

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Амурский государственный университет»  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

На правах рукописи

СТУКОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОДНОРОДНЫХ МИКРО- И  
НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

01.04.04 – физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Барышников С.В.

Санкт-Петербург – 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. Модельные представления сегнетоэлектрического состояния для идеальных и реальных кристаллов .....	14
1.1. Теоретические представления о структурной неустойчивости в сегнетоэлектриках.....	14
1.2. Феноменологический подход к описанию сегнетоэлектрических твердых растворов и композитов .....	24
1.3. Влияние проводимости на свойства сегнетоэлектриков .....	35
1.4. Эффективные диэлектрические свойства неоднородных систем.....	40
Глава 2. Особенности сегнетоэлектрических свойств наноматериалов .....	45
2.1. Размерные эффекты в теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира .....	45
2.2. Изменение фононного спектра при ограничении размеров кристаллов .....	48
2.3. Теоретическая оценка критического размера в сегнетоэлектриках .....	52
2.4. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических результатов .....	57
Глава 3. Получение, методы исследования и характеристики образцов .....	74
3.1. Методика исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектриков .....	74
3.2. Исследование сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии.....	78
3.3. Исследование фазовых переходов в сегнетоэлектриках методом тепловых шумов .....	84
3.4. Методика приготовления исследуемых образцов .....	87
3.5. Расчет диэлектрических свойств наполнителя через эффективные параметры матрицы .....	93
Глава 4. Зависимость свойств твердых растворов от состава и свободных носителей .....	101

4.1. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов на основе нитрата калия .....	101
4.2. Диэлектрические свойства твердых растворов на основе нитрита натрия .....	107
4.3. Влияние свободных носителей на температуру фазового перехода в сегнетоэлектрике-полупроводнике $Pb_{1-x}Ge_xTe$ .....	117
Глава 5. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах.....	130
5.1. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в композитах $(KNO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ .....	130
5.2. Сегнетоэлектрические свойства композитов $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$ , $(KNO_3)_{1-x} - (PbTiO_3)_x$ и $(KNO_3)_{1-x} - (LiNbO_3)_x$ .....	139
5.3. Влияние состава композита на диэлектрические свойства и температуры фазовых переходов в $(NaNO_2)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ .....	146
5.4. Сдвиг фазовых переходов в сегнетоэлектрическом композите $(NaNO_2)_{1-x} - (KNO_2)_x$ .....	156
5.5. Влияние полярных включений на сегнетоэлектрические свойства TGS в композите $(TGS)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ .....	163
ГЛАВА 6. Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических нанокompозитов .....	172
6.1. Исследования нанопористых молекулярных решеток MCM-41, заполненных нитритом натрия .....	172
6.2. Диэлектрические свойства нанопористых матриц, заполненных триглицинсульфатом .....	183
6.3. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью .....	187
6.4. Диэлектрические свойства $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$ в мезопористых силикатных матрицах .....	195
6.5. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $NaNO_2 - KNO_3$ в нанопористых силикатных матрицах.....	197

6.6. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3$ - $\text{AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах.....	202
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	209
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	216

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

Композиты на основе сегнетоэлектриков могут иметь самую различную структуру: полярные частицы в слабо поляризуемой матрице, полярные частицы в сильно поляризуемой матрице, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Электрические взаимодействия между отдельными частицами твердого тела имеют существенное значение в физике сегнетоэлектриков. Без учета взаимодействия и упорядочения дипольных частиц нельзя описать ни разбиение кристаллов на домены, ни процессы в сегнетоэлектрических твердых растворах, ни влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, например, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы.

Особое место среди композитов занимают композиты на основе наноразмерных матриц с введенными в поры сегнетоэлектрическими частицами. На физические свойства таких структур оказывают влияние эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор. Кроме того, существенную роль играют степень заполнения пористой матрицы, взаимодействие частиц со стенками матрицы и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики частиц в ограниченной геометрии могут значительно отличаться от характеристик как соответствующих объемным материалам, так и изолированным малым частицам.

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

**Объекты исследования:**

– твердые сегнетоэлектрические растворы ( $K_xNa_{1-x}NO_3$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$ ,  $Na_xK_{1-x}NO_2$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ );

– механические смеси  $((\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x)$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$ ,  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ,  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$ ,  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ;

– нанокompозиты на основе нанопористых материалов (мезопористые силикатные матрицы с размерами пор SBA-15 – 5.2 нм, MCM-41(C-16) – 3.7 нм, MCM-41(C-14) – 2.6 нм и MCM-41(C-12) – 2.0 нм и 2.3 нм; пленки MCM-41 на поверхности алюминиевой фольги толщиной 5 – 10 мкм с системой однонаправленных пор диаметром 3 – 4 нм; оксидные пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированные в водном растворе щавелевой кислоты, со средним размером пор ~80 нм и средним размером оксидной ячейки 130 – 150 нм) и водорастворимых сегнетоэлектриков и их твердых растворов ( $\text{NaNO}_2$ , TGS  $((\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ , RS  $(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ ,  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ ,  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ ).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изготовить образцы неоднородных сегнетоэлектрических систем, отличающиеся составом, значениями спонтанной поляризации, электрическими свойствами, температурами фазовых переходов и размерами частиц (сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрик-параэлектрик, сегнетоэлектрик-пористая матрица, сегнетоэлектрический твердый раствор-пористая матрица).

2. Исследовать свойства полученных образцов методами линейной диэлектрической спектроскопии, генерации высших гармоник, теплового шума.

3. Проанализировать полученные температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, нелинейные диэлектрические свойства и шумовые характеристики с целью установления взаимодействия между частицами компонентов в сегнетоэлектрических неоднородных структурах.

4. Определить изменение свойств сегнетоэлектриков, входящих в состав нанокompозитов, в результате размерных эффектов и взаимного влияния компонентов. Установить связь между эффективными значениями комплексной диэлектрической проницаемости композитов и истинными значениями исходных компонентов.

5. Исследовать влияние проводимости на макро и микроскопические свойства твердых растворов, микро- и нанокompозитов .

6. Сопоставить экспериментальные результаты с существующими в настоящее время теоретическими подходами с целью объяснения механизмов взаимодействия частиц в различных неоднородных сегнетоэлектрических структурах.

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

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

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

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

### Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ ,  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  с увеличением  $x$  происходит: возрастание  $\epsilon'$ , уширение области фазового перехода и расширение несоизмерной фазы. Для  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$  с увеличением  $x$  происходит снижение  $T_c$ , несоизмерная фаза не наблюдается.
2. Для сильно проводящих твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $\text{Ga}$ ) ( $x = 0.02; 0.03; 0.05$ ) не только температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ , но и  $\epsilon'$  существенно растет с ростом содержания  $\text{Ge}$ . Увеличение концентрации свободных носителей приводит к уменьшению  $\epsilon'$ , увеличению  $\epsilon''$  и снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.
3. В сегнетоэлектрических композитах на основе нитрата калия таких как  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$  эффекты взаимодействия частиц приводят к расширению сегнетофазы  $\text{KNO}_3$ . Степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$  определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.
4. Для композитов на основе нитрита натрия  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  и  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  наблюдается значительный рост действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, причем при нагреве значения действительной части в сегнетофазе больше, чем при охлаждении, тогда как для мнимой части наблюдается обратная зависимость. Температура перехода сегнетоэлектрическая – несоизмерная фаза снижается и мало зависит от объемной доли включений.
5. Нелинейные свойства нитрита натрия, внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, отличаются от объемных материалов, что выражается в температурном сдвиге и уширении максимума генерации третьей гармоники в области фазовых переходов, возрастании нелинейности с уменьшением размера пор.

6. Для нитрита натрия и его твердых растворов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ ,  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ , внедренных в поры наноразмеров, происходит постепенное увеличение температуры фазового перехода с уменьшением размеров пор, а также рост диэлектрической проницаемости. Проводимость по сравнению с объемными образцами растет за счет снижения энергии активации с уменьшением размеров частиц.

7. Для нанокompозитов на основе пористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью, происходит значительное расширение области существования полярной фазы как за счет понижения температуры нижнего перехода, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.

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

**Достоверность полученных результатов** и обоснованность выводов, полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных многократно проверенных современных экспериментальных методов, включая диэлектрическую спектроскопию, нелинейную диэлектрическую спектроскопию, метод тепловых шумов, растровую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами, и использованием современных средств анализа экспериментальных данных. По-

лученные результаты соответствуют существующим теоретическим представлениям и моделям.

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

физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009); VI, VII, VIII, IX, X Региональных научных конференциях «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (Благовещенск, Хабаровск, Владивосток, 2005-2011).

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

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

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

**В первой главе** рассматриваются существующие в настоящее время теоретические подходы к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках, механизмы влияния примесей, дефектов и свободных носителей на параметры сегнетоэлектрического кристалла, а также термодинамический подход к описанию сегнетоэлектрических твердых растворов, композитных материалов. Дается обзор существующих формул для определения эффективных диэлектрических параметров неоднородных сегнетоэлектрических систем.

**Во второй главе** проанализированы основные причины размерных эффектов с точки зрения феноменологической теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира и динамической теории Гинзбурга – Андерсона – Кокрена. Рассмотрены вопросы влияния на фазовые переходы и свойства нанопленок и наночастиц таких факторов, как форма нанобъектов, поле деполяризации, поверхностные эффекты и механические напряжения.

**В третьей главе** представлены методы приготовления и исследования образцов, характеристики пористых материалов, используемых для получения нанокompозитов, методики расчетов эффективных диэлектрических свойств нанокompозитных материалов и истинных свойств входящих в их состав компонент.

**В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов:  $K_xNa_{1-x}NO_3$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$ ,  $Na_xK_{1-x}NO_2$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}K(NO_3)_x$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ .

**В пятой главе** представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов:  $(KNO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ ;  $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$ ;  $(KNO_3)_{1-x} - (PbTiO_3)_x$ ;  $(KNO_3)_{1-x} - (LiNbO_3)_x$ ;  $(NaNO_2)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ ;  $(NaNO_2)_{1-x} - (KNO_2)_x$ ;  $(TGS)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ .

**В шестой главе** представлены результаты исследований нанокompозитов на основе пористых пленок  $Al_2O_3$ , наноразмерных силикатных матриц MCM-41, SBA-15, заполненных сегнетоэлектриками и сегнетоэлектрическими твердыми растворами ( $NaNO_2$ , TGS, RS,  $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$ ,  $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ).

# ГЛАВА 1. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

## *1.1. Теоретические представления о структурной неустойчивости в сегнетоэлектриках*

Первые качественные соображения о причинах возникновения спонтанно - поляризованного состояния в некоторых кристаллах были высказаны еще в 30-е годы прошлого столетия И.В. Курчатовым [4]. Основы микроскопической теории сегнетоэлектричества были заложены немного позже Дж. Слэтером в работах [5,6].

Формирование феноменологической теории сегнетоэлектричества, основанной на идеях Л.Д. Ландау и В.Л. Гинзбурга [7-11] и А.Ф. Девоншира [8], происходило в 50-е годы. В настоящее время эта теория в том или ином контексте входит во все монографии и учебники по сегнетоэлектричеству [12-15].

В рамках создания феноменологической теории В.Л. Гинзбургом впервые была установлена непосредственная связь между коэффициентом при квадратичном члене разложения свободной энергии по степеням параметра порядка и коэффициентом упругости кристалла относительно некоторого нормального колебания решетки. Обращение в нуль этого коэффициента в точке фазового перехода II рода должно соответствовать существованию в системе критического колебания, частота которого стремится к нулю при  $T \rightarrow T_c$  [8].

Дальнейшее развитие эта идея получила в работах П. Андерсона [16] и В. Кокрена [17,18], окончательно связавших вопрос о возникновении спонтанной поляризации с проблемой динамики решетки. В качестве причины, приводящей к «размягчению» активного оптического поперечного колебания, рассматривается сокращение вклада сил близко- и дальнего действия в его частоту.

Теория Гинзбурга – Андерсона – Кокрена (ГАК) получила непосредственное подтверждение при экспериментальном изучении фононных спектров ряда сегнетоэлектриков типа смещения методами инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния тепловых нейтронов, обнаруживших «мягкие»  $TO$  колебания решетки в этих кристаллах [12,14,19].

Последующее развитие теории сегнетоэлектричества было связано с учетом электрон-фононного взаимодействия. Данные многочисленных экспериментов свидетельствовали, что при сегнетоэлектрических фазовых переходах существенно затрагивается и электронная подсистема (можно указать, например, на высокое значение оптического показателя преломления и аномалию его в точке Кюри). О том же говорят и результаты исследования сегнетоэлектриков–полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$ , у которых температура фазового перехода существенным образом зависит от концентрации носителей. Межзонная теория сегнетоэлектричества сформировалась в 70-е годы. Основы данной теории заложены в работах И.Б. Берсукера, Б.Г. Вехтера [20,21], П.И. Консина и Н.Н. Кристофеля [22-24], в которых теоретически была показана принципиальная возможность возникновения сегнетоэлектрического фазового перехода, обусловленного межзонным электрон-фононным взаимодействием. Включение в рассмотрение межзонного обменного рассеяния электронов на критических колебаниях привело к разумной температурной зависимости критического колебания и параметра порядка.

В 80-тые годы ученые вновь обратились к идее Дж. Слэтера о поляризованном (дипольном) механизме сегнетоэлектрической неустойчивости, но уже на квантовом уровне [25-29]. Были выполнены расчеты свойств ионных кристаллов, в том числе перовскитоподобных оксидов, из первых принципов (*ab initio*) методом функционала плотности [30-34]. Проведенные расчеты показали, что в кристаллах  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$  и  $PbTiO_3$  энергия искажённой сегнетоэлектрической фазы меньше энергии кубической фазы, а в кристалле  $SrTiO_3$  фаза с так называемым антиферродисторсионным искажением являет-

ся более энергетически выгодной [35-38]. К настоящему времени это направление развивается достаточно активно [39-52].

Здесь мы ограничимся описанием только основ феноменологической теории Ландау – Гинзбурга и теории ГАК, которые используются в данной работе для объяснения полученных результатов.

Феноменологическая теория Ландау – Гинзбурга. В рамках феноменологической теории [7] термодинамический потенциал сегнетоэлектрического кристалла представляется в виде разложения в ряд по некоторому малому параметру, в качестве которого в этом случае выбрана поляризация. Разложение термодинамического потенциала (точнее его плотности), согласно [53] для одноосного кристалла, имеет вид,

$$\Phi = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + (\text{grad } P)^2 - EP, \quad (1.1.1)$$

где  $\alpha = \alpha_0(T-T_0)$ ,  $\beta, \gamma$  – коэффициенты разложения, в общем случае зависящие от температуры,  $E$  – напряженность электрического поля,  $P$  – поляризация решетки, имеющая смысл параметра упорядочения. Слагаемое  $(\text{grad } P)^2$  отвечает за флуктуации поляризации, которые должны играть наиболее существенную роль в области температуры Кюри [7].

Разложение (1.1.1), строго говоря, справедливо вблизи от точки перехода  $T_0$  (температура Кюри), причём при фазовом переходе второго рода  $\beta > 0$  и  $\gamma \geq 0$ , а при переходе первого рода  $\beta < 0$  и  $\gamma > 0$ . Параэлектрическая фаза имеет место при  $T > T_0$ , т.е.  $P_0(T) = 0$ , при условии  $T < T_0$  возникает спонтанная поляризация:

$$P_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0(T_0 - T)}{\beta}, \quad T < T_0 \quad (1.1.2)$$

С учетом равновесных условий, соответствующих минимуму термодинамического потенциала

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0, \quad (1.1.3)$$

получим

$$E = 2\alpha P + 2\beta P^3. \quad (1.1.3 a)$$

В слабом поле  $P = P_0 + ((\varepsilon - 1)/4\pi)E$ , где  $P_0$  – спонтанная поляризация, и, следовательно,

$$\alpha(T) = 2\pi/(\varepsilon - 1) \text{ при } T > T_0, \quad (1.1.4)$$

$$\alpha(T) = -\pi/(\varepsilon - 1) \text{ при } T < T_0.$$

В этом случае в  $\varepsilon(T)$  пренебрегаем некоторым членом  $\varepsilon_0$ , не связанным с переходом; полагая также, что  $\varepsilon \gg 1$ , получим

$$\varepsilon(T) = \frac{2\pi}{\alpha_0(T - T_0)}, \quad T > T_0 \quad (1.1.5)$$

$$\varepsilon(T) = \frac{\pi}{\alpha_0(T_0 - T)}, \quad T < T_0$$

Таким образом приходим к закону Кюри-Вейсса и так называемому «закону двойки», в силу которого  $\varepsilon(T > T_0)/\varepsilon(T < T_0) = 2$  при том же значении  $|T - T_0|$ .

Со времени создания теория Ландау – Гинзбурга постоянно совершенствовалась и модернизировалась. Одномерный случай был обобщен на многоосные сегнетоэлектрики (путем разложения упругой энергии Гиббса по степеням трех ортогональных компонент вектора индукции); впервые такую форму записи применил Девоншир для описания титаната бария еще в 50-х годах прошлого века [54,55]. В последующие годы были получены модификации теории для описания фазовых переходов в антисегнетоэлектриках [19], в несобственных сегнетоэлектриках [56], в сегнетоэлектриках с двумя параметрами порядка [57] и с несоразмерной фазой [58]. Созданы модели учитывающие влияние свободных носителей [13,59], электрон-фононное взаимодействие [60], дефекты кристаллической решетки [14,15,61,62] и размерные эффекты в тонких пленках и малых частицах [63,64]. Феноменологический подход был обобщен для описания более широкой области температур при различных внешних условиях [65,66].

Основное достоинство термодинамической теории заключается в ее математической простоте, широкой области применений и в возможности уста-

новления связей между различными макроскопическими параметрами сегнетоэлектриков. Ограниченность этой теории связана с чисто макроскопической картиной (которая исключает любое обсуждение микроскопического характера перехода и атомных процессов, ответственных за сегнетоэлектричество), а также способностью описывать только равновесные явления.

Динамическая теория структурной неустойчивости (ГЭК). Колебания кристаллической решетки могут быть представлены в виде системы ангармонических осцилляторов, уравнение движения которых имеет вид

$$m\ddot{\chi} + r\dot{\chi} + k\chi + s\chi^3 = qE \quad (1.1.6)$$

Здесь  $m$  – масса,  $q$  – заряд,  $E$  – внешнее поле,  $\chi$  – обобщенная координата,  $r$ ,  $k$ ,  $s$ ,  $\rho$  – некоторые постоянные. Поскольку поляризация  $P = qN\chi$ , где  $N$  – число осцилляторов в единице объема, можно перейти к уравнению для поляризации [67]

$$\mu\ddot{P} + \nu\dot{P} + \alpha P + \beta P^3 = qE_0 e^{i\omega t}, \quad (1.1.7)$$

где в рамках принятой модели

$$\mu = \frac{m}{2q^2N}, \quad \nu = \frac{r}{2q^3N}, \quad \alpha = \frac{k}{2q^2N}, \quad \beta = \frac{s}{q^2N^3}.$$

В статическом случае ( $\omega = 0$ ) получим

$$\alpha P + \beta P^3 = E_0, \quad (1.1.8)$$

что по форме совпадает с условием равновесия потенциала при наличии внешнего поля (1.1.3a). Если теперь отождествить систему, для которой справедливо разложение (1.1.1), с системой ангармонических осцилляторов, учитывая температурную зависимость для коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$ , то из (1.1.7) следует

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{2\pi}{\alpha - \mu\omega^2 + i\gamma\omega} \quad T > T_0, \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{-\alpha - \mu\omega^2 + i\gamma\omega} \quad T < T_0. \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

Используем стандартное дисперсионное соотношение для диэлектрической проницаемости ионных кристаллов

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2 + i\gamma(\omega/\omega_{TO}^2)}, \quad (1.1.10)$$

с целью получения выражения для поперечных частот выше и ниже перехода

$$\begin{aligned} \omega_{TO}^2 &= \frac{\alpha}{\mu} = \frac{\alpha_0}{\mu} (T - T_0), \quad T > T_0 \\ \omega_{TO}^2 &= \frac{1}{\mu} (-4\alpha - 2\beta P_s^2), \quad T < T_0 \end{aligned}, \quad (1.1.11)$$

Таким образом, Гинзбургом [6] был сделан вывод о наличии температурно-зависящего оптического колебания, частота которого падает вблизи фазового перехода.

Возможна ситуация, при которой свойства сегнетоэлектрической системы определяются не колебательной, а релаксационной модой. Тогда в уравнении (1.1.7) мы должны пренебречь второй производной от  $P$  и записать диэлектрическую проницаемость в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2\pi/\alpha}{1 + i\tau\omega}, \quad \tau = \frac{\nu}{\alpha} \approx \frac{1}{T - T_0}. \quad (1.1.12)$$

Полученный результат означает, что время релаксации  $\tau$  вблизи перехода обращается в бесконечность.

С точки зрения динамики решетки в гармоническом приближении уравнение для собственных частот колебаний решетки имеет вид [68]:

$$\left| \Phi_{\alpha\beta}^{kk'} - \mu_k \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (1.1.13)$$

где  $\Phi_{\alpha\beta}^{kk'}$  – динамическая матрица,  $\mu_k$  – приведенные массы атомов,  $\omega$  – собственные частоты. Если в элементарной ячейке решетки содержится  $s$  различных атомов, то характеристическое уравнение (1.1.13) в общем случае даёт  $3s$  вещественных решений  $\omega_i^2 = \omega_i^2(\mathbf{q})$  ( $i = 1, 2, \dots, 3s$ ) или  $3s$  ветвей колебаний. В случае двухатомной решетки, если учесть все элементы ее симметрии, уравнение (1.1.13) упрощается, и задача сводится к определению дисперсии

частоты колебаний линейной цепочки атомов, характеризующейся тремя ветвями колебаний: одним продольным и двумя поперечными. Условие равновесия решетки сводится к требованию вещественности всех частот  $\omega$ . Неустойчивость кристаллической решетки при фазовых переходах сегнетоэлектрик – параэлектрик объясняется обращением в нуль частоты одного из  $TO$  – колебаний (так называемой «мягкой» моды).

Для случая двухатомной решетки уравнение (1.1.13) принимает простой вид:

$$\mu\omega_{LO}^2 = R'_0 + \frac{8\pi\epsilon_\infty + 2\langle q'q \rangle}{9v_0\epsilon_\infty}, \quad (1.1.14)$$

$$\mu\omega_{TO}^2 = R'_0 - \frac{4\pi\epsilon_\infty + 2\langle q'q \rangle}{9v_0}. \quad (1.1.15)$$

Подставляя (1.1.14) и (1.1.15) в соотношение Лиддена – Сакса – Теллера

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}, \quad (1.1.16)$$

нетрудно показать, что для выполнения закона Кюри-Вейсса необходимо выполнение условия

$$\omega_{TO}^2 \sim \left[ 1 - \frac{4\pi\epsilon_\infty + 2\langle q'q \rangle}{9v_0R'_0} \right] \sim \epsilon_0 - T_0. \quad (1.1.17)$$

Такая зависимость может быть получена различными способами, достаточно предположить, что любая из величин, стоящая в квадратных скобках соотношения (1.1.17), меняется как  $1 \pm \alpha T$ , где  $\alpha T$  – малая, по сравнению с единицей, величина. Однако Дж. Слэтер [6] показал, что температурной зависимостью  $v_0$  и  $\epsilon_\infty$  можно пренебречь, и, следовательно, температурная зависимость  $\omega_{TO}$  обусловлена зависимостью силовой константы  $R'_0$  от амплитуды смещения ионов. Последнее указывает на необходимость учета ангармонизма колебаний.

П.В. Андерсен [16] предположил, что лишь одна (критическая) решеточная мода имеет в длинноволновом пределе зависимость типа (1.1.17). Поскольку колебания со специфическим поведением представляют собой ма-

лую часть всех колебаний, эффективный модуль упругости при этом будет иметь обычную величину. Ангармонизм, несущественный для остальных мод, оказывается значимым для критической моды.

Влияние на фазовые переходы дефектов и примесей. В реальных кристаллах всегда присутствуют примеси и дефекты. Исследованию влияния этих факторов на свойства сегнетоэлектриков посвящено значительное количество теоретических и экспериментальных работ [14,15,61,62, 68-84].

При фазовых переходах происходит изменение симметрии кристалла. В случае фазового перехода второго рода это изменение обусловлено появлением спонтанной поляризации  $P_s$ , поэтому величина, пропорциональная  $P_s$  является параметром порядка для сегнетоэлектриков.

Движение доменных стенок под воздействием внешнего электрического поля приводит к расширению тех доменов, направление спонтанной поляризации которых совпадает с направлением внешнего поля. Те же домены, направление спонтанной поляризации которых противоположно внешнему полю, сжимаются.

В сегнетоэлектрических кристаллах при фазовых переходах появление доменных стенок оказывает значительное влияние на свойства этих кристаллов. Зарождение и движение доменных стенок тесно связано с кристаллической структурой, которая, как правило, обладает различными дефектами. Дефектность кристаллической структуры будет влиять на фазовые переходы и на свойства кристаллов вблизи точки фазового перехода.

Для понимания влияния дефектности структуры на фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах необходимо обозначить вид дефектов кристаллической структуры, определяющих изменение свойств кристалла. В работе [61] рассматривается модель, в которой речь идет о точечных дефектах, искажающих кристаллическую решетку. Роль таких дефектов могут играть внедренные инородные атомы, располагающиеся или в междоузлиях, или в узлах с замещением базовых атомов кристаллической решетки. Дефекты могут иметь различное хаотическое расположение, а их концентрация может

меняться в широком диапазоне. Для определения влияния дефектности кристаллической решетки на фазовый переход второго рода рассматриваются два типа дефектов. Первый тип – это «полярные» дефекты, влияющие на формирование отличного от нуля дипольного момента в симметричной фазе и понижающие локальную симметрию. Второй тип – «неполярные» дефекты, играющие определяющую роль на значение температуры фазового перехода.

В дефектном кристалле вблизи температуры  $T_C$  вокруг полярного дефекта происходит зарождение полярной фазы, размеры которой обусловлены скоррелированными смещениями атомов на расстояния порядка  $r_C$ . В работе [61] показана приближенная зависимость параметра порядка от расстояния до дефекта, описываемая как

$$P \propto \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_C}\right). \quad (1.1.18)$$

Расчеты, выполненные по формуле (1.1.18), позволяют делать выводы об изменении физических параметров кристалла вблизи точки фазового перехода. Например, аномальное увеличение теплоемкости в симметричной фазе происходит не скачкообразно, а в соответствии с зависимостью  $C \propto (T - T_C)^{-3/2}$ . Эти выводы подтверждаются экспериментальными данными. Помимо этого, по изменению физических параметров дефектных кристаллов можно судить о концентрации дефектов в сегнетоэлектрике.

Увеличение концентрации дефектов во всех сегнетоэлектрических кристаллах приводит к размытию фазового перехода. Скорее всего, это обусловлено тем, что дефекты распределены по некоторым локальным областям кристалла, и фазовый переход при температуре Кюри наступает не во всем объеме одновременно, а присутствует некоторое распределение значений локальных температур в зависимости от этих областей. Также на размытие фазового перехода может влиять внутреннее смещающее поле, обусловленное введением полярных дефектов в сегнетоэлектрической фазе.

Взаимная компенсация электрических моментов доменной структуры сегнетоэлектрического кристалла приводит к тому, что макроскопическая

поляризация такого кристалла отсутствует. При этом также не будут проявляться различные полезные макроскопические свойства этого кристалла. Под влиянием внешнего электрического поля происходит движение доменных стенок в сегнетоэлектрике, т.е. переключение спонтанной поляризации. Монодоменное состояние при внешнем электрическом поле является энергетически более выгодным для кристалла. Это объясняется тем, что в свободной энергии член  $P_s E$ , отвечающий за взаимодействие спонтанной поляризации и внешнего электрического поля, минимален, когда направление векторов  $P_s$  и  $E$  совпадает. Важной проблемой является наличие монодоменного состояния в сегнетоэлектрическом кристалле в течение времени при отсутствии внешнего поля.

Введение в кристаллическую структуру полярных и неполярных дефектов позволяет сохранить в сегнетоэлектриках устойчивое монодоменное состояние. Одинаково ориентированная полярная примесь в сегнетоэлектрическом кристалле способствует появлению внутреннего смещающего электрического поля, поляризующего кристалл.

При наличии в кристалле системы одинаковым образом ориентированных полярных дефектов приводит к возникновению объемной поляризации  $P_d = n\mu_d$  ( $n$  – количество дефектов в единице объема,  $\mu_d$  – дипольный момент примеси). За счет этого в кристалле возникает макроскопическое внутреннее электрическое поле и дополнительное локальное электрическое поле, которое оказывает действие на переключающиеся диполи. Это локальное поле постоянно подполяризывает кристалл. Полученный объемный эффект проявляется в изменении петли сегнетоэлектрического гистерезиса.

Важной для практического применения является возможность менять направление спонтанной поляризации на противоположное с помощью электрического поля. Определяющими факторами для осуществления этой возможности являются величина электрического поля, переключающего процесс поляризации, величина поляризации и время переключения.

Дефекты кристаллов в значительной мере влияют на поле и время переключения процесса поляризации. Это объясняется закреплением доменных стенок на дефектах – пиннингом. Согласно теории доменных границ, толщина доменных стенок определяется корреляционным радиусом. Величина параметра порядка в доменной границе изменяется следующим образом [61]:

$$P(x) = \sqrt{\frac{\alpha(C_c - T)}{\beta}} \operatorname{th} \frac{x}{r_c} \quad (1.1.19),$$

где  $r_c$  – эффективная толщина доменной стенки. Из выражения (1.1.19) следует, что вблизи точки Кюри толщина стенки неограниченно возрастает. В дефектном кристалле доменная стенка является запиннированной, т.е. закреплённой дефектом. Для открепления ее от дефекта необходимо приложить достаточно большое внешнее поле, величина которого для разных областей будет отличаться. Причем вдали от точки фазового перехода эти различия будут существенными, т.к. узкие доменные стенки будут эффективно взаимодействовать с дефектами. Решение этой проблемы является весьма актуальным в связи с получением тонких сегнетоэлектрических пленок, обладающих перенаправляемой спонтанной поляризацией, которые используются в переключаемых элементах памяти.

## **1.2. Феноменологический подход к описанию сегнетоэлектрических твердых растворов и композитов**

Основы термодинамической теории твердых растворов были заложены в 50-60-е годы прошлого века [12,85,86] и получили свое дальнейшее развитие в работах [87-108]. Наиболее полно этот вопрос освещен в монографии Б.Н. Ролова и В.Э. Юркевича [109]. Рассмотрению данного вопроса в рамках теории ГАК посвящены работы [110-115]. Дальнейшее развитие эти идеи получили в работах [116-123]. Теоретические подходы к описанию сегнетоэлектрических композитов находятся в стадии зарождения и по данному вопросу имеются только единичные работы [124-131].

Фазовые переходы в твердых растворах. Существенное изменение макроскопических свойств твердых растворов обусловлено постепенной заменой одних ионов другими при возможно полном сохранении исходной структуры ячейки, а также воздействием внешних факторов, в результате чего происходит своеобразное усреднение свойств взаимозаменяемых ионов. [87-91]

Исследование влияния гидростатического давления на характер фазовых переходов в твердых растворах показало, что под действием давления фазовый переход значительно размывается, причем это заметно как на поликристаллах [92-94], так и на монокристаллах [95], хотя в последнем случае размытие незначительно. Практически анализ влияния давления на физические свойства твердых растворов включает в себя одновременно изучение двух факторов: концентрации примеси и гидростатического давления. Исследования, проведенные на кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  и твердом растворе  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , показали, что общий ход изменения параметров титаната бария под влиянием давления качественно совпадает с ходом изменения параметров твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  в зависимости от содержания  $\text{SrTiO}_3$  [96,97]. Это дает основание предположить определенную взаимозаменяемость концентрации примеси и гидростатического давления. В [96] отмечено также, что изменение параметров решетки ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) кристалла при повышении давления (при комнатной температуре) качественно совпадает с изменением параметров в зависимости от температуры. Наконец, следует отметить, что под действием гидростатического давления может меняться характер фазового перехода, например, фазовый переход первого рода становится фазовым переходом второго рода [98].

Таким образом, в случае, когда под действием концентрации примеси или гидростатического давления меняются лишь количественные физические характеристики кристалла, но фазовый переход остается точечным, имеется возможность термодинамического описания физических свойств кристалла. При изменении характера фазового перехода, т.е. при размытии, необходимо использовать статистические представления.

В отличие от чистых кристаллов, твердый раствор наряду с обычными параметрами имеет еще специфические характеристики – концентрации компонент примеси, описывающие новые, дополнительные внутренние степени свободы, которые должны быть учтены при построении термодинамического потенциала. Подобное построение может быть выполнено исходя из следующих условий [109]:

1. Согласно теории растворов Ландау [99], термодинамический потенциал имеет вид:

$$\Phi' = N\varphi(p, T) + \sum n_i kT \ln \frac{n_i}{eN} + \sum n_i \varphi_i(p, T) + \sum \frac{n_i n_k}{N} \varphi^{ik}(p, T), \quad (1.2.1)$$

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

$$\Phi = \varphi(p, T) + xkT \ln \frac{x}{e} + x\varphi_1(p, T) + x^2\varphi_2(p, T), \quad (1.2.2)$$

где  $x$  – концентрация примеси; первое слагаемое описывает поведение термодинамического потенциала в случае нулевой концентрации примеси (термодинамический потенциал основной подсистемы), второе слагаемое описывает вклад концентрационной подсистемы, а последние характеризуют их взаимодействие. Рассмотрение проведено с точностью до квадратичных членов по концентрации примеси. Следует обратить внимание, что функции  $\varphi$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  являются функциями одних и тех же переменных. Согласно теории фазовых переходов Ландау, величина  $\varphi(p, T)$  может быть разложена по степеням квадрата поляризации с коэффициентами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ :

$$\varphi(p, T) = \varphi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \frac{1}{3}\gamma P^6. \quad (1.2.3)$$

Предполагая, что функции  $\varphi_1(p, T)$  и  $\varphi_2(p, T)$  также можно разложить аналогичным образом, но с другими коэффициентами ( $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ ):

$$\begin{aligned}\varphi_1(P, T) &= \varphi_{01} + \alpha_1 P^2 + \frac{1}{2} \beta_1 P^4 + \frac{1}{3} \gamma_1 P^6 \\ \varphi_2(P, T) &= \varphi_{02} + \alpha_2 P^2 + \frac{1}{2} \beta_2 P^4 + \frac{1}{3} \gamma_2 P^6\end{aligned}\quad (1.2.4)$$

Термодинамический потенциал (1.2.2) можно на основе (1.2.3) и (1.2.4) привести к обычному разложению термодинамического потенциала в рамках теории фазовых переходов Ландау, коэффициенты которого являются функциями концентрации примеси

$$\Phi = \Phi_0 + (\alpha + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2) P^2 + \frac{1}{2} (\beta + \beta_1 x + \beta_2 x^2) P^4 + \frac{1}{3} (\gamma + \gamma_1 x + \gamma_2 x^2) P^6. \quad (1.2.5)$$

Концентрационная добавка в рамках изложенного рассмотрения ограничивается второй степенью по концентрации примеси.

2. Рассмотрим сегнетоэлектрический твердый раствор  $A_{1-x}B_x$ , когда независимо от концентрации примеси фазовый переход остается точечным и, следовательно, применима классическая теория фазовых переходов Ландау. В таком случае при любой концентрации примеси правомерно использовать указанную теорию, согласно которой состояние кристалла однозначно и полностью характеризуется коэффициентами разложения термодинамического потенциала. Отсюда видно, что для каждой концентрации примеси будут свои коэффициенты термодинамического разложения ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ), характеризующие кристалл при данной конкретной концентрации, так как физические свойства кристалла непрерывным образом зависят от концентрации примеси. Тогда в общем случае термодинамика твердых растворов строится по аналогии с классической теорией, но в разложении термодинамического потенциала коэффициенты разложения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  должны зависеть от концентрации примеси.

3. Сегнетоэлектрический твердый раствор можно рассматривать как сложную систему, подобную сегнетоферромагнетику. В последнем случае термодинамический потенциал состоит из трех частей, где первая описывает лишь одну сегнетоэлектрическую подсистему, вторая – ферромагнитную и, наконец, третья – взаимодействие между подсистемами. В данном случае

имеем основную сегнетоэлектрическую подсистему, термодинамический потенциал которой, согласно теории фазовых переходов Ландау, записывается по степеням квадрата поляризации в виде (1.2.3), и некоторую виртуальную концентрационную подсистему, термодинамический потенциал которой строится, согласно [100], по степеням концентрации примеси

$$\Phi_x = \Phi_{ox} + C_1 x + C_2 (-x) + C_3 x (-x) + \dots \quad (1.2.6)$$

Термодинамический потенциал всей системы представляется в виде

$$\Phi = \Phi_s + \Phi_x + \Phi_{sx}, \quad (1.2.7)$$

где  $\Phi_{sx}$  описывает взаимодействие между этими подсистемами. Взаимодействие описывается перекрестными членами типа  $x^i P^{2j}$  ( $i = 1, 2, 3, \dots; j = 1, 2, 3, \dots$ ). При ограничении квадратичным приближением по концентрации примеси, термодинамический потенциал взаимодействия между подсистемами будут представлен в виде

$$\Phi_{sx} = \alpha_1 x P^2 + \alpha_2 x^2 P^2 + \frac{1}{2} \beta_1 x P^4 + \frac{1}{2} \beta_2 x^2 P^4 + \frac{1}{3} \gamma_1 x P^6 + \frac{1}{3} \gamma_2 x^2 P^6 \quad (1.2.8).$$

Собрав члены при одинаковых степенях поляризации, получим вместо (1.2.7) обычное разложение Ландау с коэффициентами, зависящими от концентрации примеси (1.2.5).

4. Предполагая, что взаимодействие между атомами разных ячеек – дальнедействующее и, следовательно, имеется отличная от нуля область применимости метода самосогласованного поля [101], в работе [102] было показано, что этот метод применим к твердому раствору, если среднее расстояние между атомами компоненты с наименьшей концентрацией меньше радиуса действия сил. Слейтером было отмечено [103], что в кристаллах типа перовскита имеет место почти полная компенсация короткодействующего отталкивания и дальнедействующего притяжения. Этот факт говорит о большом значении постоянной Кюри-Вейсса ( $\sim 10^5$  К) в сегнетоэлектриках типа смещения. Эксперимент показывает, что этим свойством обладает большое число твердых растворов, так как при всех концентрациях порядок величины постоянной Кюри-Вейсса не меняется [104,105].

В работе [106], на примере изовалентного твердого раствора, рассматривается модель жестких ионов с эффективными зарядами, удовлетворяющими условию нейтральности, путем последовательного применения метода самосогласованного поля. Причем кулоновская часть не зависит от сорта ячейки, а условие компенсации от концентрации, т.е. электронная поляризуемость не учитывается. Обычное разложение Ландау получено с коэффициентами, зависящими от концентрации. Величина свободной энергии, согласно [106], имеет вид

$$F = \frac{1}{2} A \langle x \rangle^2 + \frac{1}{4} B_{ijkl} \langle P_i P_j P_k P_l - \langle P \rangle^4 \rangle$$

$$A \langle x \rangle = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left( \lambda_{\alpha} + \frac{\omega_{\alpha} g_{\alpha}}{2} \operatorname{cth} \frac{\omega_{\alpha}}{2T} \right) + \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} a_{\alpha\beta}, \quad (1.2.9)$$

$$B_{ijkl} \langle \rangle = \sum_{\alpha} x_{\alpha} b_{ijkl}^{\alpha},$$

где  $x_{\alpha}$  – концентрация атомов сорта  $\alpha$ ;  $x_{\beta}$  – концентрация атомов сорта  $\beta$ ;  $P_i$ ,  $P_j$ ,  $P_k$  и  $P_l$  – компоненты вектора поляризации;  $a$  – силовая постоянная атомов сорта  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $E$  – внешнее электрическое поле;  $T$  – температура кристалла,

$$\omega_{\alpha} = \sqrt{\frac{a_{\alpha}}{\mu_{\alpha}}}, g_{\alpha} = \frac{b_{iikk}^{\alpha}}{a_{\alpha}}, \lambda_{\alpha} = a_{\alpha} - a_{\alpha\beta}. \quad (1.2.10)$$

Величина  $a_{\alpha}$  описывает одноячеечную силовую постоянную,  $\mu_{\alpha}$  – масса  $\alpha$ -го атома,  $b_{ijkl}$  – постоянная, характеризующая решетку кристалла.

Автор работы [106] отмечает, что в отдельных случаях (например, изотопические растворы и близкие к ним) коэффициенты разложения по степеням квадрата поляризации являются линейными функциями от концентрации примеси. В более общем случае все коэффициенты зависят дополнительно от произведений концентраций компонент и их квадратов, при этом модули упругости и коэффициенты электрострикции в любом случае совсем не зависят от состава раствора.

Следовательно, термодинамическую теорию сегнетоэлектрических твердых растворов можно строить по аналогии с теорией фазовый переход

«чистых» сегнетоэлектриков, принимая, что коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от концентрации

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha(T, x) P^2 + \frac{1}{2} \beta(T, x) P^4 + \frac{1}{3} \gamma(T, x) P^6. \quad (1.2.11)$$

В случае фазового перехода второго рода в разложении термодинамического потенциала можно ограничиться четвертой степенью по поляризации, а коэффициент  $\alpha(T, x)$  с точностью до линейных членов по концентрации примеси представить в виде

$$\alpha(T, x) = \alpha'_0 (T - T_{01} + k_1 x) + \alpha_1 x, \quad (1.2.12)$$

где  $\alpha_1$  описывает изменение температуры фазового перехода основной компоненты  $T_0$ , а  $k_1$  – зависимость постоянной Кюри-Вейсса основной компоненты  $C_w^0 = (2\pi/\alpha'_0)$  под влиянием концентрации примеси.

Постоянная Кюри-Вейсса в зависимости от концентрации примеси с учетом (1.2.12) может быть представлена в виде

$$C_w(T, x) = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (T - T_{01} + k_1 x)} = \frac{C_w^{01}}{1 + k_1 x}, \quad (1.2.13)$$

причем в предельном случае ( $x \rightarrow 1$ ) соотношение (1.2.13) дает значение постоянной Кюри-Вейсса для чистой второй компоненты, т.е.

$$C_w(T, 1) = \frac{C_w^{01}}{1 + k_1} = C_w^{02}, \quad (1.2.14)$$

откуда

$$C_w(T, x) = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + (C_w^{01} - C_w^{02}) x}, \quad \frac{1}{C_w(T, x)} = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}}, \quad (1.2.15)$$

что полностью совпадает с результатами [106,107]. Коэффициент термодинамического разложения (1.2.12) на основе введенных обозначений может быть представлен в виде

$$\alpha(T, x) = \frac{2\pi}{C_w(T, x)} (T - T_0 + T_0 - T_{01} + k_1 x) = T_0 - T_{01} - \frac{C_w(T, x)}{2\pi} \alpha_1 x. \quad (1.2.16)$$

Аналогично (1.2.14), можно предположить, чтобы при температуре фазового перехода (1.2.16) имела значение температуры фазового перехода второй компоненты, т.е.

$$T_{01} \langle \epsilon \rangle = T_{01} - \frac{C_w^{02}}{2\pi} \alpha_1 = T_{02}, \quad (1.2.17)$$

откуда

$$T_0 \langle \epsilon \rangle = T_{01} - \frac{C_w \langle \epsilon \rangle}{C_w^{02}} \langle \epsilon \rangle_{01} - T_{02} \langle \chi \rangle = T_{01} - \frac{C_w^{01} \langle \epsilon \rangle_{01} - T_{02} \langle \chi \rangle}{C_w^{02} + \langle \epsilon \rangle_{01} - C_w^{02} \langle \chi \rangle} = \frac{\langle -x \rangle_{01} \langle +L \rangle + x T_{02} \langle -L \rangle}{1 + L \langle -2x \rangle}, \quad (1.2.18)$$

$$L = \frac{C_w^{02} - C_w^{01}}{C_w^{02} + C_w^{01}},$$

что также совпадает с результатом [106]. Следует отметить, что в рамках предлагаемой теории зависимость температуры фазового перехода от концентрации примеси (1.2.18) выражается дробно-линейной функцией, причем линейность этой зависимости нарушается концентрационной зависимостью постоянной Кюри-Вейсса. Учитывая, что постоянная Кюри-Вейсса в зависимости от концентрации примеси изменяется незначительно (для  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  [104]  $C_w$  изменяется от  $1.1 \cdot 10^5$  до  $0.75 \cdot 10^5$  К, т. е.  $L \approx 0.19$ ), в отдельных случаях этой зависимостью можно пренебречь.

Появление простых соотношений (1.2.12) – (1.2.18) связано, согласно [106], с сильной компенсацией дальнедействующей и короткодействующей частей силовой матрицы. Естественно, что такая компенсация происходит почти во всех веществах с большой диэлектрической проницаемостью.

Однако в общем случае в разложении (1.2.12) необходимо учитывать более высокие степени разложения по концентрации примеси:

$$\alpha \langle \epsilon, x \rangle = \alpha'_0 \langle +k_1x + k_2x^2 \rangle \langle -T_{01} \rangle + \alpha_1x + \alpha_2x^2. \quad (1.2.19)$$

В связи с этим поведение постоянной Кюри-Вейсса можно представить аналогично (1.2.13):

$$C_w \langle \epsilon \rangle = \frac{C_w^{01}}{1 + k_1x + k_2x^2}. \quad (1.2.20)$$

Учитывая условие (1.2.14), получим

$$C_w \langle \epsilon \rangle = \frac{C_w^{01} C_w^{02}}{C_w^{02} + \langle \epsilon \rangle_{01} - C_w^{02} \langle \chi \rangle + C_w^{02} k_2x \langle -1 \rangle}, \quad (1.2.21)$$

или

$$\frac{1}{C_w} = \frac{1-x}{C_w^{01}} + \frac{x}{C_w^{02}} - \frac{x(-x)}{C_w^{01}} k_2,$$

что является более общим случаем аналитического выражения (1.2.15). Коэффициент разложения термодинамического потенциала по степеням квадрата поляризации  $\alpha(T, x)$  в этом случае также может быть представлен аналогично (1.2.16), где

$$T_0 = T_{01} - \frac{C_w}{2\pi} (\alpha_1 x + \alpha_2 x^2), \quad (1.2.22)$$

С учетом условия (1.2.17) соотношение (1.2.22) будет иметь вид

$$T_0 = T_{01} - \frac{C_w^{01}}{C_w^{02} + C_w^{01} - C_w^{02} x - C_w^{02} k_2 x} \left[ T_{01} - T_{02} x - \frac{C_w^{02}}{2\pi} \alpha_2 x \right], \quad (1.2.23)$$

что также является более общим случаем (1.2.18).

Согласно экспериментальным данным [108], концентрационная зависимость температуры фазового перехода почти линейна, а незначительное отклонение от линейной зависимости описывается концентрационной зависимостью постоянной Кюри-Вейсса, поэтому влиянием поправочного коэффициента  $\alpha_2$  в отдельных случаях можно пренебречь.

Учитывая, что во многих случаях [86] при анализе физических характеристик кристалла коэффициент  $\beta$  считается величиной, слабо зависящей от температуры, подобное предположение можно сделать и относительно зависимости от концентрации примеси. Малость самой величины поляризации в окрестности точки фазового перехода указывает на правомерность подобного приближения. В более общем случае имеем

$$\beta = \beta_{01} + \beta_1 x. \quad (1.2.24)$$

Учитывая, что

$$\beta = \beta_{01} + \beta_1 = \beta_{02}, \quad (1.2.25)$$

получим

$$\beta = (-x) \beta_{01} + x \beta_{02}, \quad (1.2.26)$$

где  $\beta_{01}$  и  $\beta_{02}$  – коэффициенты разложения термодинамического потенциала для основной и примесной компонент соответственно.

Таким образом, для описания физических характеристик твердых растворов в окрестности точки фазового перехода при линейном приближении по концентрации примеси необходимы лишь характеристики основной и примесной компонент кристалла. В общем случае, при учете нелинейных членов по концентрации примеси, необходимы два параметра –  $k_2$  и  $\alpha_2$ , описывающие концентрационную зависимость постоянной Кюри-Вейсса и температуры фазовых переходов соответственно.

Термодинамический подход к описанию композитных систем. Композитные материалы являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела, градиентов химических потенциалов элементов в матрице и наполнителе. За счет градиентов осуществляются процессы межфазного взаимодействия в системе, фазовые переходы и др. Эти явления обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил [128].

Классификацию поверхностных явлений можно выполнять в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии [129]

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i + \phi dq$$

где  $G$  – энергия Гиббса,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура,  $V$  – объем,  $p$  – давление,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $A$  – площадь поверхности,  $\mu_i$ ,  $N_i$  – химический потенциал и число частиц в системе (атомов, молей)  $i$ -го компонента,  $\phi$  – электрический потенциал,  $q$  – количество электричества.

Слагаемое  $\sigma dA$  дает большой вклад в общую энергию систем с высоко-развитой поверхностью. Уменьшение этого вклада может происходить или за счет сокращения площади поверхности  $A$  (в случае поликристаллической пленки за счет коалесценции зерен при миграции границ), или за счет

уменьшения поверхностного натяжения  $\sigma$ , т.е. образования низкоэнергетических поверхностей раздела [129].

Образование на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или специфической эмиссии ионов, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил приводит к появлению электрических поверхностных явлений: поверхностной проводимости, поверхностного электрического потенциала, электронной эмиссии и пр.

Такие поверхностные явления как когезия, адгезия, смачивание и ряд других, играют значительную роль при создании композитных материалов. Поверхностные явления оказывают влияние на фазовые процессы, на стадии зарождения фаз. Результатом этого влияния является энергетический барьер, определяющий кинетику процесса и возможность существования метастабильных состояний, а в случае контакта массивных фаз регулируют скорость тепло- и массообмена между ними [130].

Поверхностное натяжение  $\sigma$  является основной термодинамической характеристикой поверхности. Элементарная работа  $\delta W$  обратимого увеличения площади поверхности  $A$  на  $\delta A$  определяется выражением

$$\delta W = \sigma \delta A \quad (1.2.27)$$

Если этот процесс проходит при постоянных температуре  $T$ , объеме системы  $V$  и неизменных химических потенциалах всех компонентов  $\mu_j$  ( $j = 1, 2, \dots, k$ , где  $k$  – число компонентов), то

$$\delta W = d\Omega_{T,V,\mu_i} \quad (1.2.28)$$

где  $\Omega$  – большой термодинамический потенциал Гиббса,  $\Omega = F - \sum \mu_i N_i$  ( $N_i$  – число атомов  $i$ -го компонента;  $F$  – свободная энергия). Из формулы 1.2.27 следует, что в системе с границей раздела изменение большого термодинамического потенциала Гиббса ( $d\Omega$ ) определяется соотношением:

$$d\Omega = -PdVSdT - \sum \mu_i dN_i + \sigma dA$$

где  $P$  – давление,  $S$  – энтропия системы.

Минимум термодинамического потенциала системы при постоянных объеме, температуре и химических потенциалах компонентов, соответствует экстремуму площади поверхности  $A$ : минимуму при  $\sigma > 0$  и максимуму при  $\sigma < 0$ .

На основе термодинамического метода можно определить направленность процессов, определить влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие, а, следовательно, оценить термодинамическую стабильность изучаемой системы.

### **1.3. Влияние проводимости на свойства сегнетоэлектриков**

Неоднородные системы, как правило, обладают повышенной проводимостью по сравнению с однородными. Влиянию проводимости на свойства сегнетоэлектрических материалов было посвящено существенное количество экспериментальных и теоретических работ [13,59,132-141], в которых данная проблема рассматривается как в макроскопическом, так и в микроскопическом аспектах.

Макроскопический механизм влияния свободных носителей. Влияние проводимости на сегнетоэлектрические свойства кристаллов сводится к экранированию спонтанной поляризации и связанному с ним приэлектродному распределению потенциала, а также особенностям статики и динамики доменных границ в проводящих кристаллах. Установлению спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике всегда сопутствует накопление компенсирующего заряда, который сводит энергию поля вне и внутри образца к минимуму. Таким образом, выполняя измерения на частоте  $f \leq 4n\sigma/\epsilon$ , этот факт нельзя не учитывать, даже при условии нахождения кристалла в непроводящей среде и незначительной поверхностной проводимости. Если кристалл снабжен электродами, то после их закорачивания этот компенсирующий заряд попадает через внешнюю цепь на электроды, откуда затем проникает непосредственно в поверхностный слой кристалла [132]. В отсутствие электродов за счет электропроводности самого кристалла будет накапливаться объемный заряд, ко-

торый сосредотачивается либо на поверхностных уровнях, либо, если плотность поверхностных уровней мала, рассредотачивается в объеме кристалла на донорных (акцепторных) уровнях с плотностью

$$\rho = \operatorname{div} \mathbf{D}$$

Глубина проникновения характеризуется дебаевской длиной,

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi n e^2}}, \quad (1.3.1)$$

где  $n$  – плотность донорных уровней. Для проводящих кристаллов  $L_D$  всегда много меньше размеров кристалла. Нелинейная связь между  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$ , а также разница работы выхода электронов из кристалла и электрода приводят к сложным картинам распределения потенциала и заряда [133-137], но при условии, что плотность поверхностных состояний меньше  $P_s/e \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Быстрое экранирование деполяризующего поля в проводящем кристалле влияет, хотя и незначительно, на доменный рисунок. Так, не слишком тонкие пластинки  $\text{BaTiO}_3$  всегда  $c$ -доменизированы и только при механической деформации могут появляться  $a$ -домены [105].

В проводящих кристаллах происходит фазовый переход Векслер – Либерман – Рид-типа [138], т.к. уменьшение поля деполяризации происходит не за счет разбиения на домены, как это было принято считать ранее по аналогии с ферромагнетиками, а экранированием свободными зарядами. Наличие же и расположение доменных стенок определяется условием минимума упругой энергии на фазовой границе, которая велика благодаря большой спонтанной деформации. Как показано в [105], указанный тип перехода имеет место даже при очень малых концентрациях носителей. После ухода фазовой границы или доменной стенки в данном месте кристалла остается след в виде объемного заряда.

В кристаллах с большим сопротивлением небольшая концентрация носителей играет, по-видимому, важную роль в процессе реполяризации, так как обуславливает нелинейное распределение потенциала. Поле в приэлектродной области оказывается много выше среднего и является достаточным

для ядрообразования. Это существенно снижает среднее коэрцитивное поле [139] и время переполяризации, так что, чем выше электропроводность, тем на более высокой частоте будет наблюдаться процесс переполяризации.

Сегнетоэлектрические свойства керамики будут существенно зависеть от размеров зерен. Влияние поверхности и несовершенств часто определяет, диэлектрическое поведение мелкозернистой керамики, где значительная доля объема вещества может быть подвержена влиянию границ зерен. Если поляризация соседних зерен не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе между зёрнами порождает деполяризующие поля, которые в равновесном состоянии могут быть скомпенсированы свободными зарядами на границе зерен. При этом вблизи температуры Кюри будет меняться не только проницаемость, но и проводимость [140,141].

Таким образом, для гетерогенных систем во многих случаях следует учитывать накопление заряда на межфазных границах, когда движение носителей заряда тормозится границами зерен и барьерными слоями, что приводит к образованию межслойной поляризации. Эта поляризация существенно повышает электрическую емкость конденсатора, содержащего неоднородный диэлектрик. Величина смещения зарядов при миграционной поляризации может составлять несколько микрон.

Микроскопический механизм влияния свободных носителей рассматривался в работах [13,59,142-147]. Наличие свободных носителей приводит к изменениям температуры Кюри, температурного гистерезиса, спонтанной поляризации, спонтанной деформации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств. Наиболее полно эти вопросы освещены в монографиях В.М. Фридкина [13,142].

Рассмотрим сдвиг точки Кюри и изменение частоты мягкой моды. В [59] было показано, что добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна  $n E_g(P)$ , где  $n$  – концентрация, а  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, так что свободная энергия кристалла записывается в виде

$$F = F_o + \alpha P^2 + (\beta/2) P^4 + \dots + n E_g(P). \quad (1.3.2)$$

Это ведет к смещению температуры перехода на величину

$$\Delta T_c = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (1.3.3)$$

где  $\Delta E_g$  – изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе,  $C$  – константа Кюри-Вейсса.

В случае микроскопического подхода предполагается, что поле каждого иона независимо экранируется носителями

$$V(r) \sim \left[ r \exp\left(\frac{r}{L_D}\right) \right]^{-1}, \quad (1.3.4)$$

где  $L_D$  – дебаевская длина экранирования

В терминах теории Гинзбурга – Андерсона – Кокрена это приводит к уменьшению лоренцевского поля (а также макроскопического поля) в правой части уравнения (1.3.2) и соответственно сдвигает температуру, при которой частота поперечной оптической моды колебаний обращается в нуль. Расчет температурной зависимости  $\omega_{TO}$  с учетом экранирования был выполнен в ряде работ [143-145], которые посвящены влиянию экранирования на температуру Кюри, однако, влияние на ангармонизм колебаний решетки в них не учитывался.

Учет экранирования в модели Кокрена для ионной решетки со структурой типа NaCl приводит соотношение (1.1.15) к виду [13]:

$$\mu \omega_{TO}^2 = R'_o - \frac{4\pi \epsilon_\infty + 2 \sum (Z'q)^2}{9v_o} G\left(\lambda_D \frac{a}{2}\right), \quad (1.3.5)$$

где  $a$  – параметр решетки,  $\lambda_D$  – постоянная экранирования ( $\lambda_D = L_D^{-1}$ ),  $G(x)$  – корреляционная функция, при  $x$  равном нулю  $G(x) = 1$ , т.е. в отсутствие электронов ( $\lambda_D = 0$ ) соотношение (1.3.5) переходит в (1.1.15).

Используя соотношения (1.1.15) и (1.3.5) и полагая, что при температуре Кюри  $\omega_{TO} = 0$ , находим сдвиг точки Кюри, обусловленный электронами.

$$R'_o = \frac{4\pi \sum (Z'q)^2}{9v_o} \epsilon_\infty + 2 \sum \quad \text{при } T = T_o, \quad (1.3.6)$$

$$R'_o = \frac{4\pi \langle q^2 \rangle}{9v_o} \epsilon_\infty + 2G\left(\lambda_D \frac{a}{2}\right) \quad \text{при } T = T_o', \quad (1.3.7)$$

Параметр  $G(\lambda_D a/2)$  зависит от температуры, так как  $\lambda_D$  и  $a$  – функции температуры. Для вычисления  $T_o'$  из (1.3.6) и (1.3.7) необходимо определить силовую константу  $R'_o$  как функцию температуры. Это можно сделать из соотношений (1.1.14) – (1.1.16) :

$$R'_o = \frac{4\pi \langle q^2 \rangle (\epsilon_\infty + 2)(\epsilon_o + 2)}{9v_o (\epsilon_o - \epsilon_\infty)}. \quad (1.3.8)$$

Используя закон Кюри-Вейсса в виде  $\epsilon_o = \epsilon_\infty + C/(T - T_o)$  и полагая  $\epsilon_\infty \approx 1$ , получим зависимость  $R_o(T)$ :

$$R'_o = \frac{4\pi \langle q^2 \rangle}{3v_o} \left[ 1 + \frac{3C(T - T_o)}{C} \right]. \quad (1.3.9)$$

Подставляя (1.3.9) в (1.3.7) и пренебрегая температурной зависимостью объема элементарной ячейки, получаем

$$\Delta T_o = T_o - T_o' = \frac{C}{3} \left[ 1 - G\left(\lambda_D \frac{a}{2}\right) \Big|_{T=T_o'} \right]. \quad (1.3.10)$$

Из (1.3.10) видно, что поскольку  $G(\lambda_D a/2)$  уменьшается с ростом  $n$  [7], увеличение концентрации свободных электронов сдвигает точку Кюри в сторону низких температур.

Попытка разделить влияние свободных носителей и носителей, захваченных глубокими ловушками, на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода была сделана в работе [145].

В рамках вибронной теории зависимость  $T_c$  от неравновесной концентрации носителей обсуждалась в работах [146,147].

Подводя итог, можно сделать вывод, что наличие свободных носителей в сегнетоэлектриках уменьшает устойчивость упорядоченной фазы, т.е. снижает температуру Кюри. Этот факт может быть объяснен в рамках различных моделей.

#### **1.4. Эффективные диэлектрические свойства неоднородных систем**

Основной задачей электродинамики композитов является расчет эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{eff}$  по известным свойствам среды. При решении этой задачи предполагается, что эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{eff}$  для неоднородной среды определяется как коэффициент, связывающий среднее поле и среднее значение индукции

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_{eff} \langle \mathbf{E} \rangle,$$

здесь скобки означают усреднение по объему. Величина  $\epsilon_{eff}$ , определенная таким образом, может быть получена экспериментальным путем.

Неоднородные структуры, состоящие из двух и более компонентов, делятся на матричные и взаимопроникающие. Структура является матричной, если по одному из компонентов можно попасть в любую точку этого компонента, не пересекая границ раздела компонент. Структура называется взаимопроникающей, если не выполняется условие матричности и геометрические характеристики обоих компонентов (форма частиц) одинаковы.

Существует большое число формул вычисления  $\epsilon_{eff}$  для различных структур: формула Винера (для продолговатых частиц с преобладанием ориентации вдоль поля); формула Лоренц-Лорентца (для случая равномерного распределения включений по объему основного диэлектрика); формулы Бруггемана (для случая сферических частиц и частиц в форме плоских дисков); формула Максвелла (для сферических включений); формула Оделевского (для хаотического распределении частиц); формула Лихтенекера (для мелкодисперсных смесей при близких концентрациях, входящих в нее компонентов) и т.д. [148-153]. Все эти формулы получены на основании ряда приближений и допущений. Точное решение данной задачи можно получить только для периодических структур с заданными параметрами [154-158].

В переменных полях величина электрической индукции определяется не только мгновенными значениями поля в данный момент, но и всей пре-

дысторией, т.е. значениями поля в предыдущие моменты времени, что связано с естественной инерционностью. В случае линейной электродинамики соотношение между индукцией и полем, удовлетворяющее принципу причинности, имеет вид

$$\mathbf{D}(t) = \hat{\varepsilon} \mathbf{E} = \int_{-\infty}^t \varepsilon(t, t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (1.4.1)$$

Если единственным воздействием на среду считать воздействие электромагнитного поля, то ядро зависит от разности времен. В этом случае соотношение (1.4.1) принимает вид свертки

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon^* \mathbf{E} = \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \mathbf{E}(t') dt' = \int_0^{\infty} \varepsilon(\tau) \mathbf{E}(t-\tau) d\tau \quad (1.4.2)$$

и удобно перейти к Фурье компонентам

$$\mathbf{D}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{D}(t) e^{i\omega t} dt, \quad \mathbf{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.4.3)$$

Уравнения для Фурье компонент имеют обычный вид, используемый в электродинамике:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad \text{причем} \quad \varepsilon(\omega) = \int_0^{\infty} \varepsilon(\tau) e^{i\omega \tau} d\tau, \quad \varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = |\varepsilon| e^{i\delta}.$$

При поляризации неоднородных сегнетоэлектрических систем необходимо учитывать все поляризационные процессы, присутствующие в сегнетоэлектриках. На низких частотах вклад в диэлектрическую проницаемость дают поляризационные процессы, обусловленные: доменной поляризацией, ионной поляризацией, поляризацией за счет дефектов, кроме этого в неоднородных системах существенный вклад может давать поляризация Максвелл-Вагнера

$$P = P_s + P_i + P_d + P_{MW} + \dots,$$

где  $P_s$  – доменная поляризация,  $P_i$  – ионная поляризация (обуславливающая закон Кюри-Вейса),  $P_d$  – поляризация дефектов и примесей,  $P_{MW}$  – поляризация Максвелл-Вагнера. Каждый из перечисленных вкладов имеет свою ве-

личину, а также температурную и частотную зависимости. Соответственно диэлектрическая проницаемость будет иметь вид:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1^*(\omega) + \varepsilon_2^*(\omega) + \varepsilon_3^*(\omega) + \varepsilon_4^*(\omega) + \dots,$$

где  $\varepsilon_1^*(T, \omega)$  – вклад за счет спонтанной поляризации,  $\varepsilon_2^*(T, \omega)$  – ионный вклад,  $\varepsilon_3^*(T, \omega)$  – вклад дефектов,  $\varepsilon_4^*(T, \omega)$  – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д.

Поляризация Максвелл-Вагнера дает существенный вклад, когда на границе двух различных материалов, имеющих диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon'_1$ ,  $\varepsilon'_2$  и электропроводность  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , соответственно при условии, что  $\varepsilon'_1\sigma_2 \neq \varepsilon'_2\sigma_1$  скапливаются заряды. Вагнер дал приближенное решение важной практической задачи изолятора с включениями электропроводящих примесей. В его модели примеси (диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'_2$ , электропроводность  $\sigma_2$ ) существуют в виде сфер малого радиуса (объемная доля  $s$ ), разбросанных в диэлектрической матрице (диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon'_1$ , пренебрежимо малая электропроводность). В результате получены уравнения для действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композита:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty \left( 1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_\infty k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon'_1 \left[ 1 + \frac{3s(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2} \right], \quad k = \frac{9s\varepsilon'_1}{2\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2}, \quad \tau = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2)}{\sigma_2}.$$

Сравнивая эти уравнения с уравнениями Дебая [159], можно видеть, что в композите появляется диэлектрический релаксационный процесс, по форме неотличимый от процесса, связанного с дипольной ориентацией. Из уравнений следует, что время релаксации уменьшается с увеличением электропроводности материала сфер, а пик  $\text{tg } \delta$  может сдвигаться в сторону радиочастот. Так, при  $\varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = 4$  и  $\sigma_2 = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  время релаксации равно 1 мкс. Этот эффект легко ошибочно принять за вклад дипольной ориентации, поэтому при подозрении на наличие электропроводящих включений следует

внимательно относиться к интерпретации данных диэлектрической релаксации.

Для описания электрических свойств керамики, состоящей из зерен с полупроводниковыми свойствами с проводимостью  $\sigma_2$  и диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ , окруженных изолирующими слоями с проводимостью  $\sigma_1 \ll \sigma_2$  и диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  в [14] было получено соотношение типа формулы Дебая

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 / X}{1 + \omega^2 \tau_2^2},$$

где  $\tau_1 = \varepsilon_0(\varepsilon_1^2 / \sigma_1 \sigma_2 X)^{1/2}$ ,  $\tau_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / \sigma_2 X$  – времена релаксации,  $X$  – отношение толщины барьера к толщине зерна, причем предполагается, что проводимость и емкость граничного слоя много больше, чем в объеме зерна. Очевидно, что при очень высоких частотах электрические свойства определяются свойствами в объеме зерен, тогда как при низких частотах доминирует эффект граничных слоев. Если величина  $X$  мала, то эффективная низкочастотная диэлектрическая проницаемость становится исключительно большой. В результате керамика с изолирующими слоями на границе зерен находит широкое применение для изготовления малогабаритных конденсаторов высокой емкости. Однако при повышении низкочастотной емкости падает частота дисперсии  $f = 1/\tau_2$ . Для устройств, которые требуют большой емкости и в то же время должны работать на высоких частотах, необходима максимальная емкость граничного слоя при максимальной электропроводности зерен.

Результаты проведенного литературного обзора позволяют прийти к следующему заключению. Основное достоинство термодинамической теории заключается в ее математической простоте, широкой области применений и в возможности установления связей между различными макроскопическими параметрами сегнетоэлектриков. Ограниченность этой теории связана с чисто макроскопической картиной, а также способностью описывать только равновесные явления.

Для описания физических характеристик твердых растворов в окрестности точки фазового перехода при линейном приближении по концентрации примеси необходимы лишь характеристики основной и примесной компонент кристалла. В общем случае, при учете нелинейных членов по концентрации примеси, необходимы два параметра –  $k_2$  и  $\alpha_2$ , описывающие концентрационную зависимость постоянной Кюри-Вейсса и температуры фазовых переходов соответственно.

В дефектных кристаллах происходит изменение физических параметров вблизи точки фазового перехода. По изменению физических параметров можно судить о концентрации дефектов в сегнетоэлектрике. Увеличение концентрации дефектов во всех сегнетоэлектрических кристаллах приводит к размытию фазового перехода.

Для гетерогенных систем во многих случаях следует учитывать накопление заряда на межфазных границах, когда движение носителей заряда тормозится границами зерен и барьерными слоями, что приводит к образованию межслоевой поляризации. Эта поляризация существенно повышает электрическую емкость конденсатора, содержащего неоднородный диэлектрик. Величина смещения зарядов при миграционной поляризации может составлять несколько микрон. Наличие свободных носителей в сегнетоэлектриках уменьшает устойчивость упорядоченной фазы, т.е. снижает температуру Кюри.

Существует большое число формул вычисления  $\varepsilon_{eff}$  для различных структур. Все эти формулы получены на основании ряда приближений и допущений. Точное решение данной задачи можно получить только для периодических структур с заданными параметрами.

## **Глава 2. ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Теоретические модели, рассмотренные в предыдущей главе, были созданы для объёмных кристаллов. В технике для создания устройств микро- и наноэлектроники используются микро- и нанокристаллы и тонкие пленки, свойства которых зависят от их формы и размера. Изменения физических свойств, возникающие при ограничении размеров кристалла в одном (пленка), двух (нить) или трёх (малая частица) измерениях принято называть размерным (или геометрическим) эффектом. Первые работы, посвященные исследованию размерных эффектов в сегнетоэлектриках, появились еще в семидесятые годы прошлого столетия так, что в этом направлении имеется довольно обширная литература экспериментального и теоретического плана [160-275]. Тем не менее, на сегодняшний день механизмы процессов, происходящих в сегнетоэлектрических наносистемах, изучены далеко не полностью.

В данной главе мы кратко рассмотрим только основные причины размерных эффектов, представленные в современной литературе, с точки зрения феноменологической теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира [160,161] и динамической теории Гинзбурга – Андерсана – Кокрена [162,163].

### ***2.1. Размерные эффекты в теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира***

Для рассмотрения размерных эффектов Р. Кретшмер и К. Биндер [160] в рамках феноменологической теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира использовали понятия корреляционной и экстраполяционной длины. В дальнейшем этот подход был расширен и применен для ряда случаев Д.Р. Тилли и Б. Жекшем [161].

