

Воронежский государственный технический университет

На правах рукописи



СТЕКЛЕНЕВА
Любовь Сергеевна

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕТРАХЛОРЦИНКАТА РУБИДИЯ В
НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ ОКСИДА КРЕМНИЯ И
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Коротков Л.Н.

Воронеж – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Сегнетоэлектрики с несоразмерной фазой	10
1.1.1 Феноменологическая теория сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой.....	13
1.1.2 Структура и физические свойства Rb_2ZnCl_4	20
1.1.2.1 Аномальный термический гистерезис	25
1.1.2.2 Механические свойства.....	28
1.1.2.3 Тепловые свойства и термическое расширение	30
1.2 Пористые матрицы.....	33
1.2.1 Пористый оксид кремния	33
1.2.2 Пористый оксид алюминия.....	35
1.3 Композиты на основе пористых оксида кремния и оксида алюминия .	36
1.3.1 Получение композитов на основе пористых матриц	36
1.3.2 Свойства композитов на основе пористых оксида кремния и оксида алюминия	38
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Обоснование выбора методик исследований	46
2.2 Описание методик исследования и измерительных установок	47
2.2.1 Установка для исследования диэлектрических свойств	48
2.2.2 Установка для исследования внутреннего трения	50
2.3 Получение и аттестация образцов.....	52
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, АКУСТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРЦИНКТА РУБИДИЯ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	60
3.1 Диэлектрические и упругие свойства матриц SiO_2	60

3.2 Диэлектрические свойства моно- и поликристаллического Rb_2ZnCl_4 ..	64
3.3 Особенности кристаллической структуры Rb_2ZnCl_4 в пористых стеклах	68
3.4 Тепловые свойства и тепловое линейное расширение композитов Rb_2ZnCl_4 - пористое стекло	72
3.5 Диэлектрические, упругие и не упругие свойства композита RS-5	75
3.6 Диэлектрические свойства композитов RS-46 и RS-320	79
3.7 Диэлектрическая релаксация в композите RS-46	83
3.8 Выводы по Главе 3	90
4.1 Диэлектрические свойства матриц Al_2O_3	92
4.2 Диэлектрические свойства композитов RA-30, RA-90	95
4.3 Диэлектрические свойства композита RA-300	98
4.4 Выводы по Главе 4	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
Список цитируемой литературы	109
Список публикаций автора по теме диссертации	123

ВВЕДЕНИЕ

Необычные физические явления, наблюдаемые в сегнетоэлектриках с несоразмерными фазами, побудили значительный интерес физиков и материаловедов к этим материалам в 70-х - 80-х годах прошлого столетия. В сегнетоэлектрических кристаллах с несоразмерными фазами ниже температуры (T_i), развиваются локальные смещения отдельных атомов решетки из исходных положений, формирующие пространственную волну с длиной λ , которая несоизмерима с периодом решетки a , т. е. отношение λ/a иррационально. Длина волны λ возрастает с понижением температуры, достигая вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_C величины сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов, как, например, в модельном кристалле тетрахлорцинката рубидия (Rb_2ZnCl_4).

К настоящему времени физические свойства монокристаллического Rb_2ZnCl_4 в значительной степени изучены теоретически и экспериментально, однако исследования, связанные с выяснением проявлений размерного эффекта в этом кристалле, не проводились. Вместе с тем, резонно предположить, что в ультрадисперсных кристаллах Rb_2ZnCl_4 увеличению длины волны λ по мере приближения к температуре Кюри будут препятствовать размеры кристаллита. В связи с этим можно ожидать, что физические свойства нанокристаллического тетрахлорцинката рубидия будут существенно отличаться от свойств объемного образца.

Бурно развивающиеся в настоящие дни технологии нанообъектов позволяют сравнительно легко получать наноразмерные кристаллы сегнетоэлектриков, включая сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами. Это делает доступным экспериментальное исследование закономерностей проявления размерного эффекта в различных материалах, включая сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами, что представляет собой важную в академическом и прикладном аспектах физическую и материаловедческую задачу.

Вышеизложенное обосновывает **актуальность** темы данной диссертации.

