

Таблица 1 . Значения КТР  $\text{NaNO}_2$  в НКМ и массивном материале.

		ниже $T_c$ , $10^{-4} \text{ C}^{-1}$		Выше $T_c$ , $10^{-4} \text{ C}^{-1}$	
		нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение
Bulk	a	5,6	5,8	9,7	7,4
	b	4,5	4,9	7,0	5,5
	c	-0,75	-0,85	-5,5	-5,4
	Volume	226	228	240	243
46 нм	a	5,7	4,4	9,8	5,7
	b	5,0	4,1	8,7	5,5
	c	-0,9	-0,74	-7,1	-3,1
	Volume	225	220	342	190
20 нм	a	5,0	5,2	9,5	4,2
	b	4,3	4,9	9,4	4,6
	c	-0,83	-1,1	-7,3	-2,0
	Volume	223	234	427	196

5. В данной работе 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. Эксперименты были выполнены в температурном интервале 90-400 К. Высокотемпературная фаза растворов, как и в случае чистого PFW имеет кубическую структуру (пр. гр.  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). При охлаждении из высокотемпературной фазы происходит искажение формы линии дифракционных пиков (hkl) за исключением 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.8), в то время как ширина и форма линии пиков семейства (hhh) остаются неизменными при охлаждении и соответствуют функции разрешения дифрактометра.



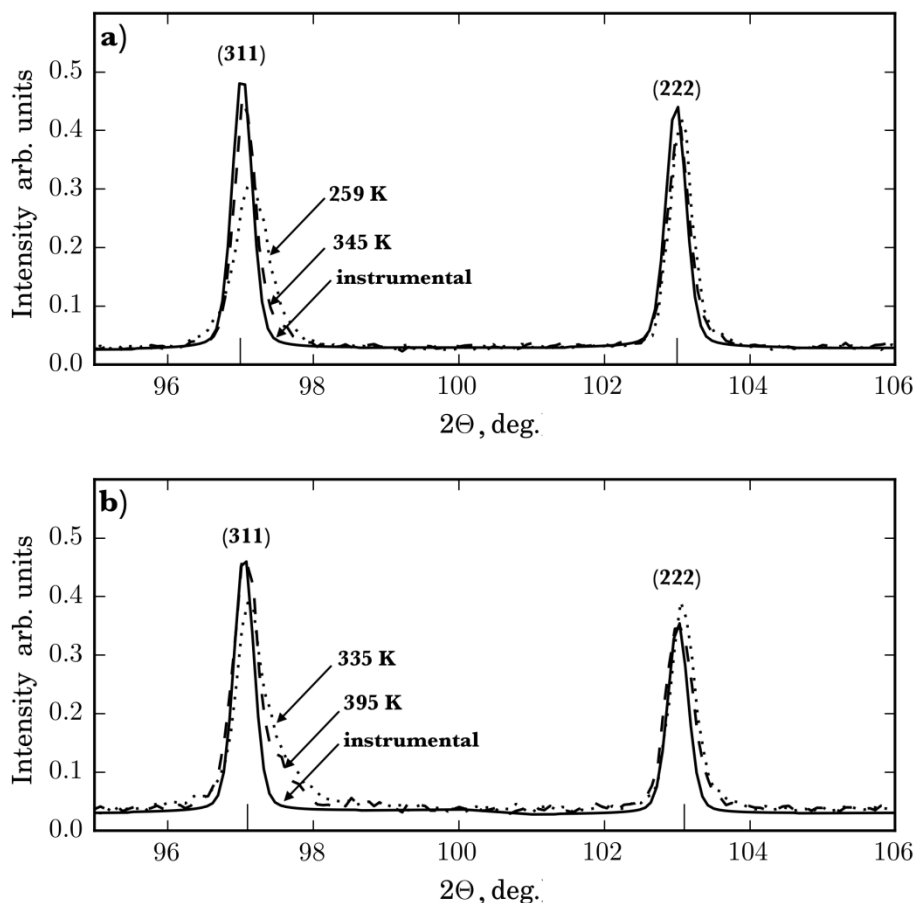


Рис. 8 Формы линий рефлексов (311) и (2 2 2) при различных температурах для растворов состава а)  $x=0.2$  б)  $x=0.3$

Такой характер искажения дифракционного спектра, соответствующего кубической структуре, при котором происходит расщепление всех пиков (hkl) кроме пиков с одинаковыми индексами типа (hhh), позволяет предположить о появлении в растворе тетрагональной фазы. И действительно, качественное описание дифракционных спектров с хорошим значением R-фактора при появлении искажения пиков удается при использовании структурной модели, в которой низкотемпературная тетрагональная (пр. группа  $P4mm$ ) и высокотемпературная кубическая фазы сосуществуют. С помощью полнопрофильного анализа дифракционных спектров растворов в программной среде FULLPROF удалось получить температурные зависимости процентного содержания данных фаз в растворах (рис.9) Характерной особенностью полученной зависимости

является то, что она имеет вид сильно размытой по температуре ступеньки, при этом даже при низких температурах содержание тетрагональной фазы не достигает 100%.