Идея собственного размерного эффекта базируется в значительной степени на концепции корреляционного объема, определяющего необходимое для возникновения сегнетоэлектричества число упорядоченных дипо-

лей. Фактически сильные дальнедействующие взаимодействия вдоль полярной оси и более слабое взаимодействие в направлении, перпендикулярном этой оси, приводят к анизотропии корреляционного объема. Уменьшение размера образца ниже критической длины, параллельной полярной оси, изменяет соотношение между короткодействующими силами, способствующими образованию центросимметричной параэлектрической фазы, и дальнедействующими взаимодействиями. Таким образом, для пленок с толщиной ниже некоторого критического размера сегнетоэлектрическое состояние может оказаться неустойчивым. В этом случае важным является вопрос о величине корреляционной длины  $\xi$ . На самом деле это в значительной степени зависит от близости температуры системы к температуре фазового перехода, так как из теории следует, что

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{|\alpha|}}$$

где  $\alpha = \gamma(T - T_0)$  и  $K$  – характеристики вещества. Вдали от температуры фазового перехода эта величина составляет всего несколько постоянных решетки, при приближении к точке фазового перехода она должна расходиться.

При уменьшении размерности системы происходит увеличение вклада поверхностных эффектов в физические свойства этой системы, а именно увеличение вклада поверхностной свободной энергии в полную энергию системы. Параметром порядка для сегнетоэлектриков является поляризация, значение которой будет постепенно меняться от значения на поверхности до значения в объеме системы. Наличие не скомпенсированных зарядов на поверхности и в объеме сегнетоэлектрического материала приводит к появлению электрического поля деполяризации. В случае неоднородных и пространственно-ограниченных сегнетоэлектрических систем это поле необходимо учитывать, т.к. оно самосогласованным образом уменьшает спонтанную поляризацию системы [159,160]. В работе [160] для учета поля деполяризации в сегнетоэлектрических пленках была применена модель

Гинзбурга – Ландау – Девоншира. В результате было показано, что поле деполяризации значительно изменяет зависимость температуры перехода от толщины пленки, а также приводит к более однородному распределению поляризации. Для решения подобных задач был применен прямой вариационный метод, позволивший получить перенормированную свободную энергию, у которой коэффициенты разложения по степеням поляризации зависят от геометрии и размеров сегнетоэлектрического материала, а также от его поверхностной энергии. В случаях поперечно-однородной пленки с поляризацией в плоскости пленки и бесконечно длинной цилиндрической частицы, поляризованной вдоль оси цилиндра, поле деполяризации не возникает.

Вклад поверхностных эффектов приводит к существенному изменению свойств тонких пленок по сравнению с объемным материалом. В наноразмерных системах вклад поверхностной энергии становится соизмерим с вкладом объемной энергии и может превышать его с уменьшением размера таких систем. Функционал свободной энергии сегнетоэлектрических тонких пленок в феноменологической теории должен включать вклад поверхностной энергии, градиент поляризации, энергию поля деполяризации и упругую энергию.

Принято считать, что поверхностная энергия зависит только от четных степеней поляризации на поверхности. Однако в [164-167] было показано, что в тонких сегнетоэлектрических пленках возникает внутреннее электрическое поле, которое приводит к появлению в свободной энергии нечетных степеней поляризации и величина которого обратно пропорциональна толщине пленки.

Р. Кретшмер и К. Биндер в 1979 г. [160] изучили наличие влияния поверхности на поляризацию сегнетоэлектриков. Для описания изменения поляризации на поверхности пленки в рамках феноменологического подхода авторы добавили поверхностный член в разложение полной свободной энергии:

$$F = \int_V \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 \right] + \frac{\beta}{4} P^4 \left] + \frac{\gamma}{2} \left[ \nabla P \right] - \frac{1}{2} E_d \left[ \nabla P \right] \right] dV + \\ + \int_S \frac{\gamma}{2} \lambda^{-1} \left[ P^2(x, y, 0) - P^2(x, y, L) \right] dx dy$$

Это привело к появлению так называемой экстраполяционной длины  $\lambda$  такой, что

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{P_0}{\lambda}.$$

В случае уменьшения поляризации вблизи поверхности значение экстраполяционной длины  $\lambda$  будет положительным, а увеличение поляризации является следствием ее отрицательного значения по сравнению со значением в объеме образца. Введение поверхностного члена приводит к появлению в пленке градиента поляризации. Эта концепция затем была использована во многих работах для расчета профилей поляризации.

Поверхностная энергия и поверхностное натяжение, или внутреннее поверхностное напряжение влияют на спонтанное формирование периодически упорядоченных наноразмерных структур на кристаллической поверхности [168,169]. Но до последнего времени практически не было исследовано влияние поверхностных напряжений на полярные свойства сегнетоэлектрических пленок и наночастиц.

## **2.2. Изменение фононного спектра при ограничении размеров кристаллов**

При сокращении размеров кристалла в одном, в двух или в трех измерениях (пленка, нить, сфера) из-за отсутствия трансляционной симметрии при анализе динамики решеточных колебаний нельзя уже использовать циклические условия Борна-Кармана [170]. Последние должны быть заменены граничными условиями на поверхности. В результате, прежде всего не реализуются длинные волны с  $\lambda/2 > d$  ( $q < \pi/d$ ), где  $d$  – меньший размер, а  $\mathbf{q} = 2\pi/\lambda$  – волновой вектор [164]. Из спектра колебаний выпадают некоторые частоты (рис. 2.2.1).

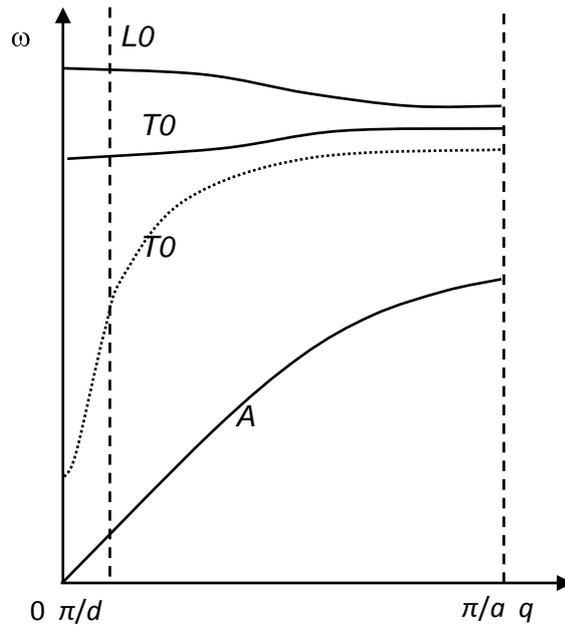


Рис. 2.2.1. Выпадение некоторых решеточных частот в частицах малых размеров [105]

Это сказывается только на тех ветвях решеточных колебаний, для которых  $\omega(q)$  в диапазоне  $0 < \mathbf{q} < \pi/d$  имеют особенности. В частности, тело малых размеров нельзя заставить механически колебаться на низких частотах. В обычных кристаллах оптические ветви  $LO$  и  $TO$  почти не имеют дисперсии и на них такое отсечение почти не влияет. В сегнетоэлектриках благодаря большой роли дальнодействующих кулоновских сил частота ветви  $TO$  для длинных волн резко падает (штриховая линия на рис. 2.2.1) и размер  $d$  может существенно влиять на спектр решеточных колебаний [171,172]. Второе следствие ограничения размеров кристалла заключается в появлении новых частот, связанных с поверхностными волнами (которые мы рассмотрим позже).

В общем виде вопрос о спектре колебаний решетки ограниченного ионного кристалла рассматривался в работах [161,171-206], где в основном анализируется возможность сопоставления экспериментальных инфракрасных и других спектров, полученных на кристаллах малого размера, с теоре-

тическими расчетами. Было показано, что фононный спектр зависит не только от размера, но и от формы малых частиц. Фрелих [173] установил, что в случае  $d < \lambda$ , где  $d$  – размер сферы, осуществляется всего одна мода с частотой  $\omega_L > \omega_f > \omega_r$ . Розеншток [174] отметил необходимость учета граничных условий для малых  $d$ , Берреман показал [175], что в тонкой пленке можно наблюдать поглощение на частоте  $\omega_L$  (в бесконечном кристалле поглощение имеет место только на поперечной частоте  $\omega_T$ ). Наиболее детальный анализ колебаний в тонкой пластинке содержится в работах Фукса и Кливера [176-178], Фирсова и Брыксина [179]. Энглман и Раппин [180-182] рассмотрели также случай сферы, нити и пластины, на которые падает электромагнитная волна под некоторым углом. Ашар [183,184] решил задачу для полубесконечного кристалла и показал, что результат существенно отличается от случая тонкой пластины. Ветт и Ален [185-188] рассмотрели аналогичную задачу для неионного кристалла. Дальнейшее развитие этих вопросов получило в работах [189-206].

Поверхностные колебания решётки быстро затухают по направлению нормали к поверхности; в одномерном случае они имеют локальный характер. Энергетический спектр подобных «поверхностных фононов» имеет своеобразный спектр [189,190]; одна из его ветвей в предельном случае длинных волн переходит в известные поверхностные релеевские волны. Другие колебания образуют особые поверхностные оптические ветви.

Типы упругих волн и спектр колебаний атомов малых частиц изучены относительно слабо. За последние 30 лет было предложено много различных подходов к пока нерешенной проблеме вычисления точной плотности состояний  $D(\varepsilon)$  ограниченной упругой среды со свободной поверхностью.

Применение численных методов и различных моделей для малых частиц [190,193] оказалось приемлемо лишь для частиц, содержащих небольшое ( $N \leq 150$ ) число атомов ввиду быстрого увеличения объема вычислений. Плодотворным оказалось использование модели скалярной среды, в которой

неизвестная плотность состояний  $D(\varepsilon)$  упругой среды определяется как плотность состояний скалярных волн [194,195]. Однако эта модель не учитывает, например, наличия продольных и поперечных колебаний. Поэтому фазовую скорость следует интерпретировать как эффективную скорость звука  $c$ , при этом оказывается, что  $c$  действительно имеет порядок величины скорости звука в твердых телах.

Точную плотность колебательных состояний для тела ограниченных  $(L_1, L_2, L_3)$  размеров впервые определил Болтс [195]. Так, для частицы в форме куба с длиной ребра  $L$  величина  $D(\varepsilon)$  равна

$$\begin{aligned}
 D(\varepsilon) &= \frac{V}{2\pi^2 (\hbar^3)} \pm \frac{3L^2}{4\pi (\hbar^2)} + \frac{3L}{2\pi^2 c\hbar} \pm \frac{1}{3} \delta(\varepsilon) + \frac{V\varepsilon}{2\pi^2 (\hbar^3)} \times \sum_{m_1, m_2, m_3 = -\infty}^{+\infty} \frac{\sin(y\varepsilon)}{y} = \\
 &= \pm \frac{3L^2}{4\pi (\hbar^2)} \times \sum_{m_1, m_2 = -\infty}^{+\infty} J_0(y\varepsilon) + \frac{3L}{2\pi c\hbar} \times \sum_{m_1 = i}^{+\infty} \cos(y_i \varepsilon), \quad (2.2.3) \\
 y_i &= \frac{2}{c\hbar} m_i L_i, \quad y = \left( \sum_{i=1}^3 y_i^2 \right)^{1/2},
 \end{aligned}$$

где  $m$  – целые числа,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $J_0$  – функция Бесселя нулевого порядка. Это выражение явно содержит члены, отвечающие вкладу поверхности, ребер и вершин.

Используя выражение для  $D(\varepsilon)$ , можно найти свободную энергию малой частицы

$$F = -kT \int_0^{\varepsilon_m} D(\varepsilon) \ln \left( 1 - e^{-\varepsilon/kT} \right) d\varepsilon \quad (2.2.4)$$

и определить все ее термодинамические свойства, зависящие от температуры, силы Ван-дер-Ваальса и т.п. ( $\varepsilon_m$  – граничная дебаевская энергия). Подобным образом получена обобщенная интерполяционная формула Дебая для частиц малых размеров и определен диапазон размеров и температур, в котором следует ожидать выполнение закона  $T^3$  для теплоемкости.

Из соотношения (2.2.3) непосредственно видно, что для малых частиц со свободной поверхностью плотность состояний выше, чем в массивном кристалле, для которого  $D(\omega)$  дается первым слагаемым в сумме (2.2.3). От-

сюда, очевидно, следует ожидать увеличения низкотемпературной теплоемкости и уменьшение температуры Дебая ( $\theta_D$ ). Это действительно наблюдали в экспериментах, проведенных методами нейтронографии [196] и мёссбауэровской спектроскопии [197].

Квантовый подход к вычислению  $D(\omega)$ , развиваемый в духе теоремы Монтролла [198], основывается на выражении

$$D(\omega) = \sum_{l,s} \delta(\omega - \omega_{ls}) \quad (2.2.5)$$

для сферических малых частиц радиуса  $R$   $\omega_{ls} = \nu a_{ls} R^{-1}$ ,  $a_{ls}$  –  $S$ -й корень производной сферической функции Бесселя  $l$ -го порядка с весом  $(2l + 1)$ , а  $\nu$  – эффективная скорость звука, которая фактически является подгоночным параметром. На основе этого подхода показано, что спектр упругих колебаний малых частиц квантован, причем минимальная частота  $\omega_0$  порядка  $\pi\nu/2R$ . Энергетический интервал  $\delta$  между последующими разрешенными состояниями практически постоянен для линейных цепочек и убывает как  $\omega^{-1}$  и  $\omega^{-2}$  соответственно для двух- и трехмерных малых частиц.

### **2.3. Теоретическая оценка критического размера в сегнетоэлектриках**

Авторами работ [161,206,207] была предпринята попытка описать размерный эффект и дать оценку критической толщине пленки в рамках теории Ландау-Гинзбурга с учетом поверхностной энергии и энергии экранирования.

Рассмотрим, следуя [206], размерный эффект, связанный с поверхностной энергией в отсутствие поля деполяризации. Свободная энергия сегнетоэлектрической пленки толщиной  $L$  со спонтанной поляризацией  $\mathbf{P}$ , перпендикулярной ее поверхности с координатами  $z = \pm L/2$ , в отсутствие поля ( $\mathbf{E} = 0$ ) вычисляется следующим образом [161]:

$$F = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{K}{2} \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 \right] dz + \frac{K}{2\delta} (P_+^2 + P_-^2) \quad (2.3.1)$$

где  $K$  – корреляционный фактор,  $\delta$  – коэффициент связи с поверхностью, определяющий поверхностную энергию,  $\mathbf{P}_{\pm}$  – значения спонтанной поляризации для  $z = \pm L/2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – известные коэффициенты Гинзбурга-Ландау-Девоншира. Из (2.3.1) получаем уравнение состояния, которое имеет форму уравнения Эйлера – Лагранжа:

$$K \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \alpha P(z) + \beta P^3(z) + \gamma P^5(z) - \frac{4\pi}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} P(z) dz. \quad (2.3.2)$$

Из [161,208] имеем граничные условия в форме

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = 0, \quad z = \pm \frac{L}{2}. \quad (2.3.3)$$

При  $\delta > 0$  с уменьшением  $L$  уменьшаются  $\mathbf{P}$  и температура фазового перехода  $T_c$ . Размерный эффект для  $\delta > 0$  представлен на рисунке 2.3.1 (кривая 3) как зависимость поляризации  $\mathbf{P}$  от толщины пленки  $L$ , где  $\mathbf{P}_b$  – спонтанная поляризация в объемном кристалле ( $L = \infty$ ), толщина  $L$  нормирована к корреляционной длине  $\xi = (K/|\alpha|)^{1/2}$ .

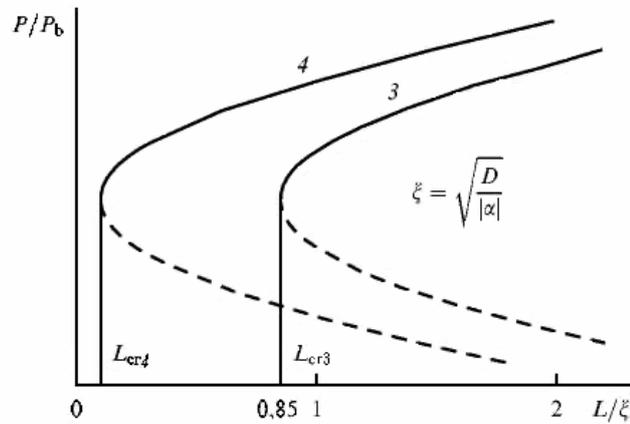


Рис. 2.3.1. Размерный эффект и критическая толщина в теории среднего поля [206]

Существование критической толщины  $L_{cr3}$ , при которой исчезает спонтанная поляризация, показано на рисунке 2.3.1:

$$L_{cr3} \cong 0,85\xi = 0,85 \left( \frac{K}{|\alpha|} \right)^{1/2}.$$

Так как для перовскитов  $K \sim 3 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ,  $|\alpha| \geq 10^{-1}$  ( $T = 300 \text{ К}$ ) [206], то  $L_{cr3} \leq 5 \text{ нм}$ . Таким образом, теория Гинзбурга – Ландау – Девоншира в состоянии объяснить размерный эффект и наличие критической толщины  $L_{cr}$ .

Необходимо учесть влияние деполяризующего поля на размерный эффект [161]. В свободной энергии (2.3.1) член, учитывающий деполяризующее поле, приводит к дополнительному размерному эффекту, который заключается в уменьшении поляризации  $\mathbf{P}$  и температуры фазового перехода  $T_c$  при уменьшении толщины пленки. На рис. 2.3.2 показана сегнетоэлектрическая пленка толщиной  $L$  с металлическими электродами толщиной  $L_e/2$ .

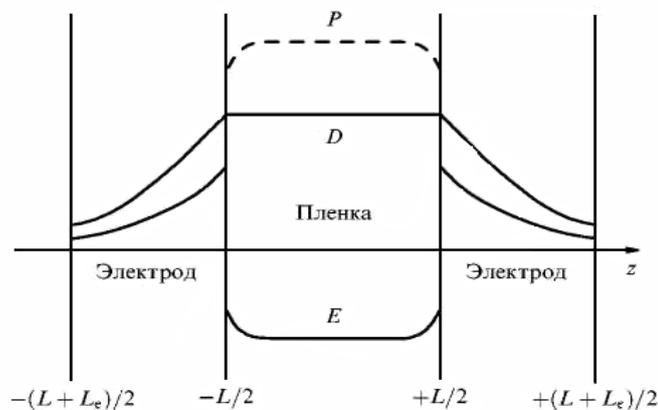


Рис. 2.3.2. Схема экранирования поляризации в электродах [161]

Дополнительный вклад в свободную энергию (2.3.1) дает спонтанная поляризация пленки, которая экранируется в металле на длине экранирования Томаса-Ферми  $l_s$ , при условии, что электроды закорочены:

$$\Delta F_s = - \int_{-L/2}^{L/2} \left[ \frac{V}{L+L_e} P(z) + \frac{1}{2} E_d(z) P(z) \right] dz.$$

В этом уравнении  $V$  – напряжение, приложенное к электродам,  $E_d$  – поле деполяризации, удовлетворяющее уравнению Пуассона (делается предположение, что внутри пленки нет свободных зарядов):

$$\frac{dE_d}{dz} = -\frac{1}{\chi} \frac{dP}{dz}, \quad |z| \leq \frac{L}{2},$$

$\chi$  – поляризуемость сегнетоэлектрика.

Также необходимо добавить граничное условие

$$\int_{-(L+L_e)/2}^{(L+L_e)/2} E(z) dz = V$$

и уравнение Томаса – Ферми для экранирования в электроде

$$\frac{d^2 E}{dz^2} = \frac{E}{l_s^2}, \quad \frac{L}{2} < |z| < \frac{L+L_e}{2}. \quad (2.3.4).$$

Деполаризующее поле приводит к дополнительному размерному эффекту. Это следует из анализа решения (2.3.4), проведенного в [161]. Если в (2.3.1) ограничиться только членом, учитывающим деполаризующее поле, то критическая толщина пленки

$$L_{cr} = \frac{2\chi C}{T_C \varepsilon_0} l_s,$$

где  $T_C$  – температура фазового перехода в объемном материале.

Исследование поперечной модели Изинга [209] и применение ее к сегнетоэлектрикам с водородными связями типа KDP [210,211] также показало зависимость  $T_C$  и  $P$  от толщины пленки и возможность существования критической толщины  $L_{cr}$ .

Экспериментально наблюдаемый размерный эффект в тонких пленках  $\text{KNO}_3$  показан на рис. 2.3.3. Сегнетоэлектрическая фаза III в толстых пленках при атмосферном давлении существует только между 386 и 393 К. Интервал температуры сегнетоэлектрической фазы в тонких пленках значительно расширяется.

Туннелирование протонов из одного минимума двойной потенциальной ямы в другой приводит к нарушению упорядоченности и невозможности перехода в сегнетоэлектрическую фазу за счет разницы взаимодействия соседних протонов на поверхности от их взаимодействия в объеме. Это приводит к тому, что в пленке с критической толщиной сегнетоэлектричество не возникает.

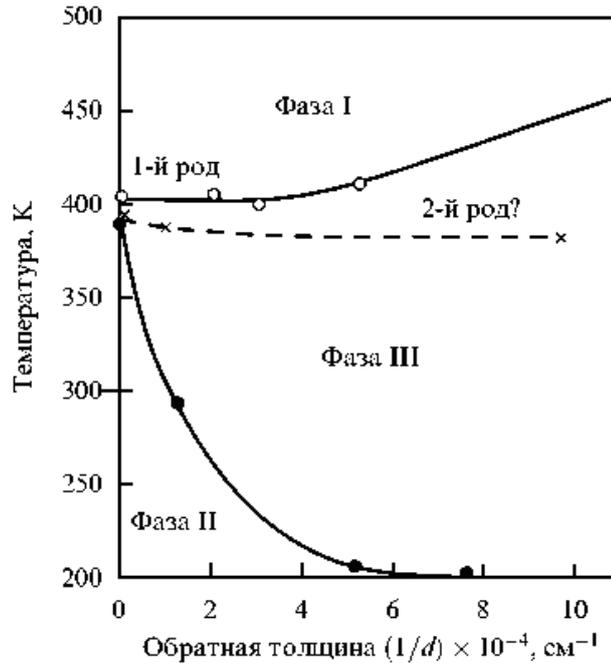


Рис. 2.3.3. Фазовая диаграмма в тонких пленках  $\text{KNO}_3$ , иллюстрирующая размерный эффект [212]

Учет поляризации  $P_m$ , обусловленной разницей решеток сегнетоэлектрика и электрода, термических коэффициентов расширения и механическим напряжением на границе, ("mismatch" эффект) в уравнении (2.3.1) и граничных условиях (2.3.3) был выполнен в работах [164,209,2011].

Дополнительный вклад в поляризацию вносит механическое напряжение  $S_m$  (misfit strain) при взаимодействии с поляризацией в сверхтонкой пленке. Этот эффект получил в литературе название несобственного размерного эффекта [209,211] или "mismatch" эффекта [164]. Предположение о том, что в сверхтонких слоях ответственность за сегнетоэлектричество несет "mismatch" эффект было сделано в [164], следствие этого - несобственная природа критического размера. Учет поляризации  $P_m$  приводит к тому, что уравнение (2.3.1) и граничные условия (2.3.3) будут иметь вид:

$$F = F_0 + \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \left[ \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{K}{2} \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 - P(z)E \right] dz + \frac{K}{2\delta} \left[ \mathbf{e}_+ + P_m \mathbf{z} + \mathbf{e}_- + P_m \mathbf{z}^- \right], \quad (2.3.5)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} \pm \frac{1}{\delta} P(z) = -P_m, \quad z = \pm \frac{L}{2}. \quad (2.3.6)$$

Численные решения (2.3.5), (2.3.6) приводят к существованию возможности критического размера  $L_{cr4} \ll L_{cr3}$  при "mismatch" эффекте (рис 2.3.1, кривая 4):

$$L_{cr4} \leq 10^{-8} \left( \frac{P_b}{P_m} \right).$$

При условии  $P_b/P_m = 10^{-1}$ ,  $L_{cr4} < 1$  нм, следовательно, критический размер  $L_{cr}$  может быть равен толщине монослоя, т.е. отсутствовать.

Феноменологическая теория позволяет описать размерный эффект и объяснить существование малого критического размера в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). В общем случае, в рамках теории среднего поля  $L_{cr}$  зависит от таких параметров, как  $K$ ,  $\delta$  и  $P_m$ . В нанопленках значения  $K$  и  $\delta$  могут отличаться от описанных в литературных источниках значений для обычных пленок и кристаллов, и нет данных об асимптотике этих параметров при  $L \rightarrow 0$ .

## **2.4. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических результатов**

Размерные эффекты в тонких сегнетоэлектрических пленках. В отличие от многих теоретических работ [213-215], описывающих размерные эффекты в пленках с фазовым переходом типа порядок – беспорядок с использованием модели Изинга, в работах Е.А. Елисеева и М.Д. Глинчук [216,217] эти пленки рассматриваются с учетом поля деполяризации на основе модели Изинга в приближении среднего поля. Были описаны свойства сегнетоэлектрических пленок типа порядок-беспорядок на основе перенормированной свободной энергии с константой взаимодействия второго порядка, зависящей от толщины пленки и свойств поверхностной энергии. Таким образом, наблюдается фазовый переход, управляемый размерами, т.к. температура фазового перехода зависит от толщины пленки. Разложение перенормированной свободной энергии по степеням параметра порядка  $P$  до шестого порядка включительно имеет вид [216,217]:

$$F = \frac{\alpha \langle h \rangle P^2}{2} + \frac{\beta \langle h \rangle P^4}{4} + \frac{\gamma \langle h \rangle P^6}{6} + \dots - pE_0 P;$$

$$\alpha \langle h \rangle \equiv k_B T - J \left( 1 - \frac{h_0}{h} \right), \quad \beta \langle h \rangle \equiv \frac{k_B T}{3} - J_{nl}, \quad \gamma \langle h \rangle \equiv \frac{k_B T}{5}, \quad (2.4.1)$$

где под  $P$  в данном случае понимается термически усредненный дипольный момент ( $p_i$ ),  $T$  – температура,  $h$  – толщина пленки,  $J$  – эффективная константа взаимодействия между отдельными диполями (определяет среднее поле, которое действует на каждый диполь со стороны соседних диполей),  $J_{nl}$  – эффективная константа многочастичного взаимодействия,  $E_0$  – внешнее электрическое поле.

С использованием перенормированной свободной энергии, рассчитывались зависимости температуры от обратной толщины пленки (рис. 2.4.1). Из рис. 2.4.1 следует, что при малых значениях константы взаимодействия четвертого порядка с уменьшением толщины пленки может произойти смена фазового перехода с первого на второй (трикритичная точка). Аналитические выражения для температуры и толщины пленки, соответствующие трикритичной точке получены в [216,217]. При больших значениях константы взаимодействия четвертого порядка в независимости от толщины пленки будет фазовый переход первого рода. В то же время при уменьшении толщины пленки происходит расширение области сосуществования сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз.

Существует общепринятое мнение о том, что в системах с размерами, меньшими критических значений, сегнетоэлектричество существовать не может. Так, для тонких пленок была дана оценка критической толщины от 10 до 100 нм [218]. Однако, исходя из последних экспериментальных [219-221] и теоретических работ [222,223], основанных на расчетах *ab initio*, можно говорить о существовании сегнетоэлектричества в пленках толщиной в несколько монослоев. Однако, в работах [222,223] не были учтены такие важные физические факторы, как механические напряжения несовместимости между пленкой и подложкой, возникающие из разницы величины их посто-

янных решетки. В [224] расчеты *ab initio* показывают исчезновение сегнетоэлектрического состояния в пленках с толщиной меньше критической, то есть порядка нескольких нанометров. Таким образом, расчеты *ab initio* приводят к противоречивым результатам, поскольку в этих моделях очень сложно учесть влияние реальных граничных условий, влияние материала подложки и электродов на свойства сегнетоэлектрической.

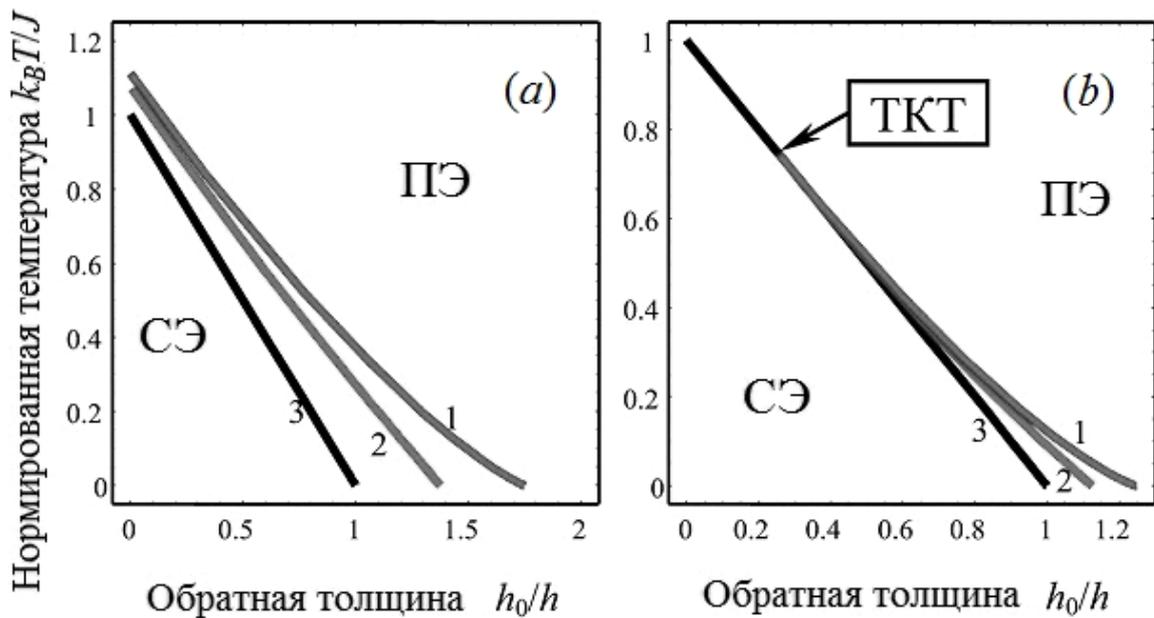


Рис. 2.4.1. Фазовые диаграммы сегнетоэлектрической пленки типа порядок-беспорядок в координатах температура - обратная толщина пленки [217]. Кривая 1 – предел стабильности сегнетоэлектрической фазы (СЭ), кривая 2 соответствует равновесию между фазами, кривая 3 – предел стабильности параэлектрической фазы (ПЭ). ТКТ – трикритичная точка. Используются следующие значения параметров:  $J_{nl}/J = 0.75$  (a),  $0.25$  (b)

С помощью феноменологического описания в функционале свободной энергии можно учесть механическое состояние пленки на подложке (см., например, [65,225-228]). Разложение свободной энергии Гельмгольца  $F$  по степеням поляризации  $P_i$  и компонентам вектора механического смещения  $u_i$  в случае пространственно-ограниченных систем будет являться суммой объемной ( $F_V$ ) и поверхностной ( $F_S$ ) составляющих свободной энергии. Для сегнетоэлектриков типа смещения полная энергия  $F = F_V + F_S$  будет иметь вид

$$F_V = \int_V d^3r \left( \frac{a_{ij}}{2} P_i P_j + \frac{a_{ijkl}}{4} P_i P_j P_k P_l + \dots - P_i \left( E_{0i} + \frac{E_i^d}{2} \right) + \frac{g_{ijkl}}{2} \left( \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) - q_{ijkl} P_i P_j \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - \right. \\ \left. - \frac{f_{ijkl}}{2} \left( P_i \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right) + \frac{c_{ijkl}}{2} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{v_{ijmkl}}{2} \left( \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_m} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \right) \right), \quad (2.4.2a)$$

$$F_S = \int_S d^2r \left( \frac{a_{ij}^S}{2} P_i P_j + \frac{a_{ijkl}^S}{4} P_i P_j P_k P_l + d_{ijk}^S \frac{\partial u_i}{\partial x_j} P_k + \mu_{ij}^S \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \dots \right), \quad (2.4.2b)$$

где  $E_0$  – внешнее электрическое поле,  $E^d$  – поле деполяризации, которое возникает благодаря отличной от нуля дивергенции параметра порядка  $\mathbf{P}$  в объеме ( $\text{div}(\mathbf{P}) \neq 0$ ) или на поверхности ( $\mathbf{Pn} \neq 0$ ). Для упорядоченных сегнетоэлектриков компоненты тензора  $a_{ij} = \alpha_T (T - T_{ijc})$  линейно зависят от температуры  $T$ , тогда как другие коэффициенты разложения тензора считаются независимыми от температуры, тензоры  $g_{ijkl}$  и  $v_{ijklmn}$  определяют величину корреляционной (градиентной) энергии. Тензоры  $g_{ijkl}$ ,  $a_{ijkl}$  и  $a_{ijkl}^S$  являются положительно определенными для сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода;  $\mu_{il}^S$  – тензор поверхностных напряжений [168,169],  $c_{ijkl}$  – тензор упругой жесткости,  $d_{ijk}^S$  – тензор поверхностного пьезоэлектрического эффекта, возникающего в окрестности поверхности вследствие потери центра инверсии [164],  $q_{ijkl}$  – компоненты тензора электрострикции [229],  $f_{ijkl}$  – компоненты тензора флексоэлектрического эффекта [230,231].

Самополяризация тонких пленок обусловлена наличием внутреннего электрического поля (см., например, [232-234]). В работе [235] поверхность рассматривалась в качестве локального дефекта типа "случайное поле", что было учтено в функционале свободной энергии. В работе [164] показано, что в напряженной пленке за счет деформации несоответствия между пленкой и подложкой индуцируется внутреннее электрическое поле  $E_m$  с помощью механизма поверхностного пьезоэлектрического эффекта. Однако, в этой работе [164] рассматривался случай одноосного сегнетоэлектрика с одной компонентой спонтанной поляризации  $P_3$ . Так как большая часть перовскитоподобных сегнетоэлектриков является многоосными, то необходимо учитывать

три компонента спонтанной поляризации  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$ , каждый из которых в общем случае нельзя рассматривать отдельно от других.

Феноменологическая теория для пленок многоосных сегнетоэлектриков с учетом трех компонент поляризации была применена в работе [236]. В расчетах, представленных в [236], учитывались деформации несоответствия  $u_{11} = u_{22} = u_m$  между пленкой и подложкой, возникновение дислокации несоответствия в пленках с толщиной  $h$ , выше критической, поверхностный пьезоэлектрический эффект, инициированный нарушением симметрии на поверхности пленки и поле деполяризации, вычисленное в терминах модели. С учетом внутреннего электрического поля

$$E_m \approx \frac{4d_{31}^S u_m}{h(S_{11} + S_{12})}$$

( $S_{ij}$  – модули упругой податливости), уравнения для параметров порядка были решены с использованием прямого вариационного метода. С помощью данного метода можно получить свободную энергию в виде алгебраического выражения для компонент поляризации с коэффициентами, зависящими от толщины пленки, деформации несоответствия, температуры и т.д. Таким образом было получено выражение для свободной энергии с перенормированными коэффициентами в зависимости от толщины пленки и других характеристик системы пленка – подложка. В этом выражении возникают члены разложения, которые являются пропорциональными нечетным степеням  $P_3$ , связанным с внутренним электрическим полем, и отсутствуют в свободной энергии объемной системы. Рассчитанная таким методом свободная энергия позволяет вычислить физические свойства сегнетоэлектрической пленки общепринятой процедурой минимизации. Например, в случае сегнетоэлектриков типа перовскита для  $a$ -пленок (с поляризацией в плоскости пленки) и  $c$ -пленок (с поляризацией, перпендикулярной к плоскости пленки) перенормированные температуры Кюри имеют вид [227,236]

$$T_{C1} \approx T_{C2} \approx T_C + \frac{1}{\alpha_T} \left( \frac{q_{11} + q_{12} g_{11}}{c_{11}} u_m - \frac{2\pi^2 g_{11}}{\pi^2 h \lambda_{c1} + 2h^2} \right), \quad (2.4.3a)$$

$$T_{C3} \approx T_C + \frac{1}{\alpha_T} \left( 2u_m \frac{q_{12}c_{11} - c_{12}q_{11}}{c_{11}} - \frac{2g_{11}}{c_3 + \sqrt{\epsilon_0 g_{11} h}} \right). \quad (2.4.3b)$$

В данном случае используется обозначение Фогта. Экстраполяционная длина  $\lambda_i \cong a_{ii}^s / g_{ii}$ . Критическая толщина  $h_{cr}(T)$  при фиксированной температуре  $T$  определяется из равенства соответствующей температуры (2.4.3a) или (2.4.3b) температуры  $T$ . Первый член  $T_C$  в выражениях (2.4.3a, b) – температура Кюри объемной системы. Поскольку для перовскитов  $q_{12} < 0$ ,  $q_{11} > 0$ , то повышение температуры перехода  $T_{C3}$  возможно только для сжатых пленок ( $u_m \leq 0$ ). Второе слагаемое в выражении (2.4.3a) возникает за счет корреляционного эффекта, а в выражении (2.4.3b) – за счет поля деполяризации. При положительных экстраполяционных длинах влияние этих механизмов приводит к снижению температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу.

В работе [237] экспериментально показано, что нанесение пленок BaTiO<sub>3</sub> приготовленных с использованием радиочастотного магнетронного распыления на подложки из кремния и кварцевого стекла приводит к увеличению объема элементарной ячейки и сегнетоэлектрическим искажениям в сегнетоэлектрическом оксиде, за счет чего происходит значительное увеличение  $T_C$ . Пленки титаната бария имели *c*-ориентацию и наносились непосредственно на кварцевое стекло и Si-подложки. Результаты исследований показали увеличение объема элементарной ячейки пленки BaTiO<sub>3</sub> примерно на 5% и увеличение примерно в 4 раза сегнетоэлектрической тетрагональности по сравнению с объемными кристаллами (табл. 2.4.1). Вследствие этого  $T_C$  примерно на 580 К выше, чем у объемных монокристаллов, что предоставляет широкий диапазон рабочих температур для различных устройств.

Таблица 2.4.1

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$(c-a)/a$ (%)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
BaTiO <sub>3</sub> /glass	4.028	4.169	3.5	67.64
BaTiO <sub>3</sub> /Si	4.018	4.188	4.2	67.61
BaTiO <sub>3</sub> /LaNiO <sub>3</sub> /Si	4.023	4.177	3.8	67.60
BaTiO <sub>3</sub> crystals	3.9930	4.0356	1.1	64.34

Как показано в работах [164-167,236], внутреннее поле  $E_m$ , которое увеличивается обратнопропорционально толщине пленки  $h$ , индуцирует в напряженных пленках с уменьшением их толщины переход из сегнетоэлектрической фазы до электретопоподобного состояния, а не в параэлектрическую фазу. Теоретическое описание достаточно хорошо совпадает с имеющимися экспериментальными данными [164,236].

Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наночастицах. Актуальной проблемой для наночастиц является учет механических напряжений, как при теоретическом описании, так и с точки зрения сохранения и усиления их полярных свойств. Наночастицы считаются механически свободными, когда они находятся в газовой, жидкой, желеподобной среде или в мягкой полимерной матрице. В этом случае давление под кривой поверхностью будет определяться тензором поверхностных напряжений  $\mu$ , который в феноменологическом подходе будет определяться работой растяжения поверхности твердого тела [168,169,238,239]. Зависимость полярных свойств сегнетоэлектрических наночастиц от поверхностного натяжения оценивается во многих экспериментальных работах [164,168,240-243], так при радиусе кривизны наночастицы  $R = 5 - 50$  нм и коэффициенте  $\mu = 0.5 - 50$  Н/м эффективное поверхностное давление  $\sigma \approx \mu/R$  составляет  $10^8 - 10^{10}$  Па. В соответствии с литературными данными, для наночастиц релаксация механических напряжений либо слабо выражена, либо отсутствует совсем. В случае, когда релаксация отсутствует, наличие механических напряжений порядка  $10^8 - 10^{10}$  Па может влиять на смещение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода на  $50 - 500$  К и ниже, и выше температуры Кюри  $T_C$  за счет электрострикционного эффекта.

Наличие поля деполяризации в тонких  $c$ -пленках способствует переходу в параэлектрическую фазу [65]. На уменьшение поля деполяризации в объеме образца будут оказывать влияние идеальные электроды, слои свободного пространственного заряда и развитая доменная структура [65,244]. Наночастицы, размер которых составляет меньше 100 нм, как правило, счита-

ются монодоменными [244,245], а нанесение на них сплошных электродов является невозможным. В этом случае для описания сегнетоэлектрических свойств таких частиц учет поля деполяризации является необходимым.

В литературе отсутствует теоретическое описание размерных эффектов в сегнетоэлектрических наночастицах, которое бы учитывало поверхностные механические напряжения и эффекты деполяризации. В основном в литературных источниках рассматривается влияние эффективного поверхностного давления, поля деполяризации в наностержнях конечной длины.

При уменьшении радиуса сегнетоэлектрическая частица сферической формы переходит в парафазу при фиксированной температуре. В работах [246-254] рассматривается теоретическая зависимость критического размера сферических сегнетоэлектрических наночастиц от корреляционных эффектов и электрического поля деполяризации.

Авторы работы [255] применяют феноменологическое разложение свободной энергии (2.4.2) в ряд по степеням поляризации для описания полярных свойств наночастиц, за счет вариаций свободной энергии выходят на уравнения Эйлера-Лагранжа для поляризации, которые решаются с помощью прямого вариационного метода. В результате было получено приближенное аналитическое выражение, описывающее зависимость температуры перехода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами от формы и размеров наночастицы, экстраполяционной длины, поверхностных напряжений и коэффициентов электрострикции. По результатам расчетов были сделаны выводы о том, что всестороннее сжатие наночастицы стабилизирует параэлектрическую фазу за счет подавления возникновения спонтанной поляризации.

Свойства сегнетоэлектрических цилиндрических наночастиц. Многие экспериментальные работы [256-264] показывают, что с уменьшением размеров в цилиндрических наночастицах при определенных условиях сохраняется сегнетоэлектрическое состояние. Например, в работе [256] говорится о наличии и усилении полярных свойств в наноцилиндрах сегнетовой соли, кото-

рые выращивались из насыщенного водного раствора внутри пористой оксидной пленки алюминия со средним диаметром 30 нм и высотой около 500 нм. Авторы работы [256] определили значение остаточной поляризации  $P_{cr}(h) \cong \sqrt{\alpha_T (C_{cr}(h) - T/a_{11})}$  по петлям сегнетоэлектрического гистерезиса, которой оказалось на порядок больше, чем для объемного монокристалла и составило  $2 - 5$  мкКл/см<sup>2</sup>. Этот факт объясняется тем, что механическое зажатие наностержней стенками пор приводит к стабилизации сегнетоэлектрической фазы вплоть до температуры разложения сегнетовой соли, которая равна 55 °С и на 30 °С выше температуры фазового перехода в объемных монокристаллах сегнетовой соли (рис. 2.4.2).

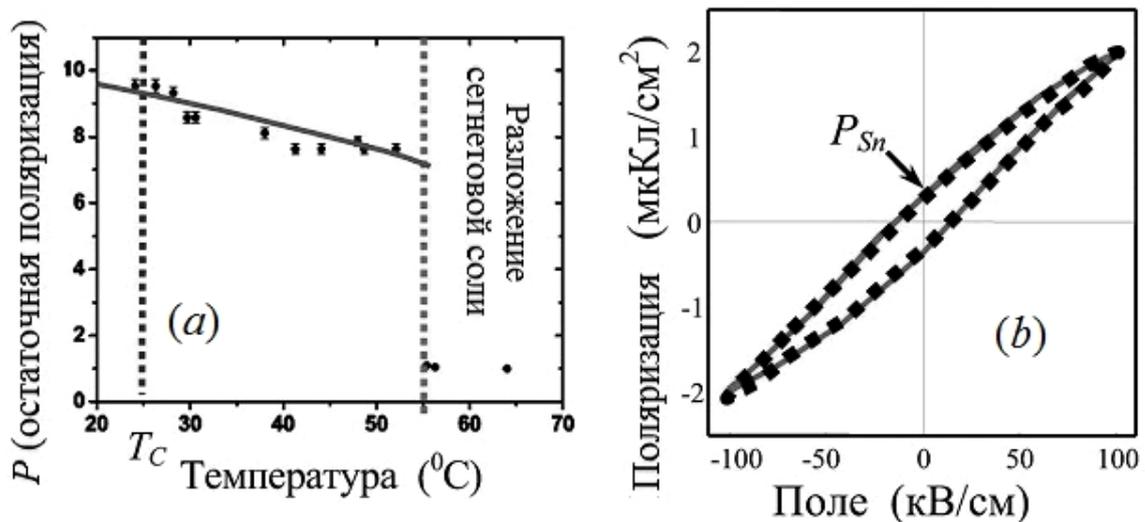


Рис. 2.4.2. Зависимость остаточной поляризации от температуры (a); петля гистерезиса при комнатной температуре (b) в наностержнях сегнетовой соли с радиусом 15 нм. Квадраты – экспериментальные данные [256], полученные в скользящем поле (на частоте 30 кГц); сплошная кривая – теоретическое моделирование [265] для параметров материала, соответствующих сегнетовой соли

Как показывают экспериментальные данные, свойства сегнетоэлектрических нанотрубок и наностержней существенно зависят от тепловых деформаций и механических напряжений, которые могут сохранять и усиливать полярные свойства цилиндрических наночастиц за счет механического сжатия частицы при изготовлении [256]. Авторы работы [266], выполняя расчеты из первых принципов для радиально сжатой нанопроволоки BaTiO<sub>3</sub>, доказали наличие спонтанной поляризации для проволоки с радиусом меньше 1.2 нм.

В работе [247] рассматриваются фазовые переходы в бесконечно длинных, поляризованных вдоль оси проволоках, с использованием феноменологического подхода. Поле деполяризации при такой геометрии отсутствует.

Изменения сегнетоэлектрических свойств наночастиц (нанодисков, наностержней, нанопроволок, нанотрубок) описываются в работах [265,267-269] в зависимости от их формы, размера и окружения. Также рассматривается зависимость поля деполяризации, корреляционных эффектов и механических напряжений от формы и размеров частицы. При помощи теоретических расчетов для цилиндрических наночастиц показано, что исчезновение спонтанной поляризации в слабо вытянутых вдоль полярной оси наноцилиндрах наступает значительно раньше корреляционного эффекта за счет поля деполяризации. Если цилиндр вытянут униполярно, то его поле деполяризации мало и будет уменьшаться обратно пропорционально квадрату длины. Расчеты показывают, что в вытянутых наноцилиндрах за счет сжимающих анизотропных механических напряжений (рис. 2.4.3а) сохраняются сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства, а также повышается температура фазового перехода. Авторы объясняют это тем, что при радиальном сжатии близкодействующие силы в поперечном направлении усиливаются за счет сжатия связей, а в продольном ослабевают за счет растяжения связей. Поэтому дальнедействующие силы преобладают над близкодействующими в полярном направлении.

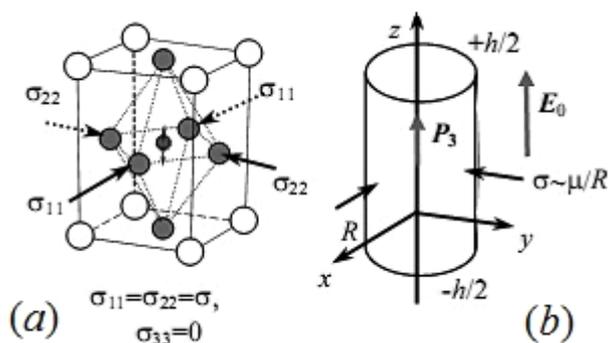


Рис. 2.4.3. Деформация элементарной ячейки перовскита  $\text{ABO}_3$  под действием радиального давления  $3/4$  (а) и геометрия расчета для цилиндрической частицы (b) [270]

Нанодиски, наностержни, нанопроволоки. Для нанопроволоки, когда  $R \ll l$ , зависимость температуры Кюри, совпадающей с температурой фазового перехода в параэлектрическую фазу в случае переходов второго рода, от радиуса  $R$  имеет вид [267]:

$$T_{cr}(R) \approx \begin{cases} T_C^- Q_{12} \frac{2\mu}{\alpha_T R} - \frac{2}{\alpha_T} \left( \frac{g_{12}}{R\lambda + 2R^2/k_{01}^2} \right), \lambda > 0, \\ T_C^- Q_{12} \frac{2\mu}{\alpha_T R} - \frac{2}{\alpha_T} \left( g_{12} \frac{2\lambda - R}{2R\lambda^2} \right), \lambda < 0. \end{cases} \quad (2.4.4a)$$

Коэффициент электрострикции:

$$Q_{12} = \frac{c_{11}q_{12} - c_{12}q_{11}}{c_{11} - c_{12}}. \quad (2.4.4b)$$

где  $k_{01} = 2.408$  . . . является наименьшим корнем функции Бесселя  $J_0(k) = 0$ .

Влияние размерного эффекта на фазовые диаграммы сегнетоэлектрических цилиндрических частиц для случая, когда форма наноцилиндра является параметром ( $l/R = \text{const}$ ), но его радиус  $R$  или длина  $l$  является переменной, продемонстрировано на рис. 2.4.4 *a* и *b* соответственно.

Когда произведение  $Q_{12}\mu$  имеет отрицательное значение, наблюдается увеличение полярных свойств в сегнетоэлектрических наноцилиндрах. Действие поверхностных напряжений в ограниченных цилиндрических частицах подобно эпитаксиальным напряжениям несоответствия в тонких пленках. Учитывая этот факт, в работе [270] описываются причины уменьшения температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу для нанодисков и увеличения для наностержней.

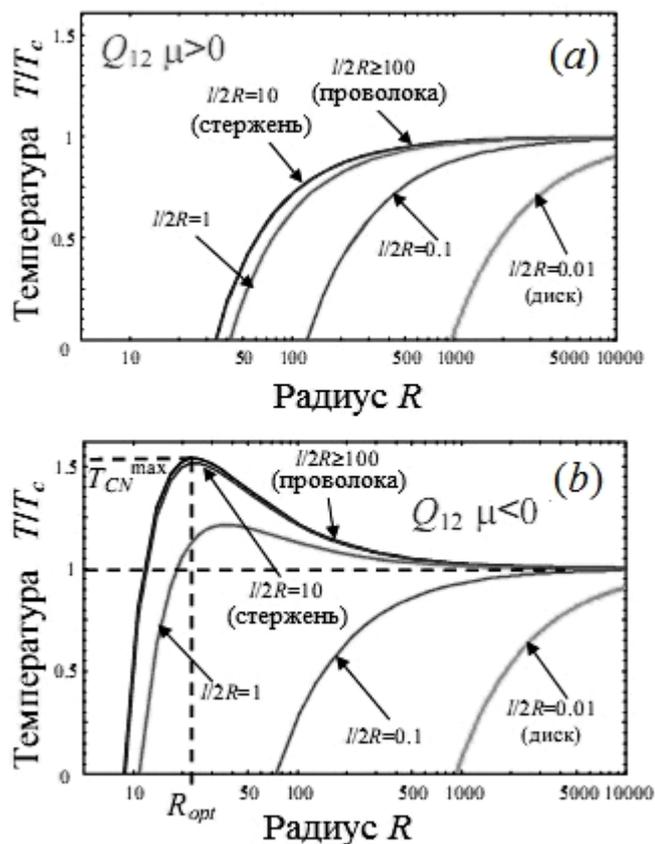


Рис. 2.4.4. Зависимость температуры перехода  $T_{cr}$  от радиуса  $R$  цилиндрической частицы ( $l = 2R = 100, 10, 1, 0.1, 0.01$ ) при положительном значении  $Q_{12}\mu$  (a) и отрицательного значения  $Q_{12}\mu$  (b) [265,269]. Значения параметров материала типовые для  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$

Нанокмпозиты. Результаты исследований физических свойств различных материалов, встроенных в мезопористые матрицы представлены в работах (см. [256,271,272] и ссылки к ним). Экспериментальные исследования проводились для пористых стекол, искусственных опалов и молекулярных сит, заполненных нитритом натрия, сегнетовой солью, TGS и другими сегнетоэлектриками. Полученные результаты показали, что температуры фазовых переходов в таких материалах оставались аналогичными объемным материалам или даже увеличивались по сравнению с ними. Это не согласуется с предсказаниями теоретической модели, разработанной для малых изолированных сегнетоэлектрических частиц (см., [249,273] и ссылки). Согласно этим моделям, когда размер частиц уменьшается, температура сегнетоэлектрического фазового перехода может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от знака экстраполяционной длины. Для небольших частиц в вакуу-

ме или в диэлектрической среде экстраполяционная длина является положительной. В этом случае температура фазового перехода уменьшается с уменьшением размера частиц и обращается в нуль при некоторой критической величине. Размеры пор, которые ограничивают размеры частиц, заключенных внутри пористой матрицы, используемые в экспериментальных исследованиях [256,271,272] были близки или меньше критических размеров изолированных частиц. Таким образом, следует ожидать заметного понижения температуры фазового перехода в отличие от экспериментальных данных. Физические причины, вызывающие ослабление размерных эффектов на фазовые переходы в ограниченных сегнетоэлектриках в литературе не обсуждались.

В работе [274] рассматривается регулярное макроскопическое множество небольших сегнетоэлектрических частиц на определенном расстоянии друг от друга. Свободная энергия Гиббса системы наночастиц может быть записана в виде суммы энергии отдельных частиц и их взаимодействия. В рамках приближения эффективной поляризации, диполь-дипольное взаимодействие между  $i$ -ой и  $j$ -ой частицами могут быть сведены к связи двух точечных диполей на расстоянии друг от друга

$$F_{ij} = \left[ \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)_z}{r_{ij}^5} \right] V_0^i V_0^j g_i g_j, \quad (2.4.5)$$

где  $\mathbf{p}_i$  и  $\mathbf{p}_j$  – дипольные моменты  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц соответственно,  $\mathbf{r}_{ij}$  является радиус-вектором связанных точек, принадлежащих  $i$ -ой и  $j$ -ой частицам,  $V_i$  и  $V_j$  – объем  $i$ -ой и  $j$ -ой частиц соответственно,  $g_i$  и  $g_j$  – численные коэффициенты, учитывающие экранирование окружающих частиц [275].

Таким образом, свободная энергия системы взаимодействующих малых частиц задается

$$F = \sum_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}. \quad (2.4.6)$$

Для большого регулярного массива одинаковых малых частиц задача сводится к сумме равных условий, которые представляют собой свободную

энергию одной частицы  $F_1$ , связанной со всеми другими частицами в матрице.  $F_1$  задается формулой

$$F_1 = \left( \frac{1}{2} \alpha p^2 + \frac{1}{4} \beta p^4 + \frac{1}{6} \gamma p^6 \right) V_0 + K p^2 V_0^2 g^2. \quad (2.4.7)$$

Величина коэффициента  $K$  определяется геометрией сетки частиц и направлением поляризации. В зависимости от расположения частиц знак  $K$  может быть положительным или отрицательным. В уравнении (2.4.7) индексы опущены, поскольку все частицы идентичны. Выражение (2.4.7) приводит к следующим изменениям температуры фазового перехода  $\tilde{T}_c$  в массиве связанных частиц по сравнению с температурой фазового перехода  $T_c(V_0)$  в изолированных малых частицах:

$$\tilde{T}_c = T_c \left( 1 \pm \frac{2KV_0 g^2}{\alpha_0} \right) \quad (2.4.8)$$

Соотношение (2.4.8) справедливо для сегнетоэлектрических фазовых переходов, как второго, так и первого рода. Так же оно показывает, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода в системе малых частиц отличается от таковой в изолированных частицах. Оценка коэффициента  $K$ , который управляет изменением по сравнению с температурой фазового перехода в изолированных малых частицах, может осуществляться какой-либо конкретной геометрией небольшого массива частиц.

В общем случае регулярного или нерегулярного массива частиц, что соответствует сегнетоэлектрикам, встроенным в поры опалов, пористых стекол и молекулярных сит, а также плотной сегнетокерамики, спонтанные поляризации частиц могут быть направлены произвольно главным образом из-за произвольной ориентации кристаллографических осей в частицах. Можно предположить, что взаимодействие между частицами в этом случае должно способствовать взаимной ориентации спонтанной поляризации, которое дает уменьшение энергии системы частиц и увеличение температуры фазового перехода по сравнению с таковыми в изолированной малой частице.

В представленном анализе сегнетоэлектрического фазового перехода в массиве электрически связанных малых частиц показано, что дальнедействующая электрическая связь между малыми частицами может значительно увеличить температуру сегнетоэлектрического фазового перехода по сравнению с изолированными малыми частицами. Влияние электрической связи зависит от расстояния между частицами и геометрии массива частиц. Увеличение температуры фазового перехода получено для сегнетовой соли в пористом алюминии и слабый размерный эффект для нитрита натрия, встроенного в опалы и мезопористые сита, согласуются с представленной моделью.

Рассмотренные вопросы влияния на фазовые переходы и свойства нанопленок и наночастиц таких факторов, как форма нанобъектов, поле деполяризации, поверхностные эффекты и механические напряжения позволяют сделать следующее заключение. Размерные эффекты позволяют управлять температурой фазового перехода и величиной диэлектрической проницаемости в случае сферических наночастиц и нанокompозитов на их основе за счет выбора радиуса частиц и окружающей матрицы. Радиальные механические напряжения и уменьшение поля деполяризации в длинных сегнетоэлектрических наностержнях приводят к сохранению и улучшению их полярных свойств.

Для наностержней и нанопроволок в отличие от нанодисков поле деполяризации гораздо меньше и пропорционально  $(R/l)^2$ , а при  $R \ll l$  стремится к нулю. За счет отрицательного эффекта электрострикции радиальное механическое напряжение приводит к увеличению ТС. Усиление полярных свойств в наностержнях определяется радиальным давлением, благодаря эффективному поверхностному натяжению в условиях малого поля деполяризации.

Сохранение сегнетоэлектрических свойств в наностержнях можно исследовать, меняя значения  $Q_{12\mu} / R$ . Для этого необходимо выбирать матрицы с различным распределением размеров пор, варьируя таким образом радиус стержня  $R$ . Дефекты и поверхностно-активные вещества уменьшают поверх-

ностную энергию, поэтому, изменяя режим температурной обработки наночастиц, можно изменять коэффициент поверхностного натяжения  $\mu$ .

Для нанопленок за счет выбора подложки и подбора толщины появляется возможность управлять температурой фазового перехода и физическими свойствами пленки. Показана возможность появления в пленках с толщиной, меньше критической, электретопоподобной полярной фазы.

Теоретические работы, основанные на теории Гинзбурга – Ландау – Девоншира, предсказывают подавление сегнетоэлектричества в малых частицах и тонких пленках с относительно крупными размерами, в отличие от того, что наблюдалось в последнее время экспериментально. С помощью феноменологического описания в функционале свободной энергии можно учесть механическое состояние пленки на подложке. Недостаток этого подхода заключается в необходимости введения экстраполяционной длины.

Расчеты *ab initio* показывают исчезновение сегнетоэлектрического состояния в частицах и пленках с толщиной меньше критической предсказываемой теорией Гинзбурга – Ландау – Девоншира, то есть порядка нескольких нанометров. Однако в этих моделях очень сложно учесть влияние реальных граничных условий, влияние материала подложки и электродов на свойства сегнетоэлектрической пленки.

На основании результатов литературного обзора, представленного в 1 и 2 главах, была сформулирована цель диссертационного исследования, заключающаяся в установлении зависимости свойств неоднородных сегнетоэлектрических материалов, таких как твердые растворы, микро и нанокомпозиты, от следующих факторов:

- распределения спонтанной поляризации, которая является основным параметром порядка для теоретического описания сегнетоэлектрических свойств;

- взаимного влияния компонент (полярная матрица – полярные включения, полярная матрица – неполярные включения) на свойства композитного материала,
- наличия вклада проводимости за счет высокоразвитой поверхности межфазных границ в микро- и нанокомпозитах;
- размерных эффектов в нанокомпозитах, заключающихся в изменении диэлектрических свойств и температур фазовых переходов.

Для установления указанных зависимостей были изготовлены образцы: твердых сегнетоэлектрических растворов ( $K_xNa_{1-x}NO_3$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$ ,  $Na_xK_{1-x}NO_2$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ); механических смесей ( $(KNO_3)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ ,  $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$ ,  $(KNO_3)_{1-x} - (PbTiO_3)_x$ ,  $(KNO_3)_{1-x} - (LiNbO_3)_x$ ,  $(NaNO_2)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ ,  $(NaNO_2)_{1-x} - (KNO_2)_x$ ,  $(TGS)_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ ); нанокомпозитов на основе нанопористых материалов (мезопористые силикатные матрицы с размерами пор SBA-15 – 5.2 нм, MCM-41(C-16) – 3.7 нм, MCM-41(C-14) – 2.6 нм и MCM-41(C-12) – 2.0 нм и 2.3 нм; пленки MCM-41 на поверхности алюминиевой фольги толщиной 5 – 10 мкм с системой однонаправленных пор диаметром 3 – 4 нм; оксидные пленки  $Al_2O_3$ , сформированные в водном растворе щавелевой кислоты, со средним размером пор ~80 нм и средним размером оксидной ячейки 130 – 150 нм) и водорастворимых сегнетоэлектриков и их твердых растворов ( $NaNO_2$ , TGS  $((NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4)$ , RS  $(KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O)$ ,  $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$ ,  $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ).

В качестве методов исследования использовались методы диэлектрической спектроскопии, нелинейной диэлектрической спектроскопии, метод теплового шума.

## ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

### 3.1. Методика исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектриков

Исследование температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости позволяет получить достаточно большое количество информации о различных поляризационных вкладах в диэлектрическую проницаемость и их временах релаксации. Для понимания температурно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости необходимо учитывать все присутствующие поляризационные процессы, дающие вклад в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрика.

В кристаллах активных диэлектриков обычно наблюдаются несколько областей дисперсии  $\varepsilon^*(\omega)$ , которые образуют диэлектрический спектр:

$$\varepsilon(T, \omega) = \varepsilon_1(T, \omega) + \varepsilon_2(T, \omega) + \varepsilon_3(T, \omega) + \varepsilon_4(T, \omega) + \dots,$$

где  $\varepsilon_1(T, \omega)$  – вклад за счет спонтанной поляризации,  $\varepsilon_2(T, \omega)$  – ионный вклад,  $\varepsilon_3(T, \omega)$  – вклад дефектов,  $\varepsilon_4(T, \omega)$  – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д.

Частотная зависимость  $\varepsilon$  дает возможность составить качественное суждение о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации и потерь в том или ином веществе. Помимо этого, существует возможность получения количественных данных о характеристических частотах ( $\Omega_k$ ) и диэлектрических вкладах  $\Delta\varepsilon_k = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]_k$  этих механизмов поляризации. Исследование диэлектрических спектров в температурном интервале, т.е.  $\varepsilon^*(\omega, T)$ , позволяет определить температурную зависимость характеристических частот и других параметров различных механизмов поляризации. В ряде случаев значительный интерес представляет также исследование влияния напряженности электрического поля на свойства сегнетоэлектрика, т.е. исследуется сложный комплекс зависимостей  $\varepsilon^*(\omega, T, E)$ . Чтобы провести подробное

исследование диэлектрического спектра, необходимо выполнить диэлектрические измерения в весьма широком диапазоне частот и температур.

Существующие методики измерения диэлектрической проницаемости условно разделяются по нескольким признакам: по частотному диапазону (низкочастотные, высокочастотные, сверхвысокочастотные); по способу включения исследуемого образца (контактные и бесконтактные); по методу измерения (резонансные или нет) и т.д.

Исследования, проводимые в рамках данной работы, выполнялись на протяжении десяти лет и в зависимости от конкретных условий для измерения диэлектрических свойств исследуемых образцов использовались различные приборы и методики. Ниже приводится краткое описание основных приборов и установок:

- измеритель иммитанса цифровой LCR-819 (измерения в диапазоне частот  $12 - 10^5$  Гц, базовая погрешность прибора составляет 0.05 % по последовательной или параллельной эквивалентной схеме[277]);
- измеритель импеданса цифровой E7-12 (измерения на частоте 1 МГц, пределы допускаемой основной погрешности измерения – 0.3 % + 4 ед.сч. [277]);
- LCR-метр НЮКИ 3532-50 (измерения в диапазоне частот от 42 Гц до 5 МГц, пределы допускаемой погрешности: емкости, сопротивления  $\pm(0.08\% - 20\%)$ , тангенса диэлектрических потерь  $\pm (0.0013 - 0.3)$  [278]).

Измерение температуры осуществлялось электронным термометром НЮКИ 3441 с ценой деления 0.1 К и скоростью измерения 0.33 изм/с. [279].

Измерительная установка. Схема установки для температурных измерений электрических параметров образцов приведена на рис. 3.1.1. Образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. В качестве нагревательного элемента применялась нихромовая проволока,

намотанная на латунный корпус печи. Печь представляла собой трубу длиной 30 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи была 200 Вт, что позволяло проводить измерения до температуры 800 К. Градиент температуры в печи при скорости нагревания 0.1 К/с не превышал 0.1 К/см.

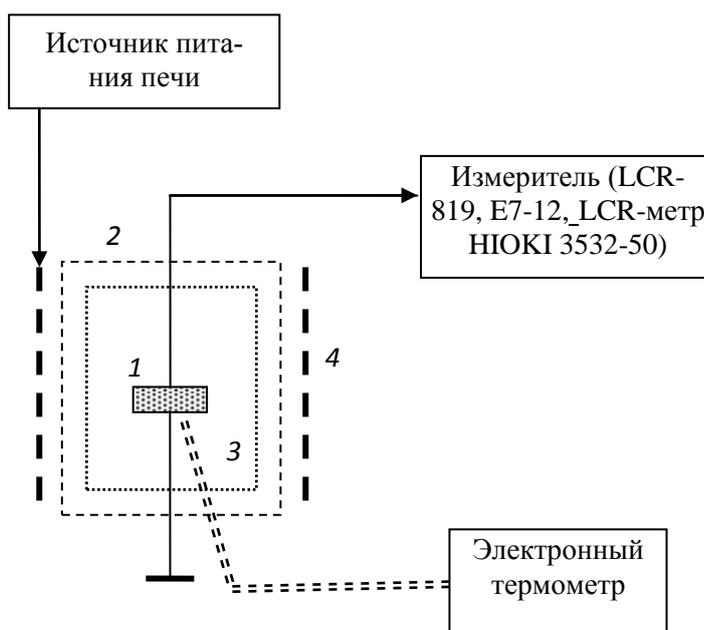


Рис. 3.1.1. Установка для температурных измерений диэлектрических свойств образцов: 1 – исследуемый образец; 2 – термостат; 3 – термопара для контроля температуры образца; 4 – нагревательная печь

Для проведения низкотемпературных измерений (от 77 до 306 К) в качестве термостата использовался сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом (рис. 3.1.2). Образец помещался в вакуумный держатель, измерительная камера которого для уменьшения градиента температур была изготовлена из латуни. Температура фиксировалась медь-константановой термопарой, вторая (опорная) термопара находилась при температуре тающего льда. Точность измерения температуры составляла  $\sim 0.5$  К.

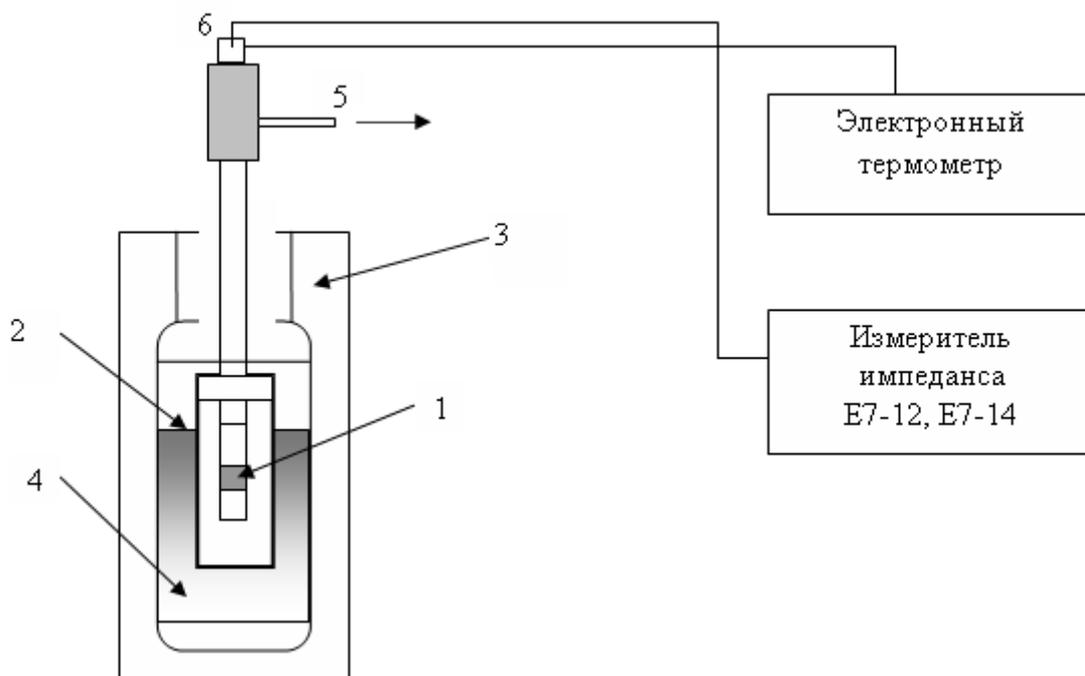


Рис. 3.1.2. Измерительная установка: 1 – исследуемый образец, 2 – вакуумный держатель, 3 – сосуд Дьюара, 4 – жидкий азот, 5 – патрубок для откачки, 6 – вакуумный разъем

Результирующая погрешность определения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов составляла 2 – 5 % для действительной части и 5 – 10 % для мнимой.

Последние измерения (2011-2012гг.) свойств композитных материалов проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS-80 в Санкт-Петербургском государственном политехническом университете.

Novocontrol BDS-80 имеет криосистему QUATRO, которая является высококачественным регулятором температуры и состоит из криостата BDS-1110, модуля газового отопления BDS-1310, герметического модуля BDS-1320, вакуумной системы с BDS-1350, сосуда Дьюара с жидким азотом, Quatro контроллера BDS-1330 и блока питания BDS-1340. Диапазон измерений: частотный диапазон от  $3 \cdot 10^{-5}$  Гц до  $2 \cdot 10^7$  Гц; импеданса от  $10^{-3}$  См до  $10^{15}$  См; емкости от  $10^{-15}$  Ф до 1 Ф; температуры от 113 К до 673 К.

Скорость измерения температуры может варьироваться от 0.01 К/с до 30 К/с, стабильность поддержания температура составляет 0.01 К. Для калибровки, управления и обработки данных 2-х и 3-х – мерных представлений, включая нелинейную спектроскопию, применяется управляющее программное обеспечение WinDETA. [280].

### **3.2. Исследование сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии**

Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии является одним из наиболее чувствительных методов исследования зависимости диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля. С помощью данного метода можно определить температуру появления и исчезновения  $P_s$  как у объемных, так и у наноструктурированных сегнетоэлектриков. Применение методов нелинейной диэлектрической спектроскопии и, в частности, генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэлектрических материалов обусловлено возрастанием нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода.