Цель и задачи исследования. Цель работы – установление закономерностей влияния размеров кристаллитов тетрахлорцинка рублидия, инкорпорированного в пористые диэлектрические матрицы с нанометровыми размерами пор, на его физические свойства.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи:**

1. Приготовить и аттестовать образцы моно- и поликристаллического Rb_2ZnCl_4 , а также композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ и $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ путем внедрения тетрахлорцинка рублидия в пористые матрицы из оксидов кремния и алюминия с размерами пор от 5 до 320 нм.

2. Провести экспериментальное исследование особенностей структуры кристаллической решетки, диэлектрических, тепловых, упругих и неупругих свойств полученных нанокompозитов в интервале температур 100 - 350 К.

3. Исследовать влияние термической предыстории на диэлектрические свойства $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Установить закономерности влияния размеров пор и материала матриц на фазовые состояния, реализующиеся в кристаллитах тетрахлорцинка рублидия, содержащегося в порах.

Тема диссертации соответствует Перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований, утвержденному Президиумом РАН (раздел 1.2 – «Физика конденсированного состояния вещества»).

В качестве **объектов исследований** использовали образцы моно- и поликристаллического Rb_2ZnCl_4 , а также образцы композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ и $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, полученные путем внедрения тетрахлорцинка рублидия в пористые матрицы оксида кремния со средними размерами пор около 5, 46, и 320 нм, а также в пористые матрицы оксида алюминия со средними размерами пор около 30, 90, и 300 нм.

Выбор материалов для экспериментов был мотивирован следующими обстоятельствами:

Кристалл Rb_2ZnCl_4 , является модельным сегнетоэлектриком с несоизмерной фазой, устойчивой в широком интервале температур. Структурные фазовые переходы в нем реализуются в удобном для эксперимента температурном диапазоне. Помимо этого, тетрахлорцинкат рубидия хорошо растворяется в воде, что облегчает процедуру его внедрения в пористые матрицы.

Выбор матриц был обусловлен их доступностью, а также различием геометрии их пор и заметным различием химических и физических свойств материала матриц.

Научная новизна

Результаты экспериментальных исследований нанокристаллического тетрахлорцинка рубидия в нанопористых матрицах оксидов кремния и алюминия получены автором впервые и заключаются в следующем:

1. Впервые синтезированы наноконкомпозиты на основе сегнетоэлектрика с несоизмерной фазой Rb_2ZnCl_4 и пористых оксидов кремния и алюминия. Получена совокупность экспериментальных данных относительно их структуры, тепловых, диэлектрических, и инфранизкочастотных упругих и неупругих свойств.

2. Обнаружен аномально широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости при циклическом изменении температуры для всех исследованных композиционных материалов.

3. Экспериментально показано, что в нанокристаллитах тетрахлорцинка рубидия, внедренных в пористые стеклянные матрицы со средним размером сквозных пор около 46 и 320 нм, реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого значительно выше, чем в объемном Rb_2ZnCl_4 .

4. Установлено, что в нанокристаллитах Rb_2ZnCl_4 , инкорпорированных в пористые матрицы диоксида кремния со средним размером пор около 46 и 320 нм и оксида алюминия со средним диаметром пор около 300 нм, при низких температурах формируется доменная структура, подвижность которой «замораживается» при температуре $T^* \approx 160 \text{ K}$, как и в объемном материале.

5. Показано, что в нанокристаллитах Rb_2ZnCl_4 в пористых матрицах SiO_2 и Al_2O_3 с «малыми» размерами пор (5 нм для матриц SiO_2 и 90 нм для матриц Al_2O_3) сегнетоэлектрическая фаза не реализуется, из-за взаимодействия внедренного материала с внутренней поверхностью пор, наиболее сильного в случае матриц Al_2O_3 .