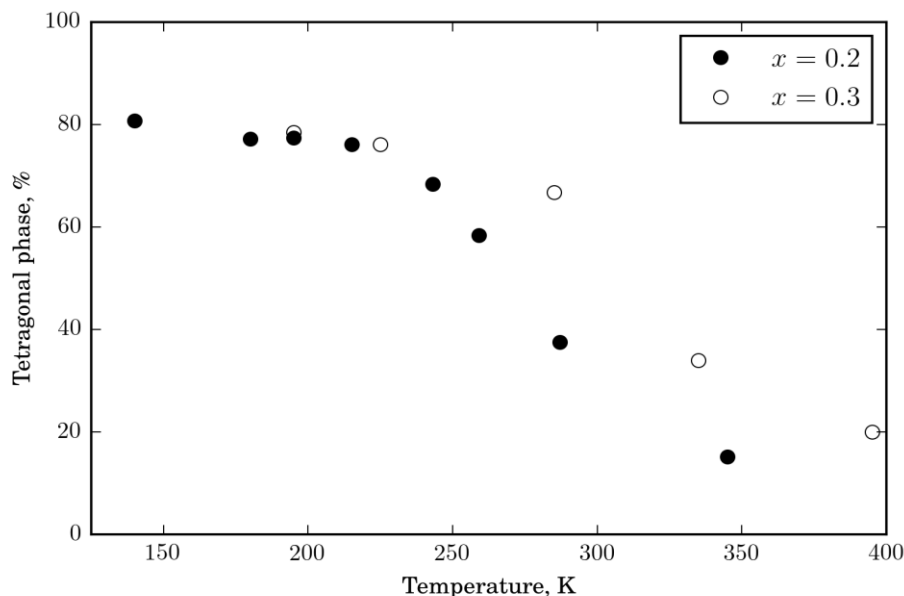


Рис. 9 Температурная зависимость процентного содержания тетрагональной фазы в  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  для  $x=0.2$  (a) и  $0.3$  (b)

Таким образом, установлено, что уже при температурах лежащих значительно ( $\sim 50$  К) выше области морфотропной фазовой границы твердых растворов  $(1-x)\text{PFW}-(x)\text{PT}$  составов  $0.2$  и  $0.3$  происходит возникновение тетрагональной фазы, при этом кубическая фаза не пропадает, ее содержание уменьшается при охлаждении, однако не исчезает полностью даже при низких температурах  $\sim 90$  К, т.е. в широком температурном интервале реализуется смешанное двухфазное состояние. Таким образом проведенные структурные исследования позволяет уточнить в области морфотропной фазовой границы фазовую диаграмму данной системы твердых растворов, которая была получена ранее в результате диэлектрических и калориметрических исследований.

В ходе проведения процедуры полнопрофильного анализа было выявлено, что для получения адекватных значений факторов Дебая-Валлера необходимо использовать модель многоямного потенциала для ионов свинца,

ранее использованной для описания чистого PFW[17], 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 [18]. 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.

### Заключение

В результате проведенной работе получены следующие результаты:

1. Установлено, что примесь  $BaTiO_3$  в композитах  $(1-x)NaNO_2+(x)BaTiO_3$  не оказывает влияния на температурную зависимость сегнетоэлектрического параметра порядка  $NaNO_2$ . Выявлен низкочастотный релаксационный процесс, связанный с поляризацией Максвелла-Вагнера, приводящий к значительному увеличению (на 3-4 порядка в области максимума) по сравнению с чистым  $NaNO_2$  диэлектрической проницаемости композитов в районе  $T \sim 420$  К при нагреве.
2. Обнаружено расширение температурного диапазона существования сегнетоэлектрической фазы  $KNO_3$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)KNO_3+(x)BaTiO_3$  по крайней мере в области концентраций  $0.25 < x < 0.5$ . Кроме того показано, что существует некоторая критическая концентрация  $BaTiO_3$ , выше которой сегнетоэлектрическая фаза нитрита калия в данных композитах не образуется.
3. Показано, что в композитах  $(1-x)NaNO_2+(x)KNO_2$  при  $x=0.05, 0.1$  и  $0.2$  происходит повышение температуры фазового перехода в  $KNO_2$  примерно на 10-15 К.
4. Уточнена фазовая диаграмма состав-температура семейства твердых растворов  $(1-x)(PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3)-(x)(PbTiO_3)$  в области морфотропной

фазовой границы. Установлено, что для составов  $x=0.2$  и  $0.3$  реализуется смешанное двухфазное состояние, в котором сосуществуют высокотемпературная кубическая и низкотемпературная тетрагональная фазы. Определена температурная зависимость процентного содержания фаз, имеющая вид размытой ступеньки.