Если представить образец в виде параллельной схемы замещения, то комплексный ток в цепи будет определяться соотношением

$$I = I_R + I_C = \frac{U}{R} + \frac{d \langle C U \rangle}{dt}, \quad (3.2.1)$$

где  $I_R$ ,  $I_C$  – активная и реактивная компоненты тока, соответственно,  $R$  – омическое сопротивление образца,  $U$  – напряжение на образце.

Учитывая тот факт, что в случае нелинейных диэлектриков ёмкость образца является функцией напряжения и не может быть вынесена из под знака производной, ёмкостную компоненту тока можно представить в виде [281]

$$I_C = \frac{d \langle C U \rangle}{dt} = C \frac{dU}{dt} + U \frac{dC}{dt} = C_0 \frac{dU}{dt} + 2U \frac{dC}{dU} \frac{dU}{dt}, \quad (3.2.2)$$

где  $C_0 = C(U = 0)$ . В уравнении (3.2.2) предполагается слабая зависимость ёмкости от поля при малых напряжениях на образце, поэтому в ряде Тейлора ограничились двумя членами.

Для случая синусоидального поля  $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ , приложенного к образцу, соотношение (3.2.2) примет вид

$$I_C = C_0 \omega U_0 \cos \omega t + 2U_0 \sin \omega t \frac{dC}{dU} \omega U_0 \cos \omega t \approx \omega C_0 U_0 \cos \omega t + \omega U_0^2 \sin \omega t \frac{dC}{dU}$$

или

$$I_C = \omega C_0 U_0 \cos \omega t + \omega U_0^2 \sin \omega t \frac{S}{h^2} \frac{d\chi}{dE}, \quad (3.2.3)$$

где  $\chi$  – значение диэлектрической восприимчивости,  $S$  и  $h$  – площадь и толщина образца, соответственно. Последнее слагаемое отражает нелинейный вклад и проявляется в появлении гармоник.

Исходя из феноменологической теории Ландау-Гинзбурга, вклад в свободную энергию сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией  $P$ , может быть представлен в виде (1.1.1). Минимизация свободной энергии (1.1.1), позволяет найти уравнение состояния в электрическом поле

$$E = P \left[ \alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 \right]. \quad (3.2.4)$$

Для определения нелинейного вклада, описываемого последним членом в (3.2.4), необходимо найти производную по полю от диэлектрической восприимчивости  $\chi$ , которая определяется из (3.2.4) дифференцированием по поляризации.

$$P = \chi E, \quad \chi = \frac{dP}{dE}, \quad \chi^{-1} = \frac{dE}{dP},$$

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \quad (3.2.5)$$

Интересующая нас производная получается дифференцированием выражения, обратного к (3.2.5), то есть

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

$$\begin{aligned} \frac{d\chi}{dE} &= \frac{d\chi}{dP} \frac{dP}{dE} = - \frac{1}{\chi + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4} \left( 6\beta P \frac{dP}{dE} + 20\gamma P^3 \frac{dP}{dE} \right) = \\ &= - \frac{1}{\chi^{-2}} \chi \left[ \beta P + 20\gamma P^3 \right] = -\chi \left[ \beta P + 20\gamma P^3 \right] \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Для малых полей в уравнении (3.2.6) поляризация будет зависеть от поля в соответствии с уравнением состояния (3.2.4), однако при полях меньше коэрцитивного поляризации удобно выразить в приближенном виде

$$P \approx P_s + E\chi, \quad (3.2.7)$$

где  $P_s$  – спонтанная поляризация, отличная от нуля только в сегнетоэлектрической фазе. Учитывая (3.2.7), соотношение (3.2.6) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\chi}{dE} &= -\chi^3 \left[ \beta (P_s + E\chi) + 20\gamma (P_s + E\chi)^3 \right] = \\ &= -\chi^3 \left[ \beta P_s + 6\beta E\chi + 20\gamma P_s^3 + 60\gamma P_s^2 E\chi + 60\gamma P_s E^2 \chi^2 + 20\gamma E^3 \chi^3 \right] \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

Так как последнее слагаемое в (3.2.3) отражает нелинейный вклад, то необходимо определить

$$I_{\text{нелин}} = \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin \omega t \frac{d\chi}{dE}. \quad (3.2.9)$$

Если поле изменяется по гармоническому закону  $E = E_0 \sin(\omega t)$ , то выражение (3.2.9) с учетом (3.2.8) примет вид

$$\begin{aligned} I_{\text{нелин}} &= -\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin \omega t \left[ \beta P_s \chi^3 + 6\beta E_0 \sin \omega t \chi^4 + 20\gamma P_s^3 \chi^3 + \right. \\ &\left. + 60\gamma P_s^2 E_0 \sin \omega t \chi^4 + 60\gamma P_s E_0^2 \sin^2 \omega t \chi^5 + 20\gamma E_0^3 \sin^3 \omega t \chi^6 \right] \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

Для дальнейшего преобразования соотношения (3.2.10) применим известные тригонометрические формулы и определим следующие выражения

$$\sin \omega t \sin \omega t = \frac{1}{2} \left[ \cos \omega t - \cos 3\omega t \right] \quad (3.2.11)$$

$$\begin{aligned}
& \sin \omega t \sin^3 \omega t = \frac{1}{2} [\cos \omega t - \cos 3\omega t] \sin^2 \omega t = \\
& = \frac{1}{2} [\cos \omega t \sin^2 \omega t - \cos 3\omega t \sin^2 \omega t] = \\
& = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \sin \omega t \sin \omega t - \frac{1}{2} (\sin \omega t - \sin 3\omega t) \sin \omega t \right] = \\
& = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{4} (\cos \omega t - \cos 3\omega t) - \frac{1}{4} (\cos \omega t - \cos 3\omega t - \cos \omega t + \cos 3\omega t) \right] = \\
& = \frac{1}{8} [\cos \omega t - 3\cos 3\omega t] \cos \omega t
\end{aligned} \tag{3.2.12}$$

$$\begin{aligned}
& \sin \omega t \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} [\cos \omega t - \cos 3\omega t] \sin \omega t = \\
& = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \sin \omega t - \frac{1}{2} \sin \omega t + \frac{1}{2} \sin 3\omega t \right] = \frac{1}{4} [\sin \omega t - \sin 3\omega t]
\end{aligned} \tag{3.2.13}$$

Тогда соотношение (3.2.10) с учетом выражений (3.2.11) – (3.2.13) будет

$$\begin{aligned}
I_{\text{нелин}} = -\omega S \frac{U_0^2}{h^2} & [\sin \omega t \{ \beta P_s \chi^3 + 6\beta E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos \omega t - \cos 3\omega t) - \\
& 20\gamma P_s^3 \chi^3 \sin \omega t - 60\gamma P_s^2 E_0 \chi^4 \frac{1}{2} (\cos \omega t - \cos 3\omega t) - \\
& 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{4} (\sin \omega t - \sin 3\omega t) - 20\gamma E_0^3 \chi^6 \frac{1}{8} (\cos \omega t - 3\cos 3\omega t) \cos \omega t \}
\end{aligned} \tag{3.2.14}$$

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

$$\begin{aligned}
I_{2\omega} = -\omega S \frac{U_0^2}{h^2} & [6\beta P_s \chi^3 \sin \omega t - 20\gamma P_s^3 \chi^3 \sin \omega t - 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{2} \sin \omega t] \\
& = -[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 2\sin \omega t \{ \beta P_s \chi^3 + 15\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \}] = \\
& = -2[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin \omega t \{ \chi^3 (\beta P_s + 10\gamma P_s^3) + 15\gamma P_s \chi^5 \frac{U_0^2}{h^2} \}]
\end{aligned} \tag{3.2.15}$$

$$I_{3\omega} = -\left[-\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 3\beta E_0 \chi^4 \cos \omega t \right] - \left[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 30\gamma P_s^2 E_0 \chi^4 \cos \omega t \right] - \left[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \frac{15}{2} \gamma E_0^3 \chi^6 \cos \omega t \right] = \quad (3.2.16)$$

$$= 3\chi^4 \omega S \frac{U_0^3}{h^3} \cos \omega t + 10\gamma P_s^2 \left\} \frac{15}{2} \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \gamma \chi^6 \cos \omega t \right\}$$

$$I_{4\omega} = -\left[-\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 60\gamma P_s E_0^2 \chi^5 \frac{1}{4} \sin \omega t \right] = 15\omega S \frac{U_0^4}{h^4} \gamma P_s \chi^5 \sin \omega t \quad (3.2.17)$$

$$I_{5\omega} = -\left[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} 20\gamma E_0^3 \chi^6 \frac{1}{8} \cos \omega t \right] = -\frac{5}{2} \gamma \chi^6 \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \cos \omega t \quad (3.2.18)$$

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

При условии, что поле больше коэрцитивного происходит переключение  $P_s$  и использовать разложение (3.2.7) нельзя. В этом случае сигнал третьей гармоники будет пропорционален величине  $P_s$  [282].

Схема установки для температурных исследований нелинейных эффектов показана на рис. 3.2.1. Для проведения высоко- и низкотемпературных измерений использовали системы нагрева и охлаждения, описанные в первом параграфе данной главы. Измерительная система (рис. 3.2.1) представляла собой генератор ГЗ-117 с максимальным выходным напряжением 10 В. Сигнал кратных гармоник снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным АЦП ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. Для проведения измерений была выбрана частота 2 кГц, что обусловлено временами переключения поляризации в сегнетоэлектриках и характеристиками измерительной системы.

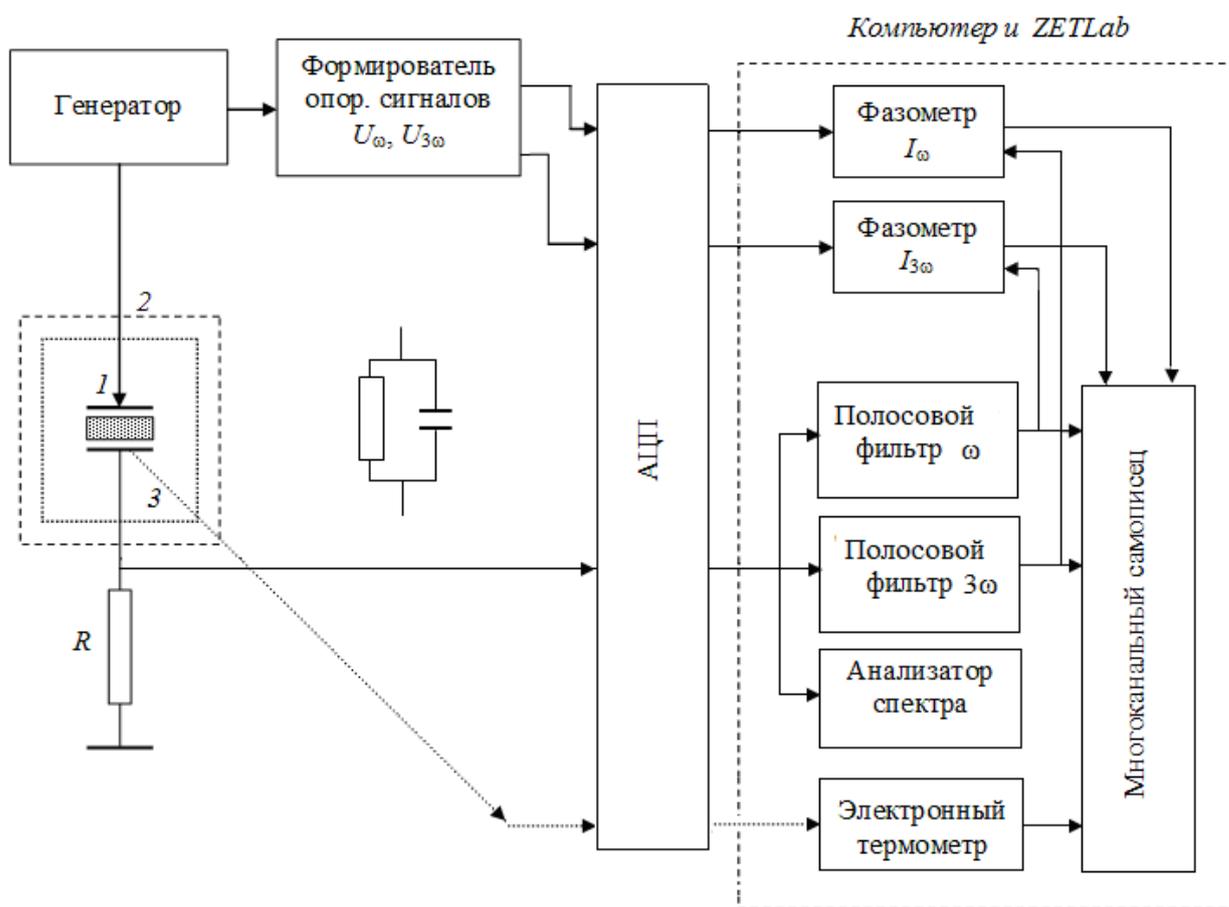


Рис. 3.2.1. Схема экспериментальной установки для НДС. Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением  $R$  и ёмкостью  $C$ : 1 – исследуемый образец, 2 – термостат, 3 – термопара.

ZET 230 с 24-разрядным АЦП предназначен для измерений параметров сигналов с высокой точностью, большим динамическим и частотным диапазоном, поступающих с различных первичных преобразователей. Модуль АЦП/ЦАП ZET 230 подключается к ПЭВМ по интерфейсу USB 2.0, Ethernet 10/100 или Wi-Fi. Основные технические характеристики АЦП ZET 230 [283]: количество входов – 4 синфазных / 4 дифференциальных, частота преобразования по каждому каналу – до 100 кГц, количество разрядов АЦП – 24, максимальное входное напряжение –  $\pm 10$  В, входное сопротивление – 100 кОм, динамический диапазон – 100 дБ, частотный диапазон – от 2 Гц до 20 кГц, входная ёмкость – 20 пФ. Для калибровки установки использовались монокристаллы классических сегнетоэлектриков: TGS – с фазовым переходом второго рода;  $\text{BaTiO}_3$  – с фазовым переходом первого рода.

### **3.3. Исследование фазовых переходов в сегнетоэлектриках методом тепловых шумов**

Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии связано с рядом трудностей. Одна из них проистекает из обратной пропорциональности величины напряженности электрического поля толщине исследуемого образца. К примеру, если к пленке толщиной 1000 нм приложить напряжение в 1 В, получится электрическое поле напряженностью 10 кВ/см, что на четыре порядка больше величины электрических полей, которые принято использовать для определения диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков. Это обстоятельство делает актуальным разработку таких методик исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических наноматериалов, которые позволяют работать в режиме «отсутствия» внешнего электрического поля. К таким методам относится метод тепловых шумов, позволяющий исследовать диэлектрические свойства образцов по их влиянию на плотность шума, зависящего только от температуры электрической цепи [284,285]. Отличие нашей экспериментальной установки по исследованию тепловых шумов от аналогичных методик, используемых в [284,285] заключается в том, что в качестве генератора шумового сигнала являлся сам образец.

В ионных кристаллах тепловое движение ионов приводит к флуктуациям поляризации, которые генерируют шумовое напряжение на электродах. Спектральная плотность флуктуирующего напряжения для линейных систем обычно вычисляется по формуле Найквиста [286]

$$S_{\nu}(\omega) = 4kT \operatorname{Re} Z(\omega), \quad (3.3.1)$$

где  $Z(\omega)$  является импедансом образца. Однако формула Найквиста не может быть непосредственно применена для сегнетоэлектриков вблизи точки Кюри. Одно из первых теоретических исследований шумов вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода было представлено в работе [286], в которой на основе подхода с использованием формул Найквиста и Крамерса-Кронига

было показано, что шумовое напряжение пропорционально диэлектрической проницаемости.

Для исследования наноструктурированных пленок (на основе МСМ-41), заполненных нитритом натрия, использовался метод тепловых шумов. Шумовой сигнал снимался с образца, помещенного в термостат, с помощью селективного малошумящего усилителя, в качестве предварительного блока которого использовался селективный вольтметр В6-10 (рис. 3.3.1). Собственный уровень шумов установки не превышал  $\sim 10^{-6}$  В.

### Компьютер и ZETLab

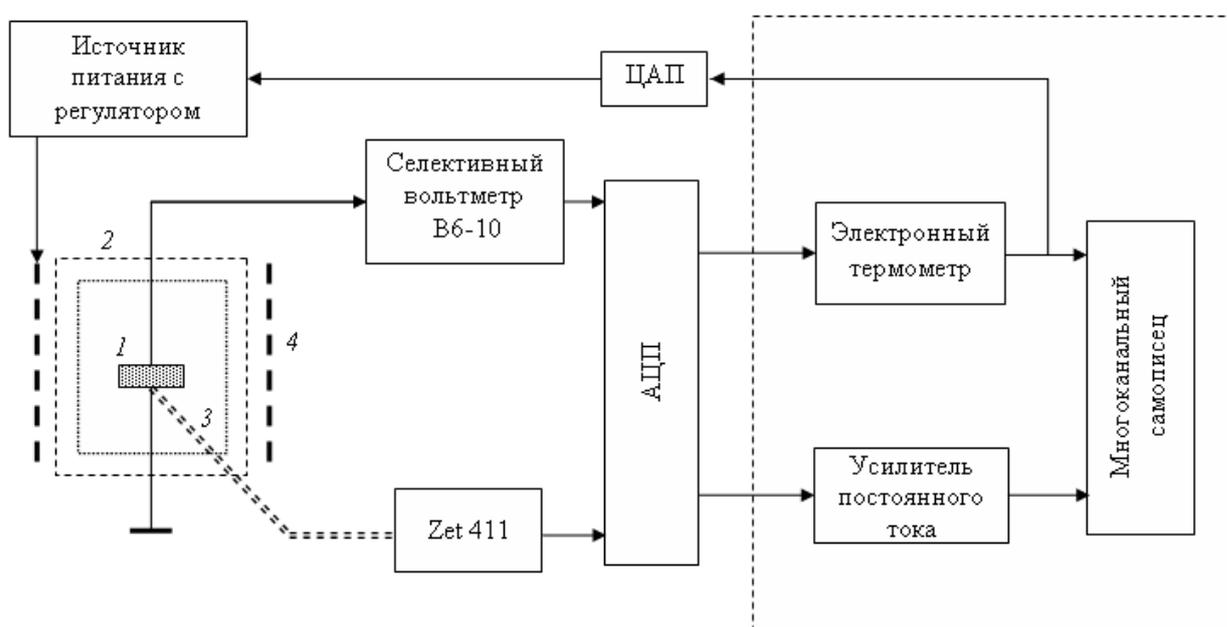


Рис. 3.3.1. Схема метода тепловых шумов: 1 – исследуемый образец; 2 – термостат; 3 – термопара для контроля температуры образца; 4 – нагреватель

Исследования проводились в автоматизированном режиме с использованием компьютера и программного продукта ZetLab. Измерение температуры и шумового напряжения производилось каждую секунду при медленном нагреве или охлаждении образца так, что на интервал в один градус приходилось порядка ста экспериментальных точек.

Существенное отличие данной измерительной системы заключается в автоматизированном режиме сбора данных и температурном контроле, а

также в скоростной оцифровке усиленного шумового сигнала и в его дальнейшей обработке программно в среде ZetLab.

ZET 210 – модуль АЦП/ЦАП, предназначенный для измерений параметров сигналов в широком частотном диапазоне (с частотой дискретизации до 400 кГц), поступающих с различных первичных преобразователей. Подключение к ПЭВМ и питание модуля осуществляется по шине USB 2.0. В комплект ZET 210 входит базовое программное обеспечение ZETLab.

Основные технические характеристики АЦП ZET 210 [287]: количество входов – 16 синфазных / 8 дифференциальных, суммарная частота преобразования по всем включенным каналам – до 500 кГц, количество разрядов АЦП – 16, максимальное входное напряжение –  $\pm 7$  В, входное сопротивление – 2 кОм, динамический диапазон – 84 дБ, входная ёмкость – 20 пФ. Основные технические характеристики ЦАП ZET 210: количество выходов – 2 синфазных, суммарная частота преобразования по всем включенным каналам – до 500 кГц, максимальное выходное напряжение –  $\pm 2.5$  В, количество разрядов ЦАП – 14.

Модуль функционирует в режиме непрерывного ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов в память ПЭВМ с возможностью цифровой обработки сигналов. Соотношение сигнал/шум составляет 86 дБ, эффективная разрядность – 15 бит.

Для повышения чувствительности ZET 210 при измерении температуры образца использовался предварительный усилитель ZET 411.

ZET 411 предназначен для усиления и передачи на измерительный прибор (модуль ZET 210) сигналов, поступающих от резистивных схем, а также питание подключаемых датчиков. Коэффициенты усиления (КУ) – фиксированные (1, 10, 100 или 1000) – выбираются при помощи микропереключателей, расположенных на лицевой панели усилителя. Уникальность ZET 411 заключается в том, что к нему можно подключать практически все известные типы первичных преобразователей физических величин в электрические. Пи-

тание усилителя осуществляется от шины USB персонального компьютера или от внешнего источника питания + 5 В [288].

### **3.4. Методика приготовления исследуемых образцов**

Для приготовления образцов сегнетоэлектрических твердых растворов  $K_xNa_{1-x}(NO_3)$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$ ,  $Na_xK_{1-x}(NO_2)$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}K(NO_3)_x$  компоненты в соответствующих пропорциях ( $x$  – молярная доля) растворялись в дистиллированной воде и перемешивались в течение 30 минут с помощью магнитной мешалки. Далее раствор высушивался, а затем прогревался по температуры плавления смеси. Из полученного порошка при давлении  $6000 - 7000 \text{ кг/см}^2$  прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1 – 1.2 мм. Для удаления адсорбированной воды перед началом измерений образцы предварительно прогревались до температуры 400 К в течение 30 минут.

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

Для исследования размерных эффектов в работе были использованы образцы нанокомпозитов, полученных на основе мезопористых материалов, в качестве которых были выбраны пленки пористого анодного оксида алюминия и силикатные матрицы с различными размерами пор MCM-41 и SBA-15. Мезопористые материалы MCM-41 и SBA-15 были предоставлены Michel, Böhlmann, Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig

Внедрение сегнетоэлектриков и твердых растворов ( $NaNO_2$ , TGS,  $Na(NO_3)_x(NO_2)_{1-x}$ ,  $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ) в поры наноразмерных силикатных матриц проводилось из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Поро-

шок мезопористого вещества засыпался в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из заполненного порошка при давлении 6000-7000 кг/см<sup>2</sup> прессовались образцы в виде таблеток диаметром 8 – 9 мм.

Помимо порошкового мезопористого вещества для получения нанокompозитов использовались пленки MCM-41, выращенные на поверхности алюминия (предоставлены Патрушевым Ю.В., Новосибирск, Институт катализа СО РАН). Для получения пленок MCM-41 на поверхности алюминиевой фольги в реакционную смесь, содержащую предшественник твердой фазы (ПТФ), в качестве которого применялся тетраэтоксисилан в растворенной форме, добавлялось поверхностно-активное вещество (ПАВ) – цетилтриметиламмоний бромид. При определенных условиях молекулы ПАВ самоорганизуются в устойчивые идентичные структуры (мицеллы), зависящие от природы ПАВ и состава реакционной смеси. Золь-гель реакции с участием ПТФ приводят к образованию периодической жесткой наноструктуры. После этого ПАВ удаляется термообработкой и остается твердый мезопористый скелет. Пленка формировалась на поверхности алюминиевой фольги и имела толщину 5 – 10 мкм и систему однонаправленных пор диаметром 3 – 4 нм. Внедрение NaNO<sub>2</sub> в поры проводилось из водного раствора, и затем образцы прогревались до температуры плавления нитрита натрия. Одним из электродов служила алюминиевая подложка, вторым – напыленное в вакууме серебро.

Внедрение TGS и RS в поры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилось из насыщенного водного раствора. Алюминиевый диск диаметром 10 мм с пористой окисной пленкой помещался в насыщенный раствор, который в течение двух суток испарялся, при этом в порах образовывались нанокристаллы. Избыточный слой сегнетоэлектрика с поверхности образца удалялся влажной тканью.

Получение упорядоченного пористого анодного оксида алюминия. Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) характеризуется рядом свойств, которые делают его перспективным материалом для создания наноструктур

[289]: регулярная, близкая к идеально упорядоченной, структура; простота управления размерами пор; широкий диапазон размеров пор (от 10 нм до 1 мкм); высокая однородность плёнок, получаемых на большой площади.

Геометрические характеристики оксида алюминия зависят от типа электролита, электрических параметров и времени формирования пленки. В результате экспериментальных исследований была установлена линейная зависимость между размером оксидной ячейки и напряжением формирования оксидной пленки [289]:

$$D_C = -1.7 + 2.8U_A, \quad (3.4.1)$$

где  $D_C$  – размер оксидной ячейки, а  $U_A$  – анодное напряжение.

Выбор типа кислоты, входящей в состав электролита, является определяющим фактором для диаметра пор оксидной пленки (табл. 3.4.1) [5].

Таблица 3.4.1

Электролит	Напряжение формирования, В	Диаметр оксидной ячейки, нм	Диаметр пор, нм	Толщина барьерного оксида
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 – 25	13 – 65	8 – 40	5 – 25
(COOH) <sub>2</sub>	30 – 60	80 – 160	50 – 120	30 – 60
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60 – 150	150 – 400	120 – 250	60 – 150

Для получения нанопористой пленки методом анодирования необходимо было предварительно подготовить поверхность алюминия. Предварительную подготовку поверхности необходимо выполнять потому, как от гладкости поверхности будет зависеть степень упорядоченности пор и ровность рельефа самой пленки. Для этого из бруска алюминия чистотой 0.9999 получали образцы прямоугольной формы с размерами 1.7×1.1×0.1. На первом этапе подготовки поверхности металла выполнялось травление образцов смеси азотной (HNO<sub>3</sub>) и плавиковой (HF) кислот в соотношении 5:1. На следующем этапе подготовки выполнялась процедура шлифования с использованием пасты ГОИ и керосина для сглаживания видимых неровностей поверхности.

Для снятия дефектных поверхностных напряжений образцы отжигались в течение 3 часов в печи при температуре 780 К с последующим мед-

ленным охлаждением до комнатной температуры. На заключительном этапе образцы подвергались полировке поверхности с помощью натурального шёлка.

После завершения процесса предварительной подготовки поверхности алюминия была рассчитана плотность тока [290], которая составила  $0.2 \text{ A/cm}^2$ . Анодирование выполнялось при температуре 288 К в течение 30 минут при напряжении 45 – 60 В в водном растворе щавелевой кислоты, концентрация электролита составляла 20 г/л.

Для анодирования образец, закреплённый во вращающемся держателе штатива, погружался в алюминиевый стакан с электролитом. Стакан с электролитом находился в контейнере со льдом для того, чтобы не допустить сильного разогрева электролита при прохождении через него электрического тока. Величина силы тока контролировалась путем регулирования напряжения. После анодирования образец промывался в щелочном растворе для того, чтобы удалить кислоту из пор. Так как при получении образца использовалась щавелевая кислота  $(\text{COOH})_2$  и напряжение формирования составляет 60 В, то толщина барьерного слоя составляла 50 нм (свойства барьерного слоя оксидной пленки отличны от свойств основной пленки). В центре каждой ячейки имеется одна пора, представляющая собой прямолинейный цилиндрический канал. Средний размер пор составил 100 – 120 нм. Размер оксидной ячейки составил 130 – 150 нм [289].

**Мезопористые вещества.** Мезопористые мезоструктурированные материалы или МММ являются аналогом цеолитов [291-294]. Эти материалы, подобно цеолитам, можно называть молекулярными ситами, т.к. они способны разделять молекулы по размерам. По сравнению с цеолитами МММ расширяют диапазон молекулярных сит до 10 нм и более. Кроме того, большинство МММ, превосходят все известные типы цеолитов по величине удельной поверхности и объему пор, по крайней мере, в два раза.

Синтез мезопористых материалов осуществляется путем самоорганизованной сборки структуры из неорганического компонента на мицеллярной

поверхности поверхностно-активного вещества (ПАВ) [291]. Особенность молекул ПАВ заключается в том, что они обладают гидрофильной (любящей воду) и гидрофобной (не любящей воду) частью, т.е. они амфифильны. Молекулы ПАВ могут растворяться в воде и в масле, поэтому они располагаются на границе вода-масло или вода-воздух строго в определенном направлении, гидрофильной частью в воду. При этом образуются так называемые мицеллы.

В качестве ПАВ обычно используют вещества описываемые формулой  $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$  для  $n$  от 12 до 18. В воде такие молекулы диссоциируют с образованием алкиламмониевого катиона с гидрофильной  $[N(CH_3)_3]^+$  и гидрофобной  $[CH_3(CH_2)_{n-1}]$  частями. Уже при очень малых концентрациях в воде ионы ПАВ образуют цилиндрические мицеллы, поверхность которых сформирована положительно заряженными гидрофильными частями. При введении в такой мицеллярный раствор противоположно заряженных неорганических комплексов, например, анионов  $[SiO(OH)_3]^-$ , эти анионы сорбируются на поверхности мицеллы, вытесняя «собственные» противоионы ПАВ. Одновременно такие мицеллы самопроизвольно образуют регулярную гексагональную упаковку. Далее неорганические комплексы, сорбированные на поверхности мицеллы и в межмицеллярном объеме, полимеризуются (обычно – при нагревании), взаимодействуя друг с другом за счет реакции дегидратации. В результате между мицеллами образуется каркас из аморфной фазы  $SiO_2$ . Органическая часть мицеллы после сушки выжигается прокалкой на воздухе при 700 – 1000 К, при этом остается твердый мезопористый материал.

На рис. 3.4.1 показано строение наиболее популярного представителя этого класса, силикатного материала MCM-41. Этот материал имеет гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок  $h_w = 0.6 - 0.8$  нм и калиброванным размером каналов-пор  $d$ , который можно направленно изменять в диапазоне 3 – 10 нм (а в других МММ с той же структурой – до 30 – 50

нм и более). Удельная поверхность каналов МСМ-41 – 1000 – 1200 м<sup>2</sup>/г и удельный объем – до 1 см<sup>3</sup>/г (табл. 3.4.2).

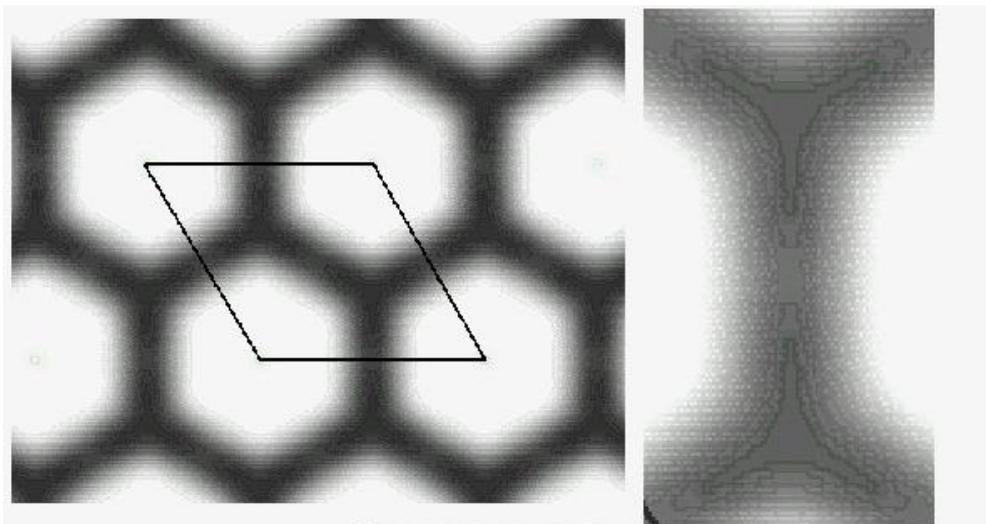


Рис. 3.4.1. Распределение электронной плотности для МСМ-41 [294]

Стенки пор МММ имеют разупорядоченную (аморфную) внутреннюю структуру, но сам материал обладает высокоупорядоченной «дальней» структурой. Подобные структуры, имеющие только дальний порядок, характерны для жидких кристаллов и других жидкоподобных мезофаз. Но в данном случае имеем твердый материал, стабильный при нагревании по крайней мере до 973 К, рентгенографический анализ которого показывает отсутствие ближнего порядка и четкое наличие дальнего (до 6 – 8 узких рефлексов в области брегговских углов до 8.0). Силикатные и алюмосиликатные МММ могут иметь не только сотовую, но и трехмерную структуру, к таковым относятся SBA-16, МСМ-48, МСМ-50. Изготовлены

Таблица 3.4.2.

№	МММ	$d$ , нм	$m^2/g$	$cm^3/g$
1	МСМ-41(С-16)	3.7	988	0.90
2	МСМ-41 (С-14)	2.6	1150	0.81
3	МСМ-41 (С-12)	2.4	660	0.57
4	МСМ-41 (С-12)	2.3	951	0.65
5	МСМ-41 (С-12)	2.0	660	0.57

### **3.5. Расчет диэлектрических свойств наполнителя через эффективные параметры матрицы**

При исследовании электрических свойств заполненных матриц мы получаем некоторые эффективные параметры, и встает вопрос, как эти значения связаны с истинными свойствами внедренного вещества. Поэтому необходимо теоретически исследовать электрические свойства диэлектрической матрицы гексагональной структуры с заполнением в виде однонаправленных цилиндрических включений.

Диэлектрическая проницаемость заполненной гексагональной матрицы. Для кусочно-однородных, матричных сред основным механизмом поляризации выступает поляризация Максвелла-Вагнера [295,296]. Это макроскопическая, объемно-зарядовая поляризация, которая связана с образованием на границе разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов в пределах отдельных фаз композитного материала под действием внешнего переменного электрического поля.

Поляризация Максвелла-Вагнера относится к ориентационному типу поляризации, поскольку включения, в пределах которых перемещаются носители зарядов, ведут себя как макроскопические объекты с индуцированными диполями [297,298]. Релаксационные процессы в таких системах описываются классической теорией Дебая [299]. Это подтверждается и конфигурацией диаграммы Коул-Коула, которая в случае малой концентрации цилиндрических включений кругового сечения в согласии с уравнениями Дебая имеет форму полукруга.

Случай, когда неоднородный диэлектрик состоит только из двух компонентов – матрицы и одинаковых параллельных стержней, свойства гексагональной структуры были исследованы в [297]. В этой работе использовался метод Рэлея, который, применяя классическую теорию потенциала, разработал эффективные приемы исследования двух- и трехмерных матричных сред с периодическим расположением соответственно цилиндрических

стержней и сферических включений. Дальнейшее развитие методы расчета матричных структур получили в работах [154-158].

Рассмотрим диэлектрическую среду, которая состоит из матрицы с проницаемостью  $\epsilon_1$  и симметрично расположенных в ней однонаправленных цилиндрических стержней. Стержни с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ , и соответственно радиусом  $r$ , образуют гексагональную структуру. Фрагмент неограниченной среды показан на рис. 3.5.1.

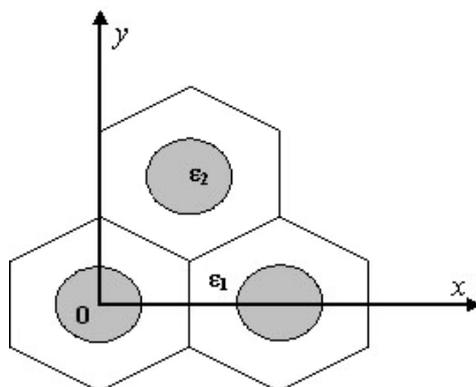


Рис. 3.5.1. Диэлектрическая среда, состоящая из матрицы и симметрично расположенных в ней однонаправленных цилиндрических стержней

Пусть внешнее электрическое поле  $E_0$  в плоскости  $XU$  направлено нормально к осям, параллельным стержням. Симметричное строение среды формирует периодическую структуру электрического поля, поэтому исследование поля во всей системе сводится к его расчету в одном периодическом элементе. Фактически достаточно рассчитать поле в одной шестиугольной ячейке с одним выделенным включением. Поле внутри этого включения и в его непосредственной окрестности зависит от наличия в системе всех остальных включений. Их суммарное влияние можно учесть как взаимодействие выделенного включения с каждым из них в отдельности.

Для этого можно воспользоваться решением вспомогательной задачи об электрическом поле двух параллельных диэлектрических цилиндров, погруженных в диэлектрическую среду во внешнем однородном поле. Эта задача имеет точное аналитическое решение при общих условиях, когда радиусы

и диэлектрические проницаемости цилиндрических тел различны и они расположены произвольно друг относительно друга [158].

Математически взаимное влияние цилиндрических включений друг на друга выражается диполь-дипольным взаимодействием. Это линейные индуцированные диполи. Процедура вычисления координат и моментов диполей изложена в [174]. Для системы с малым коэффициентом заполнения  $s \leq 0,5$

$$\varepsilon_{effxx} = \varepsilon_1 \frac{1 - \alpha \Delta_{12} s_o}{1 + \beta \Delta_{12} s_o}, \quad \varepsilon_{effyy} = \varepsilon_1 \frac{1 - \beta \Delta_{12} s_o}{1 + \alpha \Delta_{12} s_o}, \quad (3.5.1)$$

где  $\Delta_{12} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$  и  $s_o = \frac{\pi r^2}{h} = \pi r_*$ ,  $r_* = \frac{r}{h}$  – концентрация включений с проницаемостью  $\varepsilon_2$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  – численные параметры:  $\alpha + \beta = 2$ ,  $\alpha = 4/3$ . Следует отметить, что для композитных материалов, которые в среднем изотропны, эти параметры равны друг другу  $\alpha = \beta = 1$ . Для материалов же с анизотропными свойствами  $\alpha \neq \beta$ , причем выполняется строгое равенство  $\alpha + \beta = 2$ . Численные значения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  характеризуют макроскопическую анизотропию композитного материала. Величины  $\alpha$  и  $\beta$  находятся при расчете средних значений поля (при этом достаточно определить одну из них).

Более точное решение для двухкомпонентного диэлектрика с таким строением было сделано в работе [300], с помощью метода Рэлея. Авторы указанной работы получили следующее выражение компоненты  $\varepsilon_{effxx}$

$$\varepsilon_{effxx} = \frac{1 - \Delta_{12} s_o - \Delta_{12} s_o^6 \left[ \frac{1}{2} + \frac{c}{2} s_o^6 \right] + b \Delta_{12}^3 s_o^{13} + bc \Delta_{12}^4 s_o^{24}}{1 + \Delta_{12} s_o - \Delta_{12} s_o^6 \left[ \frac{1}{2} + \frac{c}{2} s_o^6 \right] - b \Delta_{12}^3 s_o^{13} + bc \Delta_{12}^4 s_o^{24}}, \quad (3.5.2)$$

где  $s_o$  – концентрация включений;  $a$ ,  $b$  и  $c$  – численные коэффициенты:  $a = 0.075422$ ,  $b = 1.060283$ ,  $c = 0.000076$ ; решение (3.5.2) получено с точностью до четвертого порядка – в разложениях по параметру  $\Delta_{12}$ .

Исследование точности решений так же было предпринято в работе [300], авторы которой установили, в частности, что вычисления эффективной диэлектрической проницаемости по формуле (3.5.2) отличаются от численных расчетов менее чем на 0.1 % при произвольных величинах параметра  $|\Delta_{12}|$ , если концентрация включений не превосходит значения  $s_o \sim 0.8$ .

Для вычисления полного тензора диэлектрической проницаемости необходимо учесть еще  $\varepsilon_{effz}$ . Вдоль оси Z эффективная проницаемость определяется соотношением

$$\varepsilon_{effz} = \varepsilon_1 \left( -\delta \right) \varepsilon_2 \delta, \quad (3.5.3)$$

где  $\delta = S_2/S$  – отношение площади канала к площади матричной ячейки в плоскости XY. Тензор диэлектрической проницаемости будет определяться через диагональные члены

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.5.4)$$

При использовании прессованных образцов, где зерна имеют хаотическое распределение, из формул (3.5.1 – 3.5.4) после усреднения получаем:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{1}{3} \left( \varepsilon_{effxx} + \varepsilon_{effyy} + \varepsilon_{effz} \right) = \frac{1}{3} \left( \varepsilon_1 \frac{1 - \alpha \Delta_{12} s_o}{1 + \beta \Delta_{12} s_o} + \varepsilon_1 \frac{1 - \beta \Delta_{12} s_o}{1 + \alpha \Delta_{12} s_o} + \varepsilon_1 \left( -\delta \right) \varepsilon_2 \delta \right). \quad (3.5.5)$$

Учитывая, что для гексагональной структуры  $\alpha = 4/3$  и  $\beta = 2/3$  имеем:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_1}{3} \left( \frac{18 - 20 \left( -\Delta_{12} s_o \right)}{9 + 18 \Delta_{12} s_o + 8 \left( -\Delta_{12} s_o \right)} + \left( -\delta \right) \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \delta \right) \quad (3.5.6)$$

В случае комплексной диэлектрической проницаемости и малого коэффициента заполнения для гексагональной матрицы можно записать:

$$\hat{\varepsilon}_{eff} = \frac{\hat{\varepsilon}_1}{3} \left( \frac{18 - 20 \left( -\Delta_{12} s_o \right)}{9 + 18 \hat{\Delta}_{12} s_o + 8 \left( -\Delta_{12} s_o \right)} + \left( -\delta \right) \frac{\hat{\varepsilon}_2}{\hat{\varepsilon}_1} \delta \right) \quad (3.5.7)$$

где  $\hat{\varepsilon}_{eff} \left( \omega \right) = \varepsilon'_{eff} \left( \omega \right) - i \varepsilon''_{eff} \left( \omega \right)$  или  $\hat{\varepsilon}_{eff} \left( \omega \right) = \varepsilon'_{eff} - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$ ,

$$\hat{\Delta}_{12} \left( \omega \right) = \Delta'_{12} \left( \omega \right) + i \Delta''_{12} \left( \omega \right),$$

$$\Delta'_{12} \left( \omega \right) = \frac{\Delta_{\varepsilon 12} \left( -\Delta_{\sigma 12} \right) + \Gamma_2^2 \left( -\Delta_{\sigma 12} \right) \Delta_{\varepsilon 12}}{\left( -\Delta_{\sigma 12} \right) + \Gamma_2^2 \left( -\Delta_{\varepsilon 12} \right)},$$

$$\Delta''_{12} \left( \omega \right) = \frac{\Gamma_2 \left( \Delta_{\varepsilon 12} - \Delta_{\sigma 12} \right) \left( -\Delta_{\sigma 12} - \Delta_{\varepsilon 12} \right)}{\left( -\Delta_{\sigma 12} \right) + \Gamma_2^2 \left( -\Delta_{\varepsilon 12} \right)}.$$

Здесь  $\Delta_{\sigma 12} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$  ( $-1 \leq \Delta_{\sigma 12} \leq 1$ ) – относительная проводимость,

$\Gamma_i = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_i \omega}$  ( $0 \leq \Gamma_i \leq \infty$ ) ( $i = 1, 2$ ) – тангенс диэлектрических потерь со-

ответствующей среды. Параметры  $\Gamma_i(\omega)$  связаны соотношением

$$\Gamma_1 = \frac{\varepsilon_2 \sigma_1}{\varepsilon_1 \sigma_2} \Gamma_2$$

Запись соотношения (3.5.5) через компоненты диэлектрических проницаемостей матрицы и наполнителя имеет громоздкий вид и поэтому мы его здесь не приводим. Однако, используя соотношение (3.5.7), можно непосредственно производить вычисления на компьютере в программе MatLab, которая может оперировать с комплексными числами.

Если сделать предположение, что в плоскости  $XU$  матрица изотропна, т.е.  $\alpha = \beta = 1$ , то формула (3.5.7) немного упрощается к виду:

$$\hat{\varepsilon}_{eff} = \frac{\hat{\varepsilon}_1}{3} \left( 2 \frac{1 - \Delta_{12} s_o}{1 + \Delta_{12} s_o} + (-\delta) \frac{\hat{\varepsilon}_2}{\hat{\varepsilon}_1} \delta \right). \quad (3.5.8)$$

Потерями силикатной матрицы по сравнению с наполнителем можно пренебречь, тогда, полагая  $\varepsilon_1'' \approx 0$  и выделяя действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости через параметры матрицы и наполнителя, можно записать [301]:

$$\varepsilon'_{eff} = \frac{\varepsilon'_1}{3} \left\{ 2 \frac{[\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2] - s^2 [\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2] - s^2 \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \varepsilon''_2}{[\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2 + s(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2)] + s^2 \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \varepsilon''_2} + (-\delta) \delta \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1} \right\}$$

$$\varepsilon''_{eff} = \frac{\varepsilon''_1}{3} \left\{ 2 \frac{\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \varepsilon''_2 [\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2 + s(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2)]}{[\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2 + s(\varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2)] + s^2 \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \varepsilon''_2} + (-\delta) \delta \frac{\varepsilon''_2}{\varepsilon'_1} \right\}.$$

Более общее решение для матрицы с произвольными коэффициентами  $\alpha$  и  $\beta$ , и малым коэффициентом заполнения ( $s \leq 0.5$ ), можно определить через компоненты:

$$\hat{\varepsilon}_{effxx} = \hat{\varepsilon}_1 \frac{1 - \alpha \Delta_{12} s_o}{1 + \beta \Delta_{12} s_o}, \quad \hat{\varepsilon}_{effyy} = \hat{\varepsilon}_1 \frac{1 - \beta \Delta_{12} s_o}{1 + \alpha \Delta_{12} s_o}, \quad \hat{\varepsilon}_{effzz} = \hat{\varepsilon}_1 (-\delta) \delta \hat{\varepsilon}_2,$$

где  $\delta$  – размер частиц по оси Z. Запишем выражения для диэлектрической проницаемости, разделив мнимую и действительную части:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{effxx}(\omega) &= \varepsilon_1 \frac{1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''} \frac{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''}, \\ \varepsilon''_{effxx}(\omega) &= \varepsilon_1 \frac{\Gamma_1(\omega) \left[ 1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta'' \right] \alpha + \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''}, \\ \varepsilon'_{effyy}(\omega) &= \varepsilon_1 \frac{1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''} \frac{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''}, \\ \varepsilon''_{effyy}(\omega) &= \varepsilon_1 \frac{\Gamma_1(\omega) \left[ 1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta'' \right] \alpha + \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''},\end{aligned}$$

где  $\Delta' = s\Delta'_{12}$  и  $\Delta'' = s\Delta''_{12}$ ;

$$\varepsilon'_{effzz} = \varepsilon'_1 (-\delta) + \varepsilon'_2 \delta, \quad \varepsilon''_{effzz} = \varepsilon''_1 (-\delta) + \varepsilon''_2 \delta.$$

На основании соотношения (3.5.13), используя введенные ранее обозначения, получим выражения:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{eff}(\omega) &= \frac{\varepsilon'_1}{3} \left\{ \frac{1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''} \frac{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''} \frac{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''} + (-\delta) \delta \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1} \right\} \\ \varepsilon''_{eff}(\omega) &= \frac{\varepsilon'_1}{3} \left\{ \frac{\Gamma_1(\omega) \left[ 1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta'' \right] \alpha + \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Gamma_1(\omega) \left[ 1 - \alpha - \beta \Delta' - \alpha \beta \Delta'' \right] \alpha + \beta \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''} + (+\delta) \frac{\varepsilon''_1}{\varepsilon'_1} + \delta \frac{\varepsilon''_2}{\varepsilon'_1} \right\}\end{aligned}$$

Возвращаясь к гексагональной структуре, т.е. учитывая, что  $\alpha = 4/3$  и  $\beta = 2/3$ , получаем выражения для мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{eff}(\omega) &= \frac{\varepsilon'_1}{3} \left\{ \frac{1 - 4/3 \Delta' - 4/9 \Delta''}{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''} \frac{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 + 4/3 \Delta' - 4/9 \Delta''}{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''} \frac{\alpha + \beta \Gamma_1(\omega) \Delta''}{\alpha + \beta \Delta' + \alpha \Delta''} + (-\delta) \delta \frac{\varepsilon'_2}{\varepsilon'_1} \right\},\end{aligned}$$

$$\varepsilon_{eff}''(\omega) = \frac{\varepsilon_1'}{3} \left\{ \frac{\Gamma_1(\omega) \left[ -\frac{4}{3} \Delta' - \frac{4}{9} \Delta' + \Delta'' \right] 2\Delta''}{\left( \frac{4}{3} \Delta' \right)^2 + \left( \frac{4}{3} \Delta'' \right)^2} + \frac{\Gamma_1(\omega) \left[ \frac{4}{3} \Delta' - \frac{4}{9} \Delta' + \Delta'' \right] 2\Delta''}{\left( \frac{4}{3} \Delta' \right)^2 + \left( \frac{4}{3} \Delta'' \right)^2} + \left( \delta \frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1'} + \delta \frac{\varepsilon_2''}{\varepsilon_1'} \right) \right\}.$$

Исходя из формул (3.5.1), можно решить обратную задачу для нахождения диэлектрической проницаемости наполнителя  $\varepsilon_2$ :

$$\varepsilon_{2xx} = \varepsilon_1 \frac{s \left( \varepsilon_{effxx} + \alpha \varepsilon_1 \right) \left( \varepsilon_{effxx} - \varepsilon_1 \right)}{s \left( \varepsilon_{effxx} + \alpha \varepsilon_1 \right) \left( \varepsilon_{effxx} - \varepsilon_1 \right)}.$$

Если сделать предположение, что в плоскости  $XU$  матрица изотропна  $\alpha = \beta = 1$ , тогда из (3.5.8) получим:

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_1 \left( \frac{4}{3} \Delta' - \frac{4}{9} \Delta' + \Delta'' \right) \left( \frac{4}{3} \Delta' + \Delta'' \right)}{2\delta \left( \frac{4}{3} \Delta' \right)^2} \sqrt{\left( \frac{\varepsilon_1 \left( \frac{4}{3} \Delta' - \frac{4}{9} \Delta' + \Delta'' \right) \left( \frac{4}{3} \Delta' + \Delta'' \right)}{2\delta \left( \frac{4}{3} \Delta' \right)^2} \right)^2 - \frac{\varepsilon_1^2 \left( \frac{4}{3} \Delta' \right) \Re \left( \frac{4}{3} \Delta'' \right)}{\delta \left( \frac{4}{3} \Delta' \right)^2}}, \quad (3.5.9)$$

где  $\Re = \frac{3\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1} - (1 - \delta)$ .

Используя соотношение (3.5.6), вычисления также можно производить непосредственно в программной среде MatLab, предназначенной для выполнения научных и инженерных расчетов и позволяющей оперировать с комплексными числами [302].

Как показало компьютерное моделирование, для наполнителя с  $\varepsilon_2 \sim 10^3$  отличие эффективной проницаемости для гексагональной матрицы ( $\alpha = 4/3$  и  $\beta = 2/3$ ) и изотропной в плоскости  $XU$  ( $\alpha = \beta = 1$ ) составляет менее одного процента.

Для получения аналитической записи  $\varepsilon_2'$  и  $\varepsilon_2''$  подставим значение  $\Re$  в явном виде в выражение (3.5.9):

$$\hat{\varepsilon}_2 = \frac{3\varepsilon_{эфф}' a - \varepsilon_1 c - 3ia\varepsilon_{эфф}''}{2b} + \sqrt{\frac{\left( \varepsilon_{эфф}' a - \varepsilon_1 c - 3ia\varepsilon_{эфф}'' \right)^2 + 4b\varepsilon_1 \left( a\varepsilon_1 \left( \frac{4}{3} \Delta' + \Delta'' \right) + 3\varepsilon_{эфф}' e - 3ie\varepsilon_{эфф}'' \right)}{4b^2}}, \quad (3.5.10)$$

где  $a = (1 - s)$ ,  $b = s(1 - s)$ ,  $c = 3 + s(1 + 2s)$ ,  $e = (1 + s)$ .

Для упрощения процедуры дальнейшего вывода формулы введем дополнительные обозначения:

$$\left( \varepsilon'_{eff} a - \varepsilon_1 c \right) - i3a\varepsilon'' = h - i\gamma, \quad 4b\varepsilon_1 \left( \varepsilon'_{eff} e - \varepsilon_1 f e - 2a\varepsilon_1 \right) - 12iab\varepsilon_1 \varepsilon''_{eff} = k - i\delta,$$

тогда

$$\varepsilon'_2 - i\varepsilon''_2 = \frac{h - i\gamma}{2b} + \frac{\sqrt{\left( h - i\gamma \right)^2 + k - i\delta}}{2b} = \frac{h - i\gamma}{2b} + \frac{\sqrt{\left( h^2 - \gamma^2 + k \right) - i\left( 2h\gamma + \delta \right)}}{2b} \quad (3.5.11)$$

или

$$\varepsilon'_2 - i\varepsilon''_2 = \frac{h - i\gamma}{2b} + \frac{\sqrt{\pi - i\Omega}}{2b},$$

где введены обозначения  $\pi = \left( h^2 - \gamma^2 + k \right)$ ,  $\Omega = \left( 2h\gamma + \delta \right)$ . После разделения мнимой и действительной частей окончательная формула для вычисления  $\varepsilon'_2$  и  $\varepsilon''_2$  наполнителя принимает вид:

$$\varepsilon'_2 - i\varepsilon''_2 = \frac{1}{2b} \left( h + \sqrt{\frac{\pi + \sqrt{\pi^2 + \Omega^2}}{2}} \right) - i \frac{1}{2b} \left( \gamma + \frac{\Omega}{\pi + \sqrt{h^2 + \Omega^2}} \right) \quad (3.5.12)$$

Предполагая, что основные потери в матричной системе обусловлены проводимостью наполнителя  $\varepsilon''_2 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$  и  $\varepsilon''_{eff} = \frac{\sigma_{eff}}{\varepsilon_0 \omega}$ , из соотношения (3.5.12) можно получить выражение для нахождения удельной проводимости наполнителя:

$$\sigma_2 = \frac{3a\sigma_{eff} \left( 2\lambda + \left( \varepsilon'_{eff} a - 2\varepsilon_1 c \right) \right) + 12ab\varepsilon_1 \sigma_{eff}}{2b2\lambda}, \quad (3.5.13)$$

где

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

Выражая переменные  $a$ ,  $b$  и  $c$  через коэффициент заполнения, получим:

$$\sigma_2 = \frac{3 \left( -s \right) \sigma_{eff} \left( 2\lambda + \left( \varepsilon'_{eff} \left( -s \right) - 2\varepsilon_1 \left( +s(1+2s) \right) \right) \right) + 12s(1-s)^2 \varepsilon_1 \sigma_{eff}}{4s(1-s)\lambda}. \quad (3.5.14)$$

Эти формулы были нами использованы для вычисления электрических свойств сегнетоэлектриков, находящихся в силикатных матрицах.

## ГЛАВА 4. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОТ СОСТАВА И СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов:  $K_xNa_{1-x}(NO_3)$ ,  $K_{1-x}Ag_xNO_3$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$ ,  $Na_xK_{1-x}(NO_2)$ ,  $Na(NO_2)_{1-x}K(NO_3)_x$ .

Как было отмечено в главе 1, на свойства сегнетоэлектриков существенное влияние могут оказывать свободные носители зарядов, в связи с чем, для исследования дополнительно были выбраны образцы сильно проводящего сегнетоэлектрического твердого раствора  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  с разной концентрацией носителей.

### 4.1. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов на основе нитрата калия

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа  $Rm\bar{c}n$ ) [303]. Эту фазу часто обозначают как фазу II. При нагреве около 401 К происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру  $R\bar{3}m$ . При охлаждении в зависимости от тепловой предыстории нитрат калия может перейти из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией  $R3m$  и только при дальнейшем охлаждении – в фазу II. Промежуточная фаза III является сегнетоэлектрической с  $P_s \approx 12$  мкКл/см<sup>2</sup> при температуре от 397 К до 383 К и наступает только при прогреве выше 443 К [304,305].

В ряде работ сообщалось о расширении температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы для тонких пленок  $KNO_3$  [306] и частиц  $KNO_3$  в пористых стеклах [307], а также при слабом легировании натрием [308]. В связи с этим, было интересно определить изменение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы в твердых растворах на основе нитрата калия и то, каким образом будут влиять различные примеси на сегнетоэлектрическое состояние.

Перед исследованием свойств твердых растворов на основе нитрата калия были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для поликристаллического образца  $\text{KNO}_3$  (рис. 4.1.1). На наличие сегнетоэлектрического состояния при охлаждении указывает появление дополнительного изгиба кривой  $\epsilon'(T)$  в интервале температур от 396 К до 383 К.

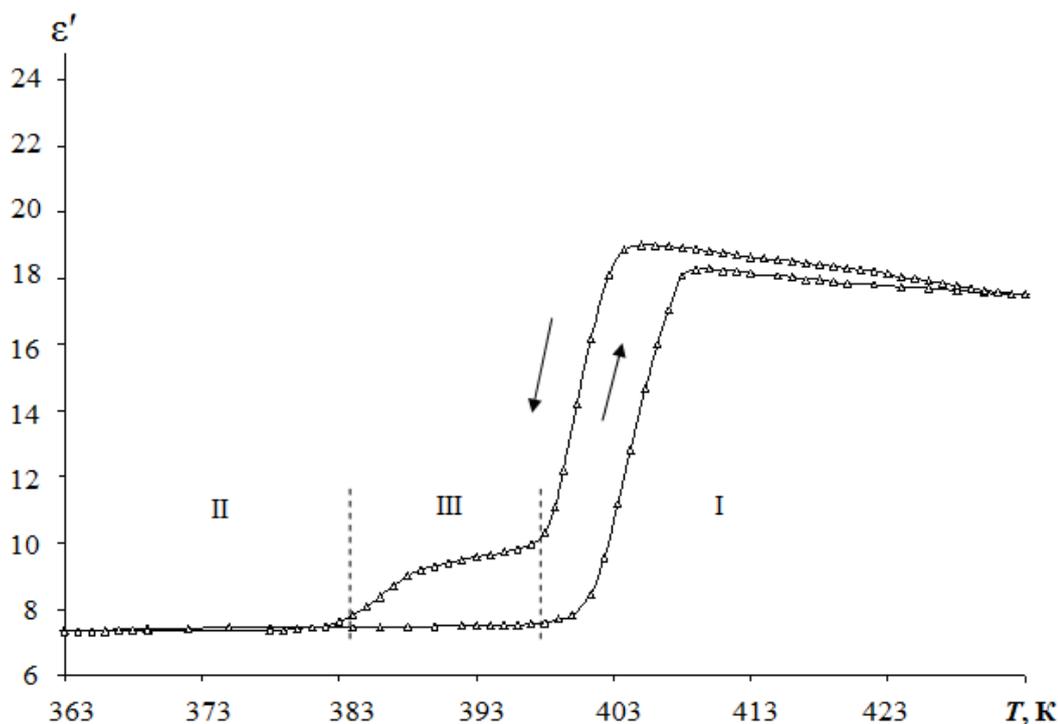


Рис. 4.1.1. Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении для поликристаллического  $\text{KNO}_3$  на частоте 1 МГц

Свойства твердого раствора  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$ . Проведенные ранее исследования смешанных систем  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  указывают, что нитраты натрия и калия могут образовывать твердые растворы [309]. В связи с этим было интересно проследить, как будут меняться свойства  $\text{KNO}_3$  при постепенной замене ионов калия на натрий. Если за сегнетоэлектрический переход ответственным является поворот нитратных групп, температура фазового перехода не должна значительно меняться. Если же спонтанная поляризация обусловлена смещением иона калия относительно нитратных групп, замена  $\text{K}^+$  на  $\text{Na}^+$  может привести к значительному смещению фазовых переходов.

Нитрат натрия не является сегнетоэлектриком. При комнатных температурах  $\text{NaNO}_3$  имеет триклинную структуру  $R3$  с параметрами ячейки  $a =$

5.06881 Å,  $b = 5.0694$  Å,  $c = 16.8151$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 89.995^\circ$ ,  $\gamma = 119.996^\circ$  при 548 К переходит в ромбоэдрическую фазу  $a = 6.460$  Å,  $\alpha = 45.31^\circ$  [310].

Исследования твердых растворов  $K_{1-x}Na_xNO_3$  были проведены нами для составов с  $x = 0.05$  и  $0.10$ . Для измерения электрических параметров использовались цифровые измерители импеданса LCR-819 и E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в температурном интервале от 300 до 440 К. Температурная стабилизация была не хуже 0.1 К. Скорость нагрева-охлаждения составляла около 1 – 2 К/мин.

Результаты измерений диэлектрической проницаемости, представленные на рис. 4.1.2, свидетельствуют о том, что чистый нитрат калия испытывает фазовый переход при нагреве около 412 К (переход II  $\rightarrow$  фаза I) и при охлаждении около 399 К. Аномалия диэлектрической проницаемости вблизи 383 К, соответствующей по данным [303] переходу III  $\rightarrow$  I фаза, не наблюдалась в связи с нагревом образцов только до 440 К. Из рис. 4.1.2 видно, что увеличение содержания нитрата натрия приводит к повышению диэлектрической проницаемости, размытию  $\varepsilon'(T)$  и понижению температуры фазового перехода, как при нагреве, так и при охлаждении. Увеличение  $\varepsilon'$  с ростом  $x$ , вероятно, связано с разупорядочением кристаллической решетки и, как следствие, большим вкладом ионно-миграционной поляризации, в пользу этого говорит и повышение электропроводности составов  $K_{1-x}Na_xNO_3$  с увеличением  $x$ . При 410 К (нагрев) значение диэлектрической проницаемости для  $x = 0$  составляет 18 и удельной проводимости  $3 \cdot 10^{-8}$  Ом $^{-1}$ \*см $^{-1}$ . Увеличение содержания натрия до 10% приводит к увеличению значения  $\varepsilon'$  до 21 и  $\sigma$  до  $9 \cdot 10^{-7}$  Ом $^{-1}$ \*см $^{-1}$ . Для твердых растворов  $K_{1-x}Na_xNO_3$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) наблюдается один фазовый переход при нагреве и охлаждении. Отметим, что температурный гистерезис фазового перехода при изменении с  $x = 0$  до  $x = 0.1$  увеличивается с 13 К до 20 – 24 К [311].

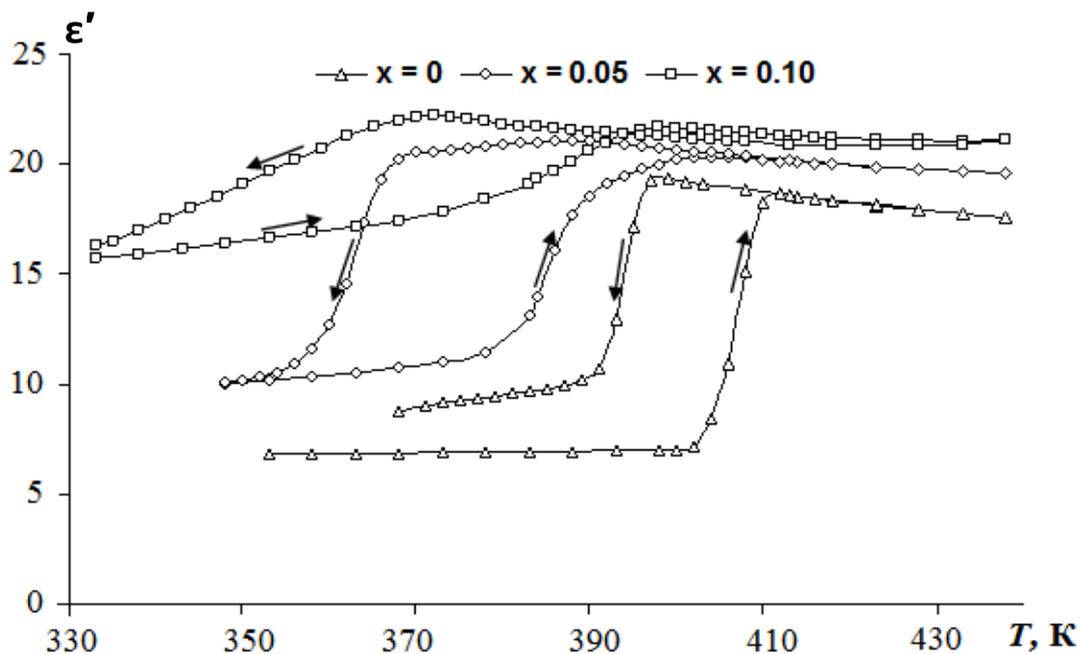


Рис. 4.1.2. Температурные зависимости  $\epsilon'$  при нагреве и охлаждении для  $K_{1-x}Na_xNO_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ), измеренные на частоте 1 МГц.

На рис. 4.1.3 приведены зависимости температуры фазовых переходов от соотношения компонент твердых растворов  $K_{1-x}Na_xNO_3$ , построенные на основании измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Значение  $T_c$  определялось по максимуму  $\epsilon'$ . Как видно из рисунка 4.1.3, зависимость  $T_c(x)$  в первом приближении имеет линейный характер.

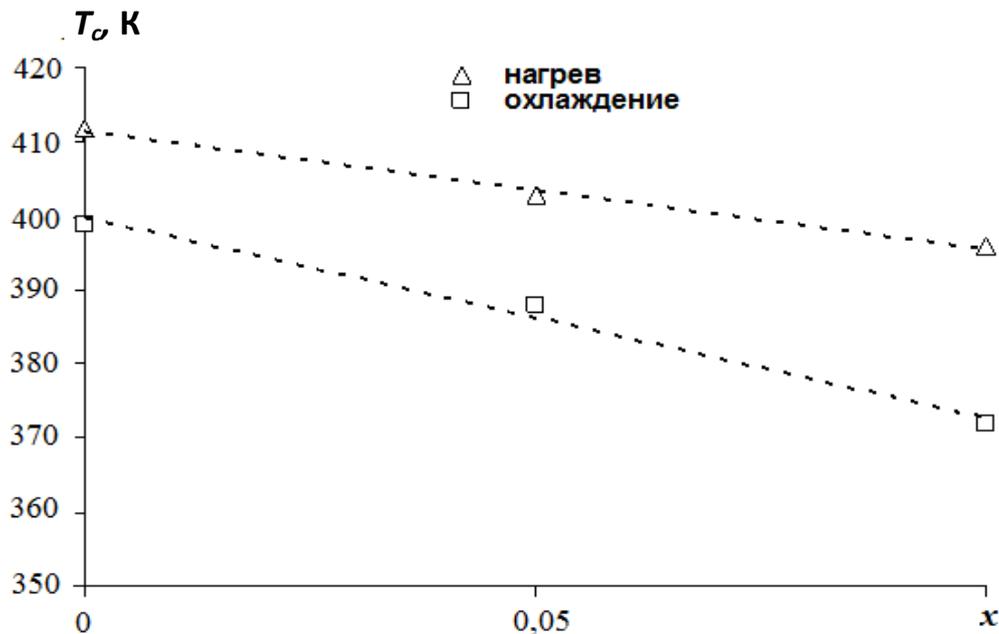


Рис.4.1.3. Зависимость температуры фазового перехода  $T_c$  в  $K_{1-x}Na_xNO_3$  от  $x$ , при нагреве и охлаждении

Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей  $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ . Фазовая диаграмма смеси нитратов калия и серебра,  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ , приведена в [312]. Твердые растворы формируются только при  $x > 0.65$  в области температур выше структурных фазовых переходов.

Нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) при комнатных температурах имеет упорядоченную centrosymmetric ромбическую структуру (фаза II, пространственная группа  $Pbca$ ) [313]. При 433 К происходит структурный переход в тригональную фазу I с симметрией  $R\bar{3}m$  [314]. Переход между фазами II и I не подчиняется соотношению группа-подгруппа, как и для  $\text{KNO}_3$ . Следует отметить, что существуют данные относительно возможности появления метастабильных фаз  $\text{AgNO}_3$  при охлаждении из высокотемпературной фазы (см. [312] и ссылки в этой работе).

Для получения электрических параметров образцов использовался цифровой измеритель импеданса E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились со скоростью нагрева-охлаждения 2 К/мин в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в  $\text{KNO}_3$ . Температурная стабилизация была не хуже 0.1 К.

Результаты исследований диэлектрической проницаемости для прессованных порошков нитратов на частоте 1 МГц представлены на рис. 4.1.6. Для  $\text{KNO}_3$  ступеньки на температурных зависимостях проницаемости при нагреве и охлаждении соответствуют переходу между фазами II и I. Наблюдаемый гистерезис обусловлен 1 родом фазового перехода. Других структурных переходов в соответствии с известными данными [313] в случае нагрева нитрата калия не выше 450 К в процессе охлаждения не наблюдалось. Для сравнения на вставке к рис. 4.1.6 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для прессованного  $\text{KNO}_3$  при прогреве до 463 К. В этом случае петля температурного гистерезиса становится ассиметричной с дополнительным изгибом при охлаждении, который указывает на появление сегнетоэлектрической структуры  $R\bar{3}m$  в соответствии с результатами [313].

Электропроводность нитрита калия слабо зависела от температуры и имела величину порядка  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Для  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$  ( $x = 0.05$  и  $0.10$ ) температурные зависимости диэлектрической проницаемости существенно изменяются. Петли температурного гистерезиса и наличие нескольких изгибов на ступеньках  $\epsilon'(T)$ , ярко выраженных для  $x = 0.10$ , по-видимому, связаны с формированием сложной структуры в смесях, не образующих твердых растворов. Значительное повышение температуры окончания структурных перестроек для бинарных смесей согласуется с фазовой диаграммой, приведенной в [312]. Зависимость  $\epsilon'(T)$  в области сильного размытия фазовых переходов ниже  $395 \text{ К}$  в составе с  $x = 0.1$  сходна по характеру с соответствующими зависимостями, которые наблюдаются при охлаждении чистого  $\text{KNO}_3$  после нагревания выше  $450 \text{ К}$  (см. вставку на рис. 4.1.4). Поскольку для чистого  $\text{KNO}_3$  такое поведение диэлектрической проницаемости связано с образованием сегнетоэлектрической структурной модификации, то можно предположить, что сегнетоэлектрическая промежуточная фаза формируется также в бинарной смеси  $\text{K}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{NO}_3$ . Следует отметить, что если смеси  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  в процессе изготовления подвергались вакуумной сушке при комнатной температуре и не нагревались, то при первом измерительном цикле нагрев-охлаждение наблюдалось образование метастабильных фаз ниже  $395 \text{ К}$ . Метастабильные фазы не наблюдались после прогрева до  $420 \text{ К}$ .

Абсолютные значения диэлектрической проницаемости объемных смесей росли при увеличении концентрации серебра. Проводимость смесей также существенно возрастает по сравнению с проводимостью нитрата калия и приобретает термоактивационный характер. Рост проницаемости и проводимости в смесях, вероятно, связан с увеличением дефектности кристаллов, и как следствие – возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации [315].