Практическая значимость работы

Установленные в ходе исследований физические закономерности углубляют представления о природе физических явлений в сегнетоэлектриках с несоразмерными фазами и наноразмерных ферроиках. Результаты данной работы могут быть востребованы в научных лабораториях, занимающихся проблемами сегнетоэлектрических явлений и нанотехнологиями при разработке электронных устройств на основе наноконпозиционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Температура перехода в несоразмерную фазу T_i в нанокристаллах Rb_2ZnCl_4 в пористом стекле (средний размер пор около 5, 46 и 320 нм) и в пористом оксиде алюминия (средний диаметр пор около 90 и 320 нм) близка к T_i в массивном тетрахлорцинкате рубидия.

2. В нанокристаллах Rb_2ZnCl_4 , инкорпорированных в пористые матрицы диоксида кремния со средним размером пор около 46 и 320 нм и оксида алюминия со средним размером пор около 300 нм, при низких температурах формируется доменная структура, подвижность которой «замораживается» вблизи температуры $T^* \approx 160$ К.

3. Значительное расширение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы в нанокристаллах тетрахлорцинката рубидия в порах диоксида кремния (размеры пор около 46 и 320 нм) за счет сужения области несоразмерной фазы.

4. Аномально широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для наноконпозитов, полученных внедрением Rb_2ZnCl_4 в пористые матрицы обусловлен долговременными процессами релаксации неравновесных состояний.

5. Существенное увеличение глубины дисперсии диэлектрической проницаемости в композите, полученном внедрением Rb_2ZnCl_4 в пористые матрицы SiO_2 с размерами пор около 46 нм, при понижении температуры в интервале 160 – 310 К.

Методы исследования

Экспериментальные исследования структуры и фазовый анализ осуществляли с использованием рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Диэлектрические измерения в широком интервале температур и частот проводили посредством измерения электрического иммитанса образцов. Внутренне трение и упругий модуль изучали с помощью обратного маятника изгибных колебаний. Обработка экспериментальных результатов осуществлялась с использованием программного пакета Origin 8.

Измерения теплоемкости, теплопроводности и рентгенодифракционный эксперимент в широком интервале температур были проведены в НИИФ им. Киренского СО РАН, г. Красноярск под руководством д. ф.-м. н., профессора Флерова И. Н.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованных методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Апробация работы

Отдельные результаты и положения работы обсуждались и докладывались на следующих конференциях и семинарах: 57-62 Отчетные научно-технические конференции ВГТУ (Воронеж, 2017-2022); VIII Всероссийская конференция «Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях» (Курск, 2017); 19 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники (Санкт-Петербург, 2017); 14th Russia/ CIS/ Baltic/ Japan Symposium on

Ferroelectricity (Санкт-Петербург, 2018); II International Conference «Scanning Probe Microscopy» (Екатеринбург, 2018); The Ninth International Seminar on Ferroelastic Physics (Воронеж, 2018); XXIV Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2019); VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021); Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2021), IV семинар «Современные нанотехнологии» (Екатеринбург, 2022); XXV Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2022).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 5 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Полный список публикаций автора приведен в конце диссертации. В работах, опубликованных в соавторстве, лично соискателю принадлежат: подготовка образцов к эксперименту, получение и анализ экспериментальных данных, обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати. Определение направления исследований, обсуждение экспериментальных результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем доктором физико-математических наук Л. Н. Коротковым.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке задач. Им осуществлялась подготовка и проведение эксперимента, обработка полученных результатов и их обсуждение. Автор непосредственно участвовал в подготовке публикаций к печати.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 130 наименований. Основная часть работы изложена на 108 страницах, содержит 64 рисунка и 3 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Сегнетоэлектрики с несоразмерной фазой

Сегнетоэлектрики (СЭ) – материалы, у которых в некотором интервале температур, или ниже некоторой температуры возникает спонтанная поляризация в отсутствие внешнего электрического поля. Они представляют собой обширную группу соединений и твердых растворов, обладающих широким спектром характерных явлений и разнообразными физическими свойствами.