5. Обнаружен значительный температурный гистерезис ( $\sim 10$  К) сегнетоэлектрического параметра порядка в нитрите натрия  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в пористые стекла со средним диаметром пор 20 и 46 нм, род фазового перехода не изменяется по сравнению с объемным материалом.

6. 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 выше температуры Кюри при нагреве и охлаждении. В сегнетоэлектрическом состоянии подобных различий не наблюдается.

#### **Список цитируемой литературы:**

1. M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford, 1977.
2. D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramic" Reports on Progress in Physics, vol. 61, p. 1267. 1998.
3. K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss. Springer, 2007.
4. H. Kniepkamp and W. Heywang, Z. Angew. Phys., 9, 385 (1954)
5. K. Kinoshita and A. Yamaji, J. Appl. Phys., 47, 371 (1976).
6. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, J. Appl. Phys., 58, 1619
7. Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки 4 (158), 22 (2012).

8. Стукова Е.В., Маслова В.В., Барышников С.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе  $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$  и  $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$  // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2011. № 138. С. 58–65.
9. 14. Стукова Е.В., Лукьянченко А.Д. Изменение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы в композитах на основе нитрата калия // Вестник Амурского государственного университета. Сер. Естественные и экономические науки. 2014. № 65. С. 37–44.
10. M.K. Teng, M. Balkanski, J.F. Mourey, Pressure induced ferroelectric phase transition in potassium nitrate, *Solid State Communications*, Volume 9, Issue 8, 1971, Pages 465-469
11. Stukova E. V., Baryshnikov S. V., Koroleva E. Yu. Shift of Phase Transitions in a  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}\text{-(KNO}_2)_x$  Ferroelectric Composite // *Russian Physics Journal*. 2015. Vol. 58 (2). P. 221-227.
12. Rapoport E: Phase Diagrams of Sodium Nitrite and Potassium Nitrite to 40 kbar. *Chem Phys*. 1966; 45:2721-2728.
13. Bescrovny A.I.. Temperature dependencies of the order parameter of  $\text{NaNO}_2$  embedded into the porous glasses and opals / A.I. Bescrovny, S.G. Vasilovskiy [et al.] // *Phys Sol. St.* - 2010. Vol. 52 - p. 1021
14. Naberezhnov A. Structure and properties of confined sodium nitrite / A. Naberezhnov [et al.] // *Eur. Phys. J. E* - 2003. Vol. 12 - p. s21
15. Fokin, A.V., Kumzerov, Yu.A., Naberezhnov, A.A., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 89, p. 175503.
16. Vakhrushev, S.B., Kumzerov, Yu.A., Fokin, A.V., et al., *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 70, p. 132102
17. S.A. Ivanov, S.G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf. *Mat. Res. Bull.* 39 (14-15), 2317 (2004).
18. S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, D. Chernyshov. *J. Phys. Condens. Matter*. 6 (22), 4021 (1994)

**Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)**

**Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК**

1. Набережнов А.А., Алексеева О.А., Стукова Е.В., Борисов С.А., Симкин В.Г.. Влияние примеси  $\text{BaTiO}_3$  на структуру  $\text{NaNO}_2$  в композите  $(0.9)\text{NaNO}_2+(0.1)\text{BaTiO}_3$ . Журнал технической физики, 2015, том 85, номер 12, стр. 156-158
2. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Попков В.И. Влияние примеси титаната бария на стабильность сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах  $(1 - x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ . Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2015. № 3 (225), Стр. 24 – 31.
3. Набережнов А.А., Долгаков И. А., Товар М., Алексеева О.А., Вахрушев С.Б. Анализ структуры высокотемпературной фазы мультиферроидных твердых растворов  $\text{PFW-PT}$ . ИТБ СПбГПУ. Физико-математические науки. 2016. Выпуск 3(248). Стр. 23-32
4. Алексеева О.А., Борисов С.А., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Симкин В.Г., Hoffmann J.-U. Анализ структуры и диэлектрического отклика композитов  $(1-x)\text{NaNO}_2+x\text{BaTiO}_3$  при  $x=0.05$  и  $0.1$ . Физика твердого тела Т. 59 №4 2017 – Стр. 730-735
5. Долгаков И.А., Набережнов А.А., Алексеева О.А., Борисов С.А., Симкин В.Г., Товар М. Температурная эволюция кристаллической структуры мультиферроидных твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)-(x)\text{PbTiO}_3$ . Физика твердого тела, 2017, том 59, номер 10, стр. 1940-1944.
6. Алексеева О. А., Набережнов А. А., Стукова Е. В., Симкин В. Г. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в его сегнетоэлектрических композитах с титанатом бария // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2017. №3.
7. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Reehuis M. Влияние примеси  $\text{KNO}_2$  на фазовый переход  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрических

композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{KNO}_2$ . Сборник трудов XV Региональная научная конференция "Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование", 26 - 30 сентября 2017, г.Благовещенск

8. А. А. Набережнов, О. А. Алексеева, П. Ю. Ванина, Д. Ю. Чернышев, А. А. Сысоева, E. Rysiakiewicz-Pasek. Температурные зависимости параметра порядка в нанокompозитах пористое стекло-нитрит натрия. Известия РАН. Серия Физическая, 2018, том 82, № 3, с. 279–282.

#### **Публикации в других изданиях**

1. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В. Влияние примеси  $\text{BaTiO}_3$  на фазовый переход  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ . Сборник материалов конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» 23-27 сентября 2014 г., г. Благовещенск. Стр. 44

2. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В. Исследование фазового состояния  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ . Неделя науки СПбПУ. Материалы форума с международным участием 1–6 декабря 2014 года, 2014, стр. 111

3. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Стукова Е.В. Особенности фазового состояния  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$ . Сборник материалов 49-й Школы ПИЯФ по ФКС 16-21 марта 2015 г., Санкт-Петербург стр. 15, 2015

4. O. Alekseeva, A. Naberezhnov, E. Stukova, S. Borisov, V. Simkin. Particularities of  $\text{NaNO}_2$  phase state in the ferroelectric composite  $0,9\text{NaNO}_2+0,1\text{BaTiO}_3$ . Abstract book of International conference "Condensed matter research at the IBR-2", Poster session "Functional materials", P.88 (11.10.15-15.10.15, Dubna, Russia), ISBN 978-5-9530-0428-2.

5. Алексеева О.А. Набережнов А.А. Стукова Е.В. Борисов С.А. Симкин В.Г. Dielectric and crystal structure study of the ferroelectric composites  $(1-x)\text{NaNO}_2+(x)\text{BaTiO}_3$  and  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$ . Сборник материалов IV

Международной школы для молодых ученых RACIRI-2016 «Конвергентные науки и технологии для общества» 21-28 августа 2016, г. Санкт-Петербург.

6. Алексеева О.А. Набережнов А.А. Стукова Е.В. Борисов С.А. Симкин В.Г. Кристаллическая структура и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов  $(1-x)\text{NaNbO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$  и  $(1-x)\text{KNO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$ . Сборник материалов конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» 22-24 сентября 2016, г. Хабаровск. Стр. 147
7. Алексеева О.А., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Стукова Е.В., Симкин В.Г. Исследование кристаллической структуры и диэлектрического отклика сегнетоэлектрических композитов  $(1-x)\text{NaNbO}_3+(x)\text{BaTiO}_3$   $x=0.05$  и  $0.1$ . Сборник материалов международной молодежной конференции Физика.СПб, Санкт-Петербург, 01-03 ноября 2016.
8. Alekseeva O. Effect of restricted geometry on the order parameter and coefficients of thermal expansion of  $\text{NaNbO}_3$  // Известия кафедры UNESCO ГУАП «Дистанционное инженерное образование» 2017 Сборник статей Выпуск 2 стр. 24-26
9. О.А. Алексеева, А.А. Набережнов, Д.Ю. Чернышев. Влияние ограниченной геометрии на коэффициенты анизотропного теплового расширения и параметр порядка  $\text{NaNbO}_3$ . Список тезисов 51-ой Зимней Школы по физике конденсированного состояния, 11-16 марта 2017, Санкт-Петербург.
10. Алексеева О.А., Набережнов А.А., Чернышев Д.Ю. Параметр порядка и коэффициенты теплового расширения  $\text{NaNbO}_3$ , внедренного в нанопористые стекла. Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017). Материалы XIV Международной конференции. Санкт-Петербург, 29 мая-02 июня 2017 г. Том 1. Стр. 97

Аспирант Алексеева Ольга Александровна