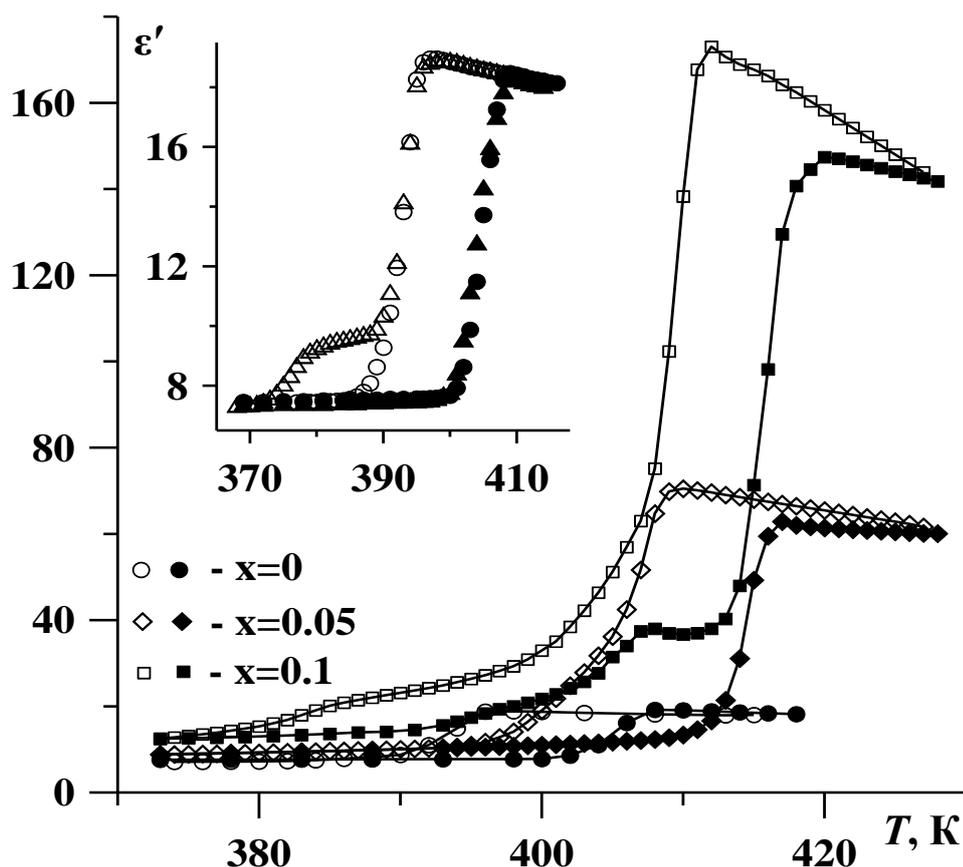


Рис. 4.1.4. зависимости  $\epsilon'(T)$  на частоте 1 МГц для объемных образцов  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ . Заполненные и незаполненные символы соответствуют нагреву и охлаждению. На вставке показана зависимость  $\epsilon'(T)$  для объемного  $\text{KNO}_3$  при прогреве до 463 К (треугольники) в сравнении с  $\epsilon'(T)$  при прогреве до 423 К (кружки).

## 4.2. Диэлектрические свойства твердых растворов на основе нитрита натрия

Как следует из анализа литературных данных, свойства твердых растворов на основе нитрита натрия исследованы слабо. В данном параграфе приводятся экспериментальные результаты по измерению диэлектрических свойств поликристаллических составов  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$ ,  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ).

Нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе. При  $T_C \approx 436$  К имеют место два близких фазовых перехода, выше которых кристаллическая структура неполярная и принадлежит к орторомбической системе. Особенность фазовых переходов в нитрите натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от не-

упорядоченной параэлектрической фазы несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около  $1 \div 1.5$  градуса [15].

Свойства  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ . Структура кристаллов  $\text{KNO}_2$  при комнатной температуре является моноклинной  $R\bar{3}m$ , причем расположение атомов в элементарной ячейке близко к расположению в нитрите натрия. Параметры решетки при комнатной температуре составляют  $a = 4.455 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 68.966^\circ$ . В кристаллах  $\text{KNO}_2$  существуют два фазовых перехода, в ромбоэдрическую при 260 К и в кубическую при 313 К фазы [316]. Вопрос о том, является ли нитрит калия сегнетоэлектриком, остается открытым. Нитрит калия хорошо смешивается с нитритом натрия в расплаве, образуя непрерывный ряд твердых растворов [317,318].

Свойства твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  изучались в ряде работ [318-320]. Было показано, что для тонких пленок  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  ( $x = 0, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10$ ) при увеличении содержания ионов  $\text{K}^+$  наблюдается уменьшение удельной проводимости, диэлектрической проницаемости и температуры сегнетоэлектрического фазового перехода [319]. Видимого понижения температуры фазового перехода с ростом содержания  $\text{K}^+$  до  $x = 0.10$  обнаружено не было [320]. Аналогичный результат был получен и другими авторами, где также было показано, что для  $0.2 < x < 1$  наблюдается фазовый переход соответствующий  $\text{KNO}_2$  (при 313 К) [318].

Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровые измерители импеданса LCR-819 и E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в температурном интервале от 300 до 453 К. Температурная стабилизация составляла около 0.5 К. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы прогревались до температуры 400 – 410 К.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого  $\text{NaNO}_2$  на разных частотах представлены на рис. 4.2.1. Как видно из графика  $\epsilon'(T)$ , для прессованного нитрита натрия наблюдается низкочастотная дисперсия, что может быть связано с поликристаллической структурой образцов.

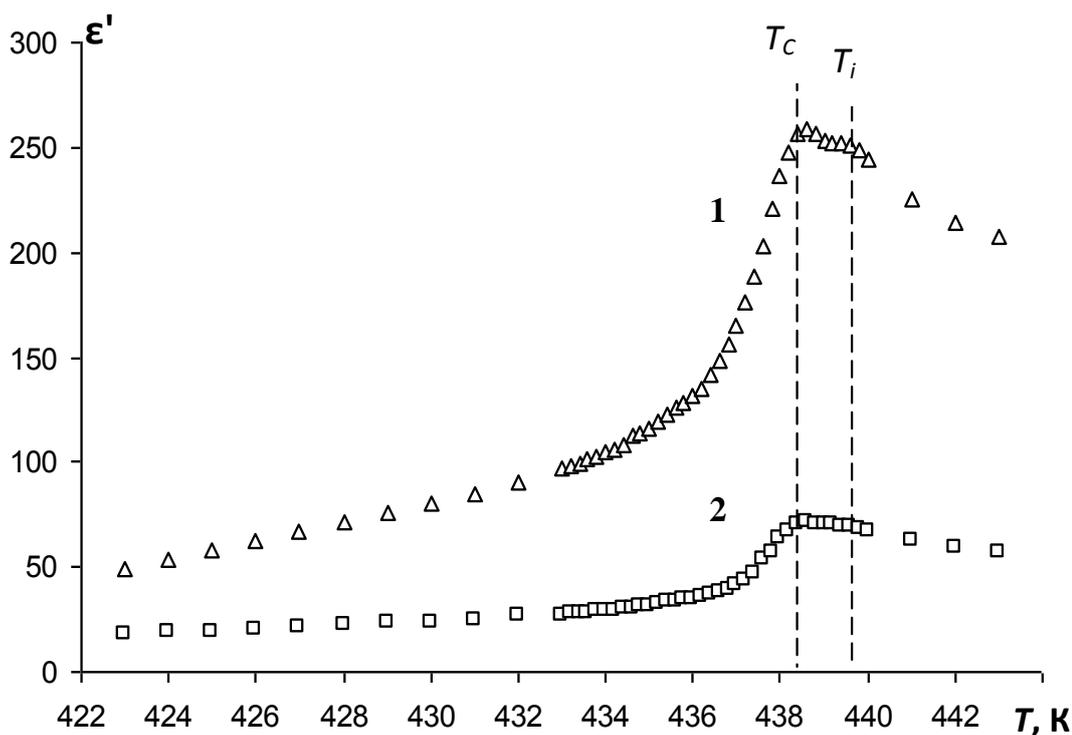


Рис. 4.2.1 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  на частотах: 1) 10 кГц; 2) 100 кГц

В окрестности температуры  $T_c$  (переход сегнетоэлектрическая – несо-  
размерная фаза) уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом час-  
тоты происходит сильнее, чем при температуре  $T_i$  (фазовый переход несо-  
размерная – параэлектрическая фаза). Подобную ситуацию можно объяснить,  
исходя из особенности несоразмерной фазы. Основной вклад в  $\epsilon'$  около  $T_c$  да-  
ет движение доменных границ, которому соответствуют сравнительно боль-  
шие времена релаксации.

Как следует из рис. 4.2.2 добавление ионов  $\text{K}^+$  существенно повышает  
значение  $\epsilon'$  по сравнению с чистым  $\text{NaNO}_2$  за счет увеличения дефектности  
кристалла. Диэлектрическая проницаемость для  $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{NO}_2$  имеет размы-  
тую аномалию в районе 415 – 435 К и растет с температурой. Температурный  
рост  $\epsilon'$  обусловлен ионно-миграционной поляризацией.

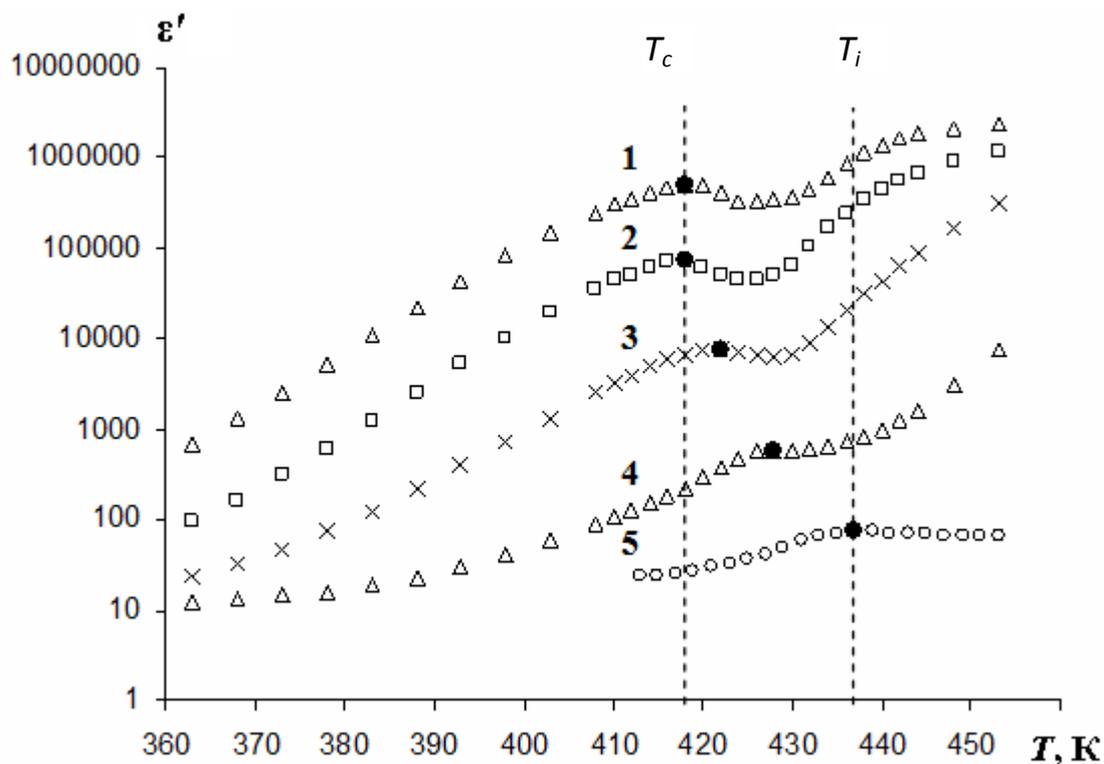


Рис. 4.2.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического  $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{NO}_2$  на частотах: 1) 1 кГц; 2) 2 кГц; 3) 10 кГц; 4) 100 кГц; 5) 1000 кГц

Максимум диэлектрической проницаемости с ростом частоты сдвигается в область более высоких температур, что можно объяснить наличием двух фазовых переходов  $T_c$  и  $T_i$  с различными временами релаксации. В результате более быстрого уменьшения диэлектрической проницаемости в районе  $T_c$  с ростом частоты наблюдается сдвиг максимума в сторону более высоких температур.

Для составов  $x \geq 0.30$  на кривой  $\epsilon'(T)$  видны два максимума, при этом  $\Delta T = T_i - T_c$  достигает 16 – 17 К (рис. 4.2.3).

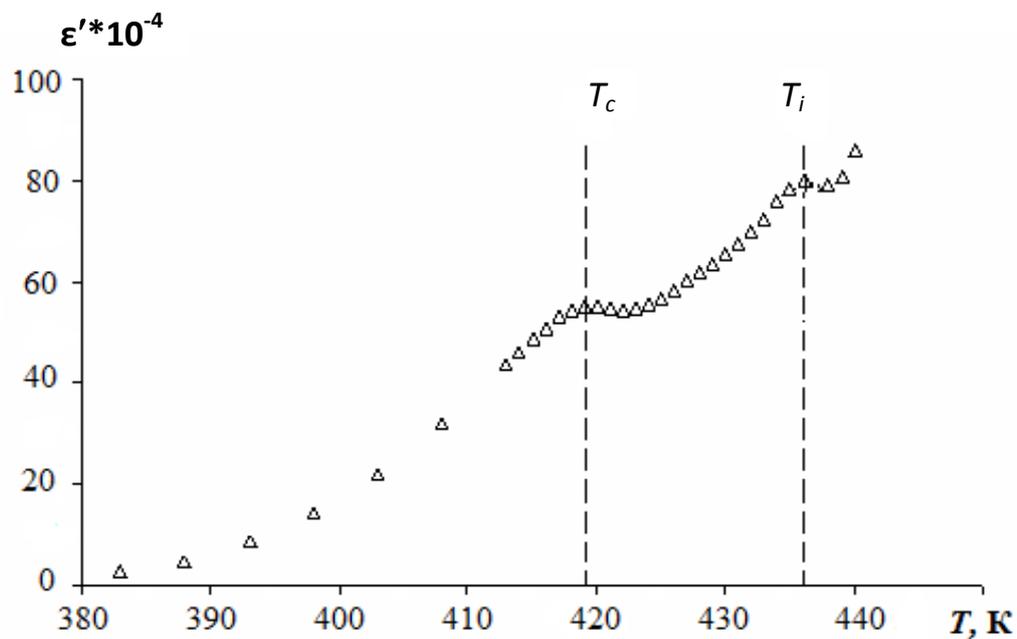


Рис. 4.2.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического  $\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30}\text{NO}_2$  на частоте 1 кГц

Зависимость диэлектрической проницаемости от состава при температуре 418 К представлена на рис. 4.2.4. Как следует из графика,  $\epsilon'(x)$  имеет немонотонный характер с максимумом в точке  $x = 0.50$ .

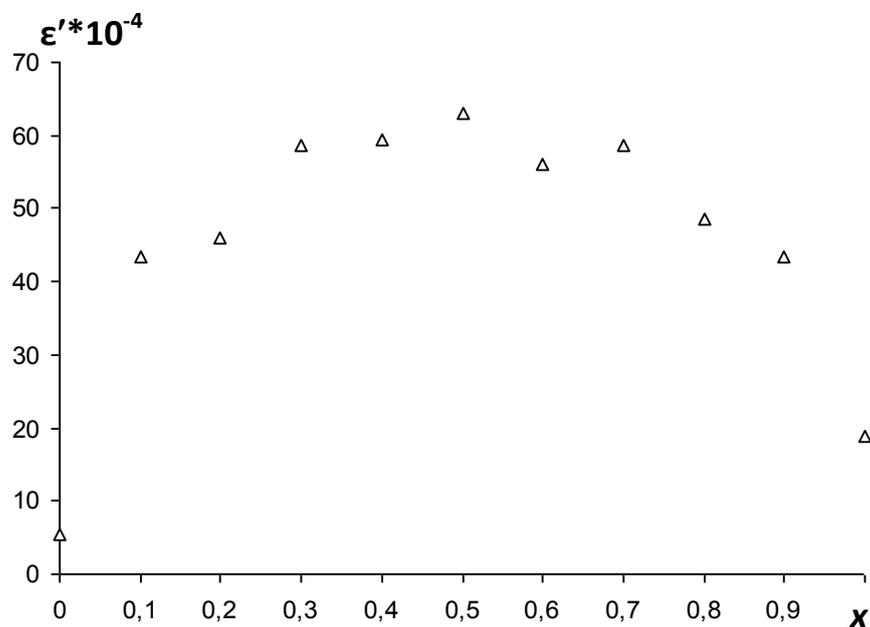


Рис. 4.2.4. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  вблизи  $T_c$  от концентрации нитрита калия на частоте 1 кГц

Наличие максимума вероятно связано с наибольшим разупорядочением кристаллической решетки при  $x = 0.50$  и, как следствие, с максимальной

ионно-миграционной поляризацией, что подтверждается результатами по электропроводности.

Для данных составов характерна достаточно большая ионная проводимость порядка  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , поэтому измерения сопротивления проводились на переменном токе (рис. 4.2.5). Высокая объемная проводимость позволяет пренебречь поверхностной составляющей.

Результаты измерений  $\sigma$  от состава и температуры показали, что уменьшение содержания ионов  $\text{K}^+$  от  $x = 1$  до  $x = 0.70$  сопровождается возрастанием электропроводности. Данный факт может быть связан с увеличением слабосвязанных ионов примеси, участвующих в проводимости. Напротив, при увеличении концентрации ионов калия в  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  от 0.10 до 0.30 наблюдается снижение удельной электропроводности, что, по-видимому, связано с меньшей подвижностью замещающих ионов. Для тонких пленок  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  был получен аналогичный результат [319] и интерпретировался различием ионных радиусов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

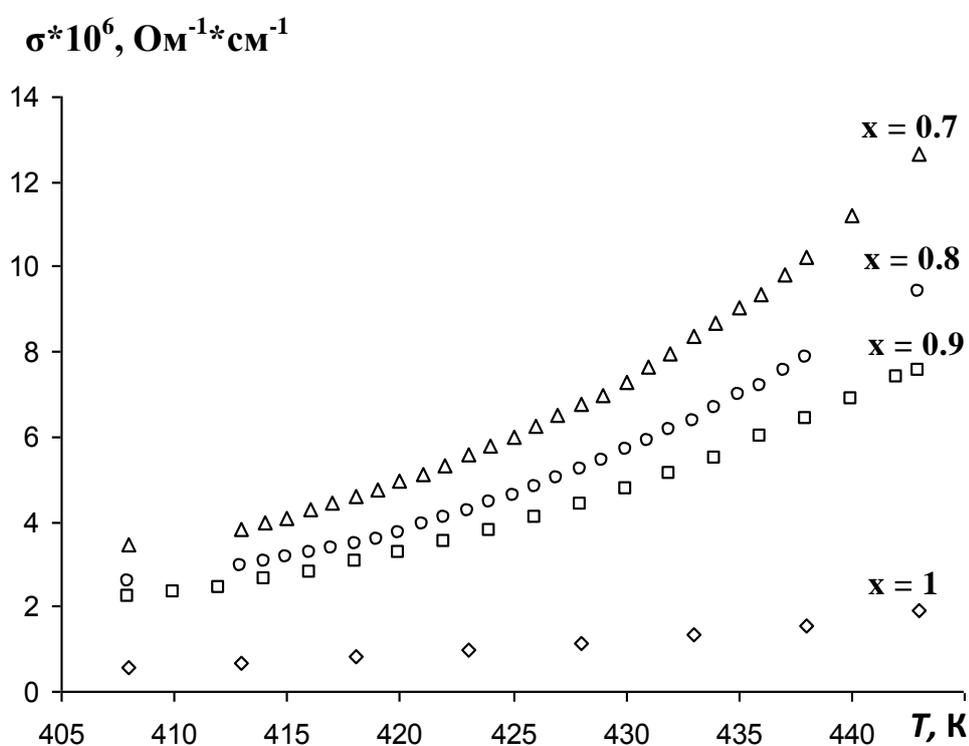


Рис. 4.2.5. Температурная зависимость удельной проводимости  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  на частоте 1 кГц

Также исследовалась зависимость температур фазовых переходов от состава. Наличие фазовых переходов определялось по максимумам диэлектрической проницаемости. Как следует из рис. 4.2.6, для полученных из раствора образцов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ , почти во всем интервале  $x$  наблюдаются три фазовых перехода, два из которых (при 420 К и 437 К) соответствуют наличию нитрита натрия, а третий, в районе 329 К, наличию нитрита калия.

Таким образом, обнаружено существенное увеличение интервала несоответствующей фазы, соответствующей нитриту натрия при добавлении ионов  $\text{K}^+$ . Показано, что зависимость  $\epsilon'(x)$  имеет немонотонный характер, возрастая при  $x$  от 0 до 0.50 и убывая при  $x$  от 0.50 до 1 [321].

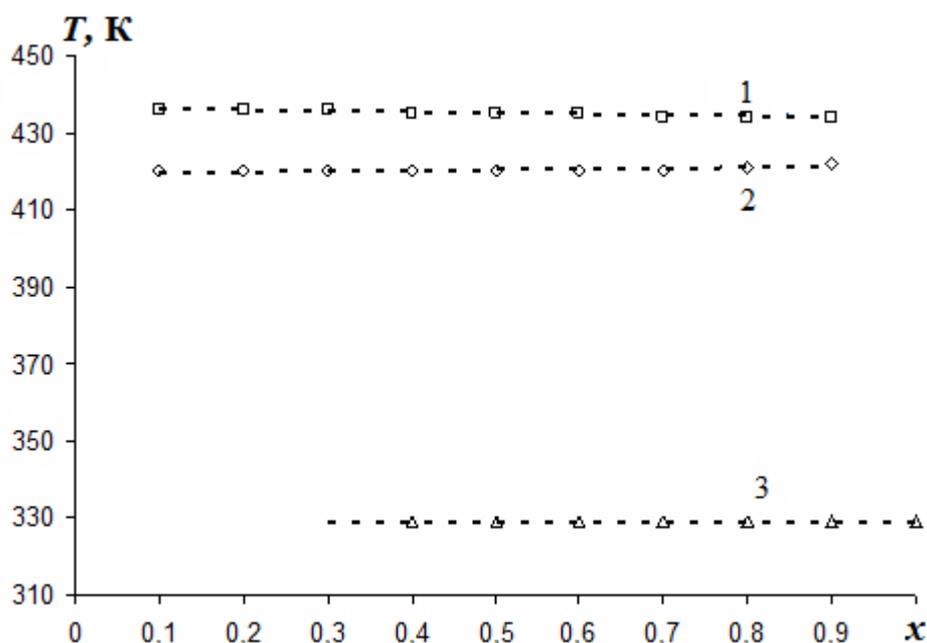


Рис. 4.2.6. Диаграмма фазовых переходов в  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ : 1)  $T_i$ ; 2)  $T_c$ ; 3) фазовый переход соответствующий  $\text{KNO}_2$

Свойства  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$ . Нитрит натрия с нитратом натрия могут образовывать твердые растворы. В связи с этим было интересно проследить, как будут меняться свойства  $\text{NaNO}_2$  при постепенном увеличении концентрации примеси  $\text{NaNO}_3$ .

Для измерения электрических параметров образцов использовался измеритель, в качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в широком температурном интервале от 373 до 453 К. Температурная

стабилизация составляла около 0.5 К. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы прогревались до температуры 400 – 410 К.

Измерения  $\epsilon'$  проводились при первом проходе после предварительного прогрева. Как показали исследования, для образцов  $\text{NaNO}_2$ , содержащих примесь  $\text{NaNO}_3$ , наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода по сравнению с чистым  $\text{NaNO}_2$  (рис. 4.2.7).

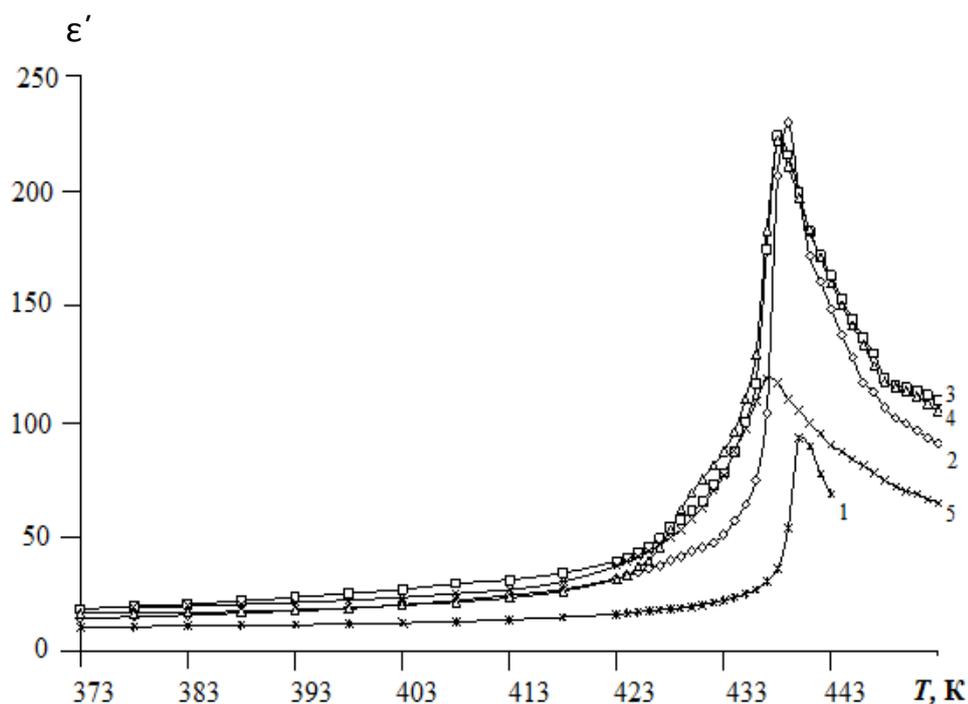


Рис. 4.2.7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов с разным содержанием  $\text{NaNO}_3$ : 1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0.02$ ; 3)  $x = 0.05$ ; 4)  $x = 0.07$ ; 5)  $x = 0.1$

Диэлектрическая проницаемость  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$  для  $x = 0.02, 0.05$  и  $0.07$  в максимуме приближается к 250, тогда как для поликристаллического  $\text{NaNO}_2$   $\epsilon'(T)$  максимальное составляет  $\sim 100$ . Этот факт может быть связан с увеличением ионно-миграционной поляризации.

На рис. 4.2.8 представлены результаты расчета приведенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\text{привед}} = (\epsilon' - \epsilon'_{\text{min}})/(\epsilon'_{\text{max}} - \epsilon'_{\text{min}})$  для образцов  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$ . Из графика следует, что с увеличением значений  $x$  в образцах  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$  происходит размытие максимума диэлектрической про-

нищаемости и наблюдается монотонное снижение температуры фазового перехода с наибольшим смещением на 3 К при  $x = 0.10$  [322].

Подводя итог, следует отметить, что с увеличением содержания группы  $\text{NO}_3$  в образцах  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$  происходит: возрастание  $\epsilon'$ , уширение области фазового перехода и снижение  $T_c$ .

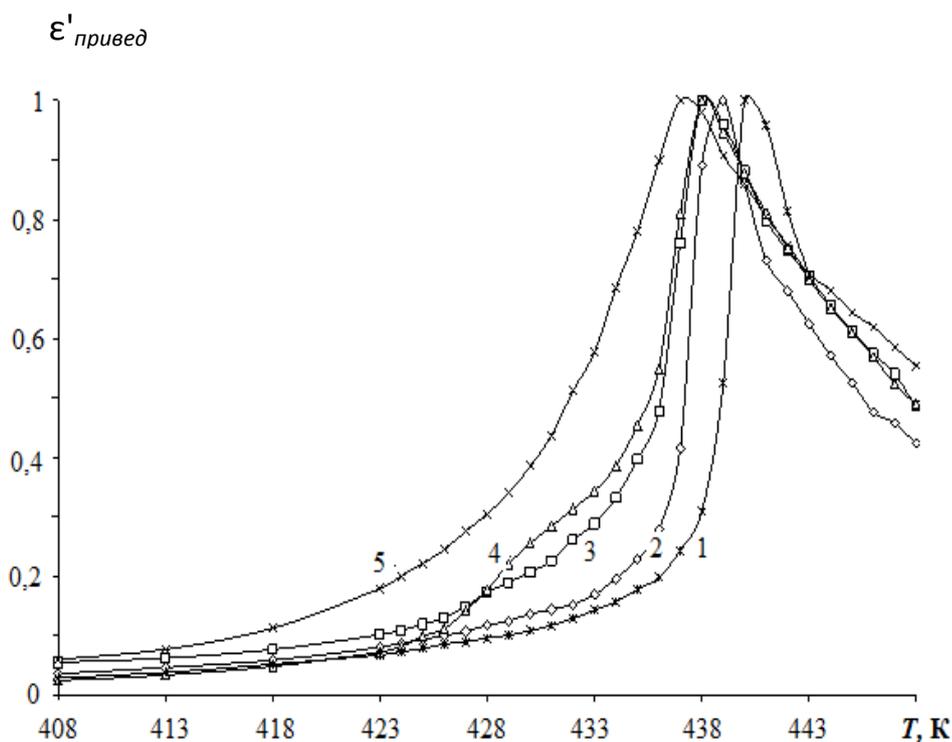


Рис.

4.2.8. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости для образцов с разным содержанием  $\text{NaNO}_3$ : 1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0.02$ ; 3)  $x = 0.05$ ; 4)  $x = 0.07$ ; 5)  $x = 0.10$

Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ . Несмотря на структурные различия  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  образуют твердые растворы [323]. Можно предположить, что примесь малых количеств  $\text{KNO}_3$  должна вызывать в кристаллах нитрита натрия локальные искажения, приводящие к изменению диэлектрических свойств и сдвигу фазовых переходов. Диэлектрические свойства смесей  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$ , насколько нам известно, ранее не исследовались.

Для исследования использовались составы  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  с  $x = 0, 0.05, 0.10$ . Для измерения электрических параметров образцов использова-

лись цифровые измерители импеданса LCR-819 и E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga-паста. Измерения проводились в температурном интервале от 300 до 455 К. Температурная стабилизация была не хуже 0.5 К.

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

Аномалия диэлектрической проницаемости около 439 К отчетливо проявляется на всех измеряемых частотах. Дисперсия диэлектрических свойств в области 429 К может быть связана с медленными релаксационными процессами в области этого фазового перехода. Поскольку диэлектрическая аномалия практически не различима на частотах  $f$  выше 10 кГц, время релаксации в районе перехода  $\tau$  должно превышать  $10^{-4}$  с в соответствии с условием  $2\pi f\tau \gg 1$ . Такое поведение характерно и для других сегнетоэлектриков с несоизмерной фазой, где наблюдаются эффекты, свидетельствующие о медленной релаксации [324].

Увеличение содержания  $\text{KNO}_3$  до  $x = 0.10$  приводит к увеличению вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  и снижению температуры плавления. Удельная проводимость выше комнатной температуры увеличивается более чем на два порядка по сравнению с чистым  $\text{NaNO}_2$ . Последнее затрудняет выделение максимума  $\epsilon'$  в районе фазовых переходов на частотах ниже 100 кГц. Отметим, что в исследованных образцах с

$x = 0.05$  и  $0.10$  не наблюдались диэлектрические аномалии в области фазовых переходов для чистого нитрата калия [325].

На рис. 4.2.9 представлены результаты измерений  $\epsilon'(T)$  на частоте 100 кГц в объемных образцах. Как следует из графиков  $\epsilon'(T)$ , добавление нитрата калия значительно повышает диэлектрическую проницаемость, что, вероятно, связано с увеличением дефектности кристаллов и, как следствие, с возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации. На это указывает и температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma(T)$  (см. вставку к рис. 4.2.9).

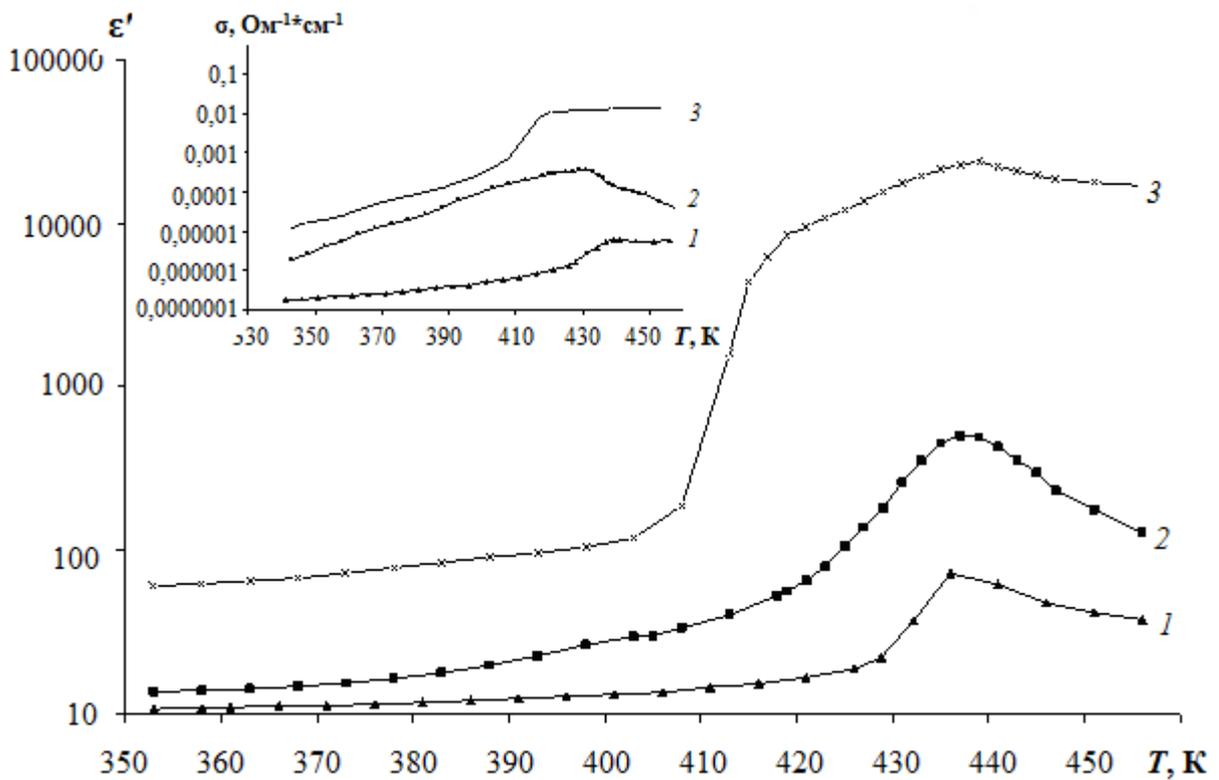


Рис. 4.2.9. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  на частоте 100 кГц.  $x$ : 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10. На вставке показаны температурные зависимости удельной проводимости для тех же образцов на частоте 100 кГц

### 4.3. Влияние свободных носителей на температуру фазового перехода в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$

Интерес к сегнетоэлектрикам-полупроводникам связан, прежде всего, с сосуществованием в этих материалах сегнетоэлектрических и полупроводни-

ковых свойств. Вклад энергии электронной подсистемы в свободную энергию решетки приводит к ряду принципиально новых физических явлений в таких кристаллах.

Сегнетоэлектрики-полупроводники  $A^4B^6$  являются соединениями, в которых наиболее сильно проявляется влияние электронных параметров на сегнетоэлектрические свойства и сегнетоэлектрических на электронные. Для исследования диэлектрических свойств вблизи фазового перехода наиболее перспективны твердые растворы  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , в которых изменением состава можно плавно смещать фазовый переход. В [326,327] было показано, что легирование  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  галлием приводит к возникновению глубокого примесного уровня ян-теллеровского типа, расположенного примерно на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости, и к стабилизации уровня Ферми в запрещенной зоне. Последнее приводит к значительному падению проводимости в области низких температур.

Наличие низкой проводимости и высоких значений диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода позволяет определять диэлектрическую проницаемость непосредственно из ёмкости образца на частотах  $10^3 - 10^7$  Гц. Исследование диэлектрических свойств  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  в зависимости от состава проводилось в [328,329]. Целью являлось исследование влияния свободных носителей на температуру фазового перехода и диэлектрических свойств  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ .

В эксперименте использовались поликристаллические составы  $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$  (Ga) и  $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$  (Ga) с содержанием Ga 1 ат %. Для исследования влияния свободных носителей заряда на диэлектрические свойства и температуру фазового перехода подбирались образцы, имеющие одинаковый состав, но разную концентрацию свободных носителей. Характеристики образцов и концентрация носителей, определенная из постоянной Холла, приведены в таблице 4.3.1.

Измерения электрических свойств проводились при медленном отогреве образца после охлаждения до 77 К. Температура фиксировалась медь-

константановой термопарой, вторая (опорная) термопара находилась при температуре тающего льда. Точность измерения температуры составляла  $\sim 0.5$  К. Для исследования электрических параметров образцов использовался цифровой измеритель иммитанса Е7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц, для измерения сопротивления на постоянном токе – Щ680003.

Таблица 4.3.1.

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

Как показали измерения, для образца №1 с концентрацией носителей  $2.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (77 К) сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при температуре  $\sim 93$  К (рис. 4.3.1). Диэлектрическая проницаемость существенно зависит от частоты: при увеличении частоты в интервале от  $10^5$  до  $10^6$  Гц  $\epsilon'(\omega)$  в максимуме уменьшается на 35%. Вблизи фазового перехода в интервале 83 – 105 К  $\epsilon'(T)$  на частоте  $10^6$  Гц можно описать законом Кюри-Вейсса с постоянными  $C_1 = 4.7 \cdot 10^5$  К и  $T_0 = 110$  К ниже фазового перехода и  $C_2 = 2.2 \cdot 10^5$  К и  $T_0 = 70$  К выше  $T_c$ . Отличие температуры Кюри-Вейсса  $T_0$  от температуры фазового перехода  $T_c$  свидетельствует о переходе первого рода. Константы Кюри-Вейсса имеют значение выше, чем для классических сегнетоэлектриков типа смещения. Для температур выше 105 К наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса. Для образца №2 с концентрацией свободных носителей  $6.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (77 К) фазовый переход отмечается при температуре  $\sim 86$  К (рис.4.3.1) и присутствует более сильная частотная зависимость  $\epsilon'(\omega)$ .

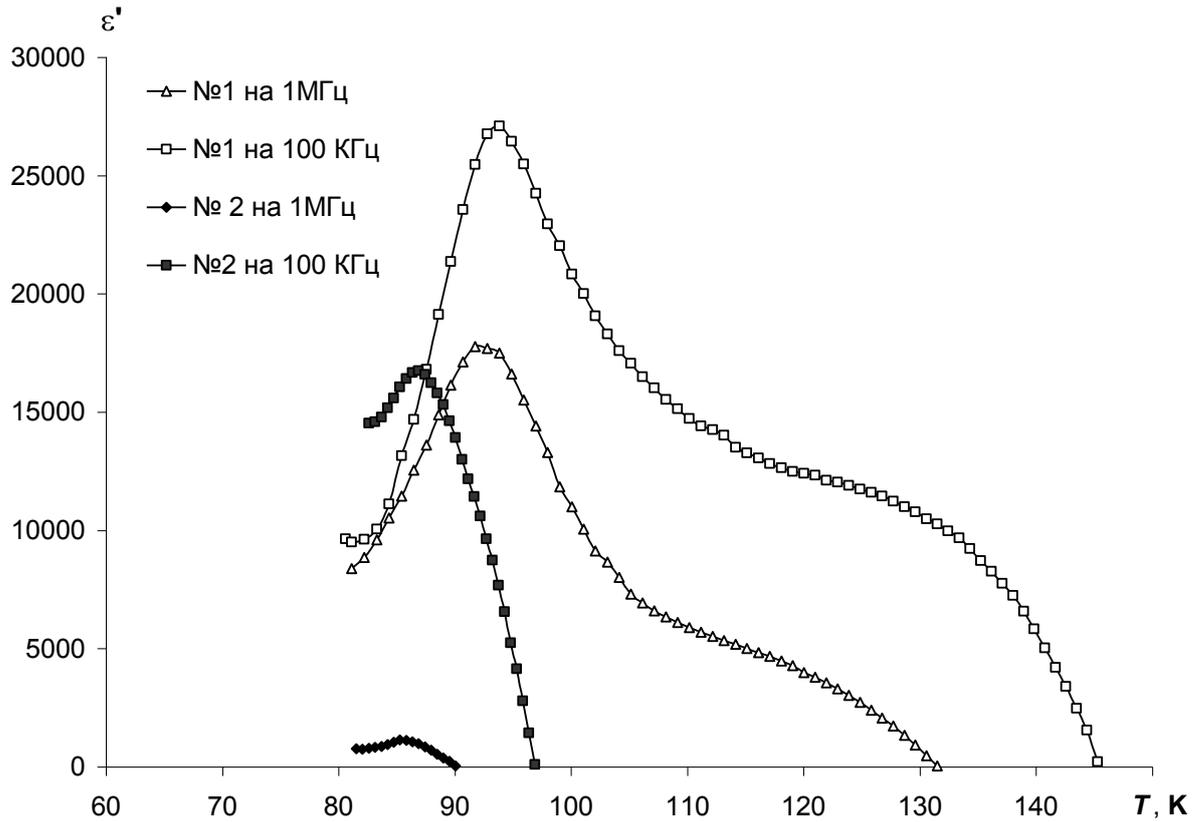


Рис. 4.3.1. Температурная зависимость  $\epsilon'$  для  $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te (Ga)}$  на частотах  $10^5$  Гц и  $10^6$  Гц для образцов №1 и №2

Учитывая, что в сегнетоэлектрике-полупроводнике потери складываются из релаксационных потерь и потерь за счет сквозной проводимости, обусловленной свободными носителями, можно записать:

$$\epsilon'' = \epsilon''_p + \frac{\sigma}{\epsilon_o \omega} \quad \text{или} \quad \text{tg} \delta = \frac{\epsilon''_p}{\epsilon'} + \frac{\sigma}{\epsilon' \epsilon_o \omega}, \quad (4.3.1)$$

где первое слагаемое учитывает релаксационные потери  $\text{tg} \delta_p = \epsilon''_p / \epsilon'$ , а второе – потери за счет проводимости  $\text{tg} \delta_n = \sigma / \epsilon_o \epsilon' \omega$ , откуда

$$\text{tg} \delta_p = \text{tg} \delta - \frac{\sigma}{\epsilon' \epsilon_o \omega}, \quad (4.3.2)$$

$\sigma$  – удельная проводимость на постоянном токе. В эксперименте с помощью измерителя иммитанса определялась емкость образца и  $\text{tg} \delta$  на заданной частоте. Дополнительно производилось измерение проводимости на постоянном токе. Расчетные значения мнимой части диэлектрической проницаемо-

сти  $\varepsilon''(T)$  для составов  $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$  (Ga), обусловленной релаксационными потерями, приведены на рис. 4.3.2.

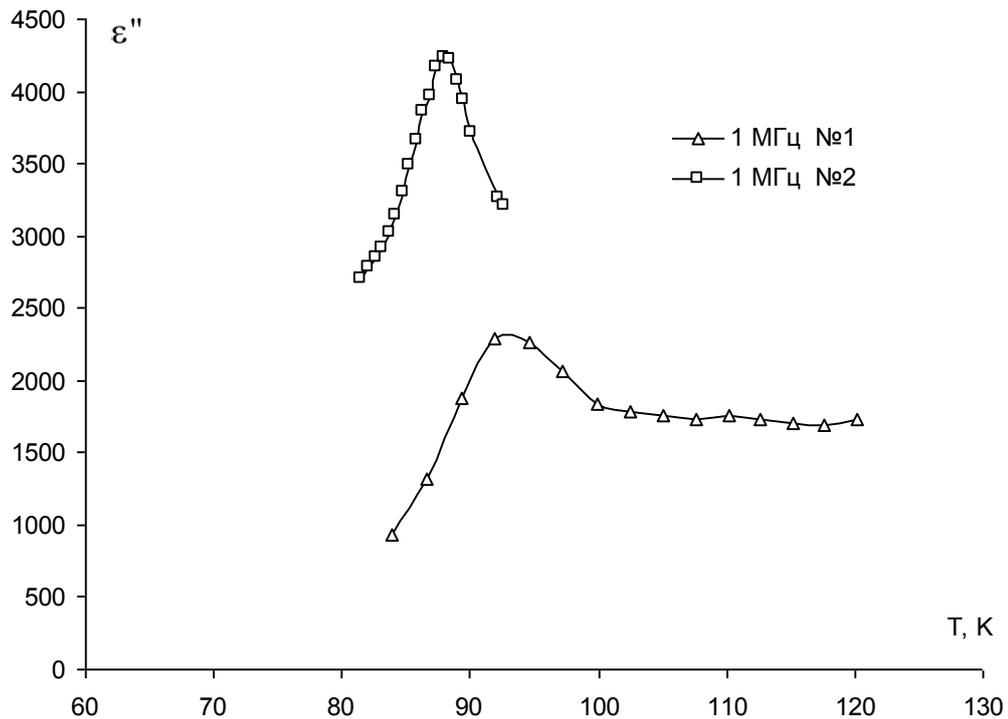


Рис. 4.3.2. Температурная зависимость  $\varepsilon''$  для  $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$  (Ga) на частоте  $10^6$  Гц для образцов №1 и №2.

Зависимость  $\varepsilon'(T)$  для  $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$  (Ga) (образцы №3 и №4) на частоте  $10^6$  Гц приведены на рис. 4.3.3. Для этого состава фазовый переход размыт сильнее, и закон Кюри-Вейсса не выполняется. Увеличение концентрации свободных носителей с  $1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (при 90 К) до  $4.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (при 90 К) приводит к снижению температуры фазового перехода с 137 К до 110 К и уменьшению  $\varepsilon'(T)$  в точке фазового перехода.

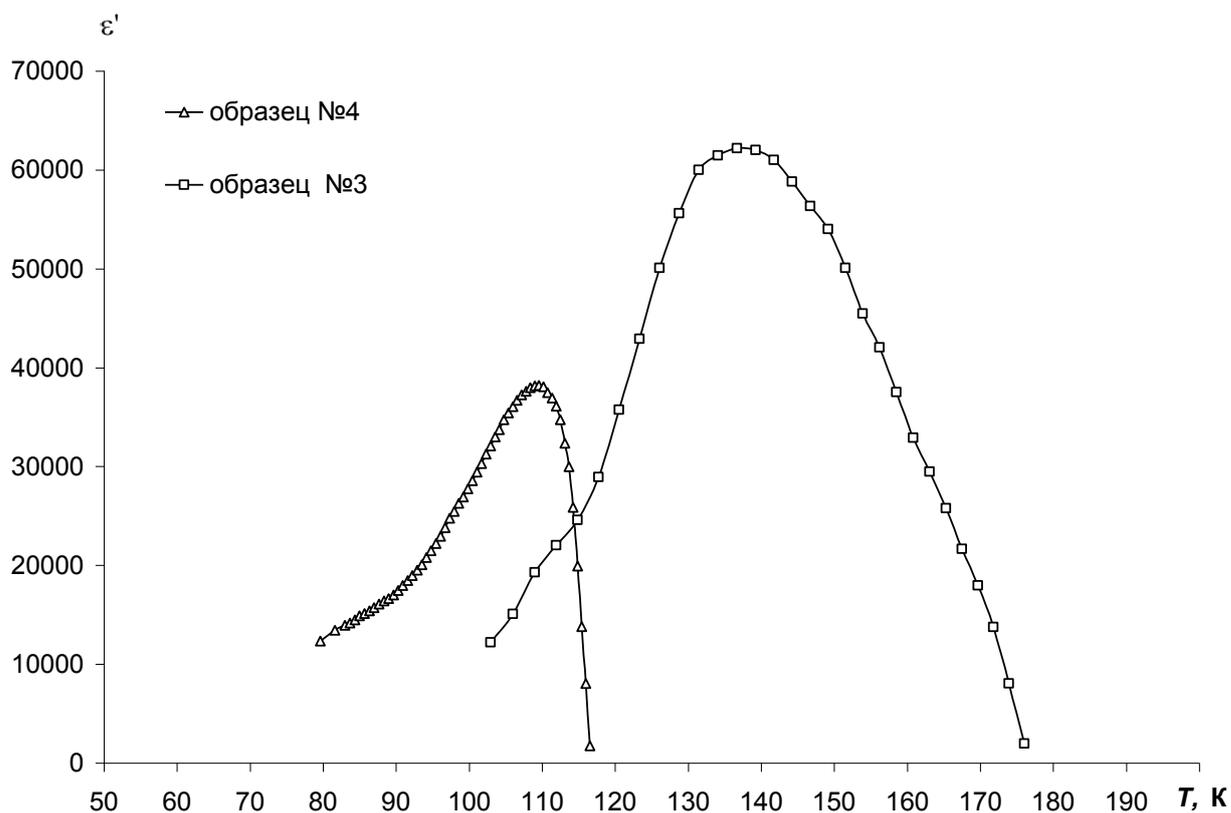


Рис. 4.3.3. Температурная зависимость  $\epsilon'$  для  $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$  (Ga) на частоте  $10^6$  Гц для образцов №3 и №4

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

Вопрос о влиянии проводимости на сегнетоэлектрические свойства можно разделить на два аспекта – макроскопический и микроскопический.

В макроскопическом аспекте влияние проводимости на сегнетоэлектрические свойства сводится к экранированию спонтанной поляризации, связанному с ним приэлектродному распределению потенциала, особенностям статики и динамики доменных границ в проводящих кристаллах. Большие значения  $\epsilon'$  по сравнению с классическими сегнетоэлектриками и частотную дисперсию можно объяснить присутствием носителей заряда с большими временами релаксации. Наличие свободных носителей приводит к появлению дополнительного механизма релаксационной поляризации с Максвелловским временем  $\tau = \epsilon_0 \epsilon / \sigma$ . Причем диэлектрическая проницаемость среды бу-

дет определяться через  $\tau$ , которое в свою очередь есть функция диэлектрической проницаемости. Учет этого факта приводит к уравнению третьей степени относительно  $\varepsilon$ , и зависимость  $\varepsilon'(\omega)$  отличается от стандартной формулы Дебая.

Кроме этого, мы имеем дело с керамикой, а сегнетоэлектрические свойства керамики зависят от размера зерен. Влияние поверхности часто определяет диэлектрическое поведение мелкозернистой керамики, где значительная доля объема вещества может быть подвержена влиянию границ зерен. Если поляризация соседних зерен не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе между зёрнами порождает деполяризующие поля, которые в равновесном состоянии могут компенсироваться свободными зарядами на границе зерен. При этом вблизи температуры Кюри будет меняться не только проницаемость, но и проводимость [330]. Мы коснемся вопроса о сдвиге точки Кюри и изменения частоты мягкой моды.

В рамках теории Ладау-Гинзбурга добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна  $nE_g(P)$  (см. раздел 1.3, формула 1.3.1). Это ведет к смещению температуры перехода на величину  $\Delta T_C$  [13], определяемую соотношением (1.3.2)

При микроскопическом подходе полагают, что поле каждого иона независимо экранируется носителями. В терминах теории ГАК это приводит к уменьшению лоренцевского поля (а также макроскопического поля). Вследствие этого в уравнении движения для ионов появляется дополнительная сила «трения», пропорциональная концентрации свободных носителей заряда  $n$ . Последнее делает существенным эффект влияния свободных электронов на частоту мягкой моды [142], который, в свою очередь, влечёт за собой сдвиг температуры фазового перехода, изменение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$  и, соответственно,  $tg \delta_p$ :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_o (\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_{TO}^2) + \gamma^2 \omega^2} ; \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_o \gamma \omega}{(\omega^2 - \omega_{TO}^2) + \gamma^2 \omega^2}$$

или  $tg\delta_p = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\gamma \omega}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} .$  (4.3.3)

Сила «трения» учитывается множителем  $\gamma \sim r \cdot n$ , где  $r$  – коэффициент этой силы,  $n$  – концентрация свободных носителей,  $\omega_{TO}^2 = A(T - T_c)$  – частота «мягкой» моды. Учитывая, что  $\omega_{TO} \gg \omega$ , можем записать, что потери, обусловленные затуханием «мягкой» моды выше  $T_c$ , в первом приближении будут описываться соотношением:

$$tg\delta_p = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{r n \omega}{A(T - T_c)} .$$
 (4.3.4)

Учет экранирования в модели Кокрена для ионной решетки со структурой типа NaCl в пренебрежении температурной зависимостью объема элементарной ячейки приводит к виду [142]:

$$\Delta T_o = T_o - T'_o = \frac{C}{3} \left[ 1 - G \left( \lambda_D \frac{a}{2} \right) \right]_{T=T'_o} .$$
 (4.3.5)

где  $a$  – параметр решетки,  $\lambda_D$  – постоянная экранирования ( $\lambda_D = L_D^{-1}$ ),  $G(x)$  – корреляционная функция, при  $x = 0$   $G(x) = 1$ . Из (4.3.5) видно, что поскольку  $G(\lambda_D a/2)$  уменьшается с ростом  $n$ , увеличение концентрации свободных электронов сдвигает точку Кюри в сторону низких температур.

Как уже говорилось ранее (г.1, п.1.3), попытка разделить влияние свободных носителей и носителей, захваченных глубокими ловушками, на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода была сделана в работе [145]. Основная идея использованного в этой работе приближения заключается в том, что дебаевская длина (1.3.1) зависит от диэлектрической проницаемости, а диэлектрическая проницаемость, в свою очередь, зависит от концентрации локализованных и свободных носителей. Вблизи центра зоны Бриллюэна для малых значений  $\mathbf{k}$  имеем [332]:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_\infty + \delta + \frac{\lambda_D^2}{|\mathbf{k}|^2}, \quad \delta = \frac{4\pi\hbar^2 q^2}{E_a^2 m^*} N, \quad (4.3.6)$$

где  $\varepsilon_\infty$  – электронная диэлектрическая проницаемость при  $n = N = 0$ ,  $n$  – концентрация носителей в зоне,  $N$  – концентрация носителей на уровнях с энергией активации  $E_a$ ,  $m^*$  – эффективная масса электронов (дырок), локализованных на уровнях. Если предположить, что и при наличии локализованных электронов экранирование ионного взаимодействия не влияет на ангармонизм, то учет локализованных носителей приводит к выражению для сдвига точки Кюри [142]:

$$\Delta T_o = T - T'_o = \frac{C}{3\varepsilon_\infty} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\delta}{\varepsilon_\infty} \right) G \left( \lambda_D \frac{a}{2} \right) \Big|_{T=T'_o} \right]. \quad (4.3.7)$$

Это соотношение позволяет отдельно оценить влияние свободных и локализованных носителей на точку Кюри.

При отсутствии локализованных носителей ( $N = 0$ ) и  $\varepsilon_\infty = 1$  соотношение (4.3.7) переходит в (4.3.5). В широкощельных сегнетоэлектриках, когда концентрацией свободных носителей можно пренебречь по сравнению с концентрацией локализованных ( $n \ll N$ ) из (4.3.11), получаем

$$\Delta T_o = \left( \frac{\hbar q^2}{E_a \varepsilon_\infty} \right)^2 \frac{4\pi C}{3m^*} N. \quad (4.3.8)$$

Обращает на себя внимание линейная зависимость сдвига точки Кюри от концентрации локализованных электронов  $N$ , согласующаяся с линейной зависимостью, следующей из термодинамики. Тем не менее, количественное разделение случаев свободных и локализованных носителей на основе (4.3.7) не представляется возможным, в частности, из-за трудности в оценке параметра  $m/m^*$ .

В рамках вибронной теории зависимость  $T_c$  от неравновесной концентрации носителей, как указывалось в литобзоре, рассматривалась в работах [146,147]. Для иллюстрации рассмотрим идеализированную одноэлектронную модель [146], где электронные корреляции не учитываются, а невозму-

ценные электронные зоны заменяются простыми уровнями без дисперсии с энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно ( $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = E_g$ ). При наличии вибронного взаимодействия  $\gamma$  между этими зонами получающиеся возмущенные энергии определяются уравнением:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2}, \quad (4.3.9)$$

где  $u_0$  – статическое однородное смещение ионов, создающее сегнетоэлектрическое искажение.

В этой модели появление добавочного примесного электрона изменяет потенциальную энергию на  $E_+$ , а появление в валентной зоне дырки дает вклад в энергию  $-E_-$ . В результате, если имеются  $N_e$  примесных электронов и  $N_h$  дырок, причем как  $N_e$ , так и  $N_h$  малы по сравнению с полным числом энергетических состояний  $N$  в зоне, то эффективный потенциал электронного происхождения без учета постоянных членов можно записать в виде:

$$E(u_0) = \frac{1}{2} (N_e + N_h - N) (E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)^{1/2}. \quad (4.3.10)$$

Для собственной проводимости соотношение (4.3.10) примет вид:

$$E(u_0) = -\frac{1}{2} N (E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)^{1/2}, \quad (4.3.11)$$

так что вклад одних только примесных носителей будет

$$E_n = \frac{N}{2} (f_e + f_h) \sqrt{(E_g^2 + 4\gamma^2 u_0^2)}, \quad (4.3.12)$$

где величины  $f_e = N_e/N$  и  $f_h = N_h/N$  считаются малыми. Разлагая (4.3.12) по малому смещению  $u_0$ , находим

$$E_n = \frac{1}{2} N (f_e + f_h) \left( E_g + \frac{\gamma^2}{E_g} u_0^2 - \frac{2\gamma^4}{E_g^3} u_0^4 + \dots \right), \quad (4.3.13)$$

откуда следует, что примесные носители увеличивают (гармоническую) жесткость решетки и уменьшают ангармонизм (четвертой степени). Оба эти эффекта увеличивают сопротивление решетки по отношению к упорядочиванию. Иными словами, примесные носители уменьшают температуру Кюри

по сравнению с той, какую бы имел сегнетоэлектрик с собственной проводимостью.

Снижение  $T_c$  трудно оценить количественно, так как кроме влияния через электронные и дырочные носители примесные ионы изменяют взаимодействие в решетке “голых” ионных остовов. Остается также неопределенным, в какой степени сегнетоэлектрические свойства собственного полупроводника обусловлены электронным ангармонизмом, а в какой степени – ангармонизмом чисто ионного происхождения. Если предположить, что ионный ангармонизм отсутствует, используя (4.3.13) для чисто ионной энергии, можно получить эффективный вклад носителей и ионов в свободную энергию в форме  $F_i(u_o) \approx N(u_o^2)/2 + \dots$ , где

$$\omega'^2 = \omega^2 \left( 1 + f_e + f_h \frac{2\gamma^2}{E_g \omega^2} \right). \quad (4.3.14)$$

Подставляя (4.3.14) в (4.3.10), получаем эффективное изменение температуры Кюри:

$$\Delta T_c = \frac{4k(f_e + f_h)}{E_g} T_c^2(0) \text{ch}^2 \left[ \frac{E_g}{4kT_c(0)} \right], \quad (4.3.15)$$

где  $T_c(0)$  – температура Кюри для собственного полупроводника.

При более последовательном подходе необходимо ввести зависимость параметра вибронного взаимодействия  $\gamma(\mathbf{q})$  и параметра микроскопического смещения  $u(\mathbf{q})$  от волнового вектора. Это существенно при обсуждении динамических эффектов, например, таких, как влияние концентрации носителей на конденсацию мягкой моды [332]. Однако данная задача является сложной, а полученные таким способом результаты могут использоваться только для качественных оценок.

Кроме того, следует отметить, что для рассматриваемого нами  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  присутствует несколько групп носителей. В  $\text{PbTe}$  имеется две зоны легких и тяжелых дырок, энергетическая структура – многоэллипсоидальная, для электронов анизотропия эффективной массы ( $K = m_l/m_t$ )  $\sim 10$ .

Для соединений  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  эти величины слегка меняются в зависимости от состава и температуры [327,328], а примесный уровень Ga играет роль тяжелой зоны. Учет этих факторов сильно усложняет выражение для постоянной Холла. Так, учет двух групп носителей тока для  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с примесью In приводит к выражению [333]:

$$R_x = -\frac{1}{ec} \frac{\left[ n\mu_n^2 \mp n_{in} \nu^2 \left( \frac{\mu_n H}{c} \right)^2 \right] \left( \frac{\mu_n H}{c} \right)^2}{n_{in} \nu \left\{ n_{in} \nu \left[ 1 + \left( \frac{\nu H}{c} \right)^2 \left( \frac{\mu_n H}{c} \right)^2 \right] + 2n\mu_n \left( \frac{\mu_n H}{c} \right)^2 \right\}} \quad (4.3.16),$$

где  $\mu_n$  – подвижность электронов в зоне проводимости,  $\nu$  – эффективная подвижность, знаки «+» или «-» перед вторым слагаемым в числителе соответствуют электронному или дырочному типу проводимости на примесном уровне. При снижении температуры для  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  может меняться соотношение легких и тяжелых носителей, а также число носителей на примесном уровне, в связи с чем трудно оценить вклад разных типов носителей в наблюдаемые эффекты [334,335].

В заключении, можно сделать вывод, что наличие свободных носителей в сегнетоэлектриках уменьшает устойчивость упорядоченной фазы, т.е. снижает температуру Кюри. Качественно этот факт может быть объяснен в рамках различных моделей, однако произвести количественные расчеты не представляется возможным из-за сложности задачи.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующее заключение. Увеличение содержания нитрата натрия в твердых растворах  $K_{1-x}Na_xNO_3$  приводит к повышению диэлектрической проницаемости, размытию  $\epsilon'(T)$  и понижению температуры фазового перехода, как при нагреве, так и при охлаждении. Температурный гистерезис фазового перехода при изменении с  $x = 0$  до  $x = 0.10$  увеличивается с 13 К до 20 – 24 К.

Для бинарных смесей  $K_{1-x}Ag_xNO_3$  петли температурного гистерезиса и наличие нескольких изгибов на ступеньках  $\epsilon'(T)$ , ярко выраженных для  $x = 0.10$ , по-видимому, связаны с формированием сложной структуры в смесях,

не образующих твердых растворов. Проводимость смесей также существенно возрастает по сравнению с проводимостью нитрата калия и приобретает термоактивационный характер.

Для твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  обнаружено существенное увеличение интервала несоответствующей фазы, соответствующей нитриту натрия при добавлении ионов  $\text{K}^+$ . Показано, что зависимость  $\varepsilon'(x)$  имеет немонотонный характер, возрастая при  $x$  от 0 до 0.50 и убывая при  $x$  от 0.50 до 1. С увеличением содержания группы  $\text{NO}_3$  в образцах  $\text{Na}(\text{NO}_2)_{1-x}(\text{NO}_3)_x$  происходит: возрастание  $\varepsilon'$ , уширение области фазового перехода и снижение  $T_i$ .

Добавление нитрата калия к нитриту натрия значительно повышает диэлектрическую проницаемость в твердых растворах  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$ , что, вероятно, связано с увеличением дефектности кристаллов и, как следствие, с возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации. На это указывает и температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma(T)$ .

Показано, что не только температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ , но  $\varepsilon$  существенно растет с ростом содержания Ge для  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  (Ga). Релаксационные потери зависят от концентрации свободных носителей.

## ГЛАВА 5. РОЛЬ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов:  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ;  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ ;  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ ;  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$ ;  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ;  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$ ;  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ .

### 5.1. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$

Полиморфные фазовые превращения в нитрате калия описаны в главе 4 (п.4.1). В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, сопровождающиеся изменением структуры и свойств. Фазовые переходы в титанате бария относятся к переходам типа смещения. При температурах выше 393 К титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Ниже температуры 393 К (температуры Кюри) происходит фазовый переход, и до температуры 278 К  $\text{BaTiO}_3$  является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса  $P4mm$ . При искажении формы ячейки скачком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от  $P_s = 18$  мкКл/см<sup>2</sup> вблизи точки Кюри до примерно 26 мкКл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и является примером многоосного сегнетоэлектрика [15].

При температурах ниже 278 К, происходит второй фазовый переход, кристалл становится ромбическим. В интервале температур 183 К – 203 К титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этих температур имеет ромбоэдрическую структуру. Во всех точках фазового перехода про-

исходит скачкообразное изменение параметров и объема ячейки. При всех переходах имеет место также температурный гистерезис, т.е. температура перехода зависит от того, охлаждается или нагревается кристалл.

Для прессованных образцов  $\text{KNO}_3$  с добавкой малых частиц (5 – 30 мкм)  $\text{BaTiO}_3$  в соотношении от 5 до 50 объемных процентов исследовались диэлектрические свойства и коэффициент гармоник. Включения титаната бария представляли собой частицы измельченной предварительно поляризованной керамики.

Для измерения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(T)$  на частоте 2 кГц использовался цифровой измеритель импеданса LCR-819, для измерений на частоте 1 МГц – измеритель импеданса E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Исследования проводились в температурном интервале от 473 К до 293 К. В качестве эталонных образцов использовались образцы поликристаллического нитрата калия, полученные по той же методике.

Методика температурных исследований амплитуды высших гармоник описана в главе 3 (п.3..). Измерительная система представляла собой генератор ГЗ-117 с максимальным выходным напряжением 10 В. Для измерений использовалась рабочая частота 2 кГц.

Перед исследованием свойств композитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС) были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник ( $\gamma = U_{3\omega}/U_{\omega}$ ) для поликристаллического образца  $\text{KNO}_3$  для оценки эффективности использования (рис. 5.1.1). На появление сегнетоэлектрического состояния указывает появление дополнительного изгиба кривой  $\varepsilon'(T)$  при охлаждении. Так же при охлаждении в температурной области от начала сегнетоэлектрического фазового перехода около 396 К до его завершения при температуре около 373 К присутствует резко выраженное возрастание коэффициента гармоник, что позволяет фиксировать наличие в образце сегнетоэлектрического состояния. Расстояние между минимальными значениями на кривой коэффициента гармоник и есть температурная область существования сегнетоэлектрической

фазы. Отсюда можно сделать вывод о том, что метод НДС позволяет более точно оценить температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия и его композитах.

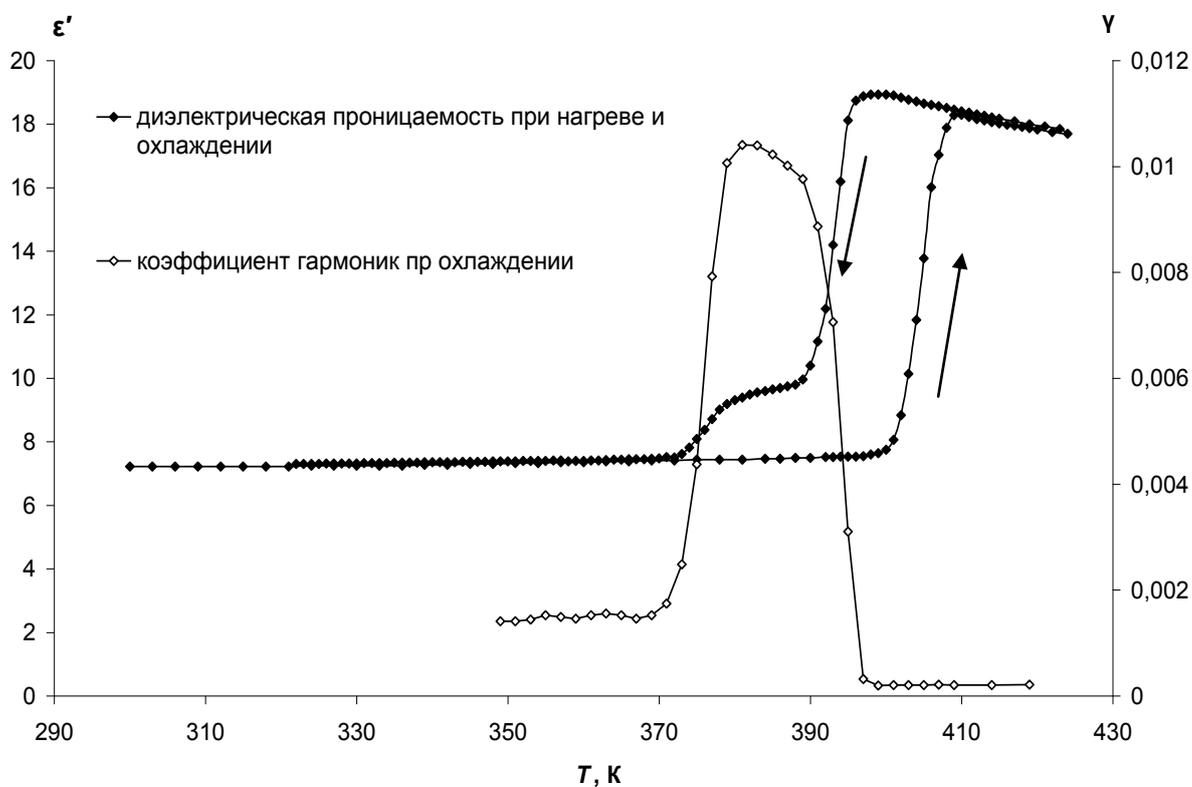


Рис. 5.1.1. Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении и коэффициента гармоник для поликристаллического  $\text{KNO}_3$  на частоте 2 кГц

Как показали измерения диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник композита  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ , включения малых частиц  $\text{BaTiO}_3$  приводят к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с чистым нитратом калия. На рис. 5.1.2 представлены температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{\text{привед}} = (\epsilon - \epsilon_{\text{min}})/(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$ ) образцов  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  для  $x$  в интервале от 0 до 0.5.

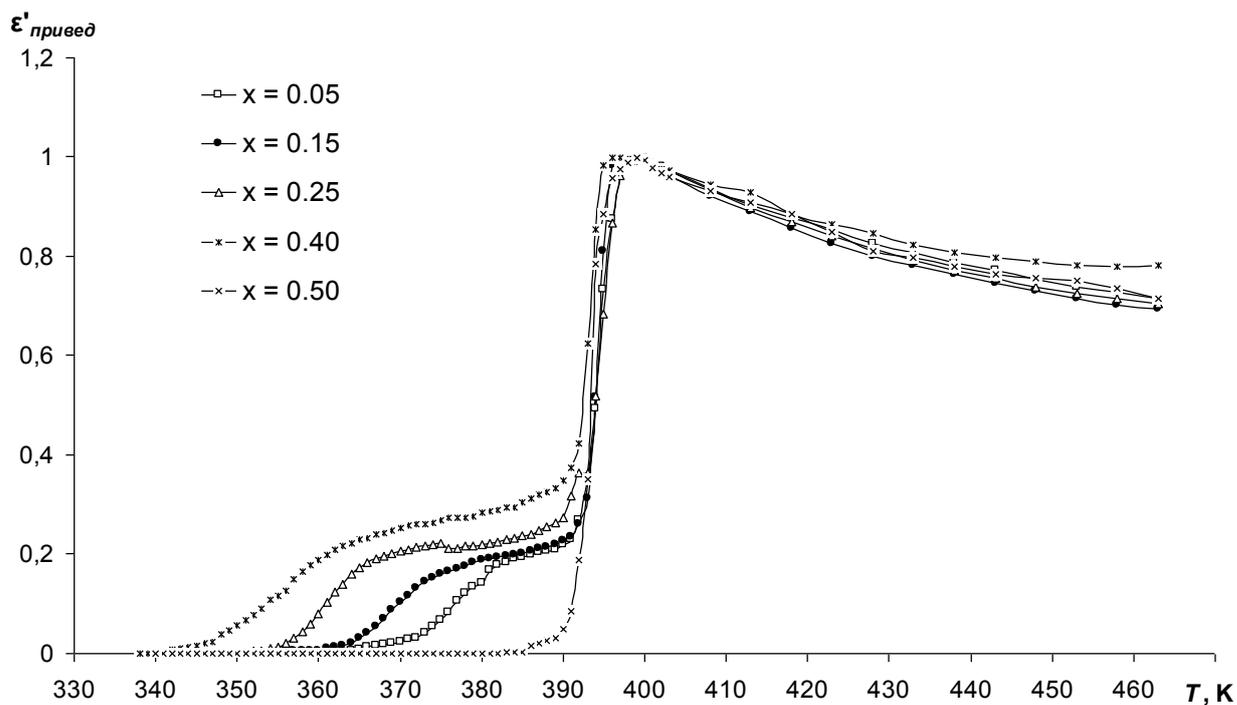


Рис. 5.1.2. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{привед}$   $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  при охлаждении на частоте 1 МГц

Экспериментальные данные указывают на то, что при увеличении содержания  $\text{BaTiO}_3$  в композите от  $x = 0.05$  до  $x = 0.40$  температурная область существования сегнетофазы увеличивается, а при  $x \geq 0.50$ , сегнетофаза не возникает вовсе. Об этом же свидетельствуют результаты по генерации высших гармоник (рис. 5.1.3): постепенное увеличение температурного интервала сегнетофазы происходит с возрастанием  $x$  до 0.40.

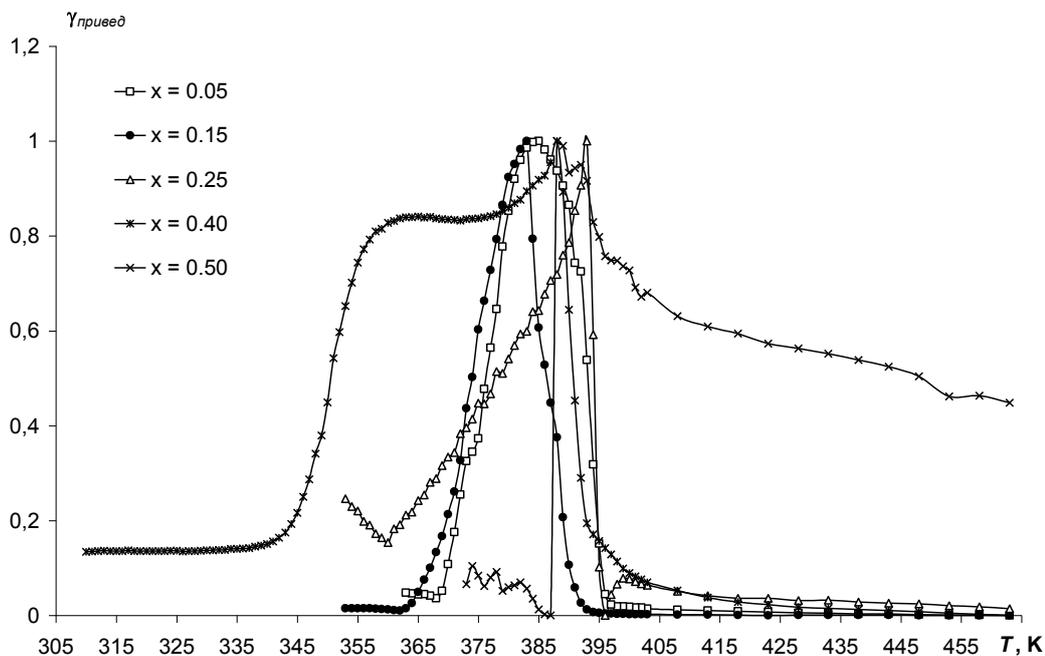


Рис. 5.1.3. Температурная зависимость относительной амплитуды третьей гармоники ( $\gamma_{\text{привед}} = (\gamma - \gamma_{\text{min}})/(\gamma_{\text{max}} - \gamma_{\text{min}})$ ) при охлаждении для  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$

По результатам исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств композита  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  для  $x$  в интервале от 0 до 0.5 была построена зависимость ширины температурного интервала существования сегнетофазы от состава композита.

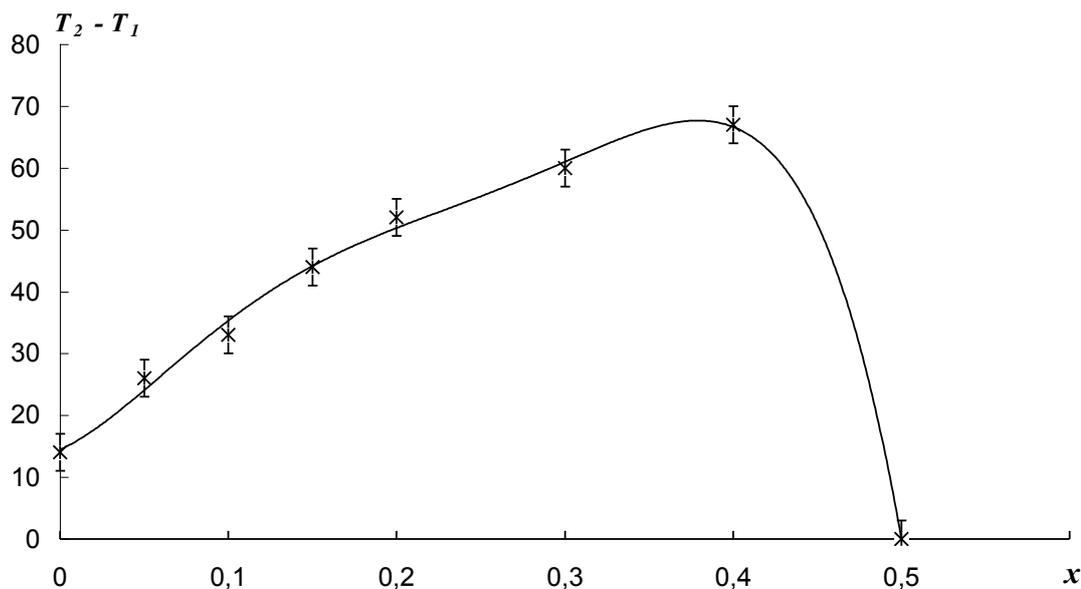


Рис. 5.1.4. Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от состава образца

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности, присущие композиту  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ . При увеличении объемного содержания частиц титаната бария наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы от 12 К для поликристаллического  $\text{KNO}_3$  до 65 К для композита с  $x = 0.40$ . В отличие от чистого  $\text{KNO}_3$ , где для появления сегнетофазы образец требуется прогреть до 453 К, в композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогревании уже до 423 К [336].

Для проверки влияния размеров частиц включений на диэлектрические свойства композитов нами были исследованы композиты одинакового состава  $(\text{KNO}_3)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ , но с разным размером частиц включений 3 – 5 мкм (рис. 5.1.5*a*) и 5 – 30 мкм (рис. 5.1.5*b*).

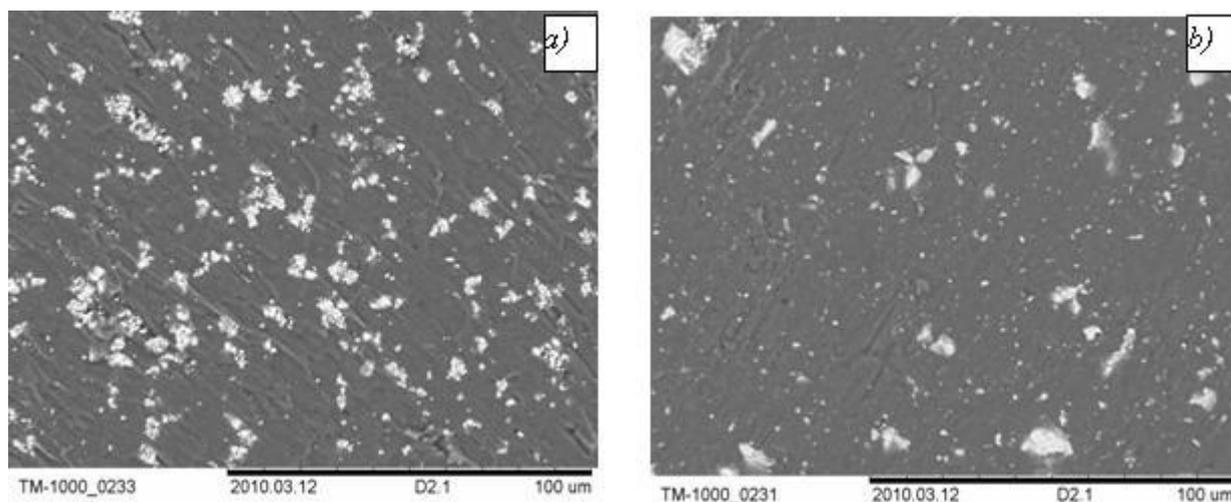


Рис. 5.1.5. Электронные фотографии композита  $(\text{KNO}_3)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ : *a*) с частицами порошка химически чистого титаната бария; *b*) с частицами предварительно поляризованной керамики  $\text{BaTiO}_3$ .

На рис. 5.1.6 представлен температурный ход приведенной диэлектрической проницаемости для первого и второго композитов. Как следует из графиков, для более крупных, предварительно поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  температурный интервал существования сегнетофазы в  $\text{KNO}_3$  на 10 градусов больше, чем в первом композите. Кроме того, из электронных фотографий следует, что малые частицы (рис. 5.1.5*a*)  $\text{BaTiO}_3$  слипаются, чем

компенсируют электрическое поле друг друга. Исчезновение сегнетофазы при  $x > 0.50$  можно объяснить возникновением состояния перколяции, когда частицы титаната бария касаются друг друга и взаимодействуют в основном между собой.

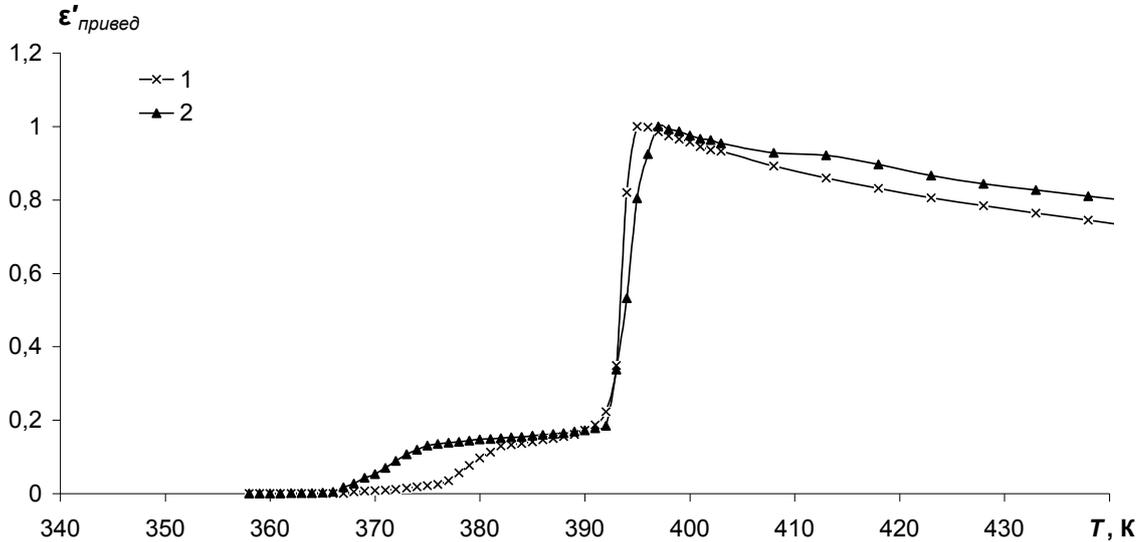


Рис. 5.1.6. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{привед}$   $(\text{KNO}_3)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$  при охлаждении на 1 МГц: 1) для включений из частиц порошка химически чистого титаната бария; 2) с частицами, полученными из предварительно поляризованной керамики  $\text{BaTiO}_3$

Проанализируем физическую природу расширения температурной области существования сегнетоэлектрического состояния  $\text{KNO}_3$  в присутствии спонтанно поляризованных частиц на примере  $\text{BaTiO}_3$ . Для этого рассмотрим массив микрочастиц, находящихся в матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае свободная энергия Гиббса системы может быть записана в виде суммы энергии матрицы ( $\text{KNO}_3$ ), энергии частиц  $\text{BaTiO}_3$  и энергии их связи, обусловленной электрическим взаимодействием дипольных частиц  $\text{BaTiO}_3$  с окружающей матрицей.

Простейшая модель, описывающая последовательность двух фазовых переходов, наблюдаемых в кристаллах  $\text{KNO}_3$ , включает два параметра: порядок  $\eta_1$  и  $\eta_2$  [337]

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha'_1 \eta_1^2 + \frac{1}{4} \beta'_1 \eta_1^4 + \frac{1}{6} \gamma'_1 \eta_1^6 + \alpha'_2 \eta_2^2 + \frac{1}{4} \beta'_2 \eta_2^4 + \frac{1}{6} \gamma'_2 \eta_2^6 - a \eta_1 \eta_2 E - \frac{1}{2} a E^2, \quad (5.1.1)$$

где  $\alpha'_1 = \alpha_1 \left( -T_{c1} \right)$ ,  $\alpha'_2 = \alpha_2 \left( -T_{c2} \right)$ ,  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  есть температуры Кюри верхних и нижних фазовых переходов,  $E$  – напряженность электрического поля. Остальные коэффициенты предполагаются постоянными. Минимизируя свободную энергию относительно параметра порядка при  $E = 0$ , получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta_1} &= \alpha_1 \eta_1 + \beta_1 \eta_1^3 + \gamma_1 \eta_1^5 = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_2} &= \alpha_2 \eta_2 + \beta_2 \eta_2^3 + \gamma_2 \eta_2^5 = 0 \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

Для различных значений коэффициентов в уравнении (5.1.2) рассмотрены следующие случаи: решение  $\eta_1 = \eta_2 = 0$  соответствует фазе I; уравнение  $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$  ассоциируется с сегнетоэлектрической фазой III;  $\eta_1^2 \neq 0$  и  $\eta_2^2$  или  $\eta_1^2 = 0$  и  $\eta_2^2 \neq 0$  приписывается фазе II. Спонтанная поляризация в фазе III имеет форму:

$$\frac{\partial F}{\partial E} = -\alpha \eta_1 \eta_2. \quad (5.1.3)$$

Точный анализ уравнения (5.1.3) представляет собой отдельную проблему и не является целью данной работы. Однако из вышеизложенного следует, что введением дополнительного параметра  $\Delta F$  в разложение свободной энергии в теории Ландау-Гинзбурга можно описать влияние поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  на фазовые переходы, наблюдаемые в  $\text{KNO}_3$ . В качестве дополнительного параметра  $\Delta F$  естественно учесть энергию диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Delta F_{dd} = \sum_{i,j} \int_{V_i} \int_{V_j} \left[ \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j^*}{r_{ij}^3} - \frac{3 \mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i^* \mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j^*}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j = \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* \quad (5.1.4)$$

где  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{p}_j$  – поляризация частиц  $\text{KNO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$  соответственно,  $r_{ij}$  является экстрополяционной длиной, которая определяется распределением частиц в образце. Согласно [337] при рассмотрении взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде нужно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Это отличие приводит к тому, что в гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$

фигурируют не истинные дипольные моменты, а их некоторые эффективные значения  $\mathbf{p}^*$ ,  $\mathbf{E}^*$  – эффективное локальное поле, действующее на  $i$ -й диполь со стороны ближайших частиц.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако из общих физических соображений можно заключить, что дипольные моменты в частицах  $\text{KNO}_3$  ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц  $\text{BaTiO}_3$ , тогда  $\Delta F_{dd} > 0$  и устойчивость сегнетофазы возрастает. Это можно объяснить тем, что переориентация каждого диполя затруднена, так как для этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольными моментами частиц  $\text{BaTiO}_3$ . Чем ближе частицы расположены друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, сегнетофаза устойчива в более широком температурном интервале. Если оценить электрическое поле, создаваемое монодоменной частицей  $\text{BaTiO}_3$  с  $P_s = 26$  мкКл/см<sup>2</sup> и размером 1 мкм, то на расстоянии 0.1 мм по направлению дипольного момента в вакууме напряженность составляет порядка 100 В/см; для частицы с размером 5 мкм это поле составляет  $1.2 \cdot 10^4$  В/см; а для частицы 10 мкм это поле составляет уже  $1.87 \cdot 10^5$  В/см. Откуда следует вывод, что свойства композита будут определяться не только процентным содержанием титаната бария, но и размером частиц [338].

Таким образом, проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрическом композите  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  степень влияния частиц  $\text{BaTiO}_3$  на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$  определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.

## 5.2. Сегнетоэлектрические свойства композитов

$(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$  и  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$

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

Ниобат калия ( $\text{KNbO}_3$ ) является сегнетоэлектриком первого рода с точкой Кюри вблизи 708 К. В процессе охлаждения кристаллы  $\text{KNbO}_3$  обнаруживают ту же последовательность фазовых переходов, что и  $\text{BaTiO}_3$ . Полярная фаза ниже 708 К обладает тетрагональной симметрией, при 498 К симметрия становится ромбической и, наконец, при 263 К – ромбоэдрической [14]. Все эти фазовые переходы являются переходами первого рода и обнаруживают заметный температурный гистерезис.

Вуд, а затем Ширане и др. [339] изучая температурную зависимость параметров ячейки кристаллов  $\text{KNbO}_3$  показали, что максимальное значение тетрагональности  $c/a$  в случае  $\text{KNbO}_3$  равно 1.017, в то время как для  $\text{BaTiO}_3$  эта величина не превосходит 1.010. Последнее приводит к тому, что ниобат калия имеет большее значение спонтанной поляризации вблизи точки Кюри ( $P_s = 26$  мкКл/см<sup>2</sup> для  $\text{KNbO}_3$  и  $P_s = 18$  мкКл/см<sup>2</sup> для  $\text{BaTiO}_3$ ) и большее значение константы Кюри-Вейсса ( $C = 2.4 \cdot 10^5$  для  $\text{KNbO}_3$  и  $C = 1.7 \cdot 10^5$  для  $\text{BaTiO}_3$ ) [339].

Титанат свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ) – широко распространенный сегнетоэлектрик, имеющий структуру перовскита. При комнатной температуре имеет тетрагональную структуру (пр. гр.  $P4mm$ ). При нагревании до температуры Кюри, равной 766 К, испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход из тетрагональной полярной в кубическую неполярную фазу. Среди сегнетоэлектриков характеризуется одним из наиболее высоких значений спонтанной поляризации при комнатной температуре – 75 мкКл/см<sup>2</sup> [339].

Ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) является одноосным сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой ( $a = 5.47$  Å,  $\alpha = 53.72^\circ$ , пространственная группа  $R3c$ ) и температурой Кюри  $\sim 1483$  К. Хотя кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  не обладают

перовскитовой структурой, они имеют решетку  $ABO_3$  с кислородными октаэдрами. Структура кристаллов при комнатной температуре, состоит из последовательности искаженных кислородных октаэдров, соединенных своими гранями вдоль полярной оси  $c$  3-го порядка. В отличие от перовскитовых сегнетоэлектриков относительный сдвиг катионов от возможных неполярных положений очень велик, что приводит к большим значениям спонтанной поляризации ( $\sim 70$  мкКл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре [14]).

Сегнетоэлектрические свойства композита  $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$ . Для проведения исследований диэлектрических свойств композита  $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$  были получены образцы  $KNO_3$  с добавкой малых частиц ( $\leq 30$  мкм)  $KNbO_3$  в соотношении от 0 до 60 объемных процентов.

Из температурного хода приведенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{привед}$  следует, что добавление малых частиц  $KNbO_3$  к  $KNO_3$  приводит к большему расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с образцами чистого нитрата калия (рис. 5.2.1).

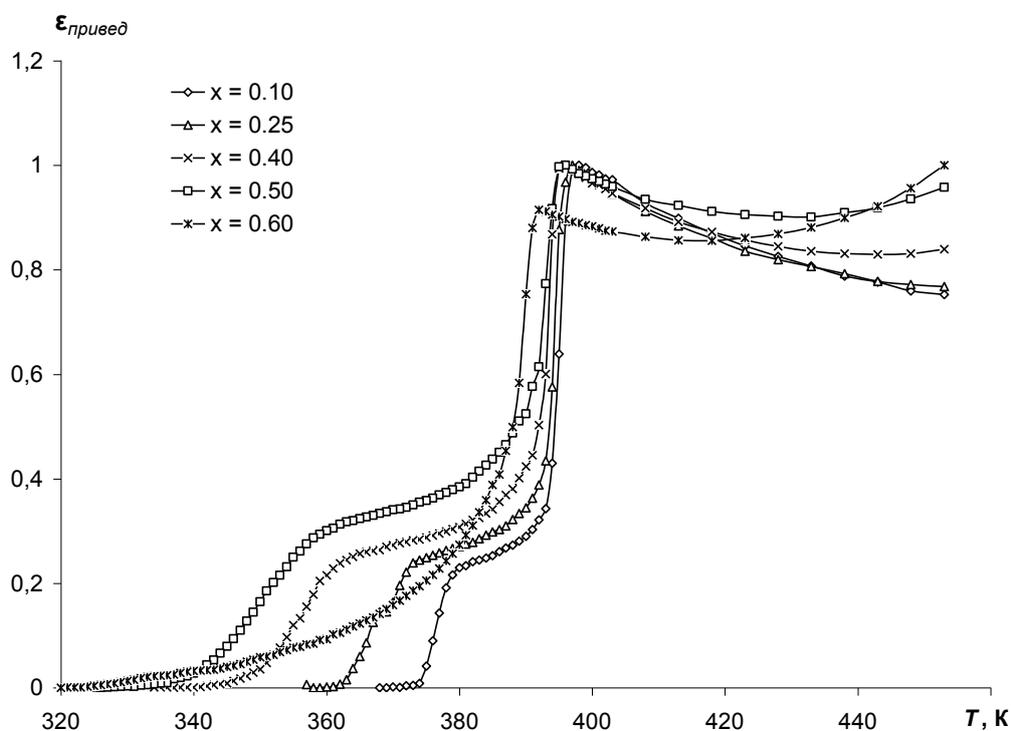


Рис. 5.2.1. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{привед}$  для  $(KNO_3)_{1-x} - (KNbO_3)_x$  при охлаждении

С увеличением доли частиц  $\text{KNbO}_3$  в образцах  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$  наблюдается рост максимального значения диэлектрической проницаемости (рис. 5.2.2), что вероятнее всего обусловлено наличием поляризации Максвелла-Вагнера.

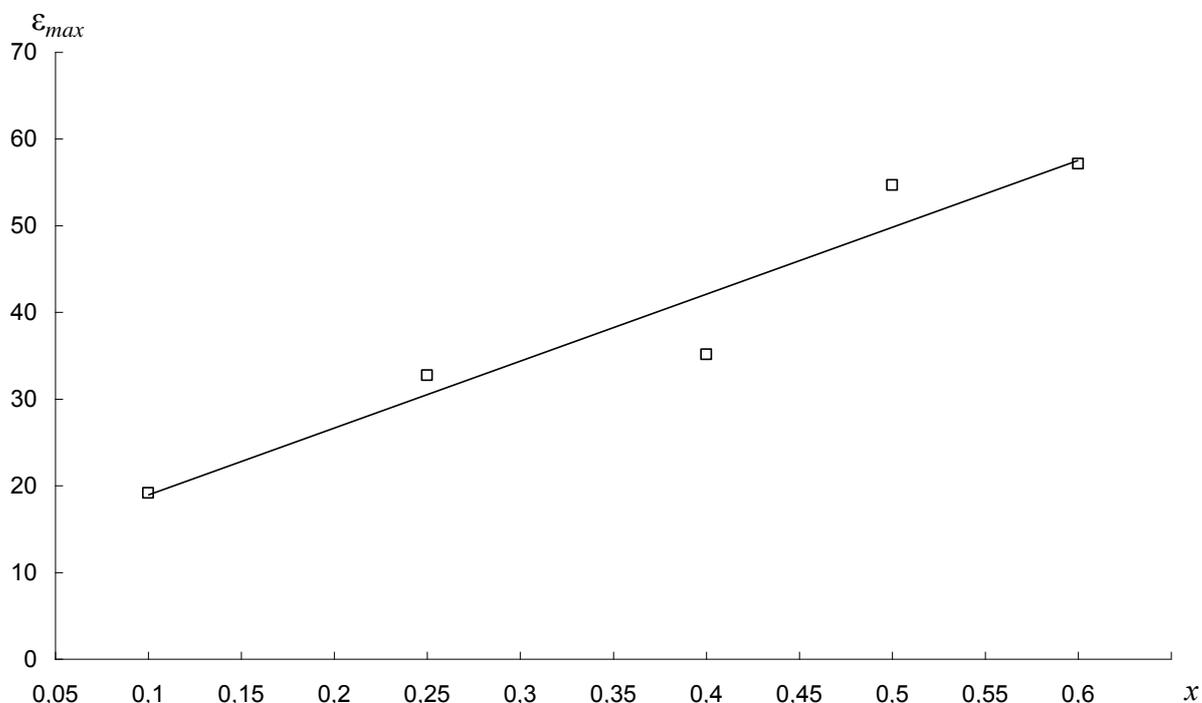


Рис. 5.2.2. Зависимость  $\epsilon_{max}$  от доли  $\text{KNbO}_3$  в композите  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$

Исходя из результатов диэлектрических измерений (рис. 5.2.1) сложно определить наличие сегнетоэлектрического состояния в композите при  $x = 0.6$ . Полученные результаты по генерации высших гармоник (рис. 5.2.3) свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрического состояния в композите  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$  при  $x = 0.60$ , что скорее всего связано с сильным размытием нижнего фазового перехода, и одновременным сосуществованием в этой области сегнето- и парафаз. Исходя из экспериментальных данных, сегнетоэлектрическое состояние композита  $(\text{KNO}_3)_{0.40} - (\text{KNbO}_3)_{0.60}$  сохраняется вплоть до 303 К. Это свидетельствует об увеличении температурной области существования сегнетофазы по сравнению с чистым нитратом калия на 80 К.

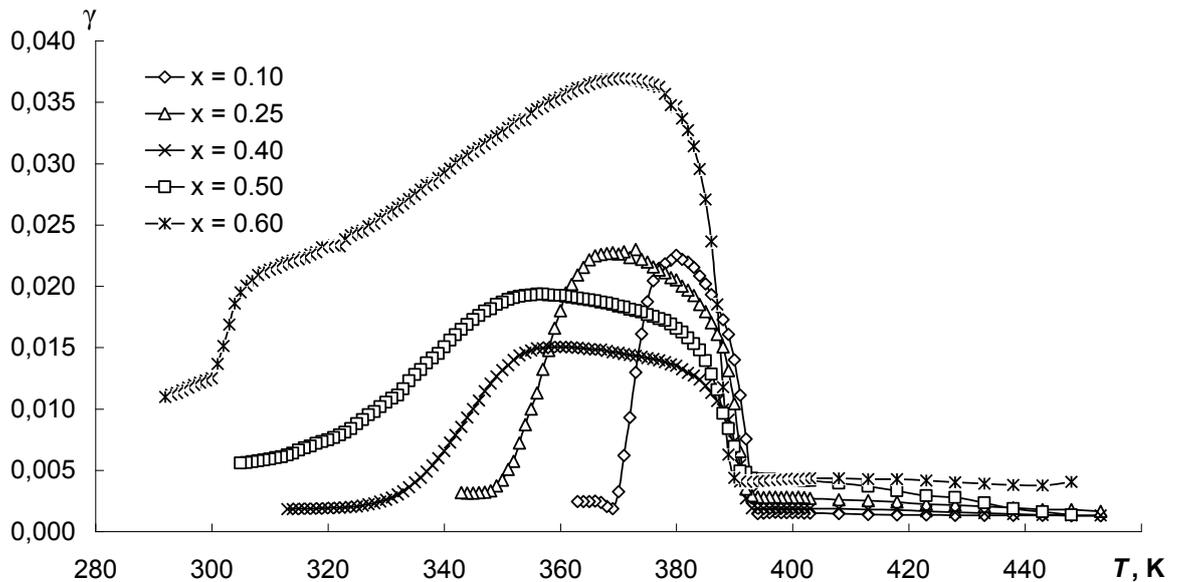


Рис. 5.4.3 Зависимость коэффициента гармоник от температуры для  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$  при охлаждении

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности поведения композита  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$  [340]: эффекты взаимодействия частиц в композите приводят к расширению сегнетофазы  $\text{KNO}_3$ , однако это расширение меньше, чем для  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)$  при том же процентном содержании объемной доли включений; в отличие от  $\text{BaTiO}_3$  введение в состав композита частиц  $\text{KNbO}_3$  при  $x \geq 0.50$  не приводит к исчезновению сегнетофазы.

Сегнетоэлектрические свойства композитов  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$  и  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$ . Исследования амплитуды третьей гармоники прессованных образцов  $\text{KNO}_3$  с добавкой малых частиц ( $\leq 30$  мкм)  $\text{PbTiO}_3$  для  $x$  от 0.05 до 0.60 показали, что при увеличении содержания  $\text{PbTiO}_3$  в композите температурная область существования сегнетофазы увеличивается по сравнению с чистым нитратом калия на 23 К (рис. 5.2.4) [341].

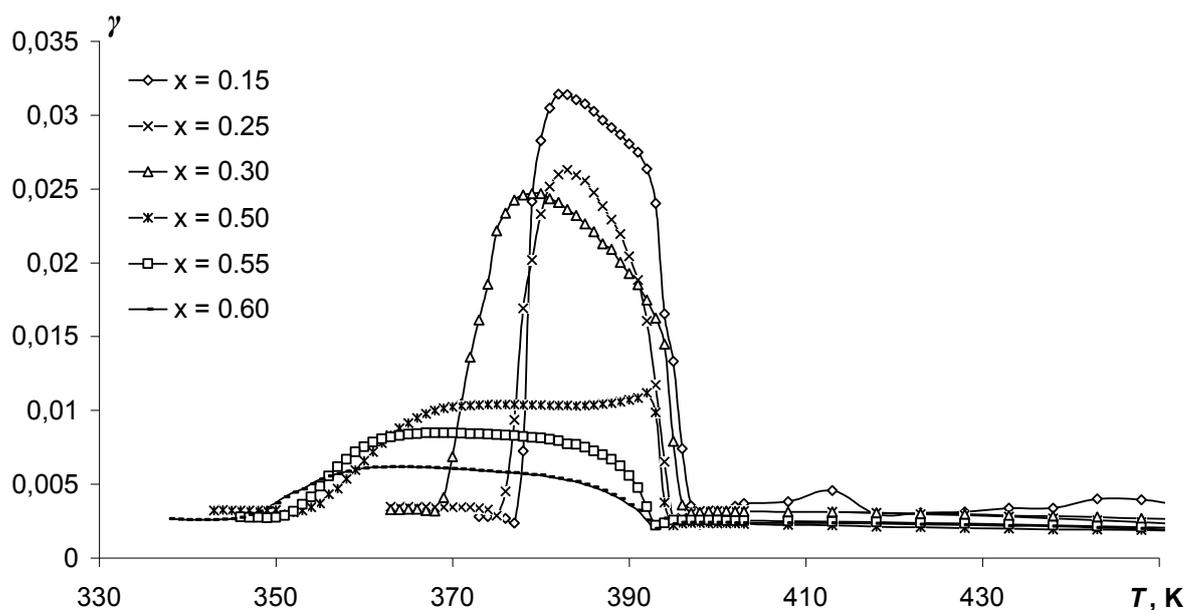


Рис. 5.2.4. Зависимость коэффициента гармоник от температуры для  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$  при охлаждении

На рисунке 5.2.5 представлена зависимость приведенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{привед}}$  от температуры для композитов  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$  на частоте 1 МГц. Приведенные значения диэлектрической проницаемости используются для того, чтобы четко отследить температурные интервалы существования сегнетофазы для каждого состава.

Из данной зависимости следует, что с увеличением объемной доли ниобата лития до  $x = 0.30$  происходит увеличение интервала существования сегнетофазы, при  $x = 0.50$  сегнетоэлектрическое состояние исчезает вовсе. Ниобат лития находится в сегнетофазе на всем исследуемом интервале температур. Это значит, что каждый отдельный диполь  $\text{LiNbO}_3$  обладает собственным сильным и стабильным электрическим полем во всей исследуемой области температур. Каждый диполь ниобата лития окружен диполями нитрата калия. В состоянии сегнетофазы диполи нитрата калия выстраиваются в своих доменах в одном направлении. Соседние диполи лития в этом интервале температур сонаправлены с диполями нитрата калия. Вектор напряженности электрического поля, созданного диполями ниобата лития, не изменяет своего направления, так как выход из сегнетофазы у  $\text{LiNbO}_3$  происходит при

температуре 1483 К. То есть поле диполей ниобата лития препятствует дизо-риентации диполей нитрата калия, тем самым, продляя температурную область существования сегнетофазы у  $\text{KNO}_3$  [342].

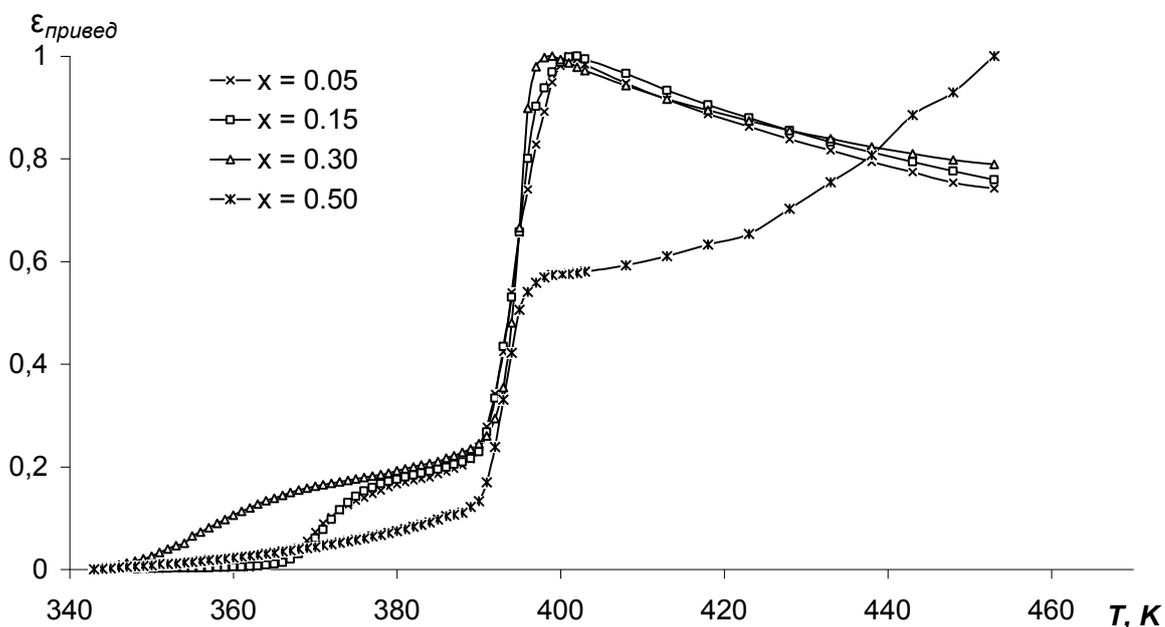


Рис. 5.2.5. Зависимость приведенной диэлектрической проницаемости от температуры  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$  для  $x$  от 0.05 до 0.50

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности, присущие исследованным композитам. При увеличении объемного содержания частиц примеси наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы. В отличие от чистого  $\text{KNO}_3$ , где обязательным условием появления сегнетофазы является прогрев образца выше 445 К, в исследуемых композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогреве уже до 425 К.

На рис. 5.2.6 представлены зависимости ширины температурного интервала существования сегнетофазы от составов композитов, из которого трудно установить определенную закономерность влияния включений на стабилизацию сегнетофазы в нитрате калия.

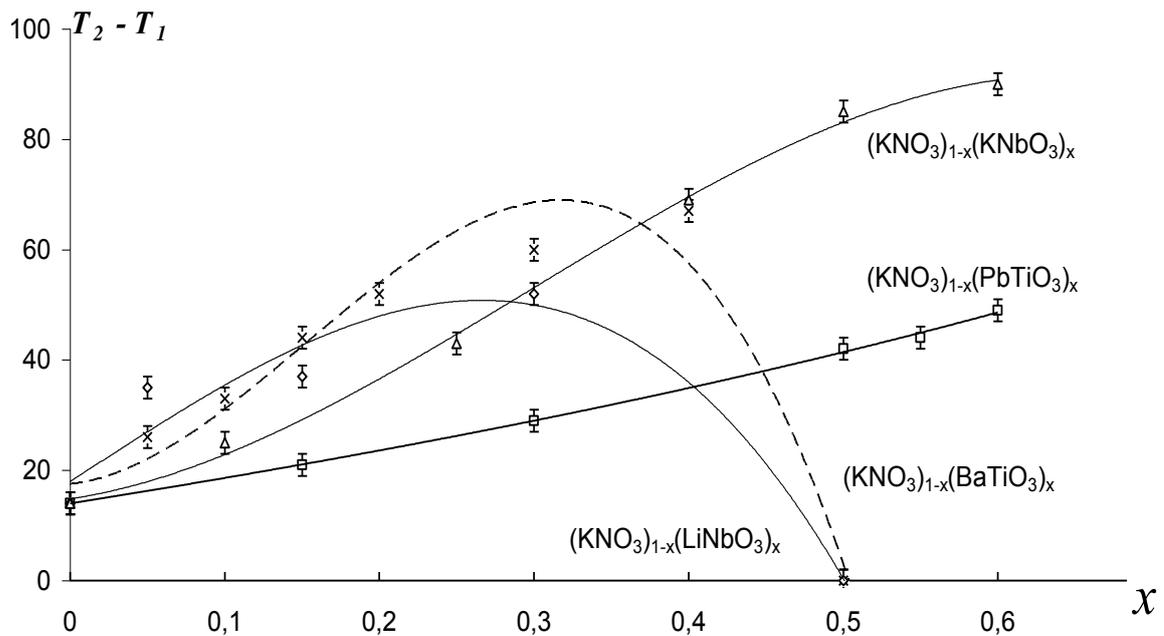


Рис. 5.2.6. Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от составов образцов

Отсутствие закономерности в поведении композитов на основе нитрата калия с различными включениями можно объяснить в рамках теории Ландау-Гинзбурга. Дополнительный параметр  $\Delta F_{dd}$ , описывающий диполь-дипольное взаимодействие в композите, будет складываться из энергии взаимодействия частиц нитрата калия между собой, из энергии взаимодействия частиц нитрата калия с частицами включений и энергии взаимодействия частиц включений между собой. Энергия взаимодействия будет определяться рядом факторов: величиной и направлением спонтанной поляризации каждой из частиц компонентов композита, величиной диэлектрической проницаемости компонентов и расстоянием между взаимодействующими частицами. С изменением доли включений будет меняться величина каждого из слагаемых в  $\Delta F_{dd}$ . Помимо этого достаточно сложно оценить расстояние между взаимодействующими частицами, величина которого также будет меняться в зависимости от доли включений и от размеров частиц включений. Таким образом, описание закономерностей изменения температурного интервала существования сегнетоэлектрического состояния в таких композитах является сложной задачей.

### 5.3. Влияние состава композита на диэлектрические свойства и температуры фазовых переходов в $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$

Для выполнения диэлектрических исследований композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ готавливались три вида образцов: 1 – порошок нитрита натрия с частицами титаната бария размером 5 – 30 мкм при  $x = 0.05$ ; 2 – порошок нитрита натрия с частицами титаната бария размером 5 – 30 мкм при  $x = 0.10$ ; 3 – порошок нитрита натрия с частицами титаната бария размером 3 – 5 мкм при  $x = 0.10$ . Для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  использовался широкополосный спектрометр Novocontrol в частотном диапазоне 0.1 Гц – 10 МГц и температурном интервале от 273 К до 473 К. Измерения проводились в режиме нагрев-охлаждение с точностью до 0.01 градуса. Скорость изменения температуры составляла 1 градус в минуту. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Для удаления адсорбированной воды образцы прогревались в течение 30 минут при температуре 393 К.

На рис. 5.3.1 представлены электронные фотографии образцов композита  $(\text{NaNO}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$  с разным размером включений титаната бария, которые представляют собой матрицу нитрита натрия (темный фон) с частицами титаната бария (светлые включения).

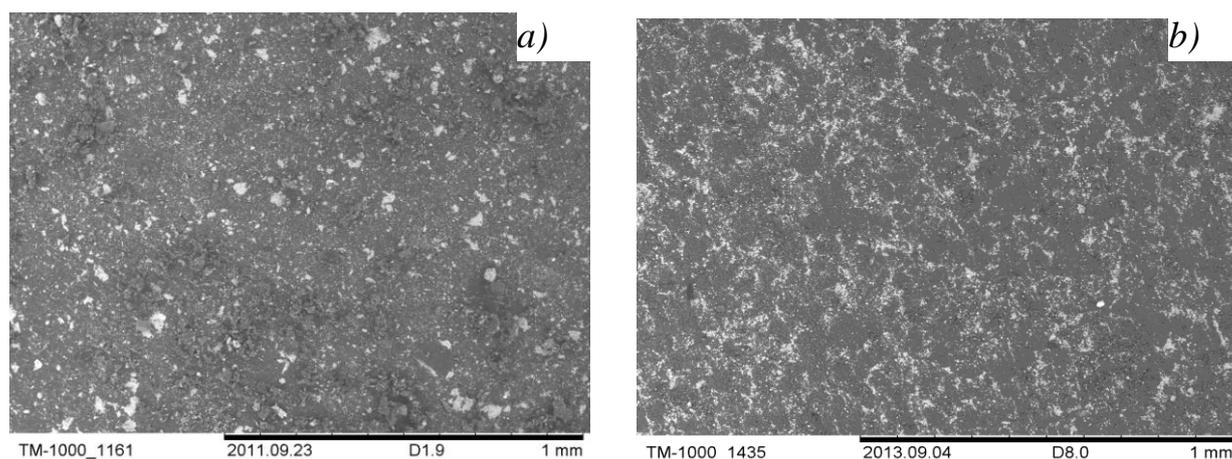


Рис. 5.3.1. Электронные фотографии композита  $(\text{NaNO}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ : *a*) композит с размером частиц включений титаната бария 5 – 30 мкм; *б*) композит с размером частиц включений титаната бария 3 – 5 мкм

Из представленных электронных фотографий видно, что у образцов с одинаковым процентным содержанием титаната бария, но с разным размером частиц, площадь поверхностного контакта между частицами включений и матрицей различается.

Как показали исследования, на температурной зависимости диэлектрической проницаемости образца 2 при нагреве присутствуют два максимума  $\epsilon'(T)$  первый соответствует переходу из сегнетоэлектрической в несоизмеримую фазу, второй – переходу из несоизмеримой фазы в параэлектрическую (рис. 5.3.2). Температура перехода в параэлектрическую фазу практически не изменяется по сравнению с чистым нитритом натрия и соответствует  $T_i = 435$  К. Переход же в несоизмеримую фазу при нагреве происходит при  $T_c = 419$  К, тогда как в чистом нитрите натрия  $T_c = 434$  К.

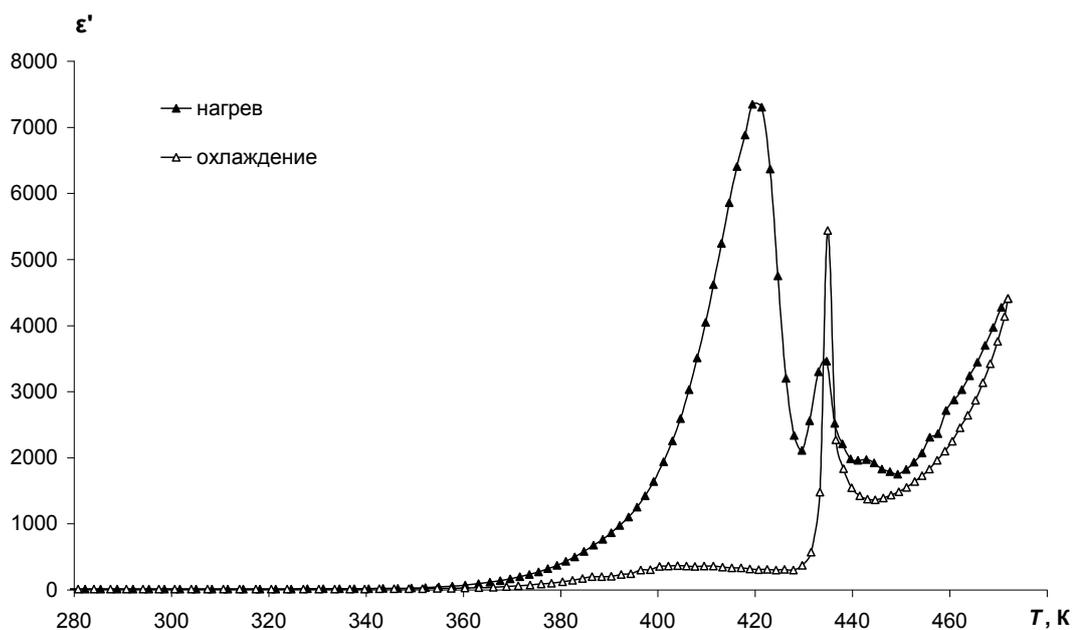


Рис. 5.3.2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости композита  $(\text{NaNNO}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$  на частоте 10 Гц

На рисунках 5.3.3 и 5.3.4 представлены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, которые демонстрируют значительную низкочастотную дисперсию исследуемого композита, существенно большую, чем у чистого  $\text{NaNNO}_2$ . Для действительной части диэлектрической проницаемости максимальное значе-

ние  $\epsilon(T)$  на частоте 0.1 Гц достигает  $\sim 2 \cdot 10^6$ , на частоте 10 Гц это значение уменьшается уже до  $\sim 7 \cdot 10^4$ . С ростом частоты аномалия размывается, но её ещё можно заметить на частотах порядка  $5 \cdot 10^4$  Гц

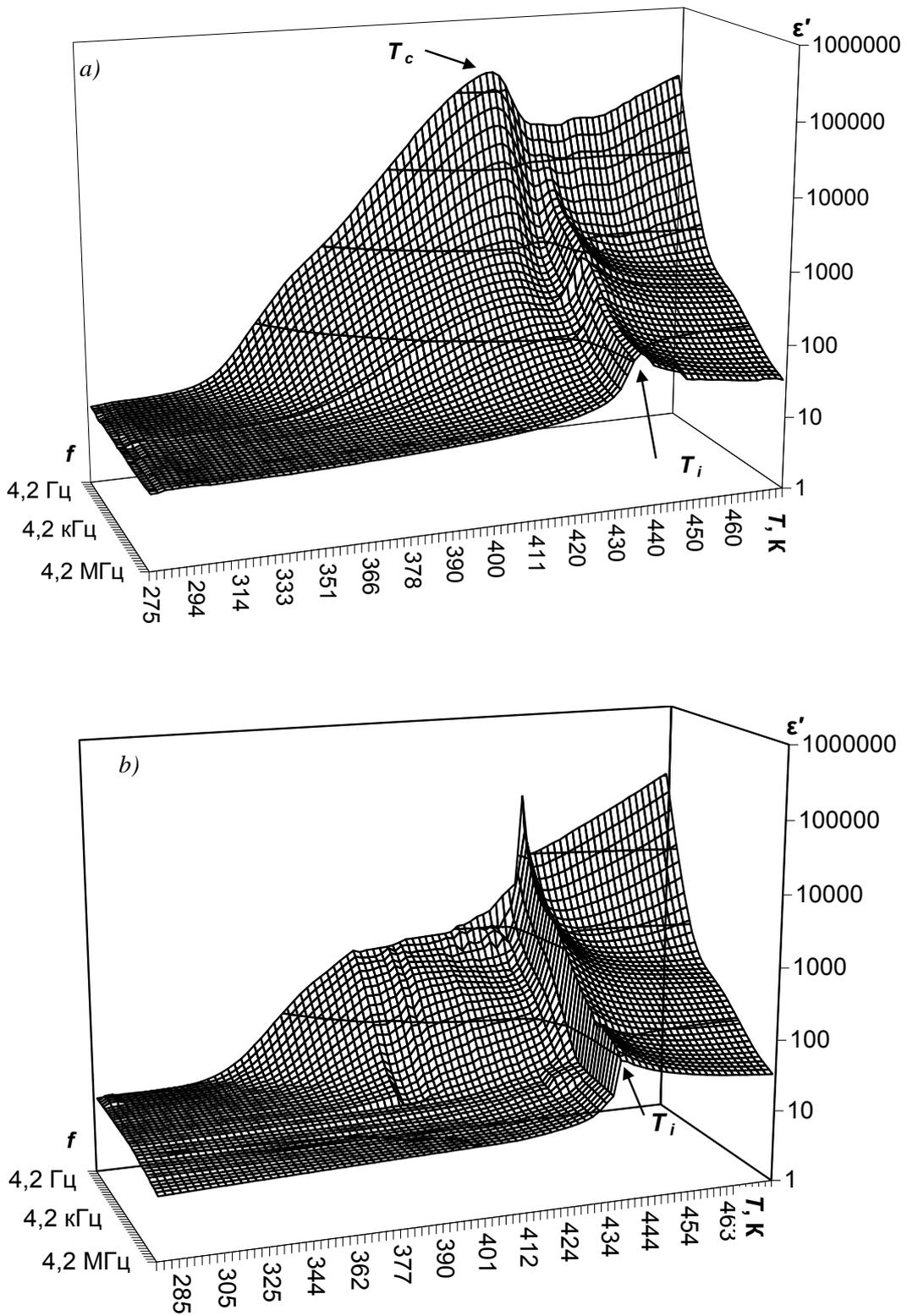


Рис. 5.3.3. Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости композита  $(\text{NaN}\text{O}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ : *a*) нагрев; *b*) охлаждение

На зависимости  $\text{tg } \delta(T)$  (рис. 5.3.4) эта аномалия заметна до частот порядка  $5 \cdot 10^6$  Гц. При охлаждении максимум  $\epsilon(T)$  значительно размыт, но аномалия видна до частот  $\sim 2 \cdot 10^2$  Гц. На зависимости  $\text{tg } \delta(T)$  эта аномалия заметна до частот порядка  $5 \cdot 10^4$  Гц [343].

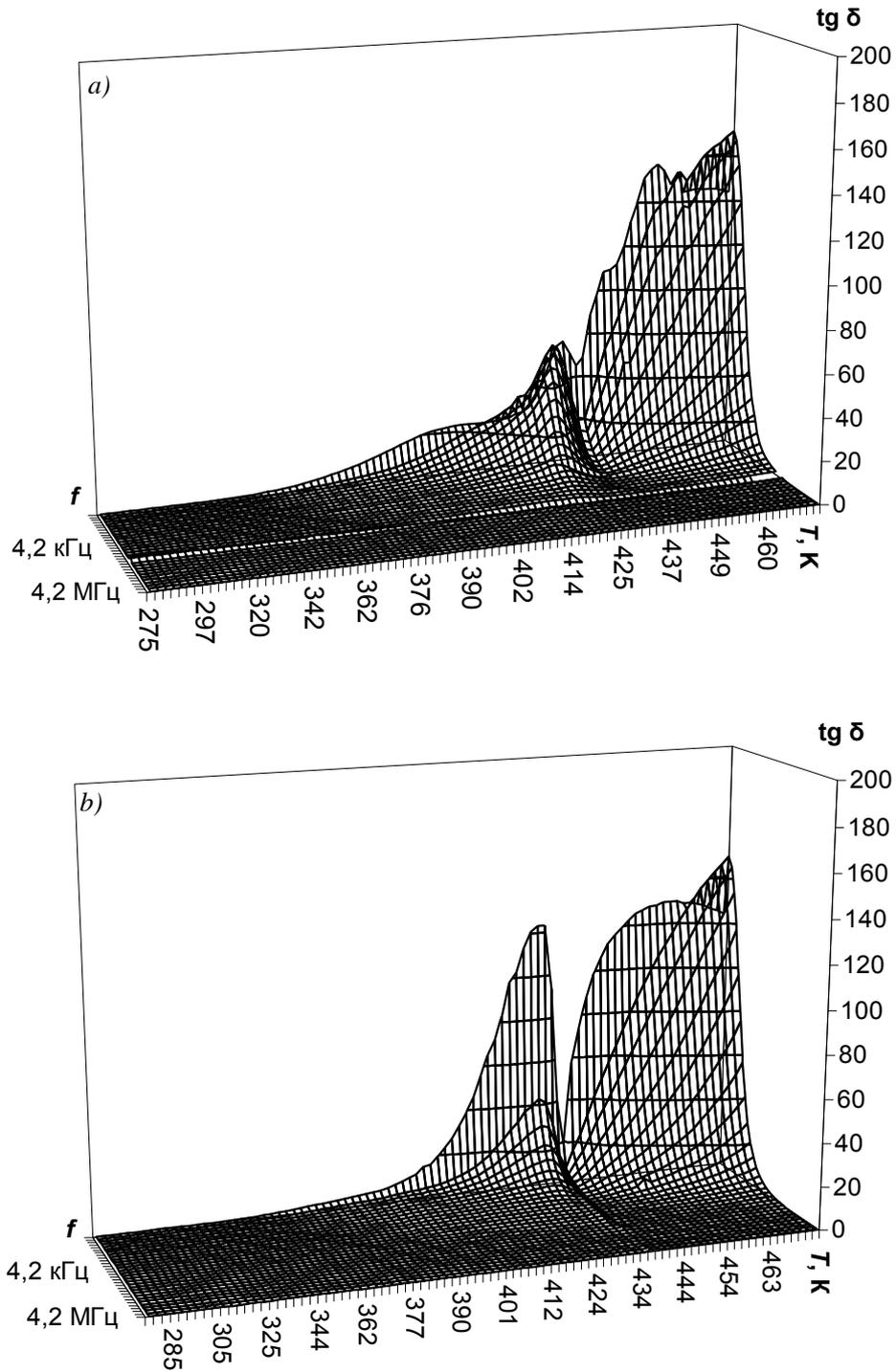


Рис. 5.3.4. Температурно-частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь композита  $(\text{NaNO}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ : *a*) нагрев; *b*) охлаждение

Из экспериментальных данных следует, что температура перехода в несоизмерную фазу не зависит от процентного соотношения компонент в композите и от размеров частиц включений. На рис. 5.3.5 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов разных составов ( $x = 0.05$  и  $x = 0.10$ ) и с различным размером частиц включений, из которого следует, что переход в несоизмерную фазу для всех образцов происходит при одной и той же температуре 419 К. Кроме этого, у образца 3, состоящего из измельченного поликристаллического нитрита натрия и мелкодисперсного порошка титаната бария, наблюдается дополнительный максимум диэлектрической проницаемости при 399 К, соответствующий вкладу титаната бария [344].

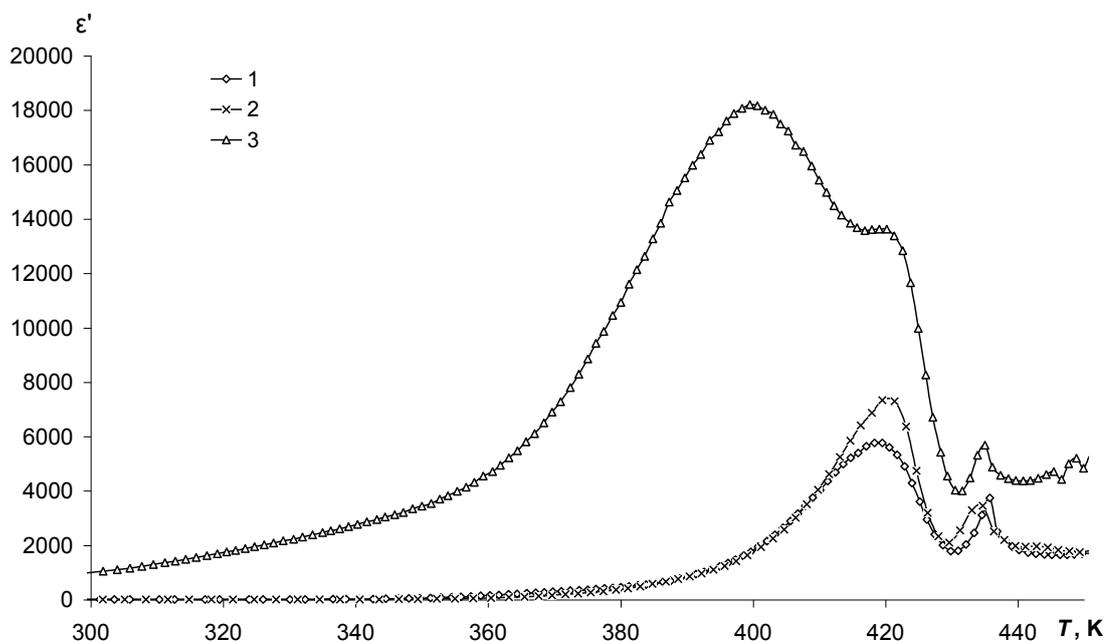


Рис. 5.3.5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов композита  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ : 1 – порошок нитрита натрия с частицами титаната бария размером 5 – 30 мкм при  $x = 0.05$ ; 2 – порошок нитрита натрия с частицами титаната бария размером 5 – 30 мкм при  $x = 0.10$ ; 3 – порошок нитрита натрия с частицами титаната бария размером 3 – 5 мкм при  $x = 0.10$

В связи с тем, что диэлектрическая проницаемость – величина комплексная, то с увеличением действительной части происходит увеличение и ее мнимой части  $\epsilon''$ . Из рисунка 5.3.6 следует, что для образцов с одинаковым

процентным составом, но с различным размером частиц включений титаната бария в области сегнетоэлектрической фазы значения действительной (рис. 5.3.6а) и мнимой (рис. 5.3.6б) частей диэлектрической проницаемости существенно отличаются. В параэлектрической фазе для разных размеров включений значения  $\epsilon$  практически совпадают.

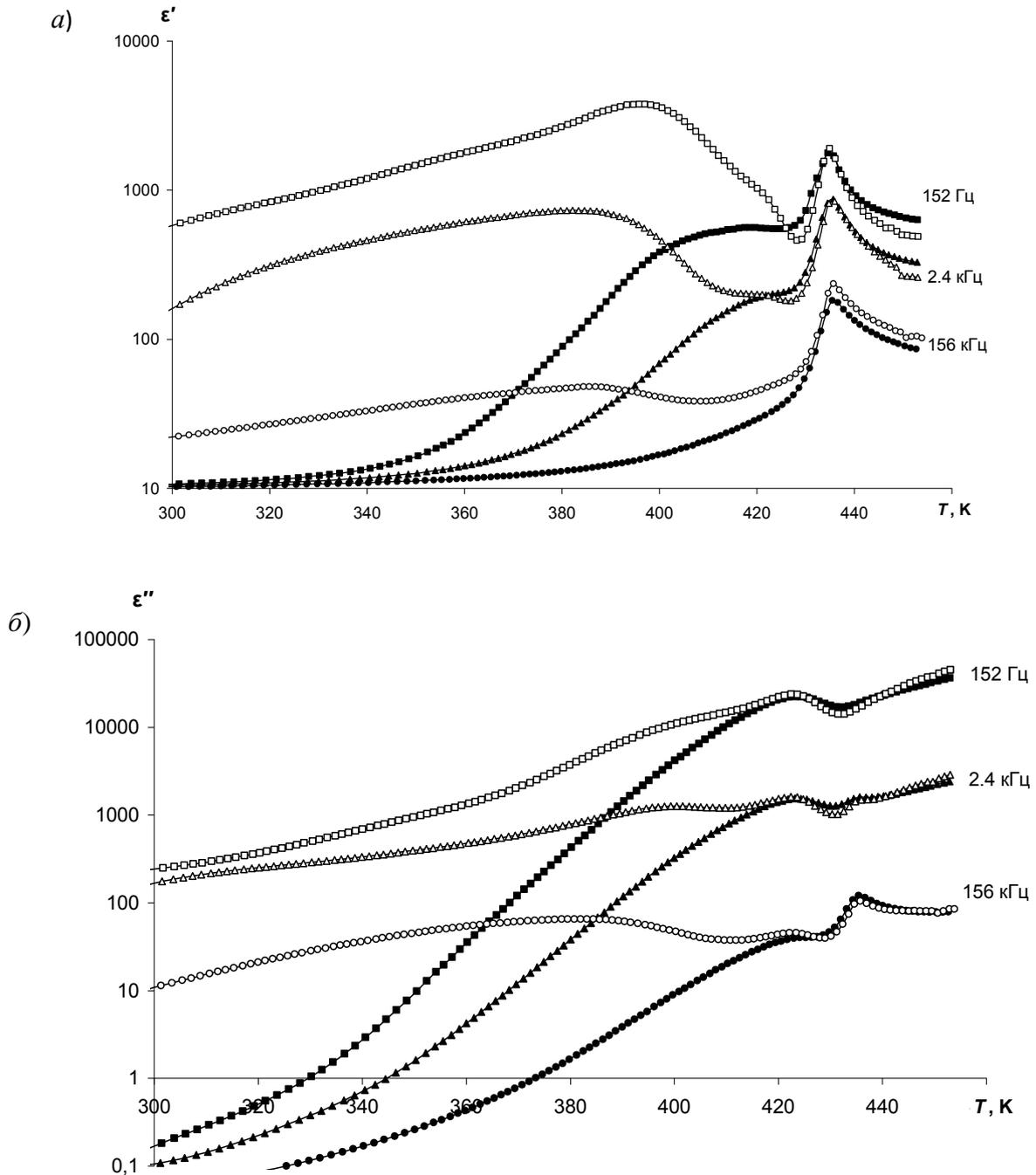


Рис. 5.3.6. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости образцов композита  $(\text{NaNO}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$  на разных частотах при нагреве. Черные маркеры – образец 2, белые маркеры – образец 3

При дальнейшем охлаждении значения диэлектрической проницаемости для разных размеров частиц включений практически совпадают (рис.5.3.7).

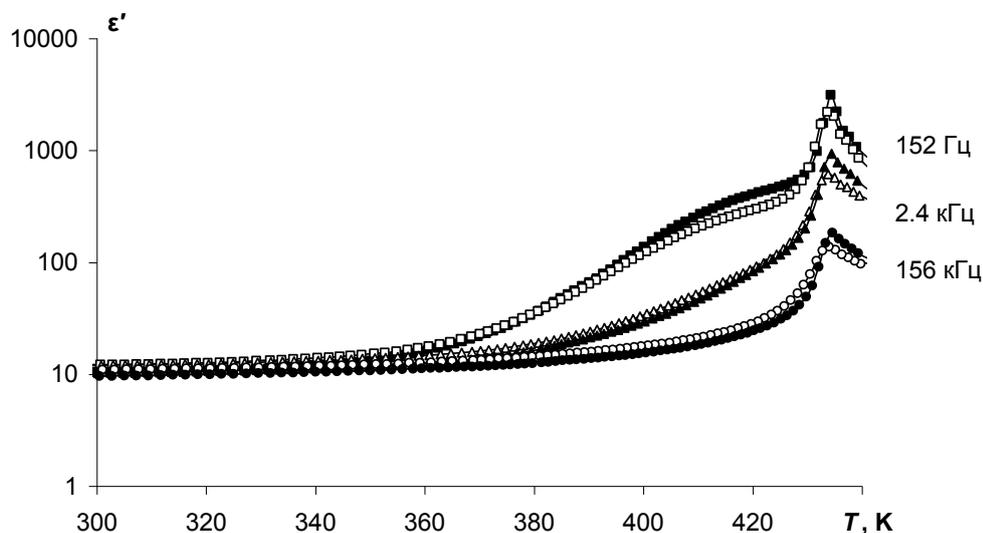


Рис. 5.3.7. Температурная зависимости действительной диэлектрической проницаемости образцов композита  $(\text{NaNO}_2)_{0.90} - (\text{BaTiO}_3)_{0.10}$  на разных частотах при охлаждении. Черные маркеры – образец 2, белые маркеры – образец 3

Полученные результаты можно объяснить с помощью феноменологической теории Ландау-Гинзбурга для сегнетоэлектриков с несоизмерной фазой [12,57,58], для которой обычно используется неравновесный термодинамический потенциал вида:

$$F = F_1[\eta_i(X_i)] + F_2\left[\eta_i, \frac{\partial^n \eta_i}{\partial X_j^n}\right], \quad (5.3.1)$$

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

$$\alpha \mathbf{q} \supseteq \alpha_o(T, x) + \sum_n \alpha_o(T, x)(\mathbf{q} - \mathbf{q}_c)^n, \quad (5.3.2)$$

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

При наличии однокомпонентного параметра порядка ( $\eta // X$ ) и одного направления модуляции ( $\mathbf{q} // Z$ ) плотность термодинамического потенциала (5.3.1) будет иметь вид [15]:

$$F = F_o + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\delta}{2}\left(\frac{\partial\eta}{\partial Z}\right)^2 + \frac{g}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial Z^2}\right)^2; \quad (5.3.3)$$

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

В точке Лифшица с координатами  $T_l, x_l$  на фазовой диаграмме  $T(x)$  [58] коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  одновременно равны нулю. В предположении линейной зависимости  $\delta \sim (x_l - x)$  и  $g = \text{const}$  в окрестности этой точки ожидается [344]

$$q_o^2 \sim (x - x_l), \quad T_i - T_c \sim (x - x_l)^2, \quad (5.3.4)$$

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

Однако в случае композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  температура максимума  $\varepsilon(T_c)$  практически не меняется от концентрации  $\text{BaTiO}_3$  с при переходе с  $x = 0.05$  на  $x = 0.10$  и не зависит от размера частиц, что не согласуется с данной теорией. Это может указывать на то, что для  $\text{NaNO}_2$  потенциал Гиббса при  $T = 419$  К имеет некоторую особенность, отвечающую за фазовый переход соразмерная полярная – несоразмерная фаза. На это указывают и результаты, полученные в [321] для твердых растворов  $\text{K}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{NO}_2$ , где для составов  $x \leq 0,3$  на кривой  $\varepsilon'(T)$  видны два максимума, при этом  $\Delta T = T_i - T_c$  достигает 16 – 17 К.

Для объяснения частотной зависимости диэлектрической проницаемости необходимо учитывать все поляризационные процессы, присутствующие в сегнетоэлектриках. На низких частотах вклад в диэлектрическую проницаемость дают поляризационные процессы, обусловленные: доменной поляризацией, ионной поляризацией, поляризацией за счет дефектов, а в неоднородных системах существенный вклад может давать поляризация Максвелл-Вагнера

$$P = P_s(1 - s) + P_i + P_d + P_{MW} + \dots, \quad (5.3.5)$$

где  $P_s(1 - s)$  – доменная поляризация,  $s$  – доля доменов ориентированных против поля,  $P_i$  – ионная поляризация (обуславливающая закон Кюри-Вейса),  $P_d$  – поляризация дефектов и примесей,  $P_{MW}$  – поляризация Максвелл-Вагнера. Каждый из перечисленных вкладов имеет свою величину, а также температурную и частотную зависимости. Соответственно диэлектрическая проницаемость будет иметь вид:

$$\varepsilon(T, \omega) = \varepsilon_1(T, \omega) + \varepsilon_2(T, \omega) + \varepsilon_3(T, \omega) + \varepsilon_4(T, \omega) + \dots, \quad (5.3.6)$$

где  $\varepsilon_1(T, \omega)$  – вклад за счет спонтанной поляризации,  $\varepsilon_2(T, \omega)$  – ионный вклад,  $\varepsilon_3(T, \omega)$  – вклад дефектов,  $\varepsilon_4(T, \omega)$  – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д.

На частотах 0.1 – 50 Гц основной вклад в диэлектрическую проницаемость дает доменная поляризация и поляризация Максвелл-Вагнера. С ростом частоты вклад этих механизмов быстро убывает, что приводит к низко-частотной дисперсии.

Наличие аномалии  $\varepsilon'(T)$  в районе 399 К при нагреве и её отсутствие при охлаждении можно объяснить тем, что при наличии хотя бы слабой проводимости установление спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических частицах  $\text{BaTiO}_3$  сопровождается накоплением компенсирующего заряда на границах. Заряд располагается либо на поверхностных уровнях, либо, если плотность поверхностных уровней мала, рассредоточивается в объеме частиц на донорных (акцепторных) уровнях с плотностью [150]  $\rho = \text{div}\mathbf{D}$ . Глубина

проникновения характеризуется дебаевской длиной (4.3.6). Вклад межслоевой поляризации в диэлектрическую проницаемость играет существенную роль на частотах  $f \leq 4\pi\sigma/\varepsilon$ , где  $\sigma$  – удельная проводимость, а  $\varepsilon$  – эффективная проницаемость композита. Величина вклада будет существенно зависеть от количества и размера частиц внедрения.

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

Отсутствие при охлаждении максимума диэлектрической проницаемости, соответствующего титанату бария, и совпадение значений диэлектрической проницаемости для разных размеров частиц может быть объяснено следующим образом. При нагреве электрическое поле частиц титаната бария экранировано свободными носителями, в результате чего возникает межслоевая поляризация. После прогрева выше температуры Кюри спонтанная поляризация частиц титаната бария исчезает и экранирующие носители «рассасываются». В парафазе  $P_s$ , а, следовательно, и межслоевая поляризация исчезают. При охлаждении ниже точки Кюри происходит появление спонтанной поляризации, но за счет больших времен натекания зарядов межслоевая поляризация не успевает полностью сформироваться, в результате чего максимум диэлектрической проницаемости в районе 393 К не наблюдается.

Таким образом, в композитах, как и в твердых растворах, может происходить взаимное влияние компонент, приводящее к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков. Механизм взаимодействия имеет электрическую природу, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием. Наибольший

вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость композита дает поляризация Максвелл-Вагнера.

#### **5.4. Сдвиг фазовых переходов в сегнетоэлектрическом композите $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$**

Для исследования влияния включений частиц  $\text{KNO}_2$  на диэлектрические свойства  $\text{NaNO}_2$  были приготовлены образцы композита  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  для  $x = 0.05$  и  $0.20$ . Диэлектрические исследования проводились на широкополосном спектрометре Novocontrol Turnkey broadband system «Concept 80».

На рис. 5.4.1 приведены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости образцов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  для  $x = 0.05$  и  $0.20$ , измеренные в интервале температур  $275 - 473$  К и частотном диапазоне  $1 - 10^7$  Гц. Величина  $\epsilon'(f, T)$  на низких частотах в максимуме достигает гигантских значений  $\sim 10^9$ , которые с ростом частоты уменьшаются на несколько порядков, что, вероятно, связано с Максвелл-Вагнеровской релаксацией. При этом зависимости  $\epsilon'(f, T)$  при нагреве и охлаждении значительно отличаются. Из рис. 5.4.1a следует, что при нагреве в частотном интервале  $1.5 \cdot 10^5 - 10^7$  Гц присутствует гребень диэлектрической проницаемости при температуре  $437$  К, соответствующий температуре фазового перехода в параэлектрическую фазу ( $T_i$ ). С понижением частоты начинает появляться еще один максимум при температуре  $T_c = 424$  К, который соответствует переходу сегнетоэлектрическая – несоизмерная фаза. С последующим понижением частоты первый пик размывается, а второй становится более четким. Одновременно оба пика присутствуют только в интервале частот  $\sim 5 \cdot 10^2 - 1.5 \cdot 10^5$  Гц. По сравнению с чистым нитритом натрия температура  $T_i$  перехода в параэлектрическую фазу снижается, но не более, чем на один градус, а  $T_c$  – на  $13$  К, что говорит о существенном расширении несоизмерной фазы.

При охлаждении (рис. 5.4.1b) в высокочастотной области спектра ( $\sim 1.5 - 10$  МГц) наблюдается одна аномалия  $\epsilon'(f, T)$  при  $418$  К, соответствующая

переходу в сегнетоэлектрическую фазу, что свидетельствует о значительном температурном гистерезисе  $\sim 19$  К. Далее, с понижением частоты, данная аномалия значительно размывается. Значения диэлектрической проницаемости в точке сегнетоэлектрического фазового перехода при охлаждении на порядок меньше, чем при нагреве.

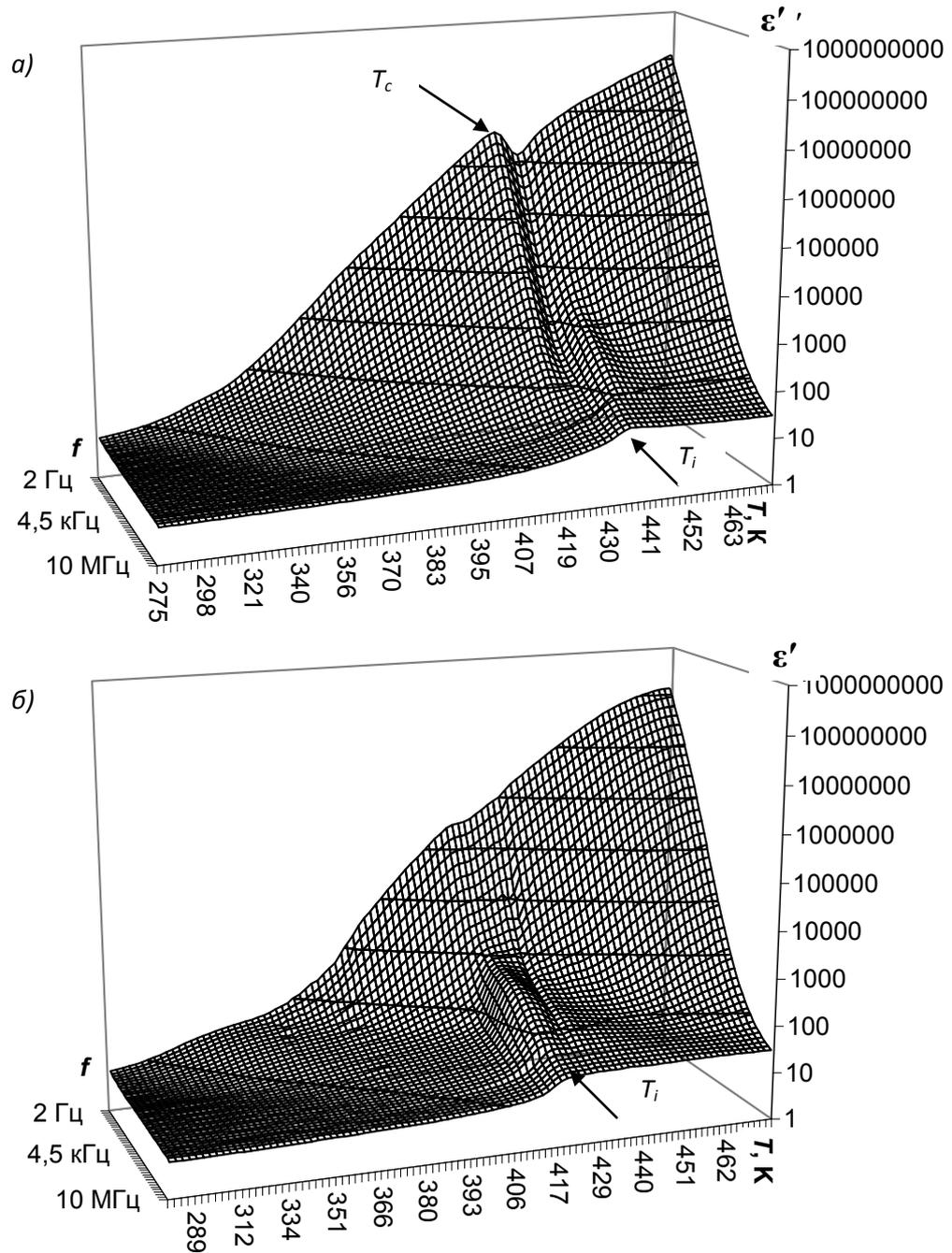


Рис. 5.4.1. Температурно-частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.95} - (\text{KNO}_2)_{0.05}$  при нагреве (a) и охлаждении (b)

Для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.80} - (\text{KNO}_2)_{0.20}$  при нагреве в частотном интервале  $1.5 \cdot 10^4 - 10^7$  Гц на графике (рис. 5.4.2а) присутствует пик диэлектрической проницаемости при температуре 436 К, соответствующий температуре фазового перехода в параэлектрическую фазу ( $T_i$ ).

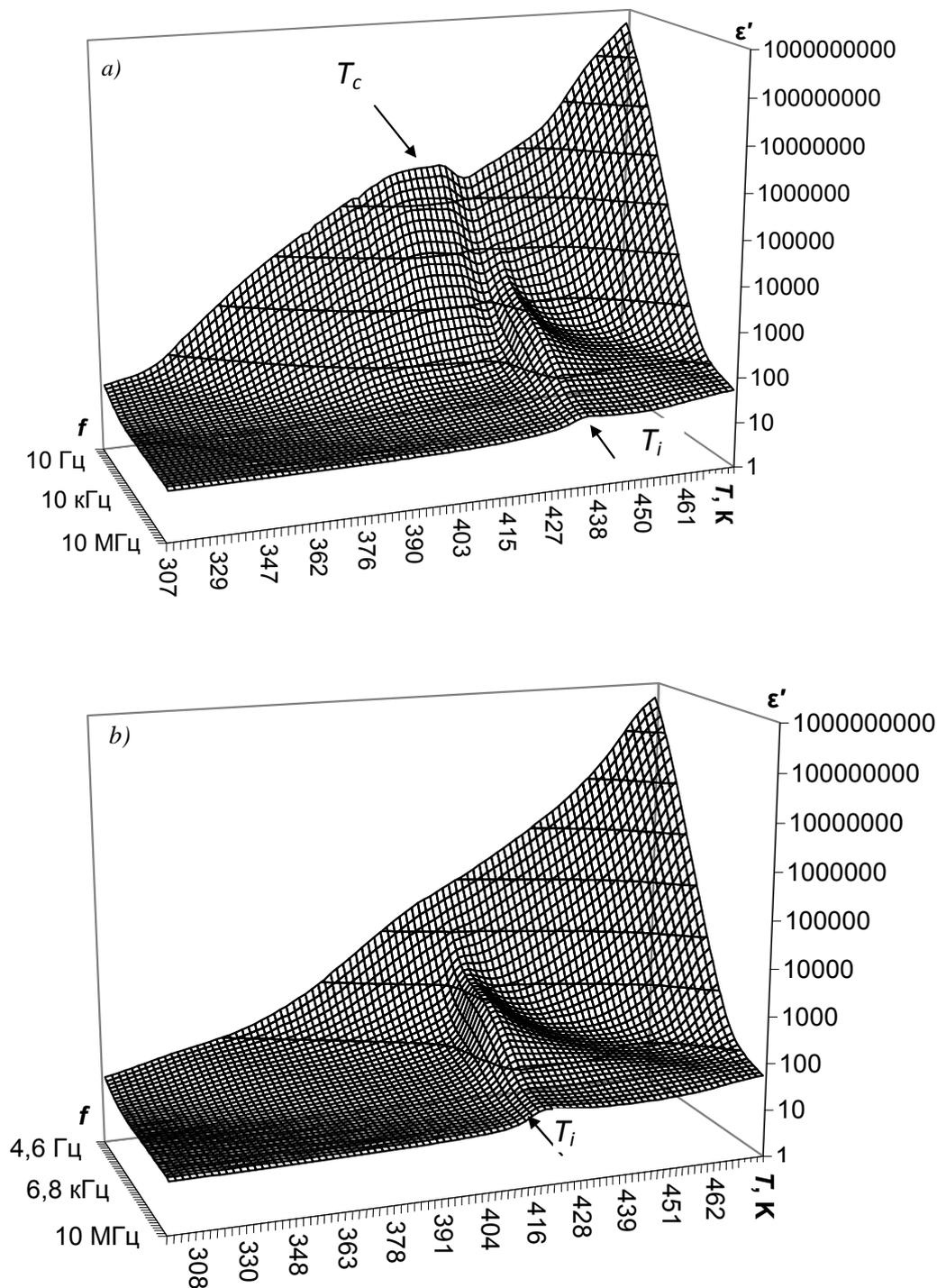


Рис. 5.4.2. Температурно-частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.80} - (\text{KNO}_2)_{0.20}$  при нагреве (а) и охлаждении (б)

При более низких частотах наряду с этой аномалией появляется еще один пик при  $T_c = 424$  К также, как и для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.95} - (\text{KNO}_2)_{0.05}$ . Пик, соответствующий основному переходу, наблюдается вплоть до частот  $\sim 30 - 20$  Гц, а затем, с дальнейшим понижением частоты, на фоне поляризации Максвелла-Вагнера, становится неразличим. По сравнению с чистым нитритом натрия температура основного перехода для данного образца понижается на  $\sim 2$  К, а температурный интервал  $\Delta T = T_i - T_c$ , соответствующий области существования несоразмерной фазы, как и для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.95} - (\text{KNO}_2)_{0.05}$ , составляет  $\sim 13$  К. При охлаждении на графике  $\varepsilon'(f, T)$  (рис. 5.3.2b) присутствует только одна аномалия при 418 К и значения диэлектрической проницаемости меньше, чем при нагреве, что совпадает с данными для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.95} - (\text{KNO}_2)_{0.05}$ .

На рис. 5.4.3 показана температурно-частотная зависимость  $\text{tg } \delta$  при нагреве и охлаждении для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.80} - (\text{KNO}_2)_{0.20}$ . Нетрудно видеть, что в сегнетофазе при нагреве и охлаждении отличаются не только значения  $\text{tg } \delta(f, T)$ , но и распределение времен релаксации. Зависимости  $\text{tg } \delta(f, T)$  подчеркивают частотные изменения дисперсии более рельефно, чем зависимости  $\varepsilon'(f, T)$ .

Основные выводы эксперимента сводятся к тому, что: во-первых, для композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  наблюдается значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия проницаемости, которая отсутствует на этих частотах для монокристаллов  $\text{NaNO}_2$ ; во-вторых, действительная часть диэлектрической проницаемости частотах ( $f < 10^5$  Гц) при охлаждении от парафазы до 273 К меньше, чем при нагреве, в то время как для  $\text{tg } \delta$  наблюдается обратная зависимость; в-третьих, появляется температурный гистерезис верхнего фазового перехода и изменение области существования несоразмерной фазы; в-четвертых, температуры фазовых переходов не зависят от объемной доли включений в образце.

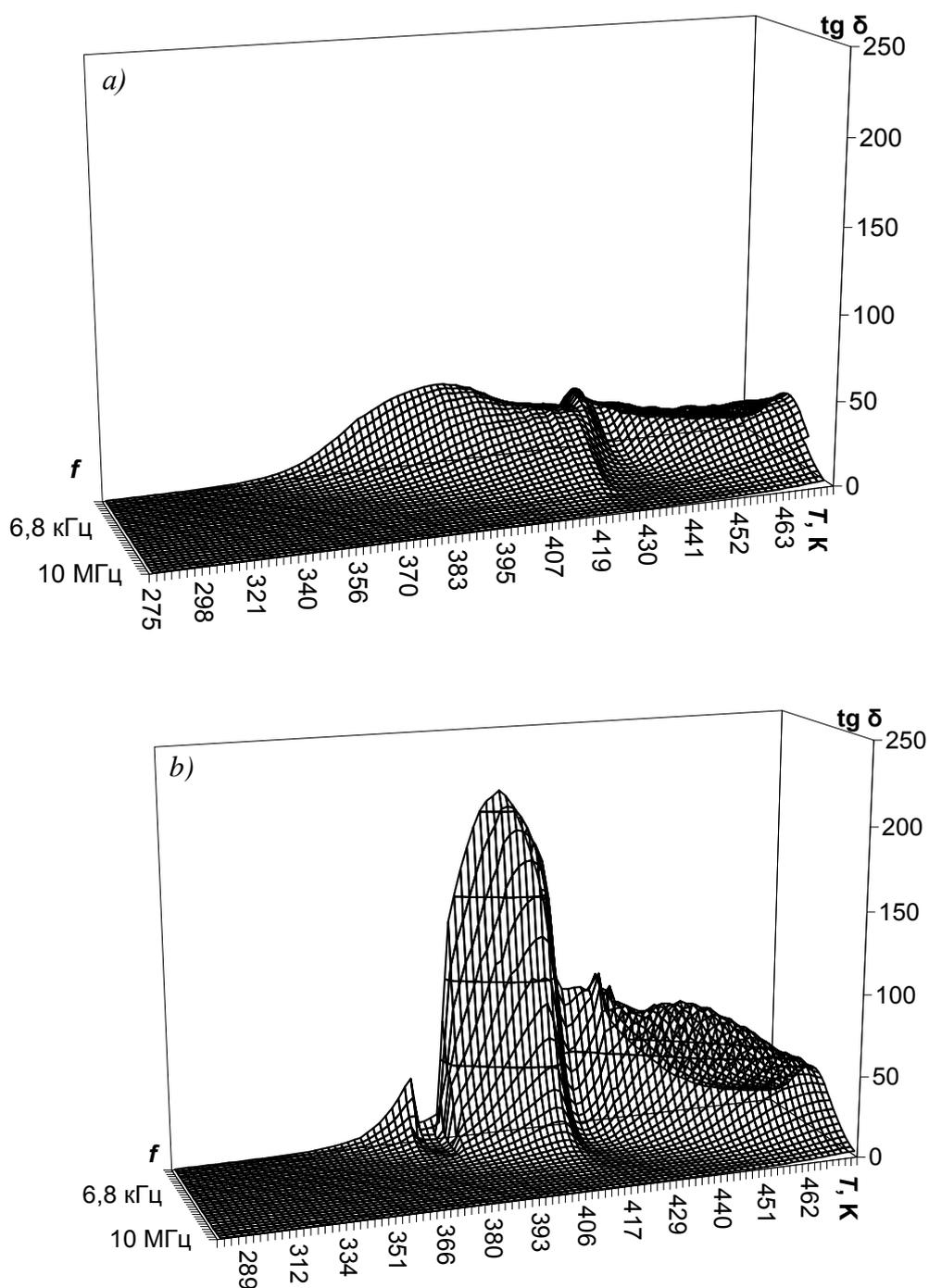


Рис. 5.4.3. Температурно-частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь для образца  $(\text{NaNO}_2)_{0.80} - (\text{KNO}_2)_{0.20}$  при нагреве (a) и охлаждении (b)

Большие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon' \sim 10^9$ ) на низких частотах может дать только макроскопическая поляризация, связанная со смещением зарядов на значительные расстояния (больше атомных размеров). В монокристаллах основной вклад на низких частотах дает доменная поляри-

зация, обусловленная переориентацией доменов и перестройкой доменных границ, в керамиках и композитах, состоящих из малых частиц (3 – 20 мкм), – переориентация поляризации кристаллитов. В сильно дефектных структурах вклад проводимости становится существенным, в результате появляется межслоевая поляризация, которая возникает вследствие накопления заряда на поверхностях раздела кристаллитов и зерен.

При наличии свободных носителей заряда в сегнетоэлектриках уменьшение поля деполяризации достигается не разбиением на домены, а экранированием поля доменов свободными зарядами. Объемный заряд на границах существенно повышает емкость электрического конденсатора, содержащего неоднородный диэлектрик [345]. Количество зарядов, а, следовательно, и величина этого вклада в эффективную диэлектрическую проницаемость будет пропорциональна спонтанной поляризации и площади доменных границ для кристалла или площади поверхности частиц в композите.

Если нагревать образец до температуры Кюри, то в парафазе спонтанная поляризация  $\mathbf{P}_s$  и соответственно межслоевая поляризация исчезают. При охлаждении образца ниже точки Кюри происходит появление поляризации, но за счет больших времен натекания зарядов межслоевая поляризация не успевает полностью сформироваться, в результате чего измерения при охлаждении показывают уменьшение значений действительной части диэлектрической проницаемости. Наличие несвязанных зарядов приводит к возрастанию тангенса диэлектрических потерь.

Кроме этого стоит учесть, что большие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах приводят к большим временам максвелловской релаксации  $\tau = \epsilon_0 \epsilon / \sigma$ , чем и обусловлена низкочастотная дисперсия и максимум для  $\text{tg } \delta$ . Однако в данном случае диэлектрическая проницаемость среды будет определяться через  $\tau$ , которое в свою очередь является функцией диэлектрической проницаемости. Эта взаимосвязь приводит к тому, что свойства такой среды будут зависеть от предыстории и могут меняться со временем.

Для монокристаллов состояние термодинамического равновесия доменной структуры наступает при условии минимумов свободной энергии для каждого периметра доменных границ и их ансамбля в целом, выполнение этих условий не может быть одномоментным в силу множественности процессов [346]. Для композита с Максвелл-Вагнеровской поляризацией один из основных механизмов временных изменений обусловлен перераспределением свободных зарядов, по возможности экранирующих поле отдельных частиц и кристаллитов таким образом, чтобы свободная энергия ансамбля в целом достигла минимума.

Для объяснения возможных причин сдвига фазовых переходов и появления температурного гистерезиса, можно воспользоваться теорией Ландау-Гинзбурга. Хотя для сегнетоэлектрических композитов эта теория пока не получила развития и мы можем обсуждать этот вопрос только на качественном уровне.

Используя ход рассуждений, примененный нами ранее для композитов  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ , учтем энергию диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  между частицами  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_2$ . Так как в  $\text{KNO}_2$  отсутствует спонтанная поляризация, под дипольным моментом этих частиц понимается индуцированный дипольный момент. Как было отмечено ранее, энергия диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может приводить как к снижению так и увеличению  $T_c$ .

Для понимания температурного гистерезиса следует отметить, что гамма-мильтониан диполь-дипольного взаимодействия ниже фазового перехода представляет собой энергию Дебая, т.е. готовые дипольные моменты микрочастиц  $\text{NaNO}_2$  взаимодействуют с индуцированными, в  $\text{KNO}_2$  дипольными моментами

$$\Delta F_{dd} = \frac{\chi}{4\pi^2 \epsilon_o^2} \frac{2p_1^2}{r_{12}^6}, \quad (5.4.2)$$

где  $\chi$  – поляризуемость. Выше фазового перехода  $\Delta F_{dd}$  равна нулю. Разница значений свободной энергии при подходе к фазовому переходу по температуре снизу и сверху приводит к появлению скачка энергии, а, следовательно, может приводить к температурному гистерезису.

Кроме этого, внесение «объемных» включений неизбежно порождает в системе области с градиентами поляризации и упругой деформации, которые в свою очередь меняют свойства системы, и делают маловероятным более менее точное теоретическое предсказание свойств сегнетоэлектрических композитов. Помимо этого важной особенностью сегнетоэлектрических материалов состоит в их высокой чувствительности к упругим напряжениям. Как известно, приложение давления, как гидростатического, так и двухосного [19] влияет на температуру перехода в объемных сегнетоэлектриках. Поведение сегнетоэлектрических композитов благодаря сильной связи между поляризацией и деформацией, также чувствительно к механическим граничным условиям.

Таким образом, для сегнетоэлектрических композитов  $(\text{NaNNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  появление температурного гистерезиса фазового перехода, может быть объяснено в рамках теории Ландау – Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия. Однако данный вопрос требует дальнейшего экспериментального и теоретического исследования [336].

### **5.5. Влияние полярных включений на сегнетоэлектрические свойства TGS в композите $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$**

Триглицинсульфат (TGS) представляет собой классический сегнетоэлектрик второго рода и уже в течение долгого времени является объектом активных теоретических и экспериментальных исследований. Выше температуры Кюри ( $T_0 = 322 \text{ K}$ ) кристалл TGS имеет моноклинную симметрию и принадлежит к centrosymmetric классу  $2/m$ . Ниже  $T_c$  кристалл принадлежит к полярной точечной группе  $2$  моноклинной системы (зеркальная плоскость исчезает). Полярная ось лежит вдоль моноклинной оси 2-го поряд-

ка. Параметры решетки при комнатной температуре равны:  $a = 9.15 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.69 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.73 \text{ \AA}$ . На элементарную ячейку приходится более 100 атомов. Структура TGS сложна и представляет собой сетку молекул глицина  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ , связанных между собой водородными связями типа  $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$  [15].

Для образцов  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  при  $x = 0.05$  и  $0.10$  нами исследовались диэлектрические свойства и амплитуда третьей гармоники. На рис. 5.5.1 представлен снимок одного из образцов  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x = 0.05$ ), полученный на электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (увеличение  $\times 100$ ). По данному снимку можно судить о достаточно равномерном распределении микрочастиц титаната бария в поликристаллическом образце триглицинсульфата.

Для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  данных композитов использовался цифровой измеритель импеданса LCR-819 с частотным диапазоном  $20 - 10^5$  Гц (см. гл.3). В качестве эталонных образцов использовались монокристаллы TGS.

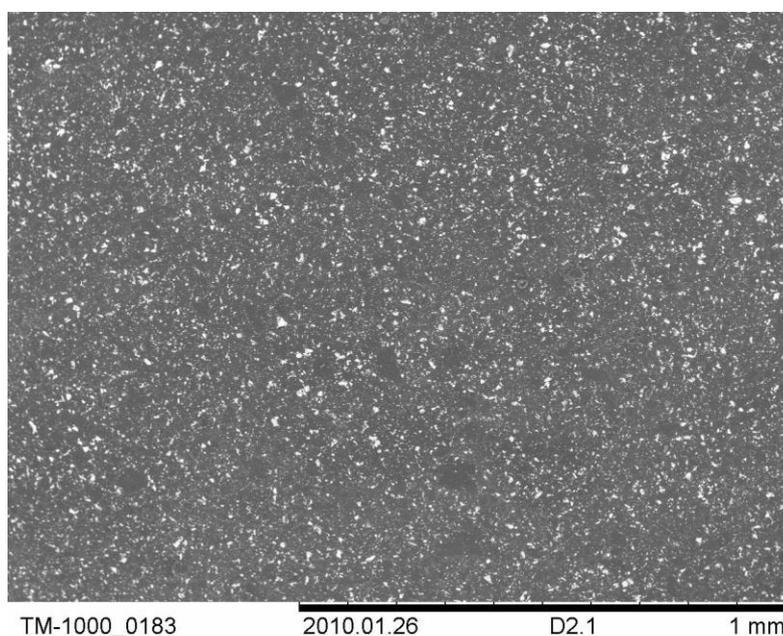


Рис. 5.5.1 – Электронная фотография образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  при  $x = 0.05$  (светлые вкрапления – частицы  $\text{BaTiO}_3$ )

На рис. 5.5.2 представлены температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\text{привед}}$  для образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x =$

0.05) и для монокристаллического образца TGS. Проведенные исследования показали, что включения частиц  $\text{BaTiO}_3$  приводят к сдвигу температуры фазового перехода TGS по сравнению с монокристаллом.

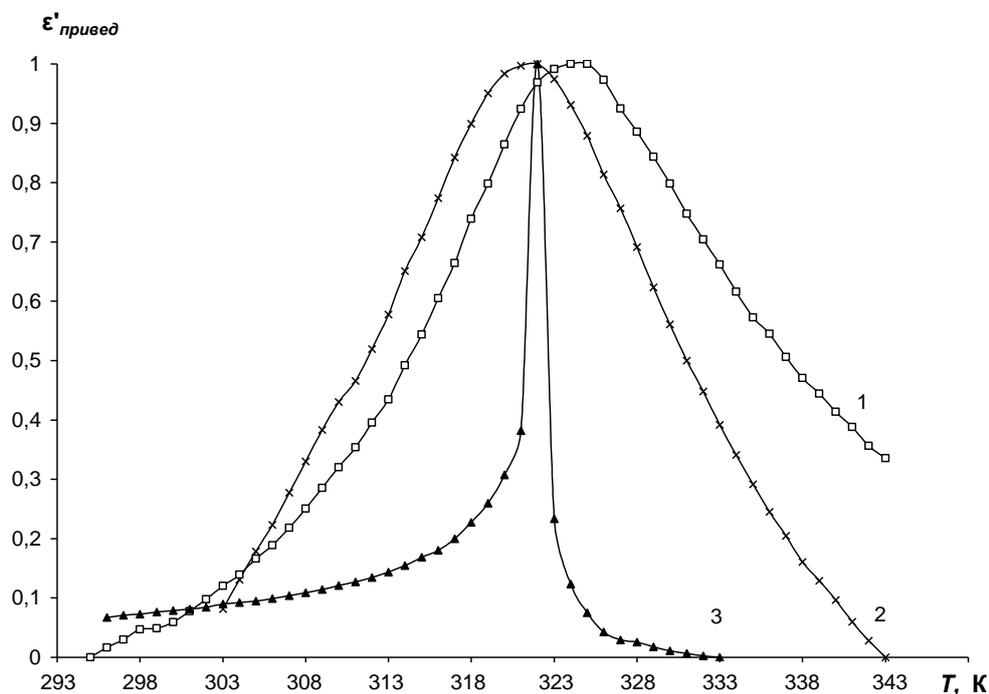


Рис. 5.5.2 – Температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'_{\text{привед}}$  для: образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x = 0.05$ ) при нагреве (1) и охлаждении (2); для объемного образца TGS (3)

На рис. 5.5.3 представлены результаты измерений третьей гармоники тока для образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x = 0.05$ ) и монокристаллического образца TGS. У монокристалла TGS при приложении модулирующего поля вдоль  $\mathbf{P}_s$  амплитуда третьей гармоники имеет максимум на 320 К (ниже  $T_0$ ) и обращается в ноль при  $T_0$  (322 К). У образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x = 0.05$ ) положение максимума амплитуды третьей гармоники показывает, что фазовый переход повышается примерно на 5 К по сравнению с эталонным кристаллом.

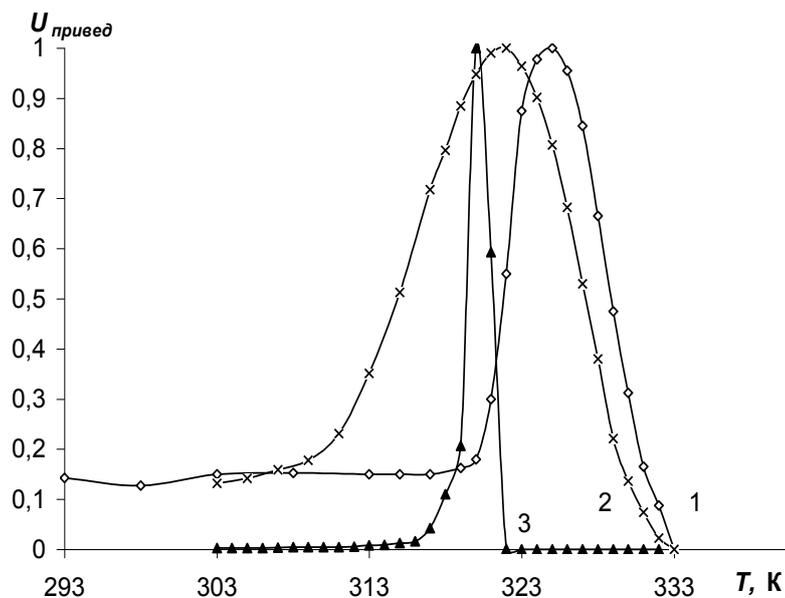


Рис. 5.5.3 – Температурные зависимости приведенных значений амплитуды третьей гармоники для: образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x = 0.05$ ) при нагреве (1) и охлаждении (2); для объемного образца TGS (3)

Результаты измерений основного сигнала для образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  для  $x = 0.10$  представлены на рис. 5.5.4. Сравнивая результаты измерений основного сигнала для образцов  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  для  $x = 0.05$  и  $0.10$ , можно заключить, что при увеличении содержания  $\text{BaTiO}_3$  в TGS фазовый переход размывается сильнее.

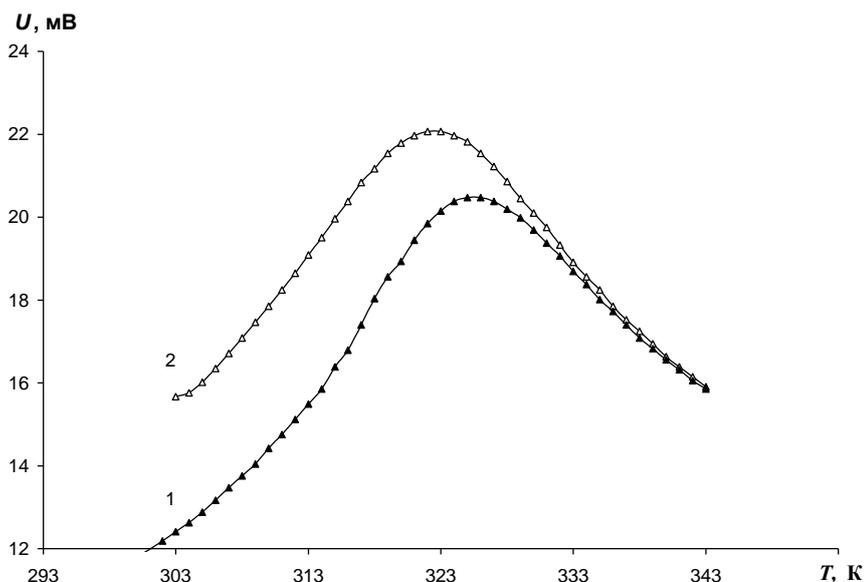


Рис. 5.5.4 – Температурные зависимости основного сигнала для образца  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  ( $x = 0.1$ ): нагрев (1) и охлаждение (2)

Вышеописанные переходы получены в цикле нагрев-охлаждение, при котором температуры амплитудных значений отличаются в зависимости от направления температурного режима (нагревается или охлаждается образец), т.е. наблюдается температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода (второго рода  $\rightarrow$  первого рода).

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные особенности поведения композита  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ : эффект взаимодействия увеличивает  $T_0$  при нагревании; сдвиг фазового перехода сопровождается значительным его размытием; на зависимости  $\varepsilon'(T)$  наблюдается температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на фазовый переход первого рода.

Обсудим физическую природу наблюдаемых явлений. Чтобы понять причину повышения температуры фазового перехода TGS в присутствии спонтанно поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  разберем возможные механизмы происходящих процессов. Для этого рассмотрим массив микрочастиц находящихся в матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае свободная энергия Гиббса системы из микрочастиц может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи.

Для описания фазового перехода в TGS используем разложение свободной энергии в соответствии с теорией Ландау [7], где величина поляризации играет роль параметра порядка. Кроме этого необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный электрическим взаимодействием дипольных частиц  $\text{BaTiO}_3$  с окружающей матрицей.

Разложение Ландау для функции плотности свободной энергии неоднородной системы содержит не только различные степени параметра порядка, но также и производные от параметра порядка по координатам. В случае идеализированной изотропной системы первые производные параметра порядка могут входить в разложение только в виде скалярной комбинации  $(\text{grad}P)^2$ , поэтому мы можем в самом общем виде записать [347]

$$F(T) = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{4} \gamma P^6 + \frac{1}{2} \delta (\text{grad} P)^2 - EP, \quad (5.5.1)$$

где  $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ ,  $\alpha_0, \beta, \gamma$  – температурно-независимые коэффициенты Ландау,  $T_0$  – температура Кюри. Постоянная  $\delta$  имеет непосредственное отношение к виду колебательного спектра кристалла и определяется взаимодействием атомов, смещающихся при фазовом переходе подрешеток. При  $\beta > 0, \gamma \geq 0$  соотношение (5.5.1) описывает фазовый переход второго рода, а при  $\beta < 0, \gamma > 0$  – переход первого рода.

Таким образом, свободную энергию системы сегнетоэлектрических частиц (в отсутствии внешнего электрического поля) можно записать в виде суммы энергий системы частиц TGS и энергии диполь-дипольного взаимодействия

$$F = \sum_i \int_V \left( \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{2} \delta (\text{grad} P_i)^2 \right) dV_i + \sum_{i,j} \int_V \int_V \left[ \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3 (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)_z (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)_z}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j, \quad (5.5.2)$$

где второе слагаемое – это учет диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$ .

В высоко поляризуемых матрицах, как было показано [348], появляются особенности, связанные с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, которая существенна в средах с большой поляризуемостью. Прежде всего, заметим, что дополнительное взаимодействие между дипольными частицами в диэлектрике возникает из-за того, что каждая из дипольных частиц поляризует матрицу, и эта наводимая дипольными полями поляризация воздействует на соседние частицы. Взаимодействие каждого диполя с поляризацией матрицы  $\mathbf{P}(r)$  осуществляется посредством действующего на диполь внутреннего поля

$$\mathbf{E}_{loc} = \sum_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[ \frac{4\pi}{3} L \mathbf{P}_q - \frac{4\pi\mathbf{q}}{q^2} (\mathbf{P}_q \cdot \mathbf{q}) - \delta_{q0} \right] \quad (5.5.3)$$

$\mathbf{P}_q$  – фурье-компоненты поляризации. Второе слагаемое в (5.5.3) соответствует макроскопическому полю, усредненному по некоторому элементарному объему. Введением символа Кронекера  $\delta_{q0}$  учтено, что поликристалл находится в условиях, при которых при возникновении однородной поляризации

макроскопическое поле равно нулю. Первое слагаемое в (5.5.3) учитывает отличие действующего на диполь внутреннего поля от макроскопического и взято в лоренцевском виде,  $L$  – фактор локального поля в месте нахождения диполя. Справедливость первого слагаемого в (5.5.3) подразумевает, что дипольные частицы можно рассматривать как точечные электрические диполи. Зависимость фактора  $L$  от величины дипольного момента частиц в модели точечных диполей качественно проанализирована в [349].

Из соотношения (5.5.2) следует, что температура фазового перехода системы связанных частиц  $\tilde{T}_o$  по сравнению с температурой фазового перехода в изотропных образцах  $T_o$  будет определяться соотношением:

$$\tilde{T}_o = T_o + \frac{1}{\alpha_o} F_{dd} = T_o + \frac{1}{\alpha_o} \sum_i \mathbf{p}_i^* \cdot \mathbf{E}_i^* \quad (5.5.4)$$

Энергия диполь-дипольного взаимодействия  $F_{dd}$  в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако из общих физических соображений можно заключить, что дипольные моменты частиц TGS ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц  $\text{BaTiO}_3$ , тогда  $F_{dd} > 0$  и температура фазового перехода возрастает. Это можно объяснить тем, что переориентация каждого диполя затруднена, так как для этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольным моментом частиц  $\text{BaTiO}_3$ . Чем ближе расположены частицы друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, при более высоких температурах присутствуют полярные области.

Для понимания температурного гистерезиса следует отметить, что гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия выше и ниже фазового перехода имеет разную величину, так как в сегнетофазе взаимодействуют две системы с готовыми дипольными моментами. Энергия взаимодействия (энергия Кеезома) двух противоположно направленных диполей будет определяться соотношением:

$$\Delta F_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{2p_1 p_2}{r_{12}^3} . \quad (5.5.5)$$

В то время как в парафазе готовые дипольные моменты микрочастиц BaTiO<sub>3</sub> взаимодействуют с индуцированными, в TGS дипольные моменты взаимодействуют с энергией (энергия Дебая)

$$\Delta F_2 = \frac{\chi}{4\pi^2\epsilon_o^2} \frac{2p_1^2}{r_{12}^6} , \quad (5.5.6)$$

где  $\chi$  – поляризуемость. Эта энергия имеет меньшую величину и убывает пропорционально шестой степени расстояния. Разница потенциала Гиббса при подходе снизу и сверху по температуре к фазовому переходу приводит к появлению скачка энергии, а, следовательно, и смене рода фазового перехода со II на I.

Таким образом, для сегнетоэлектрических композитов (TGS)<sub>1-x</sub> – (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> появление температурного гистерезиса фазового перехода, может быть объяснено в рамках теории Ландау – Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия.

По результатам проведенных экспериментальных исследований сегнетоэлектрических композитов можно прийти к следующему заключению.

Проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрическом композите (KNO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> – (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> степень влияния частиц BaTiO<sub>3</sub> на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO<sub>3</sub> определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.

Экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности поведения композитов (KNO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> – (KNbO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, (KNO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> – (PbTiO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, (KNO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> – (LiNbO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>: эффекты взаимодействия частиц в композитах приводят к расширению сегнетофазы KNO<sub>3</sub>; степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO<sub>3</sub> определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.

Для композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  и  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  наблюдается значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия проницаемости, которая отсутствует на этих частотах для монокристаллов  $\text{NaNO}_2$ . Действительная часть диэлектрической проницаемости при охлаждении от парафазы до 273 К меньше, чем при нагреве, в то время как для  $\text{tg } \delta$  наблюдается обратная зависимость. Наблюдается изменение области существования несоизмерной фазы.

Экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные особенности поведения композита  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ : эффект взаимодействия увеличивает  $T_0$  при нагревании; сдвиг фазового перехода сопровождается значительным его размытием; на зависимости  $\epsilon'(T)$  наблюдается температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на фазовый переход первого рода.

## ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В данной главе представлены результаты исследований нанокomпозитов на основе пористых матриц, заполненных сегнетоэлектриками и сегнетоэлектрическими твердыми растворами ( $\text{NaNO}_2$ , TGS (триглицинсульфат), RS (сегнетова соль),  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ ,  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ ,  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ ). В качестве пористых матриц использовались матрицы MCM-41 и пористые пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \epsilon'$

### **6.1. Исследования нанопористых молекулярных решеток MCM-41, заполненных нитритом натрия**

В данном параграфе анализируются диэлектрические свойства молекулярных решеток MCM-41, заполненных нитритом натрия,  $\text{NaNO}_2$ , в широком температурном интервале, включающем температуру сегнетоэлектрического перехода в объемном материале.

Диэлектрические свойства. В качестве пористых матриц использовались силикатные мезопористые решетки MCM-41, синтезированные на основе различных органических соединений, что приводило к размеру каналов 3.7 нм, 2.6 нм, 2.0 нм и 2.3 нм.

Внедрение  $\text{NaNO}_2$  в поры проводилось из водного раствора. В спектрах порошковой дифракции рентгеновских лучей от приготовленных таким способом образцов имелись только очень слабые узкие линии, соответствующие объемному  $\text{NaNO}_2$ . Малая интенсивность узких линий означала, что количество объемного нитрида не превышало 1 % от общего количества  $\text{NaNO}_2$  в образце и не могло сказаться на результатах измерений.

Емкость и активная проводимость образца измерялись на частоте 1 МГц с использованием измерителя импеданса E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в температурном интервале от 77 до 545 К. Измерения при низких температурах проводились с откачкой до давления  $\sim 10^{-2}$  Торр. Параметры молекулярных решеток, используе-

мых в эксперименте ( $d$  – размер пор,  $S$  – удельная поверхность каналов,  $V$  – удельный объем каналов) указаны в таблице 6.1.1.

Таблица 6.1.1

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

Результаты, полученные в ходе измерений первого цикла нагрев – охлаждение, представлены на рис. 6.1.1, 6.1.2. Как видно из рис. 6.1.1, для мезопористых матриц MCM-41, заполненных нитритом натрия, наблюдается значительное возрастание диэлектрической проницаемости, пики которой видны при температурах, близких к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном нитрите натрия (436 К).

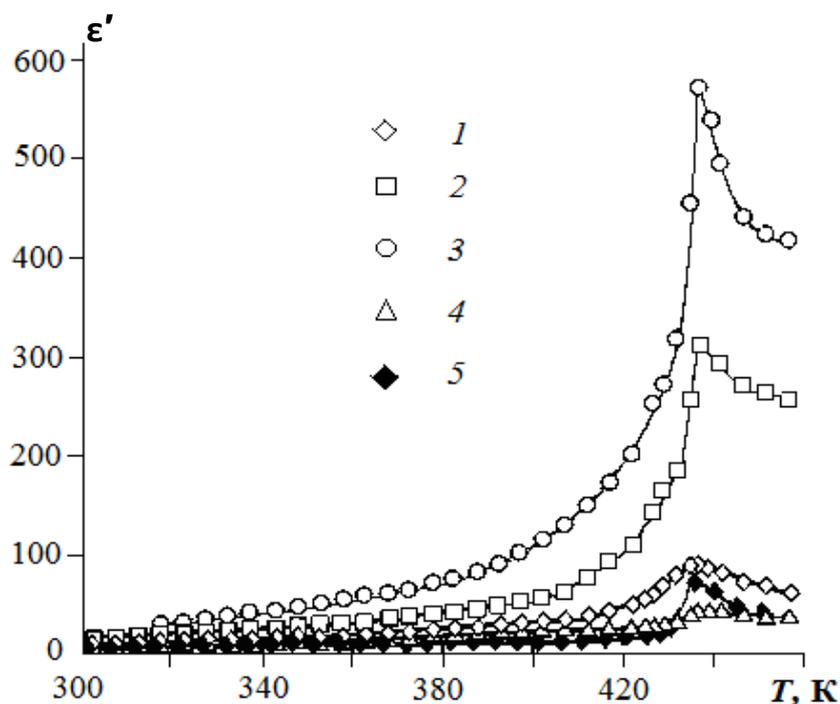


Рис. 6.1.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемых матриц MCM-41 с введенным в поры  $\text{NaNO}_2$ , измеренная на частоте 1 МГц. Номера кривых 1-4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует диэлектрической проницаемости чистого поликристаллического  $\text{NaNO}_2$

Из результатов, приведенных на рис. 6.1.2, следует сильный рост проводимости композитов с повышением температуры. Проводимость композитов намного превышала проводимость объемного твердого нитрита натрия[351]. Как диэлектрическая восприимчивость, так и электропроводность различаются для матриц с разным размером каналов-пор. В процессе дальнейших измерений были выявлены выраженные изменения свойств при последовательных циклах нагрева-охлаждения, о чем уже сообщалось в [352,353].

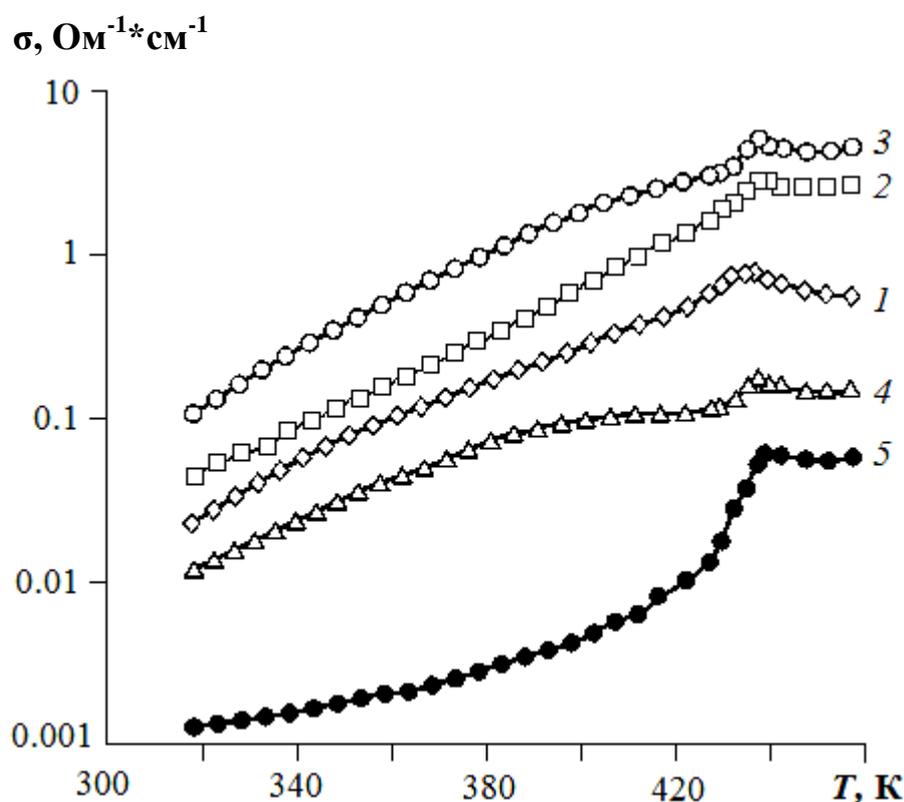


Рис. 6.1.2. Температурная зависимость удельной проводимости матриц МСМ-41 с  $\text{NaNO}_2$ , измеренная на частоте 1 МГц. Номера кривых 1-4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует проводимости чистого поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ .

Результатом экспериментальных исследований электрических свойств заполненных матриц являются эффективные параметры нанокомпозитов, связанные с истинными свойствами внедренного вещества. Для расчета эффективных параметров композитов, исходя из комплексных диэлектрических

проницаемостей их компонентов, использовалась модель, описанная в главе 3 (п.3.5).

Результаты вычисления  $\varepsilon_2$  для первого прогрева  $\text{NaNO}_2$  в матрицах с различными параметрами представлены на рис. 6.1.3. На рис. 6.1.4 представлены расчетные значения удельной проводимости  $\sigma_2$  этих же образцов, связанной с мнимой частью проницаемости соотношением  $\varepsilon_2 = \sigma_2/\varepsilon_0\omega$ . При низких температурах ( $T < 150$  К) расчетное значение проводимости для  $\text{NaNO}_2$  в порах имеет тот же порядок величины, что и для чистого поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ . При более высоких температурах наблюдается рост проводимости, и при  $T > 300$  К проводимость  $\text{NaNO}_2$  в порах примерно на два порядка выше проводимости чистого нитрита натрия. Такое увеличение проводимости связано с частичным плавлением нитрита натрия в порах (обнаруженным в [354]), которое происходит при температурах значительно ниже температуры плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ .

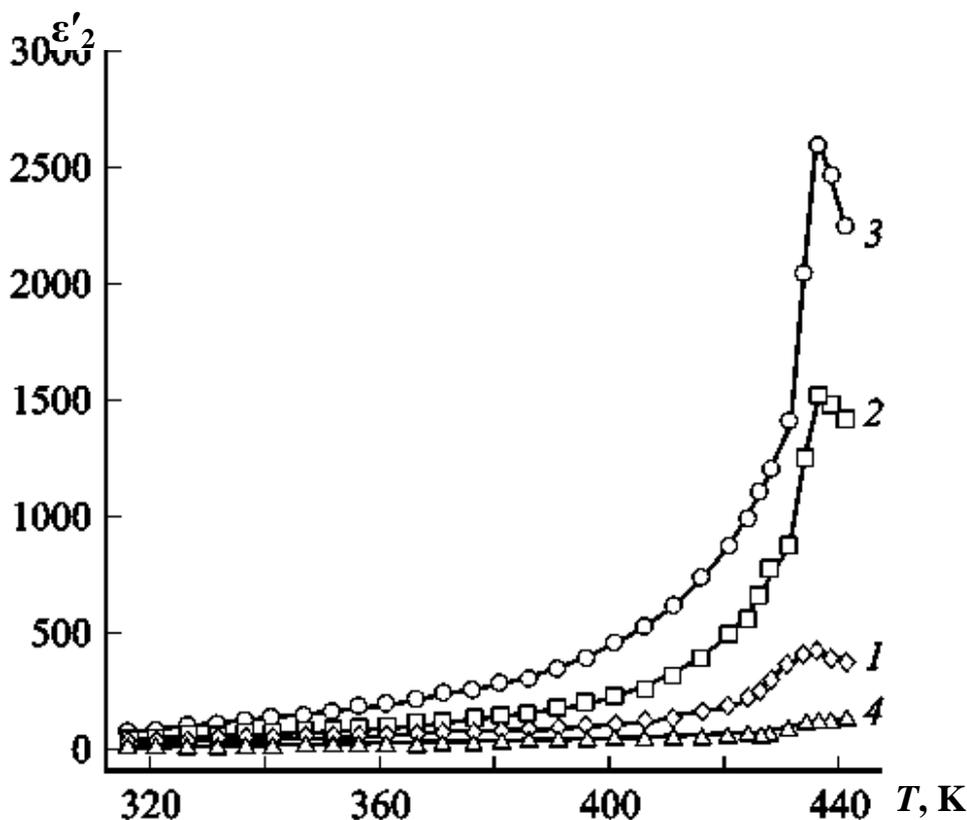


Рис. 6.1.3. Рассчитанные температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости  $\text{NaNO}_2$  в порах матриц MCM-41 (первый проход). Номера кривых 1-4 соответствуют номеру матрицы

Между увеличением проводимости и диэлектрической проницаемости для различных образцов наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Такой характер зависимости свидетельствует о том, что за рост  $\epsilon_2$  в основном несет ответственность поляризация Максвелла-Вагнера.

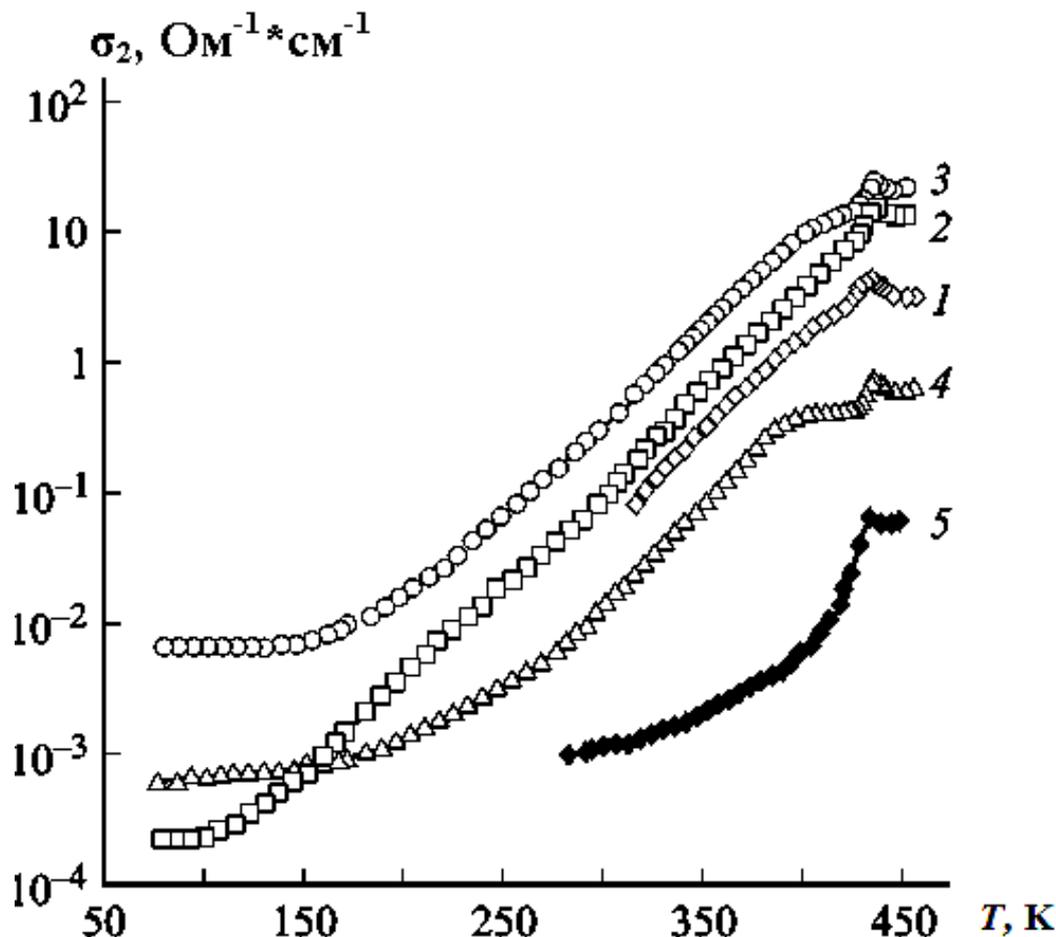


Рис. 6.1.4. Рассчитанные температурные зависимости электропроводности  $\text{NaNO}_2$  в порах матриц MCM-41 (первый проход). Номера кривых 1-4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует проводимости чистого поликристаллического  $\text{NaNO}_2$

Таким образом, по полученным экспериментальным данным для диэлектрической проницаемости и проводимости композита рассчитаны температурные зависимости проницаемости и проводимости нитрита натрия в порах молекулярных решеток MCM-41. Показано, что использование для расчетов диэлектрических параметров компонентов нанокomпозиционных мате-

риалов теоретической модели, учитывающей конкретную геометрию нанокомпозита, приводит к хорошему количественному согласию [355].

Нелинейные свойства. Наряду с исследованиями линейных диэлектрических свойств нитрита натрия, внедренного в наноразмерные матрицы, были выполнены измерения нелинейных диэлектрических свойств. В качестве заполняемых пористых матриц использовались мезопористые силикатные сита MCM-41 с размерами пор 3.7, 2.6 и 2.3 нм.

На рис. 6.1.6 представлены результаты измерений диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники для поликристаллического и монокристаллического  $\text{NaNO}_2$ . Проведенные исследования показали, что максимум диэлектрической проницаемости соответствует  $T_c = 436$  К. Амплитуда третьей гармоники как для монокристалла, так и для прессованного образца  $\text{NaNO}_2$  резко уменьшается при  $T_c = 436$  К, что соответствует температуре исчезновения спонтанной поляризации. Следует отметить, что для поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрической фазе амплитуда третьей гармоники намного выше, чем для монокристалла. Это указывает на дополнительную природу нелинейности в поликристаллическом образце, по-видимому, обусловленной границами поликристаллов. Кроме того, для поликристаллического образца максимум генерации гармоники несколько смещен к низким температурам и сглажен, что свидетельствует о размытии сегнетоэлектрического фазового перехода.

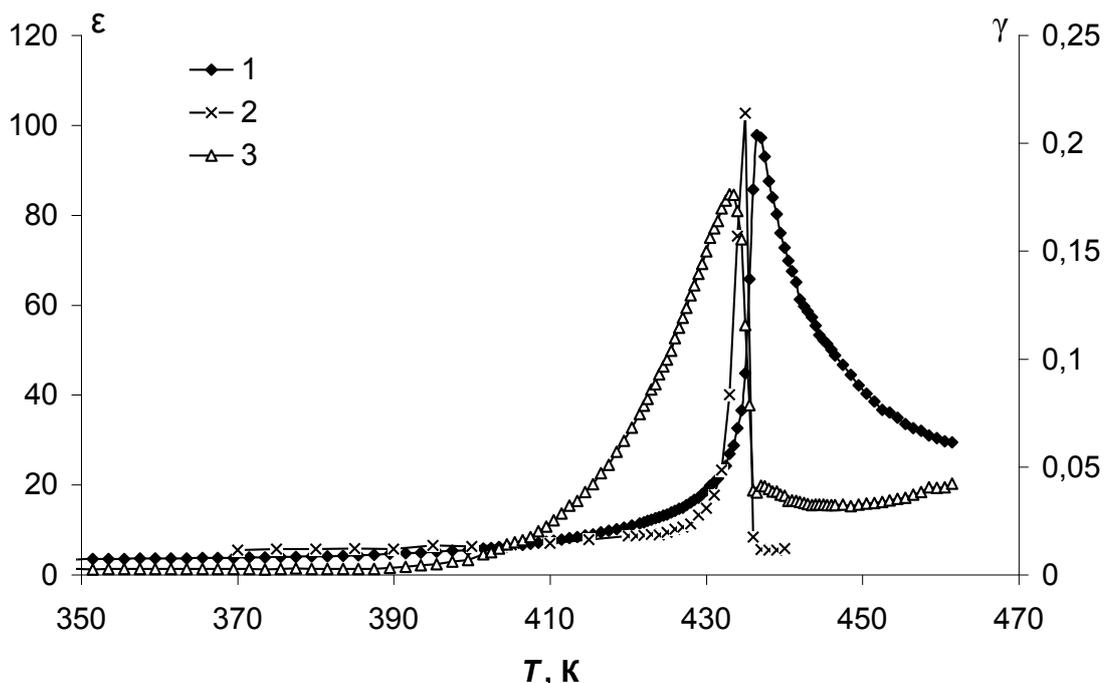


Рис. 6.1.6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (на частоте 2 КГц) для поликристаллического образца (1) и коэффициента генерации третьей гармоники  $\gamma$  для монокристалла (2) и для поликристаллического образца (3)  $\text{NaNO}_2$ .

Как показали исследования, для силикатных матриц МСМ-41 с размером пор 3.7 нм, заполненных  $\text{NaNO}_2$ , максимальная амплитуда генерации третьей гармоники около сегнетоэлектрического фазового перехода резко возрастает по сравнению с объемными образцами. Максимальное значение коэффициента генерации третьей гармоники  $\gamma = U_{3\omega}/U_{\omega}$  ( $U_{\omega}$  и  $U_{3\omega}$  – амплитуда подаваемого напряжения и амплитуда снимаемого сигнала на тройной частоте, соответственно) увеличивается более, чем в 5 раз. Эффект возрастания нелинейности в области фазового перехода дополнительно усиливается почти на порядок при уменьшении размера каналов-пор до 2.3 нм. При этом положения максимумов генерации третьей гармоники смещаются в сторону низких температур (рис. 6.1.7), что соответствует размытию структурных фазовых переходов и незначительному понижению их температур для нитрита натрия в порах молекулярных сит МСМ-41 по сравнению с объемным  $\text{NaNO}_2$ , о котором сообщалось ранее [352,356].

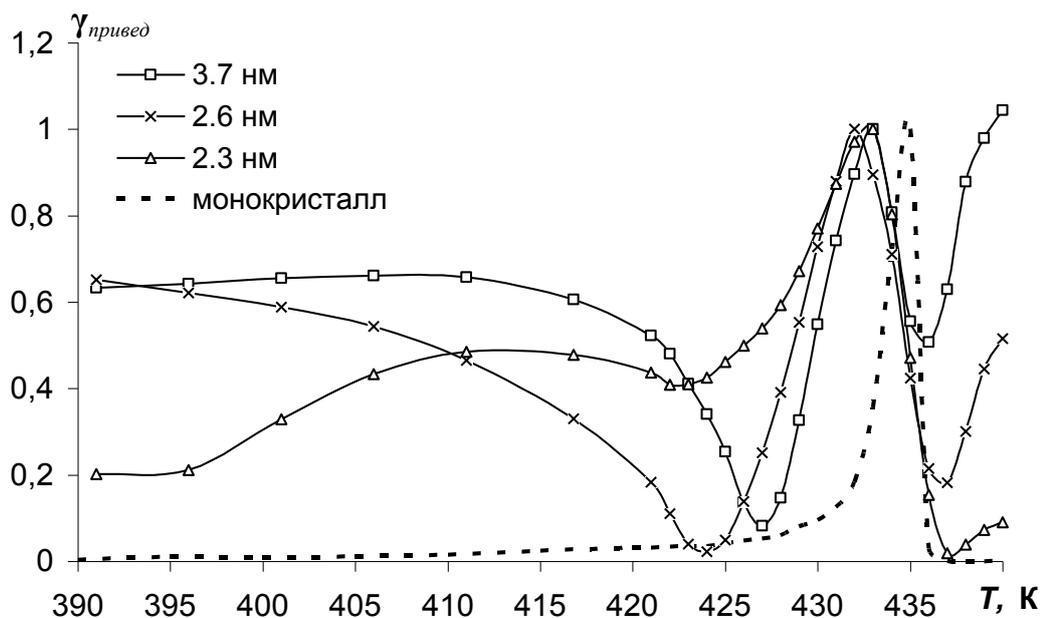


Рис. 6.1.7. Температурная зависимость приведенного коэффициента генерации третьей гармоники для образцов с размерами пор 3.7, 2.6 и 2.3 нм. Пунктиром показана зависимость  $\gamma_{\text{привед}}$  от температуры для монокристаллического нитрита натрия

Введение нитрита натрия в поры приводит также к изменению формы кривых температурной зависимости амплитуды 3-ей гармоники (рис. 6.1.7). Это изменение формы становится значительно более выраженным при уменьшении размера пор от 3.7 до 2.3 нм. Наблюдаются возрастание нелинейности в параэлектрической фазе, уширение пиков амплитуды генерации в области фазовых переходов и рост нелинейности в сегнетоэлектрической фазе, которые сопровождаются появлением отчетливых минимумов на температурных зависимостях амплитуды третьей гармоники. При этом температура нижнего минимума в сегнетофазе снижается от 427 К для пор диаметром 3.7 нм до 422 К для пор с размером 2.3 нм, тогда как температура верхнего минимума практически не изменяется.

Существенная нелинейность выше структурных фазовых переходов связана, вероятно, с увеличением относительной доли расплава нитрита натрия [205] и образованием большого количества подвижных ионов. Нелинейности подобного типа наблюдаются в плазме при приложении сильных

электромагнитных полей [357]. Уширение пиков амплитуды генерации третьей гармоники указывает на расширение температурной области, в которой происходят структурные фазовые переходы, что, возможно, связано с уширением диапазона существования несоизмеримой фазы с уменьшением размера пор. Возрастание нелинейности в сегнетоэлектрической фазе, как и для поликристаллического нитрита натрия, по-видимому, обусловлено влиянием границ. Рис. 6.1.7 демонстрирует, что, несмотря на возрастание нелинейных эффектов, отражающих влияние структуры матрицы композита, доминирующую роль в генерации третьей гармоники играет нелинейность, индуцируемая структурными фазовыми переходами в сегнетоэлектрических наночастицах..

Следует отметить, что амплитуда генерации третьей гармоники уменьшается при повторных измерениях. На рис. 6.1.8 представлены температурные зависимости коэффициента гармоник при последовательных циклах измерений в ходе нагрева для образца с размером пор 2.3 нм. Из рисунка видно, что амплитуда гармоники снижается примерно в два раза для пятого прохода по сравнению с измерениями для свежеприготовленного образца [358].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном различии нелинейных свойств композитов и объемных материалов, выражающемся в температурном сдвиге и уширении максимума генерации третьей гармоники в области структурных фазовых переходов, возрастании нелинейности в зависимости от размера пор, явлении старения [359].

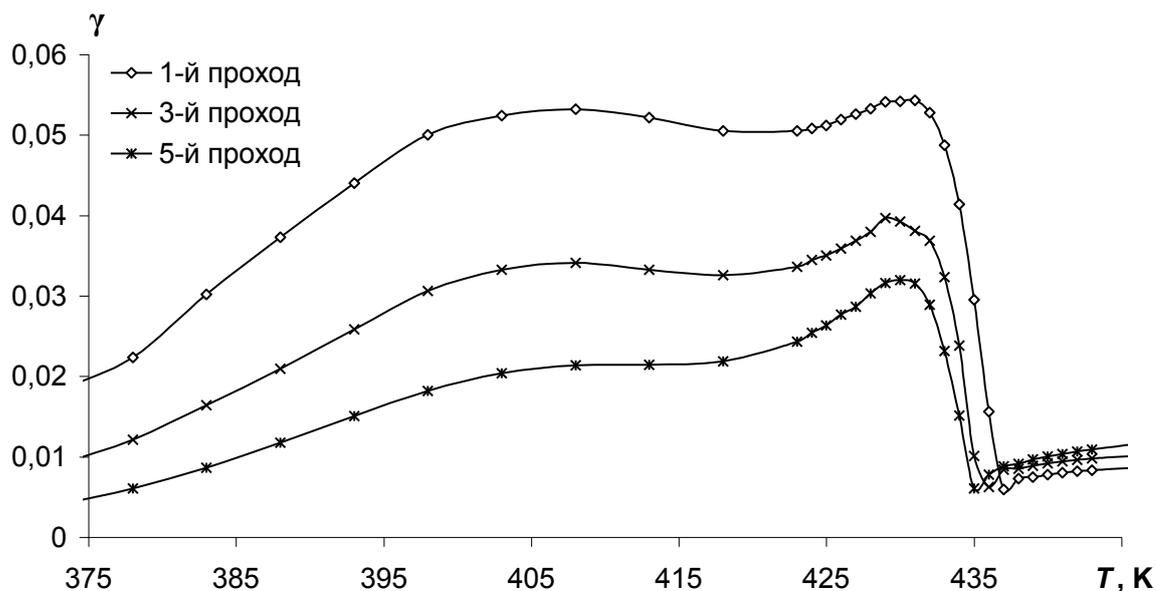


Рис. 6.1.8. Температурная зависимость коэффициента генерации третьей гармоники  $\gamma$  для образца с размером пор 2,3 нм при последовательных циклах измерений в режиме нагрева

Исследования нанопористых пленок МСМ-41, заполненных нитритом натрия, методом тепловых шумов. Для проведения исследований использовались образцы наноструктурированного  $\text{NaNO}_2$  в силикатных пленках МСМ-41 с однонаправленной системой пор. Пленка формировалась на поверхности алюминиевой фольги по методике, описанной в главе 3 (п.3.4) и имела толщину 5 – 10 мкм и систему однонаправленных пор диаметром 3 – 4 нм. Внедрение  $\text{NaNO}_2$  в поры проводилось из водного раствора, и затем образцы прогревались до температуры плавления нитрита натрия. Одним из электродов служила алюминиевая подложка, вторым – напыленное в вакууме серебро. Для сравнения использовались прессованные образцы  $\text{NaNO}_2$  и прессованные образцы из МСМ-41 (3,7 нм) с внедренным нитритом натрия в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной порядка 1 мм.

Как показали исследования, собственные шумы образцов вблизи фазового перехода существенно зависят от частоты и составляют несколько микровольт на частотах больше 5 МГц. При этом, форма кривой  $U(T)$  для прессованных образцов повторяет ход диэлектрической проницаемости на данной частоте. На рис. 6.1.9 приведены графики шумового напряжения для прессо-

ванного поликристаллического образца, прессованного образца нитрата натрия в МСМ-41 и пленки МСМ-41 с  $\text{NaNO}_2$ .

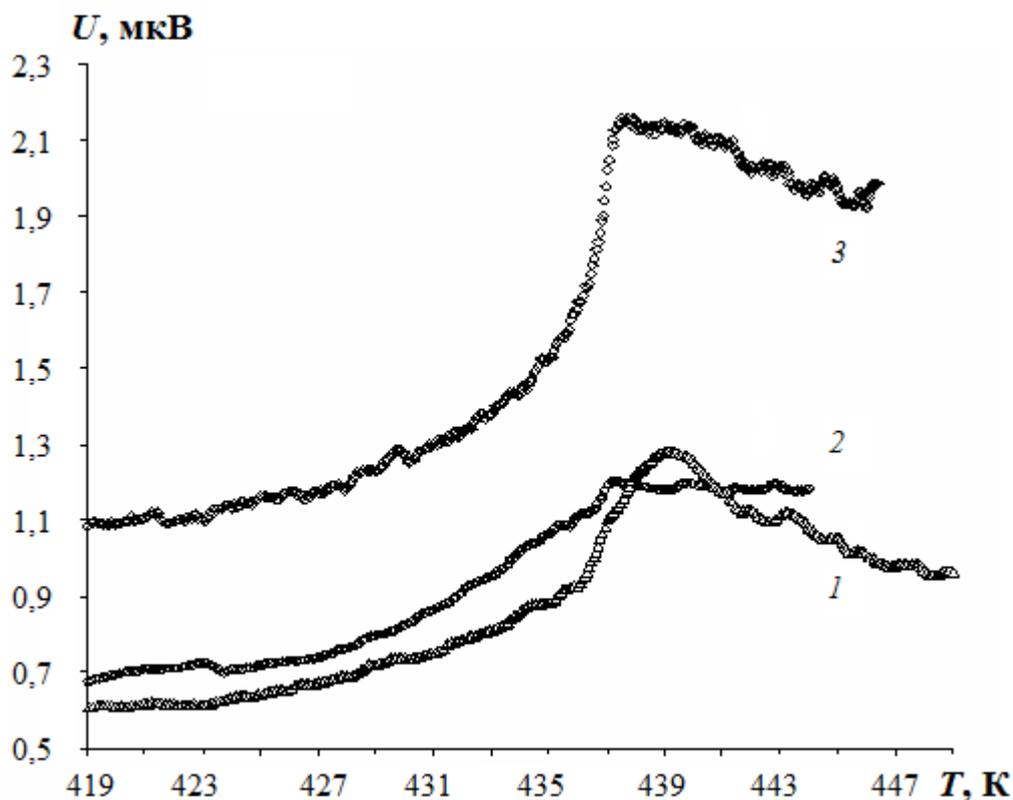


Рис. 6.1.9. Зависимости  $U(T)$  для прессованного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  (1), прессованного образца МСМ-41 с нитратом натрия (2) и пленки МСМ-41 с  $\text{NaNO}_2$  (3) на частоте 30 МГц ( $\Delta f = 1$  кГц).

Рисунок 6.1.9 показывает, что уровень шума в пленках МСМ-41 примерно в два раза выше, чем для прессованных образцов, что повышает чувствительность шумовых измерений в пленке. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке МСМ-41 снижается относительно точки перехода для объемного нитрита натрия на такую же величину, как и для нитрита натрия в прессованном порошке МСМ-41. Этот результат контрастирует с данными для нитрита натрия в порах оксида алюминия, в котором наблюдалось повышение температуры перехода. Выяснение причин разного знака сдвига  $T_c$  для пленок МСМ-41 и пористого оксида алюминия несмотря на одинаковый характер пор в обоих случаях нуждается в дополнительных исследованиях [360].

## **6.2. Диэлектрические свойства нанопористых матриц, заполненных триглицинсульфатом**

Имеются несколько работ, посвященных исследованию свойств триглицинсульфата в условиях ограниченной геометрии. В частности, авторами работы [361] было обнаружено, что для пористых пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с включениями TGS в зависимости емкости от температуры наблюдаются два максимума. Первый из них примерно соответствует температурной области перестройки доменной структуры в температурном интервале от 312 К до 314 К, второй, основной максимум, смещен относительно точки Кюри объемного монокристалла TGS в сторону высоких температур на 5 – 6 К. Сведения по исследованию TGS в пористых матрицах другого типа, в литературе отсутствуют, поэтому целью нашей работы было исследование свойств TGS в зависимости от типа матрицы.

Для экспериментального исследования использовались образцы триглицинсульфата, внедренного в пористые матрицы следующих видов: фильтровальная бумага с размером пор порядка 4 мкм, окисные пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные путем анодирования химически чистого алюминия в щавелевой кислоте, со средним размером пор 100 нм и силикатные матрицы SBA-15 с размером пор 5.1 нм. В качестве эталона использовались образцы поликристаллического TGS. Внедрение триглицинсульфата в поры проводилось из насыщенного водного раствора.

Диэлектрические измерения проводились на частоте 1 МГц с помощью LCR-метра НЮКИ 3532 – 50. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения температуры осуществлялись с помощью электронного термометра CENTER-304. Исследования проводились в температурном интервале от 293 К до 373 К. Для удаления адсорбированной воды образцы подвергались вакуумной сушке.

Проведенные исследования показали, что температура, соответствующая максимальному значению диэлектрической проницаемости, на температурной зависимости  $\epsilon'(T)$  для всех образцов практически совпадает и соот-

ветствует температуре фазового перехода объемного поликристаллического образца (рис. 6.2.1). Во всех матричных образцах наблюдается размытие максимума  $\epsilon'(T)$ , которое определяется не размерами пор, а степенью упорядочения матрицы. Сильное размытие  $\epsilon'(T)$  наблюдается у образцов TGS, внедренного в поры фильтровальной бумаги, для которой характерен наибольший разброс по размерам и направлениям пор. Меньшее размытие пика диэлектрической проницаемости имеют образцы TGS в окисной пленке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наименьшее размытие максимума  $\epsilon'(T)$  характерно для образцов TGS в силикатных матрицах SBA-15, где размеры пор калиброваны с точностью до 0.01 нм.

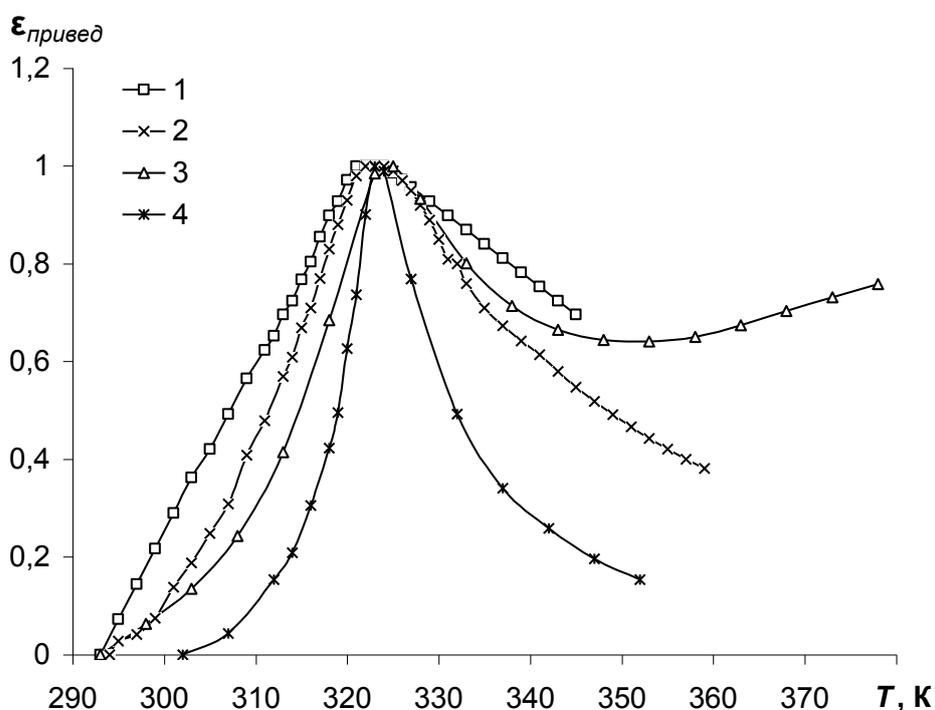


Рис. 6.2.1. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости для TGS в различных матрицах: 1 – фильтровальная бумага (~4 мкм), 2 – пористая пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~100 нм), 3 – силикатная матрица SBA-15 (5.1 нм), 4 – прессованный объемный TGS

Помимо небольшого размытия максимума диэлектрической проницаемости для образцов TGS в силикатных матрицах SBA-15 наблюдается активационный рост  $\epsilon'(T)$  с ростом температуры, что можно объяснить ионно-

миграционной поляризацией за счет увеличения числа ионов, принадлежащих поверхности [362].

Плотность свободной энергии неоднородной системы в теории Ландау содержит не только различные степени параметра порядка, но также и производные от параметра порядка по координатам. В случае идеализированной изотропной системы первые производные параметра порядка могут входить в разложение только в виде скалярной комбинации  $(\text{grad } P)^2$ , и поэтому мы можем в самом общем виде записать [363].

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{2} \delta (\text{grad } P)^2 - EP \quad (6.2.2)$$

Используя вариационный подход и минимизируя свободную энергию (6.2.2), можно найти уравнение состояния в электрическом поле:

$$E = a_0 (-T_c) + \beta D^3 + 2\delta \Delta P. \quad (6.3.3)$$

Чтобы получить диэлектрическую восприимчивость  $\chi$  необходимо найти производную по поляризации от соотношения (6.2.3):

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = a_0 (-T_c) + 3\beta D^2 + 2\delta \frac{d}{dP} \Delta P \quad (6.2.4)$$

Или, ограничиваясь первыми членами разложения, и, выражая диэлектрическую проницаемость, получим:

$$\varepsilon' \approx 1 + \frac{1}{\alpha_0 (-T_c) + f}, \quad (6.2.5)$$

где  $f = 2\delta \frac{d}{dP} \Delta P$ .

Из вышеизложенного, следует, что для неоднородных систем в знаменателе закона Кюри-Вейсса появляется дополнительное слагаемое, приводящее к размытию кривой  $\varepsilon'(T)$ . Степень размытия будет определяться неоднородностью композита матрица-сегнетоэлектрик, которая зависит от распределения поляризации по образцу [364].

Рассмотрим возможность взаимного влияния отдельных сегнетоэлектрических частиц. А для этого рассмотрим массив наночастиц, находящихся в пористой матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае

свободная энергия Гиббса системы из наночастиц может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи. Для описания фазового перехода в малой изолированной частице обычно используется тот же подход, основанный на разложении свободной энергии Ландау [7], где поляризация играет роль параметра порядка. Кроме этого необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный поверхностной энергией с соответствующими граничными условиями и деполяризующее поле.

Таким образом, свободную энергию системы сегнетоэлектрических частиц можно записать в виде суммы объемного и поверхностного интегралов:

$$F_i = \int_{V_i} \left( F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{2} \delta \nabla P_i^2 \right) dv_i + \int_{S_i} \frac{\delta P_i^2}{2r} dS_i \quad (6.2.9)$$

где  $\mathbf{P}_i$  – поляризация, которая является функцией температуры  $T$  и координат,  $r$  – является экстрополяционной длиной, которая определяется градиентом поляризации на границе частицы в соответствии со следующим законом:

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{\mathbf{P}}{r},$$

$\mathbf{n}$  – единичная нормаль к поверхности частицы. В соотношении (6.2.9) деполяризующие поля не учитываются и предполагается, что в системе происходит фазовый переход II рода.

Чтобы учесть связь между частицами, мы предположим, что расстояние между сегнетоэлектрическими частицами в несколько раз превышает размеры частиц. С учетом этого энергию диполь-дипольного взаимодействия  $i$ -й и  $j$ -й частицы можно записать в виде [274]:

$$F_{ij} = \int_{V_i} dV_i \int_{V_j} dV_j \left[ \frac{\mathbf{P}_i \mathbf{P}_j}{R_{ij}^3} - \frac{3 \mathbf{R}_{ij} \mathbf{P}_i \mathbf{R}_{ij} \mathbf{P}_j}{R_{ij}^5} \right] g_i g_j, \quad (6.2.10)$$

где  $g_i, g_j$  – коэффициенты, учитывающие уменьшение диполь-дипольного взаимодействия за счет зарядов на поверхности частиц. Для упрощения дальнейших расчетов можно неоднородную поляризацию малых частиц заменить эффективной однородной поляризацией  $\mathbf{p}_i$  полученной путем усредне-

ния по объему. В результате такой замены термодинамический потенциал для сегнетоэлектрика с фазовым переходом II рода с учетом энергии взаимодействия частиц можно записать в виде:

$$F_i = \left( \frac{1}{2} \alpha p_i^2 + \frac{1}{4} \beta p_i^4 \right) V_i \quad \text{и} \quad F_{ij} = \left[ \frac{\alpha_i p_j}{r_{ij}^3} - \frac{3 \alpha_j p_i \alpha_i p_j}{r_{ij}^5} \right] g_i g_j,$$

где  $V_i$  – объем  $i$ -й частицы, коэффициент  $\alpha_{oi}$  и  $V_{oi}$  линейно зависит от температуры  $\alpha_i = \alpha_{oi} [T - T_{ci}(V_i)]$ .

Таким образом, свободная энергия системы взаимодействующих малых частиц будет определяться соотношением:

$$F = \sum_j F_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{i,j} \quad (6.2.11)$$

Для большого регулярного массива одинаковых малых частиц задача сводится к сумме равных энергий отдельных частиц и энергии сцепления [274]:

$$F_1 = \left( \frac{1}{2} \alpha_0 [T - T_c]^2 + \frac{1}{4} \beta p^4 \right) V_0 + K p^2 V_0^2 g^2 \quad (6.2.12)$$

Из соотношения (6.2.12) следует, что температура фазового перехода системы связанных частиц по сравнению с температурой фазового перехода в изолированных малых частицах будет определяться соотношением:

$$\tilde{T}_0 = T_0 - \frac{2KV_0 g^2}{\alpha_0}$$

Величина коэффициента  $K$  определяется формой, взаимным расположением частиц в матрице и направлением поляризации. В зависимости от этих характеристик знак  $K$  может быть отрицательным или положительным.

### **6.3. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью**

Результаты исследований сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористого алюминия представлены в работах [256,361,365]. В работе [256] сообщалось о стабилизации сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли в пористом алюминии вплоть до температуры разложения (328 К), которая

примерно на 30 К выше температуры верхнего фазового перехода объемных образцов. Эти результаты были подтверждены в [361]. Повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдалось также для нитрата натрия и триглицинсульфата, введенных в пористый оксид алюминия [361,365]. В работе [366] на основе исследований доменной структуры наночастиц сегнетовой соли в порах было предположено, что к повышению температуры верхнего фазового перехода и росту поляризации по сравнению с объемным кристаллом приводит индуцированная наноконфайнментом конфигурация сегнетоэлектрических нанодоменов. Однако для сегнетовой соли, введенной в пористый оксид алюминия, в приведенных выше работах исследовались только сегнетоэлектрические свойства выше комнатной температуры. Таким образом, влияние условий ограниченной геометрии на нижний фазовый переход в сегнетовой соли оставалось неизученным. Данная работа посвящена исследованию диэлектрических свойств частиц сегнетовой соли в нанопористых пленках оксида алюминия в широком температурном интервале, включающем как верхний, так и нижний структурные фазовые переходы.

Для исследований в качестве пористых матриц использовались окисные пленки  $Al_2O_3$ , полученные путем анодирования химически чистого алюминия в растворе щавелевой кислоты. Средний размер пор определялся методами атомно-силовой микроскопии и для используемых образцов составлял 80 нм, толщина пленки составляла 50 – 60 мкм. Структура пленки показана на рис.6.3.1.

Внедрение сегнетовой соли в поры проводилось из насыщенного водного раствора, как и в работах [256,361,366]. Алюминиевый диск диаметром 10 мм с пористой окисной пленкой помещался в насыщенный раствор, который в течение двух суток испарялся, при этом в порах образовывались нанокристаллы. Избыточный слой сегнетовой соли с поверхности образца удалялся влажной тканью. Кристаллы размером 5 – 8 мкм, образовавшиеся из этого же раствора, использовались в качестве эталонных.

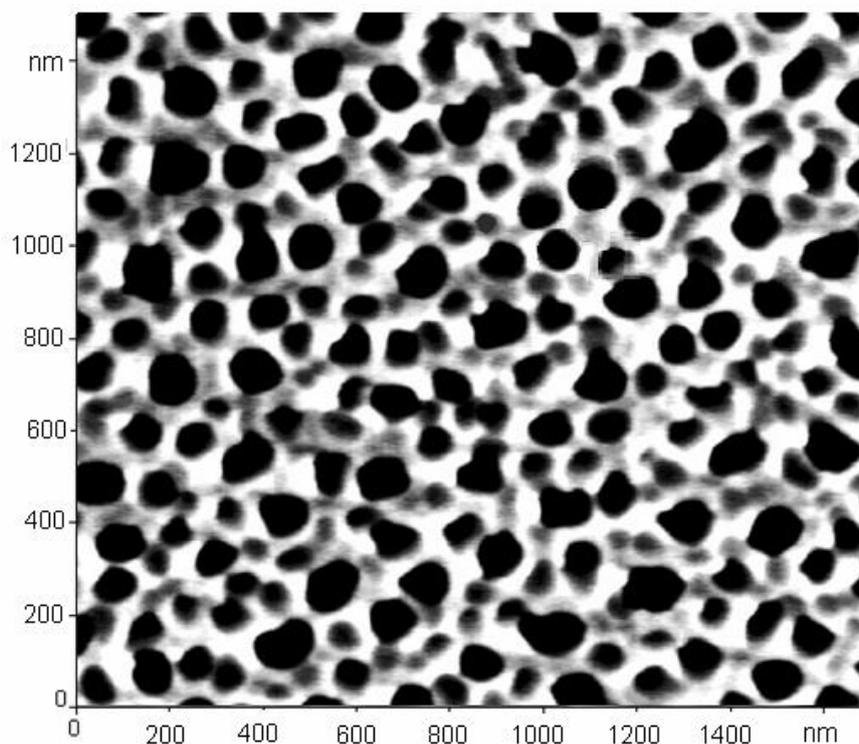


Рис. 6.3.1. АСМ микрофотография пленки пористого оксида алюминия

Объемные кристаллы сегнетовой соли ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) находятся в сегнетоэлектрической фазе только в интервале температур между двумя точками Кюри  $T_{c1} = 255 \text{ К}$  и  $T_{c2} = 297 \text{ К}$ . При температурах  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  наблюдаются резкие аномалии диэлектрической проницаемости, однако ни в верхней, ни в нижней парафазе поведение вещественной части проницаемости  $\epsilon$  не подчиняется закону Кюри – Вейсса ( $\epsilon \sim |T - T_c|^{-1}$ ), хорошо выполняющемуся в других сегнетоэлектриках [14].

Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровые измерители импеданса LCR-819 и E7-12 на частотах  $20 - 10^5 \text{ Гц}$  и  $10^6 \text{ Гц}$ , соответственно. В качестве нижнего электрода использовалась алюминиевая подложка, верхний электрод получался напылением серебра в вакууме. Измерения проводились в режиме нагрева в температурном интервале от  $80$  до  $325 \text{ К}$ . Температура контролировалась с точностью до  $0.1 \text{ К}$ . Для уменьшения влияния адсорбированной воды измерительная ячейка с образцом вакуумировалась. Для сравнения проводились также исследования объемных монокристаллических образцов сегнетовой соли.

Температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на частоте 1 МГц для образца пористого алюминия, заполненного сегнетовой солью, представлена на рис. 6.3.2. Данные получены в режиме нагрева после охлаждения до температуры 80 К. В пределах экспериментальной погрешности они воспроизводились при трех повторных измерениях. На этом же рисунке приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для монокристалла, выросшего из раствора при внедрении сегнетовой соли в поры, с ориентацией полярной оси параллельно приложенному электрическому полю. Поскольку аномалии проницаемости в районе фазового перехода на частоте 1 МГц для заполненных пленок составляли не более 20 – 30% от соответствующих величин для монокристалла, графики приведены в относительном масштабе для удобства сравнения. Отметим, что для незаполненных пленок пористого алюминия диэлектрическая проницаемость не имела заметных аномалий в исследованном температурном диапазоне в соответствии с данными работы [361].

Как видно из рис. 6.3.2, для монокристаллической сегнетовой соли диэлектрическая проницаемость имеет ярко выраженные максимумы при температурах структурных фазовых переходов около 255 и 297 К. Температуры пиков диэлектрической проницаемости совпадают с литературными данными [14]. Для заполненной матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  аномалия диэлектрической проницаемости в районе верхнего фазового перехода (297 К) отсутствует, что свидетельствует об отсутствии структурного перехода в наночастицах сегнетовой соли в пористом алюминии вплоть до температуры ее разложения и подтверждает результаты работ [256,365,366]. При приближении к температуре разложения диэлектрическая проницаемость монотонно возрастает, как наблюдалось также и в [361]. В то же время в районе нижнего фазового перехода имеется аномалия  $\epsilon'(T)$ , при этом максимум диэлектрической проницаемости (245 К) значительно сдвигается к низким температурам относительно точки нижнего фазового перехода в объемной сегнетовой соли. Отметим, что температура максимума диэлектрической проницаемости не изменяется за-

метным образом при измерениях на различных частотах, хотя само максимальное значение проницаемости существенно уменьшается с ростом частоты.

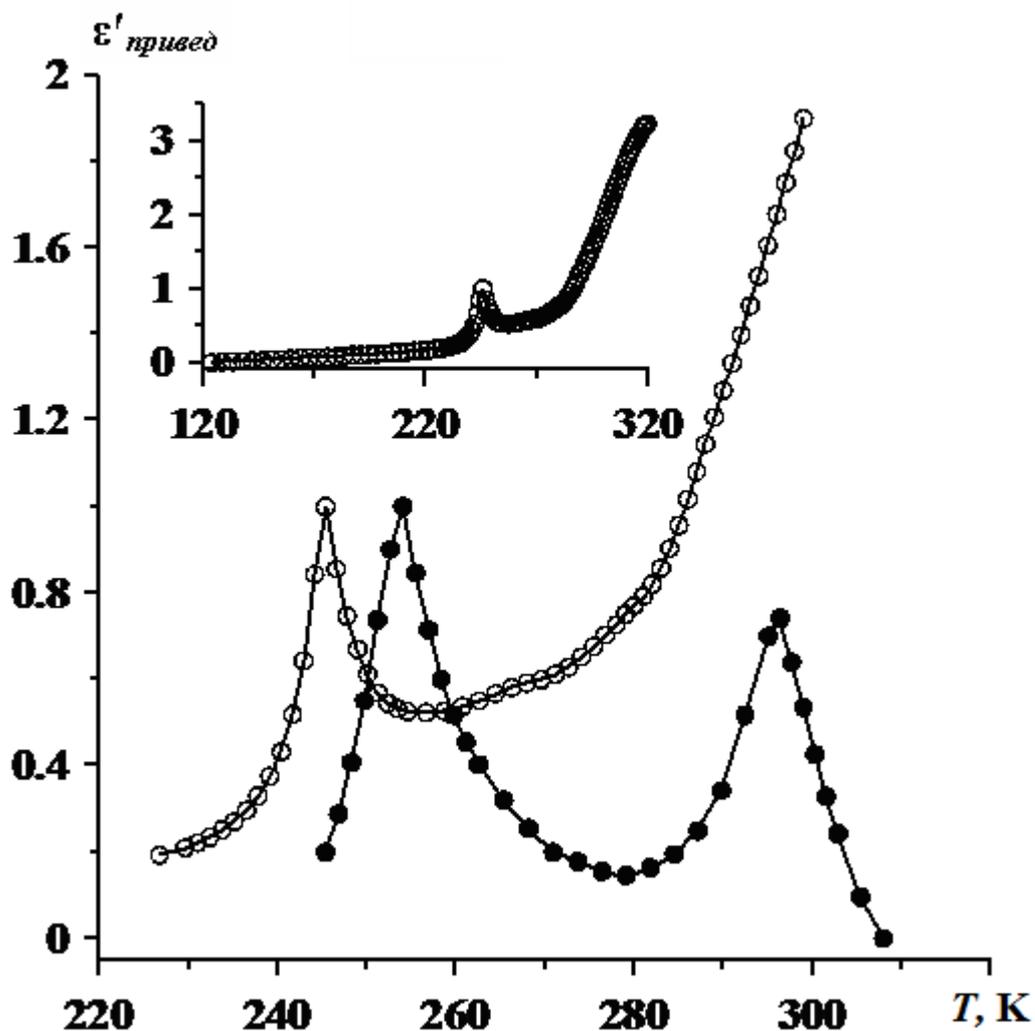


Рис. 6.3.2. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для монокристалла сегнетовой соли (пустые кружки) и для пленки со средним размером пор 80 нм, с введенной в поры сегнетовой солью (заполненные символы), вблизи точек фазовых переходов для объемной сегнетовой соли. На вставке показана такая же зависимость для заполненной пленки в широком температурном диапазоне

Для иллюстрации частотной зависимости на рис. 6.3.3 приведены данные для  $\epsilon'(T)$ , полученные на нескольких частотах. Дисперсия диэлектрической проницаемости ярко выражена в низкочастотной области и практически отсутствует на частотах выше 5 кГц. Достаточно сильная дисперсия  $\epsilon$  наблюдалась ранее и для объемной сегнетовой соли и связывалась с зарядовой

подвижностью [367,368]. В случае сегнетовой соли в порах дополнительное влияние может оказывать структурное разупорядочение на поверхности наночастиц и остаточная вода, что обычно интерпретируется на основе модели пространственной поляризации [369].

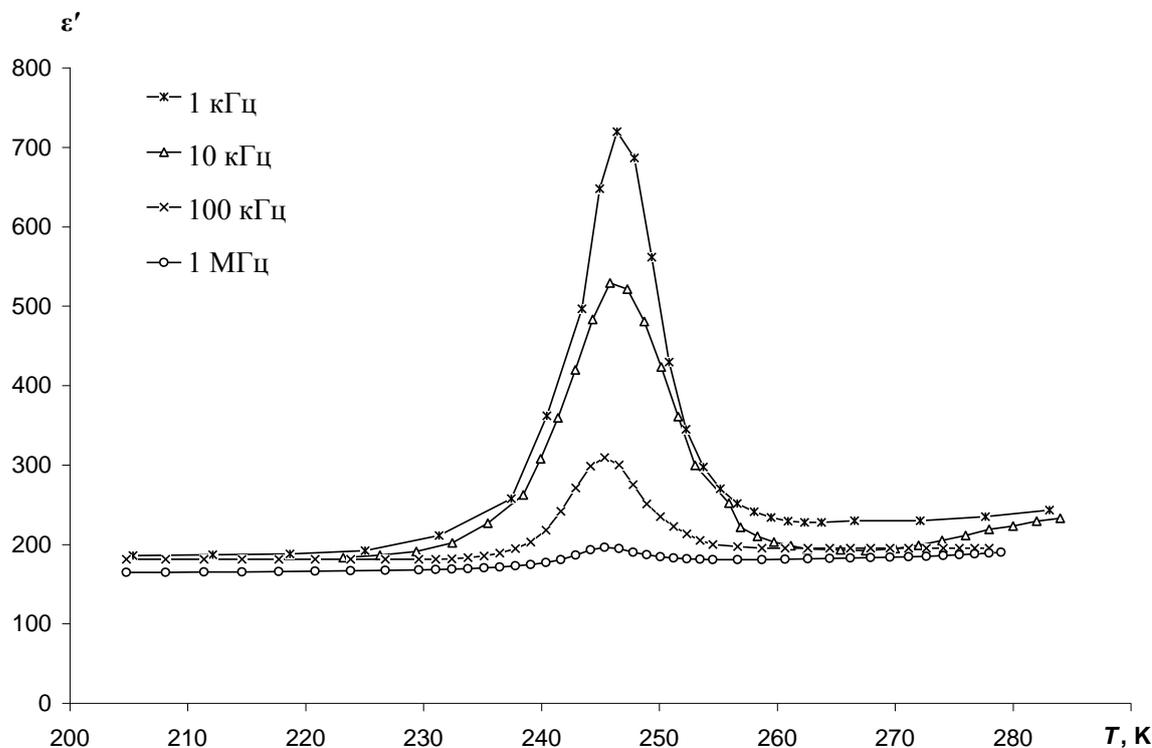


Рис. 6.3.3. Температурный ход диэлектрической проницаемости для пористых пленок с сегнетовой солью около нижнего фазового перехода на разных частотах

Таким образом, согласно диэлектрическим измерениям, температура нижнего структурного перехода для наночастиц сегнетовой соли понижается примерно на 10 К. В совокупности с данными о сдвиге верхнего фазового перехода для сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия этот результат свидетельствует о значительном расширении температурной области существования сегнетоэлектрической фазы [370].

Температурная зависимость амплитуды третьей гармоники для монокристалла и наночастиц сегнетовой соли в пористой пленке оксида алюминия показаны на рис. 6.3.4. Амплитуда третьей гармоники для ограниченных частиц сегнетовой соли мала, почти не зависит от температуры и совпадает со

значениями объемного образца ниже 245 К. Резкий рост амплитуды для пленок начинается около 245 К и продолжается вплоть до температуры 325 К, близкой к температуре разложения объемной сегнетовой соли, при этом снижение значений амплитуды начинается выше 310 К. Амплитуда третьей гармоники для монокристалла резко возрастает при нагревании около 255 К, о чем свидетельствует два довольно четко выраженных максимума в сегнетоэлектрической фазе, и снижается при температуре верхнего фазового перехода [371].

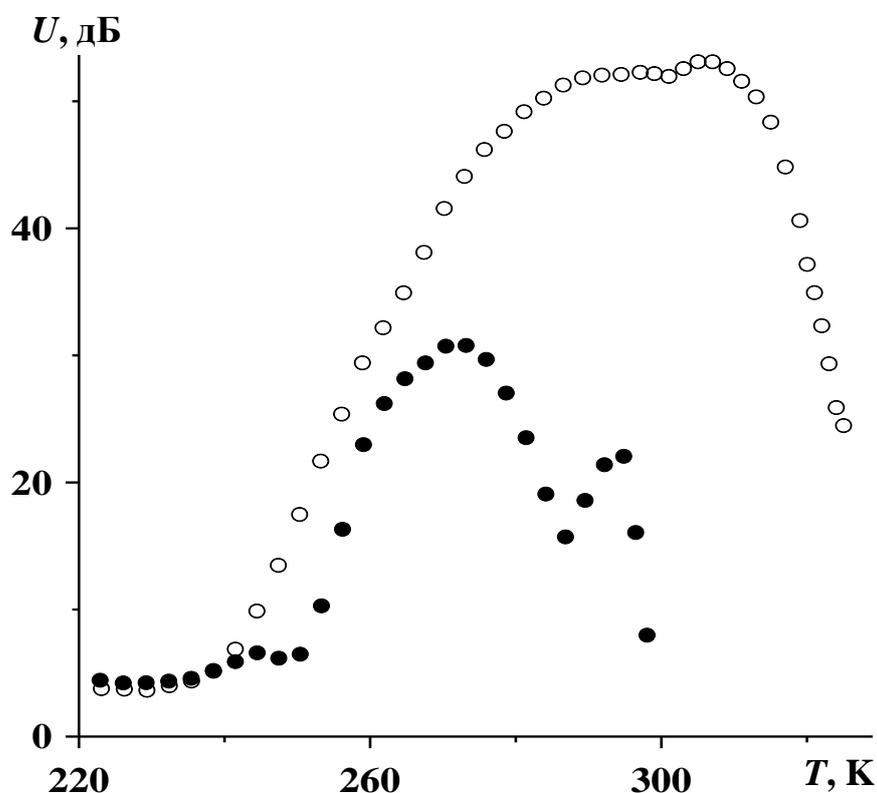


Рис. 6.3.4. Температурная зависимость амплитуда третьей гармоники монокристалл сегнетовой соли (черные маркеры) и сегнетовой соли, внедренной в пористую пленку оксида алюминия (белые маркеры), при напряжении 8 В

Общее теоретическое рассмотрение изменений температур фазовых переходов II и I рода, подчиняющихся условию «группа-подгруппа» на кристаллическую симметрию фаз, при уменьшении размеров сегнетоэлектрических частиц проводилось на основе феноменологической модели Ландау и микроскопической модели Изинга (см. [245,372] и ссылки в этих работах).

Для малых частиц в неполярном окружении было предсказано сужение области существования сегнетоэлектрической фазы. Для сегнетовой соли это означает понижение температуры верхнего и понижение температуры нижнего переходов. Предсказания теоретических моделей в основном коррелируют с экспериментальными результатами, полученными для изолированных сегнетоэлектрических частиц и частиц, введенных в матрицы с нецилиндрическими порами [205,272,352,356,373]. Для частиц сегнетовой соли, введенной в поры молекулярных сит МСМ-41, также наблюдалось сужение области существования сегнетоэлектричества за счет повышения температуры нижнего фазового перехода и понижения температуры верхнего перехода. Однако, результаты, полученные в настоящей работе, также как и опубликованные ранее [256,361,366] для сегнетоэлектрических частиц в пористом оксиде алюминия, имеют противоположный характер. В [256] было высказано предположение, что на сдвиге температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для заполненных пленок пористого оксида алюминия сказывается электростатическое взаимодействие со стенками матрицы. Можно также предположить, что существенную роль играет правильная цилиндрическая форма пор, имеющих большую величину отношения длины к диаметру. Теоретическая модель, предложенная для частиц вытянутой цилиндрической геометрии, предсказывает расширение температурной области существования сегнетоэлектричества [267].

Таким образом, измерения, проведенные в диапазоне температур, перекрывающем точки двух структурных фазовых переходов в объемной сегнетовой соли, выявили значительное расширение области существования сегнетоэлектрической фазы как за счет понижения температуры нижнего перехода, которое ранее не наблюдалось, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.

#### **6.4. Диэлектрические свойства $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ в мезопористых силикатных матрицах**

В качестве матриц в экспериментальных образцах были использованы мезопористые силикатные материалы МСМ-41 с размером пор 2.0 нм и 3.7 нм. Для измерения электрических параметров образцов использовался измеритель импеданса Е7-12 с рабочей частотой  $10^6$  Гц. Измерения проводились в широком температурном интервале от 373 до 453 К. Температурная стабилизация составляла около 0.5 К. При исследовании электрических свойств заполненных матриц мы получаем некоторые эффективные параметры, и встает вопрос, как эти значения связаны с истинными свойствами внедренного вещества. Вычисление диэлектрической проницаемости веществ, внедренных в поры, проводилось с учетом электрических свойств диэлектрической матрицы гексагональной структуры с заполнением в виде однонаправленных цилиндрических стержней по формулам, представленным в главе 3 [п.3.5].

Как следует из рис. 6.4.1, с уменьшением размера пор температура фазового перехода увеличивается, помимо этого происходит возрастание  $\epsilon'(T)$  по сравнению с объемным нитритом натрия. Полученный результат по сдвигу  $T_c$  отличается от известных результатов для тонких пленок и частиц в пористых стеклах для классических сегнетоэлектриков ( $\text{BaTiO}_3$ ), где температура фазового перехода снижается. Например, критический размер в керамике  $\text{BaTiO}_3$  оказался почти в 10 раз больше, чем аналогичная величина в порошковых образцах [253]. Кроме того, так как диэлектрические измерения предполагают приложение внешнего электрического поля, в случае наночастиц подобные исследования никогда не дадут информации о частицах в отдельности, а лишь отклик системы частицы – матрица.

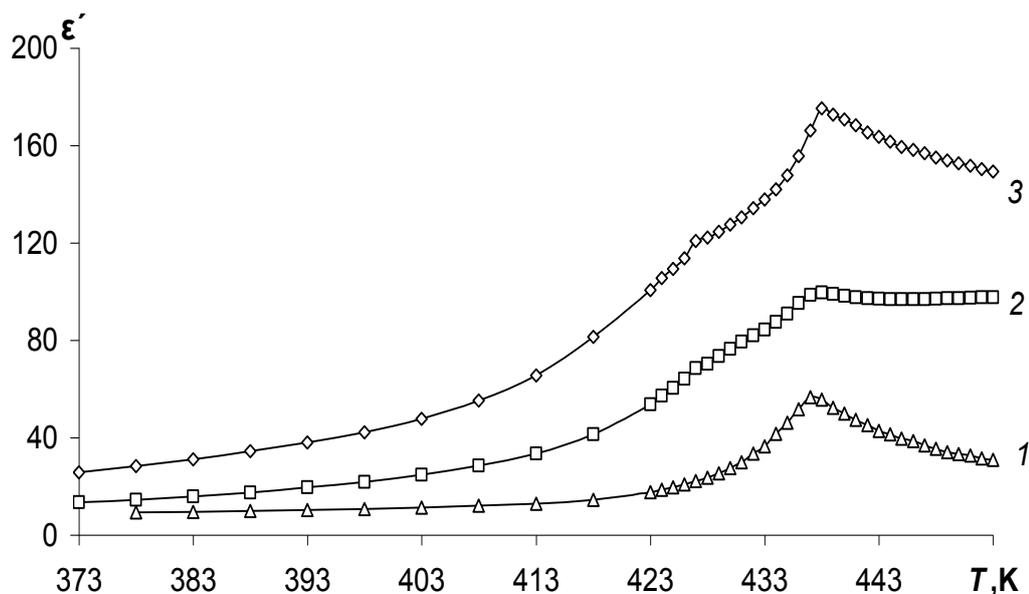


Рис. 6.4.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_{0.10}(\text{NO}_2)_{0.90}$ : 1) в объеме; 2) в порах размером 3.7 нм; 3) в порах размером 2.4 нм

Такие же исследования размерных эффектов были проведены для образцов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), внедренных в матрицы с размерами пор 2.4 нм и 3.7 нм. На рис. 6.4.2 в качестве примера приведен температурный ход диэлектрической проницаемости для образцов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_{0.10}(\text{NO}_2)_{0.90}$ . Полученные результаты показали, что изменения  $T_c$  и значений диэлектрической проницаемости для исследуемых образцов в наноразмерных порах имеют такой же характер, что и для чистого  $\text{NaNO}_2$ : наблюдается незначительное увеличение температуры фазового перехода и рост  $\epsilon'(T)$ , который можно объяснить тем, что в условиях ограниченной геометрии происходит увеличение ионно-миграционной поляризации. Аналогичные изменения происходят и для  $x = 0.02, 0.05$  и  $0.07$ .

На рис. 6.4.2 приведена зависимость проводимости от состава  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.01$ ) для объемных образцов и для  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$  в порах размером 2.4 нм. Увеличение  $\sigma(x)$  объясняется повышением дефектности кристалла. С другой стороны, увеличение проводимости в порах малых размеров обусловлено снижением энергии активации, что было показано в работе [352].

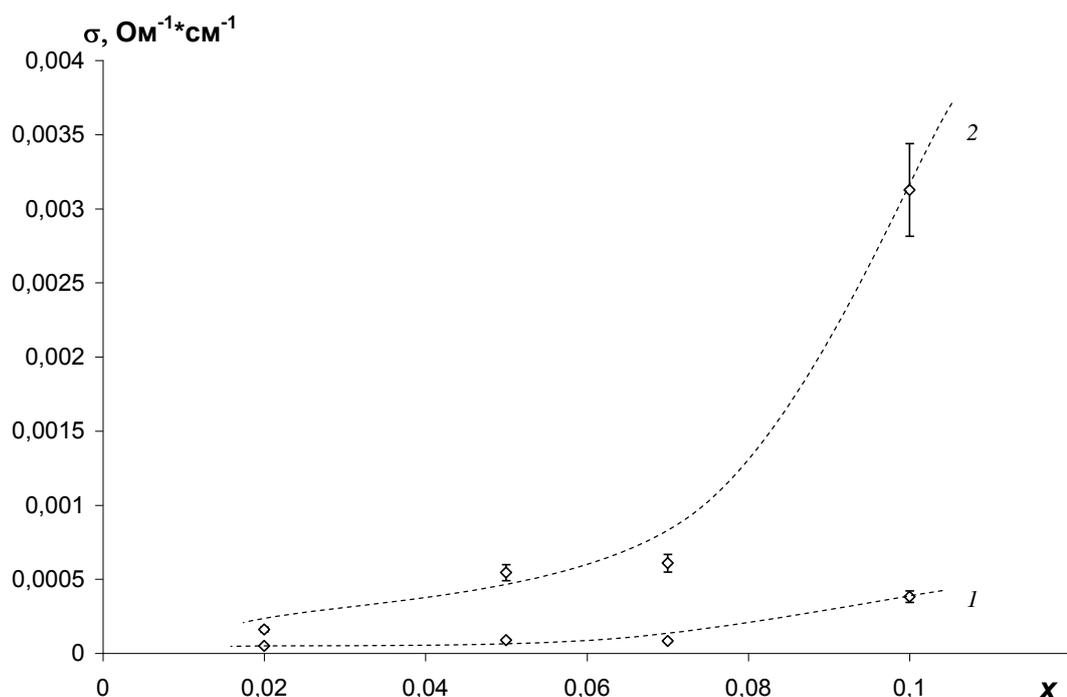


Рис. 6.4.2. Зависимость  $\sigma(x)$  при  $T = 450$  К для образцов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ : 1) в объеме; 2) в порах размером 2,4 нм

В объемных образцах  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$  с повышением концентрации примеси наблюдается размытие максимума  $\epsilon'(T)$  и незначительное снижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Для составов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ , внедренных в поры малых размеров, происходит постепенное увеличение температуры фазового перехода, а также рост диэлектрической проницаемости, что обусловлено наличием ионно-миграционной поляризации. Помимо этого происходит рост проводимости за счет увеличения дефектности и снижение энергии активации с уменьшением размеров частиц [375].

### **6.5. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $\text{NaNNO}_2\text{--KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах**

В данном параграфе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств молекулярных решеток MCM-41, заполненных смесью  $(\text{NaNNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ , в температурном интервале, охватывающем сегнетоэлектрические фазовые переходы в  $\text{NaNNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$ . В качестве пористых матриц

использовались силикатные мезопористые решетки MCM-41 с размером каналов 3.7 и 2.4 нм.

Для исследования использовались составы  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  с  $x = 0, 0.05, 0.10$ . Измерения электрических параметров образцов проводились с помощью цифровых измерителей импеданса LCR-819 и E7-12. Измерения проводились в широком температурном интервале от 300 до 455 К. Результаты исследования соответствующих объемных образцов проводились Для сравнения.

Для мезопористых матриц MCM-41, заполненных  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ , наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости с ростом содержания  $\text{KNO}_3$ . При этом на частотах выше 1 кГц для всех  $x$  отчетливо проявляется пик диэлектрической проницаемости вблизи 440 К. Аномалия  $\epsilon'$  около 430 К для объемных материалов, соответствовавшая переходу сегнетоэлектрическая – несоразмерная фаза, для данных образцов не наблюдалась. Отсутствие аномалии около 430 К может быть связано с тем, что в условиях ограниченной геометрии несоразмерная фаза не формируется, или с сильным дополнительным увеличением времени релаксации для частиц в порах малого размера.

Поскольку при измерении заполненных силикатных матриц мы получаем эффективные значения для композита, то для получения истинных свойств наполнителя в дальнейшем производилась обработка экспериментальных данных с учетом геометрии композита и диэлектрических характеристик матрицы по методике, описанной в главе 3 (п.3.5). На рис. 6.5.1 приведены рассчитанные значения  $\epsilon'(T)$  для  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в порах 3.7 нм. Из рис. 6.5.1 видно, что на частоте 1 МГц для состава  $(\text{NaNO}_2)_{0.90}(\text{KNO}_3)_{0.10}$   $\epsilon'_{max}$  имеет порядок  $10^4$ , а с уменьшением частоты до 100 кГц  $\epsilon'_{max}$  увеличивается до  $6 \cdot 10^4$ . Значительное возрастание  $\epsilon'$  при внедрении  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в поры, по всей видимости, свидетельствует о сильном вкладе поляризации типа Максвелла-Вагнера. В пользу этого говорит и уменьшение  $\epsilon'$  с ростом час-

тоты. Отметим, что в области структурного фазового перехода этот вклад существенно усиливается, как видно по величине  $\epsilon'_{max}$ .

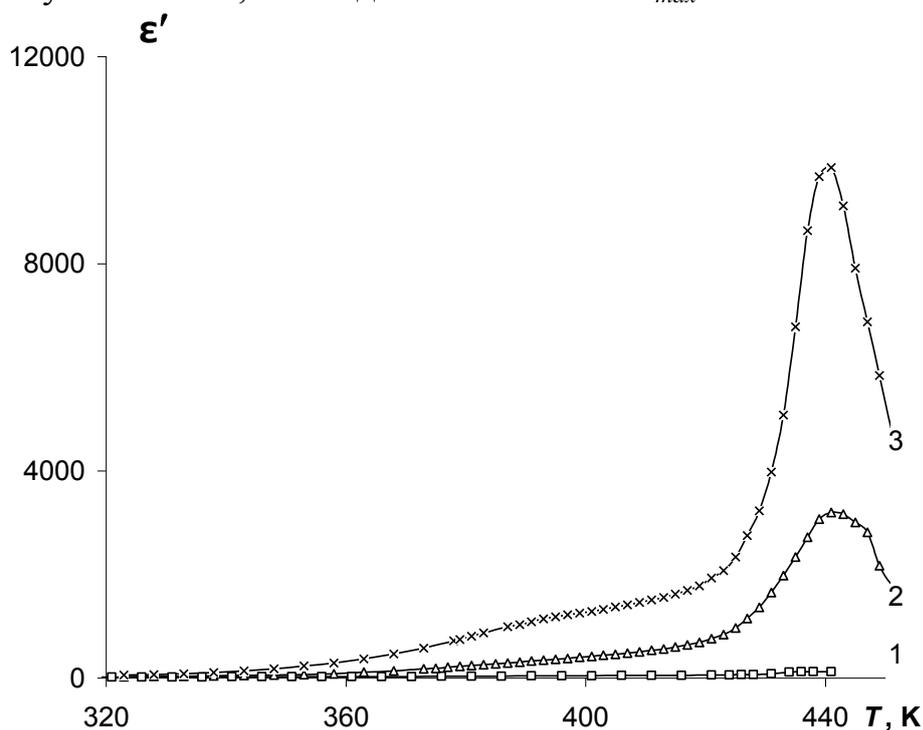


Рис. 6.5.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в порах МСМ-41 (3.7 нм) на частоте 1 МГц.  $x$ : 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10

Похожие температурные и частотные зависимости наблюдались и для смесей в матрицах с размером пор 2.4 нм. При этом диэлектрические измерения показали, что величины  $\epsilon'_{max}$  и проводимости  $\sigma$  для исследуемых смесей в композитных образцах зависят от размера пор. Так, например, для матриц с размерами пор 2.4 нм, заполненных  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$ ,  $\epsilon'_{max}$  на частоте 1 МГц составляет  $5 \cdot 10^3$  при значении удельной проводимости  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . В порах 3.7 нм наблюдалось снижение диэлектрической проницаемости до  $3 \cdot 10^3$  и  $\sigma$  до  $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Аналогичная закономерность видна и для смесей с  $x = 0.1$ . Ранее, в п. 6.1.1, для чистого  $\text{NaNO}_2$  пропорциональная зависимость между  $\epsilon'$  и  $\sigma$  в точке фазового перехода была приписана Максвелл-Вагнеровской поляризации.

Положение максимумов диэлектрической проницаемости показывает, что для  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) фазовый переход в параэлектриче-

скую фазу в условиях ограниченной геометрии смещается на 3 – 4 К по сравнению с объемными образцами. В качестве примера на рис. 6.5.2 показана температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости для  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$  в порах 3.7 нм в сравнении с объемным образцом.

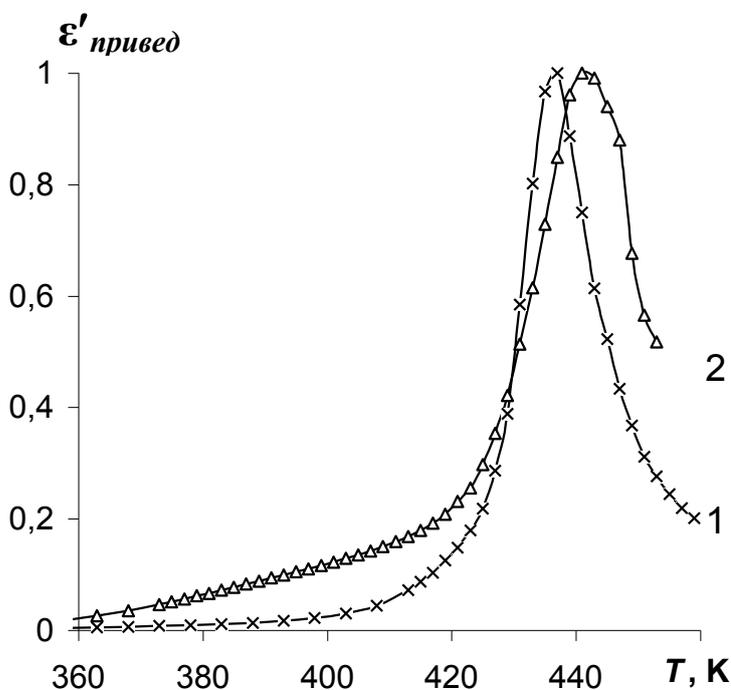


Рис. 6.5.2. Температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$  на частоте 1 МГц. 1 – объемный образец, 2 – частицы в МСМ-41 с размером пор 3.7 нм

Кроме смещения максимумов проницаемости в сторону высоких температур, наблюдается достаточно сильное размытие фазового перехода, что проявляется в уширении максимумов  $\epsilon'(T)$ . Обращает на себя внимание небольшое изменение температуры фазового перехода в условиях ограниченной геометрии по сравнению с температурой в объемных образцах, несмотря на малые размеры частиц в порах. Можно предположить, что объемоподобное поведение стабилизируется взаимодействием частиц в порах между собой, как показано для сверхпроводящих и сегнетоэлектрических материалов в нанопорах [274,376].

Рассчитанные по результатам измерений композитов температурные зависимости проводимости смесей в порах показали, что  $\sigma$  в порах несколько

превышает  $\sigma$  объемных образцов. В качестве примера на рис. 6.5.3 приведены температурные зависимости электропроводности для  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в матрице с размером пор 3.7 нм [377].

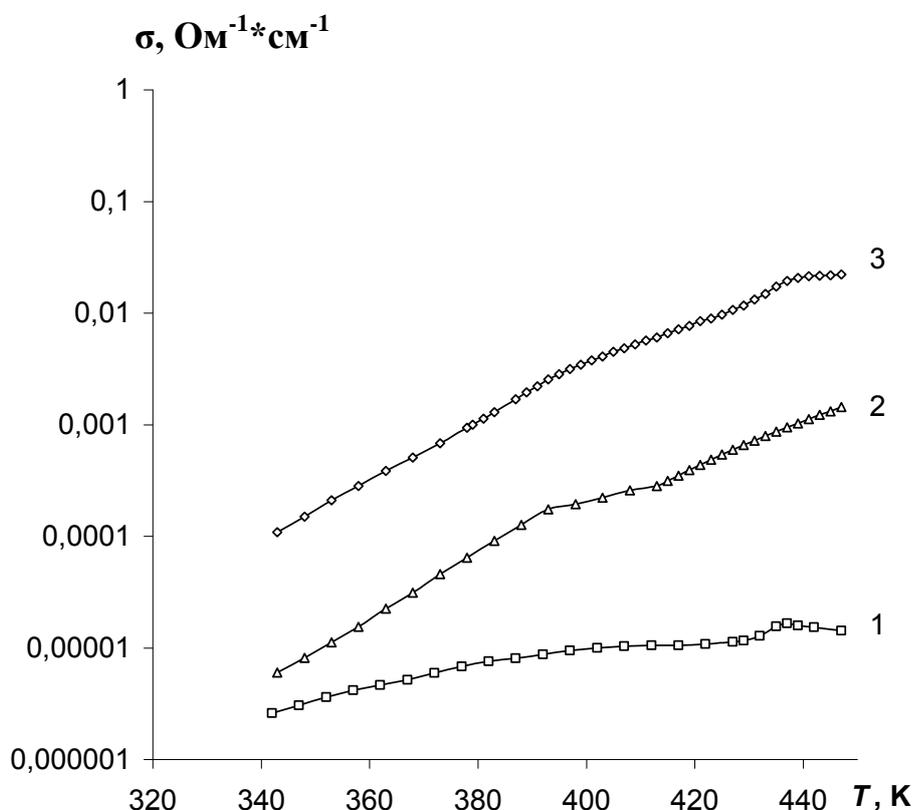


Рис. 6.5.3. Температурные зависимости проводимости  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в порах MCM-41 (3.7 нм) на частоте 100 кГц.  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10

Сравнение с данными для объемных образцов показывает, что условия ограниченной геометрии наиболее сильно сказываются на проводимости чистого  $\text{NaNO}_2$  в соответствии с результатами [355,356]. С увеличением количества нитрата калия влияние ограниченной геометрии ослабляется. Для чистого нитрита натрия увеличение проводимости связано с частичным плавлением в порах, обнаруженным в [272], которое происходит при температурах, значительно ниже температуры плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ . Можно предположить, что добавление  $\text{KNO}_3$  в нитрит натрия вызывает сильное разупорядочение смеси, которое приводит к усилению ионной

подвижности, на фоне которого влияние ограниченной геометрии становится менее заметным.

Таким образом, проведенные диэлектрические исследования объемных и внедренных в наноразмерные силикатные матрицы MCM-41 с размерами пор 3.7 и 2.4 нм образцов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) показали следующие отличия свойств по сравнению с объемными образцами. По измерениям диэлектрических параметров композитов рассчитаны диэлектрическая проницаемость и проводимость материала в порах. Выявлено возрастание проводимости при увеличении  $x$ . Обнаруженное существенное возрастание диэлектрической проницаемости в порах в сравнении с объемными образцами связывается с поляризацией типа Максвелла-Вагнера. Наблюдаемые пики диэлектрической проницаемости, соответствующие переходу в параэлектрическую фазу, смещались к высоким температурам, что показывает увеличение температур фазового перехода в ограниченной геометрии. Показано, что влияние ограниченной геометрии на проводимость материалов в порах уменьшается с ростом концентрации  $\text{KNO}_3$ . Для объемных образцов наблюдалось расширение температурной области существования несоответствующей фазы при добавлении  $\text{KNO}_3$ .

### **6.6. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах**

В данном параграфе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств молекулярных решеток MCM-41, заполненных бинарными смесями  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$  ( $x = 0, 0.05$  и  $0.10$ ) в температурной области структурных фазовых переходов.

Для получения электрических параметров образцов использовался цифровой измеритель импеданса E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились со скоростью нагрева-охлаждения 2 К/мин в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в  $\text{KNO}_3$  и бинарных солях.

Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для нанокомпозитов с чистым нитратом калия и бинарными смесями  $K_{1-x}Ag_xNO_3$  приведены на рис. 6.6.1(*a, б*). Эти зависимости получены при первом цикле нагрев-охлаждение и не изменяются для последующих циклов. Как видно из рис. 6.6.1, ступеньки диэлектрической проницаемости при нагревании не размываются и слабо смещаются по сравнению со ступенькой, наблюдавшейся в чистом объемном нитрате калия. Таким образом, в ограниченной геометрии, в отличие от объемных бинарных смесей, для всех составов при нагреве реализуется переход из фазы II в фазу I. Можно предположить, что в нанопорах создаются условия для формирования более однородной структуры бинарных солей по сравнению с объемными смесями.

Петли гистерезиса для солей, введенных в поры диаметром 3.7 нм, значительно уширены относительно петли гистерезиса в объемном нитрате калия за счет понижения фазового перехода при охлаждении (рис. 6.6.1*a*). Однако на температурной зависимости диэлектрической проницаемости не появляется дополнительных перегибов. Вследствие этого можно считать, что при охлаждении реализуется переход из фазы I непосредственно в фазу II. Уширение петель гистерезиса может возникать из-за замедления кинетики фазового перехода в ограниченной геометрии.

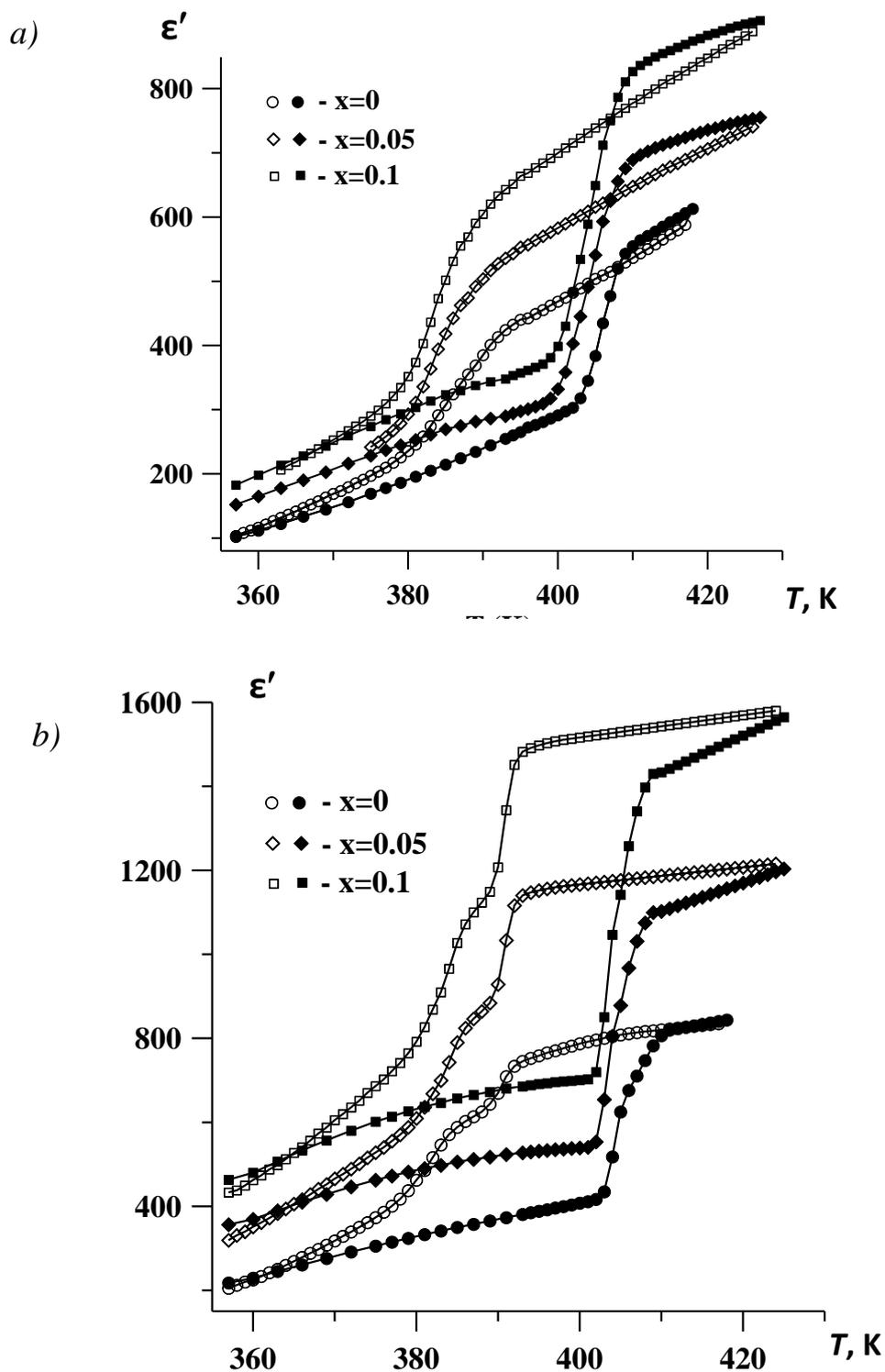


Рис. 6.6.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости нанокompозитов с  $K_{1-x}Ag_xNO_3$  в порах MCM-41 размером 3.7 нм (a) и 2.6 нм (b) на частоте 1 МГц. Заполненные и незаполненные символы соответствуют нагреву и охлаждению. Сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

Для случая пор 2.6 нм при охлаждении проявляется двойная ступенька и фазовые переходы существенно размываются в область низких температур (рис. 6.6.1б). Полученные аномалии диэлектрической проницаемости сходны с наблюдаемыми в объемном нитрате калия при образовании сегнетоэлектрической модификации. Такой результат позволяет предположить, что уменьшение размеров пор до 2.6 нм создает для солей в порах условия, способствующие формированию фазы с симметрией  $R3m$ .

Из сравнения следует, что диэлектрическая проницаемость для нанокompозитов с чистым нитратом калия и бинарными смесями значительно превышает проницаемость прессованных порошков и растет с уменьшением размеров пор [377]. Рост проницаемости коррелирует с увеличением высокочастотной проводимости. В качестве иллюстрации на рис. 6.6.2 приведены температурные зависимости электропроводности для нанокompозита с бинарной смесью  $K_{0.90}Ag_{0.10}NO_3$  в сравнении с объемной солью. Согласованный рост проницаемости и проводимости в нанопористых матрицах указывает на существенную роль Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов, связанных, вероятно, с существованием разупорядоченных областей на поверхности частиц в порах, имеющих высокую ионную подвижность.

Проведенные диэлектрические исследования показали, что при нагреве нанокompозитов с солями  $K_{1-x}Ag_xNO_3$  наблюдались переходы из кристаллической модификации II в фазу I, как и в объемном  $KNO_3$ , тогда как объемные смеси с  $x = 0.05$  и  $0.1$  имели сложную структуру в соответствие с фазовой диаграммой. При охлаждении от температур ниже 450 К в нитрате калия, объемном и введенном в поры 3.7 нм, и в бинарных смесях в порах 3.7 нм происходит переход из фазы I в фазу II без образования промежуточной сегнетоэлектрической модификации. В ограниченной геометрии петли температурного гистерезиса уширялись за счет понижения температуры перехода I  $\rightarrow$  II, что возможно связано с замедлением кинетики фазовых переходов в порах. Однако, введение бинарных солей и чистого нитрата калия в поры 2.6 нм приводит к формированию сегнетоэлектрической фазы  $R3m$  при охлажде-

нии. Возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении концентрации  $\text{AgNO}_3$  в объемных образцах, а также с уменьшением размера пор для всех  $x$  связывается с влиянием Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов.

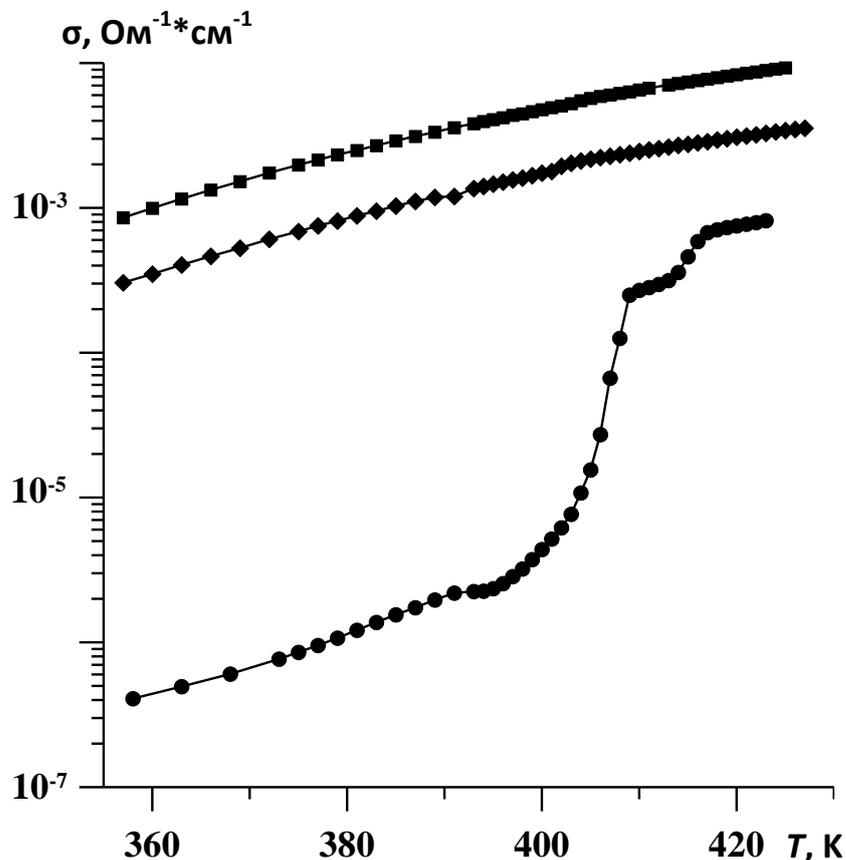


Рис. 6.6.2. Температурные зависимости электропроводности для объемной смеси  $\text{K}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}\text{NO}_3$  (кружки) и  $\text{K}_{0.90}\text{Ag}_{0.10}\text{NO}_3$  в порах МСМ-41 размером 3.7 нм (ромбы) и 2.6 нм (квадраты) на частоте 1 МГц, полученные при нагреве

Результаты проведенных экспериментальных исследований сегнетоэлектриков и твердых растворов, внедренных в наноразмерные силикатные матрицы позволяют сделать следующее заключение. Полученные результаты для нитрита натрия, внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, свидетельствуют о существенном различии нелинейных свойств нанокомпозитов и объемных материалов, выражающемся в температурном сдвиге и уширении максимума генерации третьей гармоники в области структурных

фазовых переходов, возрастании нелинейности в зависимости от размера пор, явлении старения.

Установлено, что уровень теплового шума в пленках МСМ-41 примерно в два раза выше, чем для прессованных образцов, что повышает чувствительность шумовых измерений в пленке. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке МСМ-41 снижается относительно точки перехода для объемного нитрита натрия на такую же величину, как и для нитрита натрия в прессованном порошке МСМ-41.

Для TGS, внедренного в пористые матрицы с различными размерами и упорядоченностью пор, выполненные исследования, показали, что для всех образцов температура, соответствующая максимальному значению диэлектрической проницаемости, практически совпадает и соответствует температуре фазового перехода объемного поликристаллического образца. Во всех образцах TGS, внедренного в пористые матрицы, происходит размытие максимума  $\epsilon'(T)$ , обусловленное не только размерами, но и степенью упорядочения пор.

Сравнительные измерения, проведенные для нанокompозитов на основе пористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью, и монокристаллов сегнетовой соли в диапазоне температур, перекрывающем точки двух фазовых переходов, выявили значительное расширение области существования полярной фазы в наносостоянии как за счет понижения температуры нижнего перехода, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.

Установлено, что для составов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ , внедренных в поры наноразмеров, происходит постепенное увеличение температуры фазового перехода, а также рост диэлектрической проницаемости, что обусловлено наличием ионно-миграционной поляризации. Помимо этого по сравнению с объемными образцами растет проводимость за счет увеличения дефектности и снижения энергии активации с уменьшением размеров частиц.

Исследования, проведенные для образцов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) в матрицах МСМ-41 с размерами пор 3.7 и 2.4 нм, показали существенное возрастание диэлектрической проницаемости в порах в сравнении с объемными образцами, связанное с поляризацией Максвелла-Вагнера, и увеличение температур фазового перехода в ограниченной геометрии. Выявлено возрастание проводимости при увеличении  $x$ . Показано, что влияние ограниченной геометрии на проводимость материалов в порах уменьшается с ростом концентрации  $\text{KNO}_3$ .

При охлаждении нанокомпозитов с солями  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$  с  $x = 0.05$  и  $0.1$  от температур ниже 450 К в порах 3.7 нм происходит переход из фазы I в фазу II без образования промежуточной сегнетоэлектрической модификации. В ограниченной геометрии петли температурного гистерезиса уширялись за счет понижения температуры перехода I  $\rightarrow$  II, что возможно связано с замедлением кинетики фазовых переходов в порах. Однако, введение бинарных солей в поры 2.6 нм приводит к формированию сегнетоэлектрической фазы  $R3m$  при охлаждении. Возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости с уменьшением размера пор для всех  $x$  связывается с влиянием Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

### Основные научные результаты, полученные автором:

1. Увеличение содержания нитрата натрия в твердых растворах  $K_{1-x}Na_xNO_3$  приводит к повышению диэлектрической проницаемости, размытию  $\epsilon'(T)$  и понижению температуры фазового перехода, как при нагреве, так и при охлаждении. Температурный гистерезис фазового перехода при изменении с  $x = 0$  до  $x = 0.1$  увеличивается с 13 К до 20 – 24 К.
2. Для бинарных смесей  $K_{1-x}Ag_xNO_3$  комплексные петли гистерезиса и наличие нескольких изгибов на ступеньках  $\epsilon'(T)$ , ярко выраженных для  $x = 0.1$ , по-видимому, связаны с формированием сложной структуры в смесях, не образующих твердых растворов. Проводимость смесей также существенно возрастает по сравнению с проводимостью нитрата калия и приобретает термоактивационный характер.
3. Для твердых растворов  $Na_{1-x}K_xNO_2$  обнаружено существенное увеличение интервала несоответствующей нитриту натрия при добавлении ионов  $K^+$ . Показано, что зависимость  $\epsilon'(x)$  имеет немонотонный характер, возрастая при  $x$  от 0 до 0.5 и убывая при  $x$  от 0.5 до 1. С увеличением содержания группы  $NO_3$  в образцах  $Na(NO_2)_{1-x}(NO_3)_x$  происходит: возрастание  $\epsilon'$ , уширение области фазового перехода и снижение  $T_i$ .
4. Добавление нитрата калия к нитриту натрия значительно повышает диэлектрическую проницаемость в твердых растворах  $NaNO_2-KNO_3$ ,

что связано с увеличением дефектности кристаллов и, как следствие, с возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации. На это указывает и температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma(T)$ .

5. Показано, что с ростом содержания Ge для  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  (Ga) существенно растет  $\varepsilon$  и температура сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$ . Релаксационные потери зависят от концентрации свободных носителей.
6. Проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрическом композите  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  степень влияния частиц  $\text{BaTiO}_3$  на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$  определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.
7. Установлено, что эффекты взаимодействия частиц в композитах  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{LiNbO}_3)_x$  приводят к расширению сегнетофазы  $\text{KNO}_3$ . Степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$  определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.
8. Для композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  и  $(\text{NaNO}_2)_{1-x} - (\text{KNO}_2)_x$  наблюдается значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия проницаемости, которая отсутствует на этих частотах для монокристаллов  $\text{NaNO}_2$ . Действительная часть диэлектрической проницаемости при охлаждении от парафазы до 273 К меньше, чем при нагреве, в то время как для  $\text{tg } \delta$  наблюдается обратная зависимость. Наблюдается изменение области существования несоизмерной фазы.
9. Экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные особенности поведения композита  $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ : эффект взаимодействия увеличивает  $T_0$  при нагревании; сдвиг фазового перехода со-

проводится значительным его размытием; на зависимости  $\varepsilon'(T)$  наблюдается температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на фазовый переход первого рода.

10. Полученные результаты для нитрита натрия, внедренного в наноразмерные силикатные матрицы, свидетельствуют о существенном различии нелинейных свойств нанокompозитов и объемных материалов, выражающемся в температурном сдвиге и уширении максимума генерации третьей гармоники в области фазовых переходов, возрастании нелинейности в зависимости от размера пор, явлении старения.
11. Установлено, что уровень теплового шума в регулярных однонаправленных пористых пленках МСМ-41 примерно в два раза выше, чем для прессованных образцов, что повышает чувствительность шумовых измерений в пленке. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке МСМ-41 снижается относительно точки перехода для объемного нитрита натрия на такую же величину, как и для нитрита натрия в прессованном порошке МСМ-41.
12. Для TGS, внедренного в пористые матрицы с различными размерами и упорядоченностью пор, выполненные исследования, показали, что для всех образцов температура, соответствующая максимальному значению диэлектрической проницаемости, практически совпадает и соответствует температуре фазового перехода объемного поликристаллического образца. Во всех образцах TGS, внедренного в пористые матрицы, происходит размытие максимума  $\varepsilon'(T)$ , обусловленное не только размерами, но и степенью упорядочения пор.
13. Сравнительные измерения, проведенные для нанокompозитов на основе пористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью, и монокристаллов сегнетовой соли в диапазоне температур, перекрывающем точки двух фазовых переходов, выявили значительное расширение области существования полярной фазы в наносостоянии как за

счет понижения температуры нижнего перехода, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.

14. Установлено, что для составов твердых растворов  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$ , внедренных в поры наноразмеров, происходит постепенное увеличение температуры фазового перехода с ростом  $x$ , а также возрастание диэлектрической проницаемости, что обусловлено наличием ионно-миграционной поляризации. Помимо этого по сравнению с объемными образцами растет проводимость за счет увеличения дефектности и снижения энергии активации с уменьшением размеров частиц.
15. Исследования, проведенные для образцов твердых растворов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) в матрицах МСМ-41 с размерами пор 3.7 и 2.4 нм, показали существенное возрастание диэлектрической проницаемости в порах в сравнении с объемными образцами, связанное с поляризацией Максвелла-Вагнера, и увеличение температур фазового перехода в ограниченной геометрии. Выявлено возрастание проводимости при увеличении  $x$ . Показано, что влияние ограниченной геометрии на проводимость материалов в порах уменьшается с ростом концентрации  $\text{KNO}_3$ .
16. При охлаждении нанокompозитов с солями  $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$  с  $x = 0.05$  и  $0.1$  от температур ниже 450 К в порах 3.7 нм происходит переход из фазы I в фазу II без образования промежуточной сегнетоэлектрической модификации. Однако, введение бинарных солей в поры 2.6 нм приводит к формированию сегнетоэлектрической фазы  $R3m$  при охлаждении. Возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости с уменьшением размера пор для всех  $x$  связывается с влиянием Максвелл-Вагнеровских поляризационных процессов.

Объяснение полученных экспериментальных результатов дается в рамках теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга. Для феноменологического описания сегнетоэлектрических неоднородных систем необходимо учитывать потенциалы отдельных компонент и энергию взаимодействия компонент

между собой. Природа и величина взаимного влияния компонент будет определяться свойствами исходных компонент и структурой материала.

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

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

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

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

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

где  $V_i$ ,  $V_j$  и  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{p}_j$  – объёмы и поляризация частиц компонент, соответственно,  $r_{ij}$  – является экстраполяционной длиной, которая определяется распределением частиц в образце. При рассмотрении взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде нужно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Это отличие приводит к тому, что в энергии диполь-дипольного взаимодействия фигурируют не истинные дипольные моменты, а их некоторые эффективные значения  $\mathbf{p}^*$ ,  $\mathbf{E}^*$  – эффективное локальное поле, действующее на  $i$ -й диполь со стороны ближайших частиц. Энергия диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

Кроме того отличительной чертой композитов и особенно нанокомпозитов является развитая сеть внутренних границ раздела, градиентов напря-

жений и химических потенциалов между отдельными частицами, которые тоже приводят к процессам межфазного взаимодействия в системе. Это обусловлено тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. Для учета поверхностных явлений в свободную энергию необходимо добавить слагаемое  $\Delta F_s$ , учитывающее поверхностный вклад

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

где  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение,  $S_i$  – площадь поверхности частицы,  $\mu_i$ ,  $N_i$  – химический потенциал и число частиц в системе  $i$ -го компонента,  $\varphi_i$  – электрический потенциал,  $\delta_i$  – плотность поверхностного заряда.

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

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

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

Все вошедшие в диссертацию оригинальные результаты получены самим автором. Основные положения, выносимые на защиту, полностью принадлежат автору.

Автор выражает глубокую благодарность:

- научному консультанту С.В. Барышникову;
- соавторам за обсуждение и помощь в теоретической интерпретации результатов Е.В. Чарной (Санкт-Петербургский государственный университет), Е.Ю. Королевой (Физико-технический институт им. Иоффе, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет), А.Ю. Милинскому (Благовещенский государственный университет), В.В. Маслову (Санкт-Петербургский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена);
- за предоставленные мезопористые силикатные матрицы SBA-15, MCM-41 D. Michel, W. Böhlmann (Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig);
- за предоставленные пленки MCM-41 Ю.В. Патрушеву (Новосибирск, Институт катализа СО РАН);
- за предоставленные монокристаллы триглицинсульфата и сегнетовой соли Е.Д. Якушкину (Москва, Институт кристаллографии им. Шубникова РАН);
- за предоставленные образцы ниобата лития Н.И. Сидорову (Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferroelectrics – Material Aspects. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011. – 518 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects>.
2. Ferroelectrics – Applications / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011. – 250 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications>.
3. Михайлов, М. М. Радиационная стойкость терморегулирующих покрытий на основе титаната бария, модифицированного микро- и нанопорошками оксида алюминия и диоксида циркония / М. М. Михайлов, А. Н. Лапин, Н. В. Дедов // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №3. – С. 45 – 50.
4. Курчатov, И.В. Сегнетоэлектрики / Под ред. А.П. Александрова. – М.: Наука, 1982. – Т.1. – 281 с.
5. Slater, J. The theory of transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // Journ. Chem. Phys. – 1941. – V.9. – P. 16 – 33.
6. Slater, J. The Lorentz correction in barium titanate // Phys. Rev. – 1950. – V.78. – №6. – P. 748 – 761.
7. Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490 – 525.
8. Гинзбург, В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода в микроскопической теории сегнетоэлектриков // ФТТ. – 1960. – Т.2. – С. 2031 – 2043.
9. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов I // Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т.1. – С. 234 – 252.
10. Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов II // Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т.1. – С. 253 – 261.
11. Devonshire, A.F. Theory of ferroelectrics // Adv. Phys. – 1954. – V.3. – N1. – P. 85 – 130.

12. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. – М.: Наука, 1971. – 476 с.
13. Фридкин, В.М. Сегнетоэлектрики -полупроводники. – М.: Наука, 1976.– 408 с.
14. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Перевод с английского под редакцией В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
15. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1995. – 302 с.
16. Андерсон, П.В. Качественные соображения относительно статистики фазового перехода в сегнетоэлектриках типа  $\text{BaTiO}_3$  // Физика диэлектриков: Труды II Всесоюзной конференции. – М.: Изд-во АН СССР. – 1960. – С. 290 – 296.
17. Cochran, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // Phys. Rev. Lett. – 1959. – V.3. – N9. – P. 412 – 414.
18. Cochran, W. Crystal stability and ferroelectric theory. II Piezoelectric crystals // Adv. Phys. – 1961. – V.10. – P. 401.
19. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Р. Блинц, Б. Жекш Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
20. Bersuker, I.V. On the origin of ferroelectricity in perovskite - type crystals // Phys. Lett. – 1966. – V.20. – P. 589 – 590.
21. Берсукер, И.В. Межзонное взаимодействие и спонтанная поляризация кристаллических решеток / И.В. Берсукер, Б.Г. Вехтер // ФТТ. – 1967. – Т.9. – №9. – С. 2652 – 2655.
22. Kristofel, N.N. Pseudo-Jahn-Teller effect and other phase transitions in crystals / N.N. Kristofel, P.I. Konsin // Phys. State. Sol. – 1967. – V.21. – N2. – P. K39 – K43.

23. Кристофель, Н.Н. О возможности сегнетоэлектрического фазового перехода в связи с электрон-фононным взаимодействием / Н.Н. Кристофель, П.И. Консин // Изв. АН СССР. Сер. физ.-мат. – 1967. – Т.16. – №4. – С. 431 – 437.
24. Kristofel, N. Displacive vibronic phase transitions in narrow-gap semiconductors / N. Kristofel, P. Konsin // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V.28. – P. 732 – 739.
25. Rabe, K.M. *Ab initio* relativistic pseudopotential study of the zero-temperature structural properties of SnTe and PbTe / K.M. Rabe, J.D. Joannopoulos // Phys. Rev. B. – 1985. – V.32. – N4. – P. 2302 – 2314.
26. Rabe, K.M. Structural properties of GeTe at  $T = 0$  / K.M. Rabe, J.D. Joannopoulos // Phys. Rev. B. – 1987. – V.36. – N6. – P. 3319 – 3324.
27. Zein, N.E. *Ab initio* calculations of phonon frequencies and dielectric constants in  $A^4B^6$  compounds / N.E. Zein, V.I. Zinenko, A.S. Fedorov // Phys. Lett. A. – 1992. – V.164. – N1. – P. 115 – 119.
28. Cohen, R.E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides // Nature (Gr. Brit.). – 1992. – V.358. – N6382. – P. 136 – 138.
29. Vanderbilt, D. First-Principles theory of structural phase transitions in cubic perovskites // J. Korean Phys. Soc. – 1997. – V.32, Suppl. – P. S103 – S106.
30. Квятковский, О.Е. Диполь-дипольное взаимодействие в кристаллах и сегнетоэлектрические свойства  $A^4B^6$  // ФТТ. – 1986. – Т.28. – №4. – С. 983 – 990.
31. Квятковский, О.Е. Квантовая теория волн электрической поляризации в кристаллических диэлектриках и природа сегнетоэлектричества // Физикохимия силикатов и оксидов: Сб. научн. трудов / Под. ред. акад. М.М. Шульца. – С.-Пб.: Наука, 1998. – С. 86 – 94.
32. Квятковский, О.Е. Происхождение сегнетоэлектричества в окислах со структурой перовскита // Известия РАН. Сер. физ. – 1996. – Т.60. – №10. – С. 4 – 10.

33. Квятковский, О.Е. Теория спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках типа смещения // ФТТ. – 1996. – Т.38. – №3. – С. 728 – 740.
34. Квятковский, О.Е. Поляризационный механизм сегнетоэлектрической неустойчивости решетки в кристаллах // ФТТ. – 1997. – Т.39. – №4. – С. 687 – 693.
35. Максимов, Е.Г. Теоретические исследования сегнетоэлектрического перехода // УФН. – 2009. – Т.179. – №6. – С. 639 – 651.
36. Cohen, R.E. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> / R.E. Cohen, H. Krakauer // *Ferroelectrics*. – 1992. – V.136. – P. 65 – 83.
37. King-Smith, R.D. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds / R.D. King-Smith, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V.49. – P. 5828 – 5844.
38. Resta, R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach // *Rev. Mod. Phys.* – 1994. – V.66. – P. 899 – 915.
39. Квятковский, О.Е. Расчеты *ab initio* зарядов Борна для сегнетоэлектриков со структурой перовскита // ФТТ. – 2009. – Т.51. – №4. – С. 753 – 756.
40. Лебедев, А.И. Квазидвумерное сегнетоэлектричество в сверхрешетках KNbO<sub>3</sub>/KTaO<sub>3</sub> // ФТТ. – 2011. – Т.53. – №12. – С. 2340 – 2344.
41. Лебедев, А.И. Основное состояние и свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов семейства перовскита // ФТТ. – 2010. – Т.52. – №7. – С. 1351 – 1364.
42. Лебедев, А.И. *Ab initio* расчеты фононных спектров в кристаллах перовскитов ATiO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb) // ФТТ. – 2009. – Т.51. – №2. – С. 341 – 350.

43. Lasota, C. *Ab initio* linear response study of SrTiO<sub>3</sub> / C. Lasota, C.-Z. Wang, R. Yu, H. Krakauer // *Ferroelectrics*. – 1997. – V.194. – N1. – P. 109 – 118.
44. Baranek, Ph. *Ab Initio* Approach to the Ferroelectric Properties of ABO<sub>3</sub> Perovskites: The Case of KNbO<sub>3</sub> / Ph. Baranek, R. Dovesi // *Ferroelectrics*. – 2002. – V.268. – N1. – P. 155 – 162.
45. Noel, Y. *Ab Initio* Calculation of Piezoelectric and Ferroelectric Properties of NaNO<sub>2</sub> / Y. Noel, M. Catti, R. Dovesi // *Ferroelectrics*. – 2004. – V.300. – N1. – P. 139 – 145.
46. Andriyevsky, B. *Ab initio* study of phase transitions in NaNO<sub>2</sub> crystals based on band structure calculations // *Computational Materials Science*. – 2011. – V.50. – N3. – P. 1169 – 1174.
47. Aydinol, M.K. A comparative *ab initio* study of the ferroelectric behaviour in KNO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> / M.K. Aydinol, J.V. Mantese, S.P. Alpay // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – V.19. – N49. – P. 6210 – 6215.
48. Erdinc, B. *Ab initio* study of the electronic structure and optical properties of KNO<sub>3</sub> in the ferroelectric phase / B. Erdinc, H. Akkus // *Phys. Scr.* – 2009. – V.79. – P. 025601 – 025607.
49. Sheng, J. *Ab initio* study of ferroelectric and nonlinear optical performance in BiFeO<sub>3</sub> ultrathin films / J. Sheng, C. Tian-Yi // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V.95. – N11. – P. 112506 – 112506-3.
50. Pilania, G. *Ab initio* study of antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> (001) surfaces / G. Pilania, D.Q. Tan, Y. Cao, V.S. Venkataramani, Q. Chen, R. Ramprasad // *J. Mat. science*. – 2009. – V.44. – N19. – P. 5249 – 5255.
51. Kagimura, R. *Ab initio* study of Pb antisite defects in PbZrO<sub>3</sub> and Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> / R. Kagimura, D.J. Singh // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V.78. – P. 174105 [6 pages].
52. Miwa, R.H. *Ab initio* study of antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> (001) surfaces / R.H. Miwa, A.C. Ferraz, G.P. Srivastava // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V.3. – N4. – P. 5249. [7 pages]

53. Гинзбург, В.Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (несколько исторических замечаний) // УФН. – 2001. – Т.171. – №10. – С. 1091 – 1097.
54. Devonshire, A.F. Theory of barium titanate: Part I // Philos. Mag. – 1949. – V.40. – N6. – P. 1040 – 1063.
55. Devonshire, A.F. Theory of barium titanate: Part II // Philos. Mag. – 1951. – V.42. – N6. – P. 1065 – 1080.
56. Леванюк, Л.И. Несобственные сегнетоэлектрики / Л.И. Леванюк, Д.Г. Санников // УФН. – 1974. – Т.112. – №4. – С. 561 – 589.
57. Леванюк, А.П. Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному параметру / А.П. Леванюк, Д.Г. Санников // ФТТ. – 1976. – Т.18. – С. 423 – 428.
58. Высочанский, Ю.М. Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка // УФН. – 1992. – Т.162. – №2. – С. 139 – 162.
59. Фридкин, В.М. Некоторые эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием при фазовом переходе в сегнетоэлектрике–полупроводнике // Письма ЖЭТФ. – 1966. – Т.3. – №6. – С. 252 – 255.
60. Мясникова, А.Э. Особенности термодинамического потенциала при фазовых переходах второго рода, обусловленных межзонным электрон-фононным взаимодействием / А.Э. Мясникова, Э.Н. Мясников, З.П. Мастропас // Теоретическая и математическая физика. – 2008. – Т.157. – №2. – С. 273 – 285.
61. Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – Т.12. – С. 95 – 101.
62. Levanyuk, A.P. Defects and Structural Phase Transitions / A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. – N.Y.: Gordon and Breach, 1988. – 208 p.

63. Qu, B.D. Dielectric susceptibility of ferroelectric thin films / B.D. Qu, P.L. Zhang, Y.G. Wang, C.L. Wang, W.L. Zhong // *Ferroelectrics*. – 1994. – V.152. – P. 219 – 224.
64. Fatuzzo, E. *Ferroelectricity* / E. Fatuzzo, W.J. Merz. – Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1967. – 289 p.
65. Tilley, D.R. In *ferroelectric thin films: synthesis and basic properties* / D.R. Tilley, Eds C Paz de Araujo, J.F. Scott, G.F. Taylor // Amsterdam: Gordon and Breach. – 1996. – P. 11 – 45.
66. Huang, C.C. Effect of the change of electrostatic constraints on the phase transitions of some phenomenological models of ferroelectrics / C.C. Huang, J. Grindlay // *Canadian Journal of Physics*. – 1970. – V.48. – N7. – P. 847 – 851.
67. Мурзин, В.Н. Сегнетоэлектричество и динамика кристаллической решетки / В.Н. Мурзин, Р.Е. Пасынков, С.П. Соловьев // *УФН*. – 1967. – Т.92. – №3. – С. 427 – 478.
68. Борн, М. *Динамическая теория кристаллических решеток* / М. Борн, Хуан Кунь. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
69. Gridnev, S.A. Nonequilibrium dielectric permittivity of  $K_{1-x}(NFLO^*H_2PO_4)$  solid solution) / S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov // *Ferroelectrics*. – 1993. – V.144. – P. 157 – 165.
70. Гриднев, С.А. Компьютерное моделирование дисперсии диэлектрической проницаемости в твердом растворе 0.945PMN-0.055PZT/ С.А. Гриднев, А.А. Глазунов, А.Н. Цоцорин // *Изв. АН. Сер. физич.* – 2003. – Т. 67. – № 8. – С. 1100 – 1104.
71. Леванюк, А.П. Влияние дефектов на свойства сегнетоэлектриков и родственных материалов вблизи точки фазового перехода второго рода / А.П. Леванюк, А.С. Сигов // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* – 1981. – Т.45. – №9. – С. 1640 – 1645.
72. Леванюк, А.П. Аномалии термодинамических величин дефектами вблизи точки фазового перехода в системе с дефектами типа слу-

- чайная температура / А.П. Леванюк, Б.В. Мощинский, А.С. Сигов // ФТТ. – 1981. – Т.23. – №7. – С.2037-2041.
73. Леванюк, А.П. Изменение структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов / А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76. – №1. – С. 345 – 368.
74. Лебедев, Н.И. Поляризованные дефекты и аномалии свойств кристаллов при фазовых переходах / Н.И. Лебедев, А.П. Леванюк, А.С. Сигов // ЖЭТФ. – 1983. – Т.25. – №10. – С. 1423 – 1436.
75. Морозов, А.И. Точечный дефект вблизи точки структурного перехода / А.И. Морозов, А.С. Сигов // ФТТ. – 1983. – Т.25. – №5. – С. 1352 – 1356.
76. Лебедев, Н.И. Дефекты вблизи точек фазовых переходов: приближение квазиизолированных дефектов / Н.И. Лебедев, А.П. Леванюк, А.И. Морозов, А.С. Сигов // ФТТ. – 1983. – Т.25. – №10. – С. 2975 – 2978.
77. Леванюк, А.П. Структурные фазовые переходы с дефектами / А.П. Леванюк, А.С. Сигов // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1985. – Т.49. – №2. – С. 219 – 226.
78. Сигов, А.С. Особенности процессов релаксации вблизи точек фазового перехода второго рода в кристаллах с дефектами // В кн.: Современные проблемы физики релаксационных явлений. – Воронеж. – 1981. – С. 3 – 16.
79. Hilczer, V. Influence of Lattice Defects on the Properties of Ferroelectrics // In: Key Engineering Materials. Trans. Techn.Publ. – 1995. – P. 101 – 102.
80. Квятковский, О.Е. *Ab initio* расчеты геометрии и электронной структуры точечных дефектов в сегнетоэлектриках со структурой перовскита // ФТТ. – 2009. – Т.51. – Вып.5. – С.932-939.

81. Lemanov, V.V., Giant dielectric relaxation in  $\text{SrTiO}_3\text{-SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  and  $\text{SrTiO}_3\text{-SrSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  solid solutions / V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht // ФТТ. – 2002. – Т.44. – Вып.11. – С. 1948-1957.
82. Tkach, A. Broad-band dielectric spectroscopy analysis of relaxational dynamics in Mn-doped  $\text{SrTiO}_3$  ceramics / A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin, A. Pashkin, S. Veljko, and J. Petzelt // Phys. Rev. B. – 2006. – V.73 – P.1 04113[7 pages].
83. Tkach, A. Effect of Mg doping on structural and dielectric properties of strontium titanate ceramics / A. Tkach, P.M. Vilarinho, A. Kholkin // Appl. Phys. A. – 2004. – V.79. – N8. – P.2013-2020.
84. Wang, R. Predominant factors for quantum paraelectric–quantum ferroelectric transition in  $\text{SrTiO}_3$ -based oxides / R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh // Physica B. – 2000. – V.284-288. – P. 1141 – 1142.
85. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане // Перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
86. Холоденко, Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа  $\text{BaTiO}_3$ . Рига: «Зинатие», 1927. – 227 с.
87. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // ЖЭТФ. – 1954. – Т.24. – Вып.7. – С. 1375 – 1386.
88. Смоленский, Г.А. Фазовые переходы в некоторых твердых растворах, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // ДАН СССР. – 1954. – Т.96. – №1. – С. 53 – 54.
89. Каштанова, А.М. Изучение релаксационной поляризации и фазового состава диэлектрической системы  $\text{SrTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$  ( $n = 2,3$ ) / А.М. Каштанова, Н.Н. Курцева, Г.И. Сканава // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1960. – Т.24. – №2. – С. 114 – 123.

90. Сканави, Г.И. Релаксационная поляризация и потери в сегнетоэлектрических диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью / Г.И. Сканави, Я.М. Ксендзов, В.А. Тригубенко, В.Г. Прохвятилов // ЖЭТФ. – 1957. – Т.33. – Вып.2. – С. 320 – 334.
91. Фрицберг, В.Я. Физическая природа поляризации в твердых растворах титанатов стронция и висмута // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1961. – №5. – С. 39 – 51.
92. Поландов, И.Н. Исследование сегнетоэлектрической керамики  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  при высоких давлениях / И.Н. Поландов, В.А. Мылов // ФТТ. – 1967. – Т.9. – Вып.8. – С. 2319 – 2323.
93. Поландов, И.Н. Диэлектрические свойства поликристаллического твердого раствора  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  в области фазового перехода при высоких давлениях / И.Н. Поландов, В.А. Мылов // ФТТ. – 1964. – Т.6. – Вып.2. – С. 499 – 502.
94. Фрицберг, В.Я. Диэлектрические свойства поликристаллического твердого раствора  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sr})\text{O}_3$  в области фазового перехода при высоких давлениях // В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. – Рига: Зинатие, 1971. – С. 117 – 122.
95. Герзанич, Е.И. Зависимость диэлектрических свойств твердых растворов  $\text{SbSb}_x\text{Vr}_{1-x}$  от температуры и гидростатического давления // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т.6. – №9. – С. 1589 – 1592.
96. Свенсон, К. Физика высоких давлений. – М.: ИЛ, 1963. – 367 с.
97. Rushman, D.F. The permittivity of polycrystals of the perovskite type / D.F. Rushman, M.A. Strivens // Trans. Faraday Soc. – 1946. – V.42A. – N2. – P. 231 – 238.
98. Герзанич, Е.И. Оптическое наблюдение фазового перехода в  $\text{SbSb}$  вблизи критической точки Кюри / Е.И. Герзанич, В.М. Фридкин // Письма в ЖЭТФ. – 1968. – Т.8. – №10. – С. 553 – 556.

99. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1964. – 567 с.
100. Кривоглаз, М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.
101. Вакс, В.Г. Коллективные возбуждения вблизи точек фазового перехода второго рода / В.Г. Вакс, В.М. Гальницкий, А.И. Ларкин // ЖЭТФ. – 1966. – Т.51. – №5. – С. 1592 – 1608.
102. Зайцев, А.Н. Возможный механизм взаимодействия носителей тока с доменной стенкой в магнитных полупроводниках // ФТТ. – 1976. – Т.18. – Вып.1. – С. 120 – 132.
103. Slater, J.S. The Lorentz Correction in Barium Titanate // Phys. Rev. – 1950. – V.78. – N5. – P. 748 – 761.
104. Брок, А.Я. Практикум по физике диэлектриков / Ч.1. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1975. – 84 с.
105. Бурсиан, Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. – М.: Наука. – 1974. – 295 с.
106. Зайцев, Р.О. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах // ФТТ. – 1973. – Т.15. – Вып.6. – С. 1874 – 1882.
107. Janovec, V. The thermodynamic theory of solid solutions of isomorphous ferroelectricity // Proc. Intern. Meet. on Ferroelectricity, Prague. – 1968. – V.1. – P. 174 – 175.
108. Фрицберг, В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1970. – Т.34. – №12. – С. 2628 – 2634.
109. Ролов, Б.Н. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Рига: «Зинатие», 1976. – 216 с.
110. Вакс, В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – М.: Наука, 1973. – 327 с.

111. Вакс, В.Г. О фазовых переходах второго рода / В.Г. Вакс, А.И. Ларкин // ЖЭТФ. – 1965. – Т.49. – №3. – С. 975 – 989.
112. Bersuker, I.B. On the original of ferroelectricity in perovskite-type crystals // Phys. Lett. – 1966. – V.20. – N6. – P. 589 – 590.
113. Kittel, C. Theory of antiferroelectric crystals // Phys. Rev. – 1951. – V.82. – N5. – P. 729 – 732.
114. Kristofel, N. Electron-phonon interaction, microscopic mechanism and properties of ferroelectric phase transitions / N. Kristofel, P. Konsin // Ferroelectrics. – 1973. – V.6. – P. 3 – 12.
115. Kristofel, N. Displacive vibronic phase transitions in narrow gap semiconductors/ N. Kristofel, P. Konsin // Phys. stat. sol. – 1968. – V.20. – N5. – P. 731 – 739.
116. Леманов, В.В. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$  / В.В.Леманов, Е.П.Смирнова, Е.А.Тараканов // ФТТ. – 1995. – Т.37. – Вып.8. – С. 2476 – 2480.
117. Lemanov, V.V. Phase transitions and glasslike behavior in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  / V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, and E. A. Tarakanov // Phys. Rev. B. – 1996. – V.54. – P. 3151 – 3157.
118. Леманов, В.В. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов  $\text{SrTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$  / В.В.Леманов, Е.П.Смирнова, Е.А.Тараканов // ФТТ. – 1997. – Т.39. – Вып.4. – С. 714 – 717.
119. Глинчук, М.Д. Описание сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах релаксоров в рамках теории случайных полей / М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, В.А. Стефанович, Б. Хильчер // ФТТ. – 2001. – Т.43. – Вып.7. – С. 1247 – 1254.
120. Палатников, М.Н. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик / М.Н.Палатников, Н.В.Сидоров, В.Т.Калинников. – СПб.: Наука, 2002. – 303 с.

121. Палатников, М.Н. Позисторный эффект в сегнетоэлектрических твердых растворах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  / М.Н. Палатников [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43. – №3. – С. 330 – 335.
122. Разумная, А.Г. Создание сегнетомагнитных материалов на основе систем твердых растворов  $(\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$  / А.Г. Разумная [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 5. – С. 33 – 37.
123. Ефремов, В.В. Синтез и свойства твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  со структурой перовскита: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.01 / В.В. Ефремов; [науч. рук. М. Н. Палатников]; [Санкт-Петербургский государственный университет]. – Апатиты, 2010. – 22с.
124. Piezoelectric Ceramics / Editor Ernesto Suaste-Gomez– Publisher: InTech, 2010. – 294p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/piezoelectric-ceramics>.
125. Advances in Ceramics – Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment / Editor Costas Sikalidis. – Publisher: InTech, 2011. – 550 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment>
126. Ceramic Materials – Progress in Modern Ceramics / Editor Feng Shi. – Publisher: InTech, 2012. – 228 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/ceramic-materials-progress-in-modern-ceramics>.
127. Piezoelectric Materials and Devices - Practice and Application / Editor Farzad Ebrahimi. – Publisher: InTech, 2013. –166 p. – Access via <http://www.intechopen.com/books/piezoelectric-materials-and-devices-practice-and-applications>.
128. Андреева, А.В. Термодинамика композиционных систем с границами раздела // Основы физикохимии и технологии композитов:

- Учеб. пособие для студ. вузов по направлению «Материаловедение, технологии материалов и покрытий» (спец. «Материаловедение в машиностроении»). – М.: ИПРЖ «Радиотехника», 2001. – С.56-67 .
129. Дульнев, Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 263 с.
130. Виноградов, А.П. Электродинамика композитных материалов // Под ред. Б.З. Каценеленбаума. – М.: Эдиториал УССР, 2001. – 208с.
131. Трофимов, Н.Н. Физика композиционных материалов / Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, Э.М.Карташов, В.И. Натрусов, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко, В.И. Соколов, И.Д. Симонов-Емельянов. – М.: Мир, 2005. – Т.1,2. – 448 с.
132. Селюк, Б.В. Локализация заряда в сегнетоэлектрическом конденсаторе // ФТТ. – 1966. – Т.8. – №12. – С.3500 – 3505.
133. Селюк, Б.В. Пространственный компенсирующий заряд в сегнетоэлектриках // Кристаллография. – 1968. – Т.13. – №3. – С. 447 – 451.
134. Гуро, Г.М. Полупроводниковые свойства титаната бария / Г.М. Гуро, И.И. Иванчик, Н.Ф. Ковтонюк // ФТТ. – 1968. – Т.10. – В.1. – С. 135 – 143.
135. Греков А.А., Ляховицкая В.А., Родин А.И., Фридкин В.М. Влияние экранирования неравновесными носителями на процесс переполяризации сегнето-электрика  $SbSi$ . // ФТТ. 1968. Т. 10. Вып. 8. С. 2239-2241.
136. Гуро, Г.М. С-доменный кристалл  $BaTiO_3$  в короткозамкнутом конденсаторе / Г.М. Гуро, И.И. Иванчик, Н.Ф. Ковтонюк // ФТТ. – 1969. – Т.11. – Вып.7. – С. 1956 – 1964.

137. Ченский, Е.В. Эффект поля в сегнетоэлектрическом полупроводнике выше точки Кюри / Е.В. Ченский, В.Б. Сандомирский // ФТП. – 1969. – Т.3. – С. 857 – 863.
138. Kahn, A.H. Electronic Energy Bands in Strontium Titanate / A.H. Kahn, A.J. Leyendecker // Phys. Rev. – 1964. – V.135. – Iss.5A. – P. A1321 – A1325.
139. Бурсиан, Э.В. Нелинейная емкость тонких монокристаллических пленок BaTiO<sub>3</sub> / Э.В. Бурсиан, Н.П. Смирнова // ФТТ. – 1964. – Т.6. – №6. – С. 1818 – 1820.
140. Billig, E. A Note on the Dielectric Dispersion in Polycrystalline Materials / E. Billig, K.W. Plessner // Proc. Phys. Soc. London. – 1951. – V.64B. – P. 361 – 363.
141. Masuno, K. Dielectric ceramics with boundary-layer structure for high frequency application / K. Masuno, T. Murakami, S. Waku // Ferroelectrics. – 1972. – V.3. – P. 315 – 319.
142. Фридкин, В.М. Фотосегнетоэлектрики. – М.: Наука, 1979. – 464 с.
143. Hallers, J.J. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature / J.J. Hallers, W.T. Caspers // Phys. St. Sol. – 1969. – V.36. – №2. – P. 587 – 592.
144. Trunov, N.N. The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics / N.N. Trunov, E.V. Bursian // Phys. Stas. Sol. (b). – 1974. – V.65. – P. K129 – K130.
145. Natterman, Th. On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point // Phys. Stas. Sol. (b). – 1972. – V.51. – N1. – P.395 – 405.
146. Кристоффель, Н.Н. Теория вибронных фазовых переходов широкощельных сегнетоэлектриков / Н.Н. Кристоффель, П.И. Консин // ФТТ. – 1971. – Т.13. – №9. – С.2513 – 2520.
147. Консин, П.И. О зависимости точки Кюри широкощельного сегнетоэлектрика от неравновесной концентрации носителей / П.И.

- Консин, Н.Н. Кристофель // Кристаллография. – 1972. – Т.17. – С. 712 – 715.
148. Дручинин, С.В. Исследование применимости формул смеси для описания диэлектрической проницаемости сред с большим содержанием включений // Радиотехника и электроника. – 2000. – Т.45. – №2. – С. 230 – 239.
149. Lichtenecker, K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper // Physikal. Z (German). – 1926. – В.27. – S. 115 – 158.
150. Wagner, K.W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwell'scher Vorstellungen // Arch. Elektrotechn. – 1914. – В.2. – S. 371-387.
151. Оделевский, В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями // ЖТФ. – 1951. – Т. 21. – № 6. – С. 667 – 677.
152. Оделевский, В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. 2. Статистические смеси невытянутых частиц // ЖТФ. – 1951. – Т.21. – № 6. – С. 678 – 685.
153. Bruggeman, D.A. Verschiedener physikalischen Konstanten von heterogenen Substanzen / D.A. Bruggeman G. Berechnung// Ann. Phys. – 1935. – В.24. – N5.– S. 636 – 679.
154. Емец, Ю.П. Электрические характеристики композиционных материалов. – Киев: Наукова думка, 1986. – 191 с.
155. Емец, Ю.П. Эффективные параметры многокомпонентных диэлектриков с гексагональной структурой // ЖТФ. – 2002. – Т.72. – С.51 – 59.
156. Емец, Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости трех и четырехкомпонентных матричных сред // ЖТФ. – 2003. – Т.73. – С. 42 – 53.

157. Емец, Ю.П. Моделирование электрофизических характеристик диэлектрической среды с периодической структурой // ЖТФ. – 2004. – Т.74. – С.1 – 9.
158. Емец, Ю.П. Эффективная диэлектрическая проницаемость трехкомпонентных композиционных материалов с анизотропной структурой // ЖТФ. – 2005. – Т.75. – С.67 – 72.
159. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Т.8. Электродинамика сплошных сред. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2001. – 856с.
160. Kretschmer, R. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets / R. Kretschmer, K. Binder // Phys. Rev. B. – 1979. – V.20. – P. 1065 – 1071.
161. Tilley, D.R. Landau theory of phase transitions in thick films / D.R. Tilley, B. Zeks // Solid State Communication. – 1984. – V.49. – Iss.8. – P. 823 – 828.
162. Tani, T.J. Anomalous behavior of sound near the curie Points in displacive-type ferroelectrics // Phys. Soc. Jap. – 1969. – V.26. – №1. – P. 113 – 120.
163. Cochran, W. Neutron scattering and dielectric properties of perovskite-type crystals // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V.30. – P. 157 – 160.
164. Glinchuk, M.D. The internal electric field originating from the mismatch effect and its influence on ferroelectric thin film properties / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska // J. Phys.:Condens. Matter. – 2004. – V.16. – P.3517 – 3531.
165. Glinchuk, M.D. Ferroelectric thin film properties: peculiarities related to mismatch-induced polarization / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // Ferroelectrics. – 2005. – V.314. –P.85 – 95.
166. Glinchuk, M.D. Mismatch-induced electric field as reason of self-polarization phenomenon and electret state appearance in the strained

- ultrathin ferroelectric films / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *Ferroelectrics*. – 2006. – V.335. – P.257 – 268.
167. Glinchuk, M.D.  $\text{PbTiO}_3$  film on  $\text{SrTiO}_3$  substrate.  $\text{PbTiO}_3$  film on  $\text{SrTiO}_3$ : Nb substrate / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *Integrated Ferroelectrics*. – 2004. – V.64. – P.17 – 38.
168. Shchukin, V.A. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces / V.A. Shchukin, D. Bimberg // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V.71. – P. 1125 – 1171.
169. Марченко, В.И. Об упругих свойствах поверхности кристаллов / В.И. Марченко, А.Я. Паршин // *ЖЭТФ*. – 1980. – Т.79. – Вып.1(7). – С. 257 – 260.
170. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Хуан Кунь. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.
171. Бурсиан, Э.В. Диэлектрическая проницаемость и динамика решетки тонкой пленки сегнетоэлектрика / Э.В. Бурсиан, Я.Г. Гиршберг, К.В. Макаров, О.И. Зайковский // *ФТТ*. – 1970. – Т.12. – С.1850 – 1857.
172. Bursian, E.V. Information about the phonon spectrum ferroelectric obtained by limitation of Crystal size / E.V. Bursian, Ya. G. Girsberg // *J. Phys.* – 1972. – V.33. – P.62 – 69.
173. Фрелих, Г. Теория диэлектриков. – М.: ИЛ, 1960.– 251 с.
174. Rosenstock, H.B. On the Optical Properties of Solids // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V.23. – P.2415 – 2421.
175. Berreman, D. W. Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films // *Phys. Rev.* – 1963. – V.130. – P.2193 – 2199.
176. Fuchs, R. Optical Properties of an Ionic Crystal Slab / R. Fuchs, K.L. Kliewer, W.J. Pardee, R. Fuchs, K.L. Kliewer, W.J. Pardee // *Phys. Rev.* – 1966. – V.150. – P.589 – 597.

177. Kliewer, K.L. Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation. II. Radiative Region / K.L. Kliewer, R. Fuchs // Phys. Rev. – 1966. – V.150. – P.573 – 589.
178. Kliewer, K.L. Optical Modes of Vibration in an Ionic Crystal Slab Including Retardation. I. Nonradiative Region / K.L. Kliewer, R. Fuchs // Phys. Rev. – 1966. – V.144. – P.495 – 504.
179. Брыксин, В.В. Взаимодействие электрона с поверхностными фононами в пластине ионного кристалла / В.В Брыксин., Ю.А. Фирсов // ФТТ. – 1971. – Т.13. – С. 496 – 503.
180. Englman, R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: I / R. Englman, R. Ruppin // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1968. – V.1. – P. 614 – 629.
181. Ruppin, R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: II / R. Ruppin, R. Englman // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1968. – V.1. – P. 630 – 643.
182. Englman, R. Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: III / R. Ruppin, R. Englman // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1968. – V.1. – P.1515 – 1531.
183. Achar, B.N.N. Surface Modes of Vibration in a Semi-Infinite Rocksalt Crystal / B.N.N. Achar, G.R. Barsch // Phys. Rev. – 1969. – V.188. – P.1361 – 1366.
184. Achar, B.N.N. Scattering-Matrix Method in Lattice Dynamics / B.N.N. Achar, G.R. Barsch // Phys. Rev. – 1969. – V.188. – P.1356 – 1361.
185. Wette, F.W. Structure and Dynamics of Very Thin Films / F.W. Wette, R.E. Allen // Phys. Rev. – 1969. – V.187. – P.878 – 883.
186. Allen, R.E. Phonon Frequencies and Superconductivity in Very Thin Films / R.E. Allen, F.W. Wette // Phys. Rev. – 1969. – V.187. – P.883 – 884.

187. Allen, R.E. Surface Modes of Vibration in Monatomic Crystals / R.E. Allen, G.P. Alldredge, F.W. Wette // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V.23. – P.1285 – 1287.
188. Allen, R.E. Surface Modes Within the Bulk Continua / R.E. Allen, G.P. Alldredge, F.W. Wette // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V.24. – P.301 – 303.
189. Maradudin, A. Lattice-Dynamical Calculation of the Surface Specific Heat of a Crystal at Low Temperatures / A. Maradudin, R. Wallis // *Phys. Rev.* – 1966. – V.148. – P.945 – 961.
190. Burton, J. Configuration, Energy, and Heat Capacity of Small Spherical Clusters of Atoms // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V.52. – P.345 – 352.
191. Нестеренко, Б.А. Фононный спектр решетки кремния / Б.А. Нестеренко, В.И. Горбачев, В.А. Зратевский, П.Г. Иваницкий, В.Т. Кроtenко, М.В. Пасечник, О.В. Снитко // *ФТТ.* – 1974. – Т.16. – С.3513 – 3515.
192. Морохов, И.Д. Ультродисперсионные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
193. Baltes, H. Specific heat of lead grains / H. Baltes, E. Hilf // *Solid State Comm.* – 1973. – V.12. – P.369 – 373.
194. Nonnenmacher, Th. Quantum size effect on the specific heat of small particles // *Physics Letters A.* – 1975. – V.51. – P.213 – 214.
195. Baltes, H. Poincaré cycles and coherence of bounded thermal radiation fields / H. Baltes, B. Steinle, M. Pabst // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V.13. – P.1866 – 1873.
196. Rieder, K. Vibrational surface thermodynamic functions of magnesium oxide // *Surface Science.* – 1971. – V.26. – P.637 – 648.
197. Rieder, K. Search for Surface Modes of Lattice Vibrations in Magnesium Oxide / K. Rieder, E. Hörl // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – V.20. – P. 209 – 211.

198. Montroll, E. Size Effect in Low Temperature Heat Capacities//J. Chem. Phys. – 1950. – V.18. – P. 183 – 185.
199. Морохов, И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.П. Трусов, В.Ф. Петрунин //УФН. – 1981. – Т.133. – С.653 – 692.
200. Mochizuki, S. Substrate effects on infrared absorption in dielectric microcrystals / S. Mochizuki, R. Ruppin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – V.3. – P.10037 – 10041.
201. Mochizuki, S. Optical spectra of free silver clusters and microcrystal produced by the gas evaporation technique: transition from atom to microcrystal / S. Mochizuki, R. Ruppin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V.5. – P.135 – 144
202. Mochizuki, S. Optical spectra of free and supported CuCl microcrystals produced by thermal evaporation in a helium gas stream / S. Mochizuki, H. Nakata, R. Ruppin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V.6. – P.1269 – 1278.
203. Ruppin, R. Polariton modes of spheroidal microcrystals//J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V.10. – P.7869 – 7878.
204. Mochizuki S., Sasaki M. and Ruppin R. An optical study on vapour, microcrystal beam and film//J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V.10. – P.2347-2361.
205. Cheng , T. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves / T. Cheng, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann // Phys. Rev. B. – 2005. – V.72. – P.104105 [7 pages].
206. Фридкин, В.М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах // УФН. – 2006. – Т.176. – С.203 – 212.
207. Струков, Б.А. Фазовые переходы в наноразмерных сегнетоэлектриках / Б.А. Струков, С.Т. Давитадзе // Сборник докладов Меж-

- дународной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». ФТТ. – г. Минск, 2005. – Т.1. – С.11 – 13.
208. Санников, Д.Г. О возможности фазового перехода с возникновением спонтанного тороидного момента в барацитах никеля / Д.Г. Санников, И.С. Желудев // ФТТ. – 1985. – Т.27. – С.1369 – 1372.
209. de Gennes, P.G. Collective motions of hydrogen bonds // Solid State Commun. – 1963. – V.1. – P.132 – 137.
210. Wang, C.L. The Curie temperature of ultra-thin ferroelectric films/ C.L. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V.4. – P.4743 – 4749.
211. Cottam, M.G. Theory of surface modes in ferroelectrics / M.G. Cottam, D.R. Tilley, B. Zeks // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1984. – V.17. – P.1793 – 1823.
212. Scott, J.F. Raman spectroscopy of submicron  $\text{KNO}_3$  films / J.F. Scott, Zhan Ming-Sheng, R. Bruce Goldfrey, C. Araujo, L. McMillan // Phys. Rev. B. – 1987. – V.35. – P.4044 – 4051.
213. Wang, Y.G. Surface effects and size effects on ferroelectrics with a first-order phase transition / Y.G. Wang, W.-L. Zhong, P.-L. Zhang // Phys. Rev. B. – 1996. – V.53. – P. 1439 – 1443.
214. Qu, B.-D. Interfacial coupling in ferroelectric) / B.-D. Qu, W.-L. Zhong, R.H. Prince // Phys. Rev. B. – 1997. – V.55. – P.11218 – 11224.
215. Wang, X.-G. Effects of multi-surface modification on Curie temperature of ferroelectric films / X.-G.Wang, S.-H. Pan, G.-Z. Yang // J. Phys.: Cond. Matter. – 1999. – V.11. – P.6581 – 6588.
216. Eliseev, E.A. Size effects in the thin films of order - disorder ferroelectrics subject to the depolarization field / E.A. Eliseev, M. D. Glinchuk // Phys. Stat. Sol. (b). – 2004. – V.241. – R52 – R55.
217. Eliseev, E.A. Structural phase transition and elastic anomaly / E.A. Eliseev, M. D. Glinchuk // Phys. Stat. Sol. (b). – 2004. – V.241. – P.3495 – 3504.

218. Shaw, T.M. The properties of ferroelectric films at small dimensions / T.M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, P.C. McIntyre // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 2000. – V.30 – P.263 – 298.
219. Ducharme, S. Intrinsic Ferroelectric Coercive Field / S. Ducharme, V.M. Fridkin, A.V. Bune, S.P. Palto, L.M. Blinov, N.N. Petukhova, S.G. Yudin // *Phys. Rev. Lett.* –2000.– V.84. – P.175 – 178.
220. Vizdrik, G. Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films / G. Vizdrik, S. Ducharme, V. Fridkin, , S. Yudin // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V.68. –P.094113 [6 pages].
221. Lichtensteiger, C. Ferroelectricity and tetragonality in ultrathin  $\text{PbTiO}_3$  films / C. Lichtensteiger, J.-M. Triscone, J. Junquera, P. Ghosez // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V.94. – P.047603 [4 pages].
222. Ghoses, Ph. Microscopic model of ferroelectricity in stress-free  $\text{PbTiO}_3$  ultrathin films / Ph. Ghoses, K.M. Rabe // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V.76. –P. 2767 –2769.
223. Meyer, B. *Ab initio* study of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  surfaces in external electric fields / B. Meyer, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.63. – P. 205426 [10 pages].
224. Junquera, J. Critical Thickness for Ferroelectricity in perovskite ultrathin films / J. Junquera, Ph. Ghosez // *Nature.* – 2003. – V.422. – P.506 – 509.
225. Glinchuk, M.D. The depolarization field effect on the thin ferroelectric films properties / M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich // *Physica B.* – 2002. – V.322. – P.356 – 370.
226. Glinchuk, M.D. Ferroelectric thin film properties-Depolarization field and renormalization of a “bulk” free energy coefficients / M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, V.A. Stephanovich, R. Farhi // *Journal of Applied Physics.* – 2003 – V.93. – P.1150 – 1159.

227. Eliseev, E.A. General approach for the description of size effects in ferroelectric nanosystems / E.A. Eliseev, A.N. Morozovska // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V.44. – С.5149 – 5160.
228. Morozovska, A.N. Strain-induced disorder in ferroic nanocomposites / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *Handbook of Nanophysics*. Editor D. Klaus Sattler. – 2009. – V.246. – С.1925 – 1928.
229. Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1987. – Т.7. – 246 с.
230. Машкевич, В.С. Электрические, оптические и упругие свойства кристаллов типа алмаза // В.С. Машкевич, К.Б. Толпыго // *ЖЭТФ*. – 1957. – Т.31. – №3. – С.520 – 525.
231. Tagantsev, A.K. Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics // *Phys. Rev. B*. – 1986. – V.34. – P.5883-5889.
232. Pike, G.E. Voltage offsets in (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films / G.E. Pike, W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V.G. Keramidas, and J.T. Evans // *Appl. Phys.* – 1995. – V.66. – P.484 – 486.
233. Kanno, I. Piezoelectric properties of c-axis oriented Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films / I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, R. Takayama // *Appl. Phys.* – 1997. – V.70. – P.1378 – 1380.
234. Suchaneck, G. / G. Suchaneck, Th. Sander, R. Kohler, G. Gerlach // *Integr. Ferroelectrics*. – 1999. – V.27. – P.127 – 136.
235. Bratkovsky, A.M. Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures / A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk // *Phys. Rev.* – 2005. – V.94. – P.107601 [4 pages].
236. Glinchuk, M.D. Ferroelectric thin films phase diagrams with self-polarized phase and electret state / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev // *J. Appl. Phys.* – 2006 – V.99. – P.114102 – 114113.

237. Fu, D. High- $T_c$  BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric films with frozen negative pressure states / D. Fu, K. Fukamachi, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, M. Itoh, T. Nishimatsu <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1102/1102.4473.pdf>
238. Марченко, В.И. К теории равновесной формы кристаллов // ЖЭТФ. – 1981. – Т.81. – С.1141 – 1144.
239. Марченко, В.И. Возможные структуры и фазовые переходы на поверхности кристаллов // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т.33. – С.397 – 401.
240. Uchino, K. Dependence of the crystal structure on particle size of barium titanate / K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose // J. Am. Ceram.Soc. – 1989. – V.72. – P.1555 – 1558.
241. Burns, G. Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO<sub>3</sub> / G. Burns, B.A. Scott // Phys. Rev. Lett.– 1970. – V.25. – P.167 – 170.
242. Burns, G. Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: PbTiO<sub>3</sub> / G. Burns, B.A. Scott // Phys. Rev. B. – 1970. – V.7. – P.3088 – 3101.
243. Ma, W. A study of size effects in PbTiO<sub>3</sub> nanocrystals by Raman spectroscopy / W. Ma, M. Zhang, Z. Lu // Phys. Stat. Sol. – 1998. – V.166 – №2. – P.811 – 815.
244. Frey, M.H. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate / M.H. Frey, D.A. Payne // Phys. Rev. B – 1996. – V.54. – P. 3158 – 3168.
245. Zhao, Z. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics / Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, // P. Nanni Phys. Rev. B – 2004. – V.70. – P.024107 [8 pp.].
246. Perriat, P. Thermodynamic consideration of the grain size dependence of materials properties / P. Perriat, J.C. Niepce, G. Gaboche // J. Thermal Anal. 41. – 1994. – P.635 – 649.

247. Wang, C.L. Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics / C.L.Wang , S.R.P. Smith // *J. Phys.: Condens. Matter* 7. – 1995. – P.7163 – 7171.
248. Rychetsky, I. The ferroelectric phase transition in small spherical particles / I. Rychetsky, O. Hudak // *J. Phys.: Condens. Matter* 9. – 1997. – P.4955 – 4965.
249. Zhong, W.L. Phenomenological study of the size effect on phase transition in ferroelectric particles / W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, D.B. Qu // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.50. – P.698–703.
250. Huang, H. Grain- size effect on solutions induced by surface bond contraction / H. Huang, C.Q. Sun, Tianshu Zh., P. Hing // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.63. – P.184112 [9 pages].
251. Glinchuk, M.D. Effect of Surface Tension and Depolarization Field on Ferroelectric Nanomaterials Properties / M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska // *Phys. Stat. Sol.* – 2003. –V.238. – P.81 – 91.
252. Glinchuk, M.D. On the other side, chemical routes are used to obtain nano-particles / M.D. Glinchuk and A.N. Morozovska // *Ferroelectrics.* – 2003. – V. 288 – P.199 – 210.
253. Глинчук, М.Д. Радиоспектроскопия и диэлектрические спектры наноматериалов / М.Д. Глинчук, А.Н. Морозовская // *ФТТ.*– 2003. – Т. 45. – № 8. – С. 510-1518.
254. Glinchuk, M.D. Peculiarities of the radiospectroscopy line shape in nanomaterials /M.D. Glinchuk, A.N. Morozovska, A.M. Slipenyuk, and I.P. Bykov // *Applied Magnetic Resonance.* – 2003. – V.24. – P.333 – 342.
255. Morozovska, A.N. Phase transitions induced by confinement of ferroic nanoparticles / A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V.76. – P. 014102 [13 pages].

256. Yadlovker, D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. – P. 184112 [6 pages].
257. Poyato, R. B. Local piezoelectric and ferroelectric responses in nanotube-patterned thin films of BaTiO<sub>3</sub> synthesized hydrothermally at 200 / R. Poyato, B.D. Huey, N.P. Padture // *J. Mater.* – 2006. – V.21. – P.547 – 551.
258. Zhou, Z.H. Giant strain in PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> nanowires / Z.H. Zhou, X.S. Gao, J.Wang, K. Fujihara, S. Ramakrishna, V. Nagarajan // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – P.052902 – 052904.
259. Hernandez, B.A. Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> Nanotubes / B.A. Hernandez, Ki-Seog Chang, E.R. Fisher, P.K. Dorhout // *Chem. Mater.* – 2002. – V.14(2). – P. 480 – 482.
260. Мишина, Е.Д. Сегнетоэлектрические наноструктуры на основе пористого кремния / Е.Д. Мишина, К.А. Воротилов, В.А. Васильев, А.С. Сигов, N. Ohta, S. Nakabayashi // *ЖЭТФ.* – 2002 – Т.122. – №9. – С.582 – 585.
261. Luo, Y. Nanoshell tubes of ferroelectric lead zirconate and barium titanate / Y. Luo, I. Szafraniak, N.D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart, R.B. Wehrspohn, J.H. Wendroff, R. Ramesh, M. Alexe // *Appl. Phys.* – 2003. –V. 83. – P.440 – 442.
262. Morrison, F.D. High aspect ratio piezoelectric strontium– bismuth– tantalite nanotubes / F.D. Morrison, L. Ramsay, J.F. Scott // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. –V.15. –P.527 – 532.
263. Мишина, Е.Д. Нелинейно-оптическая и микрорамановская диагностика тонких пленок и наноструктур сегнетоэлектриков АВО<sub>3</sub> / Е.Д. Мишина, Н.Э. Шерстюк, В.О. Вальднер, А.В. Мишина и др. // *ФТТ.* – 2006. – Т.48. – С.1140 – 1142.

264. Morrison, F.D. Ferroelectric Nanotubes / F.D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarajan, R.B. Wehrspohn, J.F. Scott // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – V.4. – C.114 – 122.
265. Morozovska, A.N. Phase diagrams and polar properties of ferroelectric nanotubes and nanowires / A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev // arXiv. E-print service of Cornell University Library. Condensed Matter Section. – 2006. – cond-mat/0608595. – Access via <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0608595>.
266. Geneste, G. Finite-size effects in BaTiO<sub>3</sub> nanowires / G. Geneste, E. Bousquest, J. Junquera, P. Chosez // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P 112906 – 112908.
267. Morozovska, A. N. Ferroelectricity enhancement in confined-nanorods: Direct variational method / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P.214106 [13 pages].
268. Morozovska, A.N. Size effects and depolarization field influence on the phase diagrams of cylindrical ferroelectric nanoparticles / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk // *Physica B.* – 2007. – V.387. – P. 358 – 366.
269. Morozovska, A.N. Ferroelectricity enhancement in ferroelectric nanotubes / A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev // *Phase Transitions.* – 2007. – V.80. – P. 71–77.
270. Глинчук, М.Д. Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наноматериалах / М.Д. Глинчук, Е.А. Елисеев, А.Н. Морозовская // *Украинский физический журнал.* – 2009. – №5. – С.34 – 62
271. Tien, C. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves / C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann // *Phys. Rev. B.* – 2005. –V.72. – P. 104105 [6 pages].

272. Pankova, S.V. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles / S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovev // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 1996. – V.8. – L203 – L206.
273. Jiang, B. Phenomenological theory of size effects in ultrafine ferroelectric particles of lead titanate / B. Jiang, L.A Bursill // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V.60. – P. 9978 – 9982.
274. Charnaya, E.V. Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles / E. V. Charnaya, A. L. Pirozerskii, Cheng Tien, M. K. Lee // *Ferroelectrics.* – 2007. – V.350(1). – P. 75 – 80.
275. Kittel, C. Introduction to solid state physics / 8<sup>th</sup> Edition. – NJ: Wiley, 2005. – 704 p.
276. Измеритель иммитанса LCR-816/817/819/821/826/827/829. Руководство по эксплуатации. – М., 2006. – 26 с.
277. Е7-12, Е7-12/1. Измерители L, C, R цифровые. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Минск, 1991. – 155 с.
278. LCR-метр НЮКИ 3532-50. Руководство по эксплуатации.
279. Измерители температуры CENTER-300/301/302/303/304/305/306/307/308/309. Руководство по эксплуатации. – М., 2005. – 32 с.
280. Novocontrol BDS-80. – Access via <http://www.novocontrol.de/>
281. Юдин, С.Г. Сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина меди / С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, Н.Н. Петухова, С.П. Палто // *Письма в ЖЭТФ.* – 1999. – Т.70. – вып.9. – С. 625 – 631.
282. Шацкая, Ю.А. Исследование объёмных и наноструктурированных сегнетоэлектриков методом нелинейной диэлектрической спектроскопии / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, 01.04.07 – физика конденсированного состояния. – Благовещенск, 2012. – 128с.

283. Модуль АЦП-ЦАП ZET 230. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М., 2008. – 19 с.
284. Bednyakov, P.S. An automated setup for studying thin ferroelectric films by the thermal-noise method / P.S. Bednyakov, I.V. Shnidshtein, B.A. Strukov // Instruments and Experimental Techniques. – 2010. – V.53. – N.5. – P.737 – 742.
285. Бедняков, П.С. Исследование диэлектрических свойств монокристаллов BaTiO<sub>3</sub> разного качества методом тепловых шумов / П.С. Бедняков, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков // ФТТ. – 2011. – Т.53. – Вып. 2. – С. 328 – 335.
286. Гинзбург, В.Л. Некоторые вопросы теории электрических флуктуаций // УФН. – 1952. – Т.XLVI. – С. 348 – 387.
287. Аналого-цифровой преобразователь ZET 210 Sigma USB. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М., 2010. – 18 с.
288. Предварительный усилитель ZET 411. Паспорт. Инструкция по эксплуатации. – М., 2010. – 18 с.
289. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
290. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
291. Парфенов, В.А. Исследование процессов формирования мезоструктурированных силикатов типа MCM-41 в зависимости от состава реакционной среды / В.А. Парфенов, С.Д. Кирик, О.В. Белосусов, М.А. Вершинина // Вестник КрасГУ. Естественные науки. – Красноярск, 2003. – № 2. – С. 100 – 107.
292. Романовский, Б.В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б.В. Романовский, Е.В. Макшина // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8. – С. 50 – 55.
293. Fenelonov, V.B. About Mesopore Surface Area and Size Calculations for Hexagonal Mesophases (Types of MCM-41, FSM-16, etc) / V.B.

- Fenelonov, V.N. Romannikov, A.Yu. Derevyankin // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V.28. – P. 57 – 72.
294. Jian, Suan. Mesoporous molecular sieves: From catalysis to solid phase synthesis // *A Thesis Master of Science.* – The university of New Brunswick, 1999. – P.154 – 155.
295. Максвелл, Дж.К. Трактат об электричестве и магнетизме. – М.: Наука, 1989. – 416 с.
296. Wagner, K.W. *Die Isolierstoffe der Electrotechnik.* – Berlin: Springer, 1924. – 207 с.
297. Balagurov, B.Ya. On the Conductivity of Composites with Two-Dimensional Periodic Structure // *JETP.* – 2001. – V.93. – P.586 – 595.
298. Emets, Yu.P. Interaction forces of dielectric cylinders in electric fields / Yu.P. Emets, Yu.P. Onofrichuk // *IEEE Trans. DEI.* – 1996. V.3. – P.87 – 97.
299. Дебай, П. Полярные молекулы. – М.; Л.: ГНТИ, 1931. – 247 с.
300. Manteufel, R.D. Analytic Formulas for the Effective Conductivity of a Square or Hexagonal Array of Parallel Tubes / R.D. Manteufel, N.E. Todreas // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 1994. – V.37. – P.647 – 655.
301. Стукова, Е.В. Расчет диэлектрических параметров периодической структуры с проводящими одномерными включениями / Е.В. Стукова, Н.П. Андриянова // *Вестник Поморского университета. Серия "Естественные и точные науки".* - 2006. - № 3. - С. 157 – 160.
302. Андриянова, Н.П. Программа автоматизированного расчета диэлектрических свойств неоднородных систем / Н.П. Андриянова, А.С. Барышников, С.В. Барышников, Е.В. Стукова // *Свидетельство о регистрации отраслевой разработки* – М.: ОФАП. – 2007. – № 8074.
303. Bridgman, P.W. Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates // *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* – 1916. – V. 51. – P. 579 – 625.

304. Aydinoll, M.K. A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in  $\text{KNO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  / M.K. Aydinoll, J.V. Mantese, S.P. Alpay // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – V. 19. – Iss. 49. – P. 496210 – 496232.
305. Chen, A. Nature of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$  / A. Chen, F. Chernow // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 154. – Iss. 2. – P. 493 – 505.
306. Scott, J.F. Ferroelectric Memories / J.F. Scott, C.A. Araujo // *Science.* – 1989. – V.246. – P.1400 – 1405.
307. Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Ciżman, J. Polańska // *J. Non-cryst. Solids.* – 2007. – V.353. – P. 4457 – 4461.
308. Shimada, S. Stabilization of the Ferroelectric  $\gamma$ -Phase of  $\text{KNO}_3$  by Doping with  $\text{Na}^+$ , Determined by the Acoustic Emission Method / S. Shimada, T. Aoki // *Chem. Lett.* – 1996. – V.25. – P. 393 – 394.
309. Berg, R.W. The  $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$  system: the position of the solidus and sub-solidus / R.W. Berg, D.H. Kerridge // *Dalton Trans.* – 2004. – V.15. – Iss.15. – P. 2224 – 2229.
310. Tonkov, E.Y. High Pressure Phase Transformations / Издательство: CRC Press, 1992. – 732 с.
311. Милинский, А.Ю. Температурно-частотная зависимость диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Стукова // *Оптика кристаллов и наноструктур: материалы международной научной конференции.* – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС. – 2008. – С. 51 – 54.
312. Zamali, H. Phase diagrams of binary systems:  $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$  and  $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$  / H. Zamali, M. Jemal // *J. Phase Equilibria.* – 1995. – V.16. – Iss.3. – P. 235 – 238.

313. Fraser, W.L. Structural relationships between the polymorphs of silver nitrate / W.L. Fraser, S.W. Kennedy, G.F. Taylor // *Acta Cryst.* – 1977. – V.33. – Iss.1. – P. 311 – 313.
314. Kabbany, F.El. Ferroelectricity associated with the metastable phase III of  $\text{AgNO}_3$  / F.El. Kabbany, Y. Badr, G. Said, S. Taha // *Appl. Phys. A.* – 1987. – V.43. – Iss.1. – P. 65 – 70.
315. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей  $\text{KNO}_3$ – $\text{AgNO}_3$  в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, Tien Cheng, D. Michel // *ФТТ.* – 2010. – Т.52. – Вып.2. – С. 365 – 369
316. Tanisaki, S. Phase transition of  $\text{KNO}_2$  / S. Tanisaki, T. Ishimatsu // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1965. – V.20. – Iss.7. – P. 1277 – 1277.
317. Справочник по плавкости солевых систем / Т.1. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – 845 с.
318. Беруль, С.И. О взаимоотношениях нитритов натрия и калия в расплавах / С.И. Беруль, А.Г. Бергман // *Изв. АН СССР. Сер. физ.-хим.* – 1952. – Т.21. – С. 175 – 181.
319. Вахрушев, С.Б. Структура и диэлектрический отклик нанокомпозитных твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  / С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, М. Tovar, M. Glazman // *ФТТ.* – 2008. – Т.50. – Вып.8. – С. 1489 – 1495.
320. Хаммад, Т.М. Фазовые переходы в тонких слоях твердых растворов  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NO}_2$  / Т.М. Хаммад, А.А. Эль-Тауан, Б.А. Струков // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*, 1999. – №5. – С. 67 – 69
321. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  / Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, В.В. Маслов // *Извес-*

- тия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. – 2009. – № 95. – С. 133 – 138.
322. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$  в мезопористых силикатных матрицах // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т.11. – №4. – С. 534 – 539.
323. Iwadate, Y. Density and heat capacity of molten  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$  mixtures / Y. Iwadate, I. Okada, K. Kawamura // J. Chem. Eng. Data. – 1982. – V.27. – Iss.3. – P.288 – 290.
324. Гриднев, С.А. Солитонный и доменный вклады в неравновесную диэлектрическую проницаемость  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  / С.А. Гриднев, Б.Н. Прасолов, В.В. Горбатенко // ФТТ. – 1990. – Т.32. – Вып.7. – С. 2172 – 2174.
325. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$  в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, Tien Cheng, W. Bohlmann, D. Michel // ФТТ. – 2009. – Т.51. – Вып.6. – С. 1772 – 1776.
326. Bushmarina, G.S. Stabilization of the Fermi level in alloys  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  doped Ga / G.S. Bushmarina, B.F. Gruzinov, I.A. Drabkin, E.Ya. Lev, and I.V. Nel'son // Sov. Phys. Semicond. – 1977. – V.11. – N.10. – P. 1098 – 1115.
327. Skipetrov, E.P. Gallium-induced deep level in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  alloys / E.P. Skipetrov, E.A. Zvereva, V.V. Belousov, L.A. Skipetrova and E.I. Slyn'ko // Semiconductors. – 2000. – V.34. – N.8. – P. 894 – 896.
328. Maslov, V.V. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor / V.V. Maslov, S.V. Baryshnikov, Ya.V. Copelevich // Ferroelectrics. – 1982. – V.45. – P.51 – 54.
329. Baryshnikov, S.V. Specific Features of Dielectric Anomalies in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  (Ga) Near a Ferroelectric Phase Transition / S.V. Baryshni-

- kov, A.S. Baryshnikov, A.F. Baranov, V.V. Maslov // *Physics of the Solid State*. – 2008. – V.50. – N.7. – P.1322 – 1325.
330. Lines, M. E. *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials* / M.E. Lines, A.M. Glass – Clarendon Press Oxford, 1977. – 736 p.
331. Ziman, J.M. *Principles of the Theory of Solids*. – Cambridge University Press, 1972. – 472 p.
332. Kristofel, N.N. *The Vibronic Theory of Ferroelectricity* / N.N. Kristofel, P.I. Konsin // *Sov. Phys.Usp.* – 1976. – V.19. – P.962 – 964.
333. Takaokaa, S. Quantum oscillation of carrier concentration due to fermi level pinning by doped indium impurities in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  / S. Takaokaa, T. Itogaa, K. Murasea // *Solid State Comm.* – 1983. – V.46. – Iss.4. – P. 287 – 290.
334. Baryshnikov, S.V. Studies of dielectric properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$  near ferroelectric phase transition / S.V. Baryshnikov, A.S. Baryshnikov, E.V. Stukova // *Перспективные материалы. Специальный выпуск*. – 2007. – Т.1. – С.217 – 219.
335. Маслов, В.В. Влияние свободных носителей на температуру фазового перехода в сегнетоэлектрике-полупроводнике  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  / В.В. Маслов, С.В. Барышников, Е.В. Стукова // *Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена*. – 2012. – №147. – С. 72 – 81.
336. Стукова, Е.В. Взаимное влияние компонентов в сегнетоэлектрических композитах // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. – Т.77. – №8. – С.11221 – 125.
337. Mahan, G.D. Local-field corrections to coulomb interactions / G.D. Mahan // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 153. – Iss. 3. – P. 983 – 988.
338. Stukova, E.V. Stabilization of the ferroelectric phase in  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  Composites / E.V. Stukova and S.V. Baryshnikov // *Inorganic materials: applied research*. – 2011. – V.2. – N.5. – P. 434 – 438.

339. Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане / Перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
340. Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$  / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Перспективные материалы. – 2011. – №13. – С.801 – 805.
341. Stukova, E.V. Expansion of The Ferroelectric Phase Temperature Interval In The Composites  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$  And  $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{PbTiO}_3)_x$  / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov // World Journal of Engineering. – 2010. – N3. – P.1055 – 1057.
342. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе  $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$  и  $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$  / Е. В. Стукова, В. В. Маслов, С. В. Барышников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2011. – №138. – С.58 – 65.
343. Стукова, Е.В. Изменение области существования несоразмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите  $(\text{NaNbO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  / Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2012. – №2. – С. 46 – 52.
344. Michelson, A.P. Phase diagrams near the Lifshitz point. I. Uniaxial magnetization // Phys. Rev. B – 1977. – V.16. – P. 577 – 584.
345. Турик, А.В. Диэлектрические спектры неупорядоченных сегнетоактивных систем: поликристаллы и композиты / А.В Турик, Г.С. Радченко. А.И. Чернобабов. С.А. Турик, В.В. Супрунов // ФТТ. – 2006. – Т.48. – Вып.6. – С. 1088 – 1190.
346. Лотонов, А.М. О временной зависимости диэлектрической дисперсии триглицинсульфата вблизи точки Кюри / А.М. Лотонов, В.К.

- Новин, Н.Д. Гаврилова // ФТТ. – 2007. – Т.49. – Вып.7. – С. 1268 – 1271.
347. Сонин, А.С. Введение в сегнетоэлектричество / А.С. Сонин, Б.А. Струков. – М.: Высшая школа, 1970. – 271 с.
348. Вугмейстер, Б.Е. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах / Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук // ЖЭТФ. – 1980. – Т. 79. – Вып. 3. – С. 947 – 952.
349. Гейфман, И.Н. О локальных электрических полях в кристаллах / И.Н. Гейфман, М.Д. Глинчук, М.Ф. Дейген, Б.К. Круликовский // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 74. – Вып. 1. – С. 164 – 171.
350. Стукова, Е.В. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах / Е.В. Стукова, Ю.А. Шацкая, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГУ, 2010. – №1. – С. 36 – 41
351. Baryshnikov, S.V. Phase transitions in nanometer size particles / E.V. Charnaya, N.P. Andrijanova, E.V. Stukova // Journal of Guangdong Non-ferrous metals. – 2005. – V.15. – P.272 – 275.
352. Барышников, С.В. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия / С.В. Барышников, Чарная Е.В., Стукова Е.В., Cheng Tien, Lee M.K., Böhlmann W., Michel D. // Физика твердого тела, 2006. – Т. 48. – Вып.3. – С. 551 – 557.
353. Tien, C. Эволюция  $\text{NaNO}_2$  в пористых матрицах / C. Tien, E.V. Чарная, С.В. Барышников M.K. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann // ФТТ. – 2004. – Т.46. – Вып.12. – С. 2224 B. F. Borisov – 2228.
354. Borisov, V.F. Solidification and melting of mercury in a porous glass as studied by NMR and acoustic techniques / V.F. Borisov, E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, W.-D. Hoffmann, D. Michel, Yu.A.

- Kumzerov, C. Tien, and C.-S. Wur // *Phys.Rev. B.* – 1998. – V.58. – P. 5329 – 5335.
355. Барышников, С.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных  $\text{NaNO}_2$  / С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова // *Физика твердого тела*, 2007. – Т. 49. – В.4. – С. 751 – 755.
356. Baryshnikov, S.V. Dielectric properties of mesoporous sieves filled with  $\text{NaNO}_2$  / S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, E.V. Stukova // *Ferroelectrics.* – 2008. – V. 363. – P. 177 – 186.
357. Гинзбург, В.Л. Нелинейные явления в плазме, находящейся в переменном электромагнитном поле / В.Л. Гинзбург, А.В. Гуревич // *УФН.* – 1960. – Т.70 – Вып.3. – С. 393 – 428.
358. Baryshnikov, S.V. Nonlinear dielectric properties of  $\text{NaNO}_2$  in silicate matrices MCM-41 / S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, E.V. Charnaya, D. Michel, C. Tien // *Fundamental Problems of Micro/ Nano-systems Technologies (MNST)*, 2010 IEEE 2nd Russia School and Seminar on Digital Object Identifier: 10.1109/MNST.2010.5687127. – 2010. – P. 14 – 16.
359. Стукова, Е.В. Исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия, методом нелинейной диэлектрической спектроскопии / Е.В. Стукова, С.В. Барышников, Е.В. Чарная, D. Michel, C. Tien // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2011. – Т.75. – № 5. – С. 752 – 754.
360. Stukova, E.V. The Study of the Ferroelectric Phase Transition in Nanoscale Sodium Nitrite by the Method of Thermal Noise / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov, Yu.A. Shatskaya, E.V. Charnaya, Yu.V. Patrushev // *Physics Procedia.* – 2012. – V.23. – P. 77 – 80.
361. Рогазинская, О.В. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О.В. Рога-

- зинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С.1430 – 432.
362. Трюхан, Т.А. Диэлектрические свойства триглицинсульфата в пористых матрицах / Т.А. Трюхан, Е.В. Стукова, С.В. Барышников. // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Т.12. – №4. – С.97 – 99.
363. Auciello, O. Science and technology of thin films and interfacial layers in ferroelectric and high-dielectric constant heterostructures and application to devices // J. Appl. Phys. – 2006. – V.100. – P.051614 – 051628.
364. Маслов, В.В. Уширение фазового перехода для триглицинсульфата в пористых матрицах / В.В. Маслов, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И.Герцена. – 2010. – С.84 – 90.
365. Tien, C. Ferroelectricity and gradual melting in  $\text{NaN}_2$  particles confined within porous alumina / C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov // Phys. Stat. Solidi B. – 2009. – V.246. – N.10. – P. 2346 – 2351.
366. Yadlovker, D. Nano-Ferroelectric Domains Grown Inside Alumina Nano-Pores / D. Yadlovker and S. Berger // Ferroelectrics. – 2006. – V.336. – P. 219 – 229.
367. Zeleny, A. Variation of the Dielectric Constant of Rochelle Salt Crystals with Frequency and Applied Field Strength / A. Zeleny and J. Valasek // Phys. Rev. – 1934. – V.46. – P. 450 – 453.
368. Valasek, J. Dielectric Anomalies in Rochelle Salt Crystals // Phys. Rev. – 1924. – V.24. – P. 560 – 568.
369. Dielectric materials and applications / Ed. A.R. Von Hippel. – Boston – London: Artech House Publ., 1995. – 456 p.
370. Барышников, С.В. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью / С.В.

- Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, С. Тien // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52. – Вып.7. – С. 1347 – 1350.
371. Baryshnikov, S.V. Ferroelectricity in Rochelle Salt Nanoparticles Confined to Porous Alumina / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, C. Tien // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.396: 1. – P. 3 – 9.
372. Wang, C.L. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model /C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, and W.L. Zhong // *Phys. Rev. B*. –2000 – V.62. – P. 11423 – 11427.
373. Kinka, M. Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass / M. Kinka, J. Banys and A. Naberezhnov // *Ferroelectrics*. – 2007. – V.348. – P. 67 – 74.
374. Ragulya, A.V. Rate-controlled synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder / *Nanostructured Mater.* – 1998. – №10. – P. 349 – 356.
375. Stukova, E.V. Size effects in solid solutions  $\text{Na}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{1-x}$  / E.V. Stukova, E.S. Astapova, E.A. Vanina // *Rare metals*. – 2009. – V.28. – P. 637 – 639.
376. Charnaya, E.V. Superconductivity of gallium in various confined geometries / E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, C.S. Wur, and Yu.A. Kumzerov // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V.58. – P. 467 – 472.
377. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$  в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, Tien Cheng, W. Bohlmann, D. Michel // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – Вып.6. – С. 1772 – 1776.
378. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей  $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$  в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милин-

ский, Tien Cheng, D. Michel // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып.2. – С. 365 – 369.