Изучение сегнетоэлектриков в последние десятилетия заняло одно из ведущих мест в исследованиях по физике конденсированного состояния вещества. Изучение сегнетоэлектриков актуально не только с точки зрения фундаментальных исследований, эти материалы находят применение во многих разделах современной техники – используются для изготовления электрических конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей и фильтров, в устройствах обработки и хранения информации, в радио-, акусто- и оптоэлектронике и являются на данный момент наиболее подходящими материалами для гидроакустических устройств и пьезоэлектрических приемников инфракрасного излучения. Совершенно очевидно, что, как в фундаментальном, так и в прикладном плане исследование этой группы материалов в ближайшие десятилетия будет оставаться на переднем крае науки и техники [1].

В 70-х годах прошлого столетия в результате успехов в теоретическом описании свойств сегнетоэлектриков, развития техники измерений и появления новых задач в поле зрения ученых попал новый неупорядоченный объект – сегнетоэлектрические кристаллы с несоразмерными фазами (НФ) [2]. Типичными представителями таких кристаллов являются нитрит натрия NaNO_2 , тиомочевина $\text{Sc}(\text{NH}_4)_2$, гипотиофосфат олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и др., а также большая группа сегнетоэлектрических кристаллов с общей формулой A_2BX_4 [3], к которым, в частности, относится и объект исследования данной работы – терахлорцинкат рубидия (Rb_2ZnCl_4).

Сегнетоэлектрики с несоразмерной фазой представляют собой особый класс полярных кристаллов, где фазовый переход (ФП) из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую предваряется промежуточным состоянием — несоразмерной фазой. То есть при понижении температуры наблюдается следующая последовательность фаз: симметричная параэлектрическая — несоразмерная — полярная соразмерная (рис. 1.1).

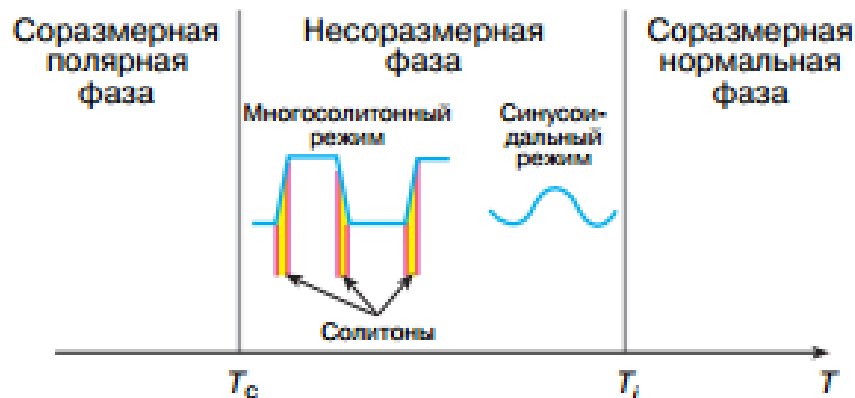


Рис. 1.1. Схематическое представление последовательности трех фаз [2]

Характерной чертой фазового перехода, сопровождающего переход из высокотемпературной фазы в несоразмерную, является самопроизвольное возникновение пространственной модуляции с определенным пространственным периодом смещений атомов в кристаллической решетке. Существенно, что период возникающей модуляции (замороженной волны атомных смещений) оказывается независимым от основного периода кристаллической решетки (рис. 1.2, б) и отношение периода модуляции к периоду базисной кристаллической решетки (рис. 1.2, а) может быть любым, в том числе и иррациональным, числом. Это и есть несоразмерность, в результате которой кристалл теряет трансляционную симметрию [4]. Параметром такого перехода можно считать нормальную координату, соответствующую волновому вектору $k = \pi/a$, штриховые линии на рис. 1.2 как раз соответствуют волне с таким волновым вектором.

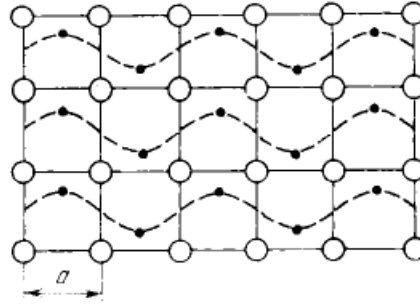


Рис. 1.2, а. Образование сверхструктуры с периодом вдвое большим основного периода, как результат замерзания волны смещений с длиной λ [4]

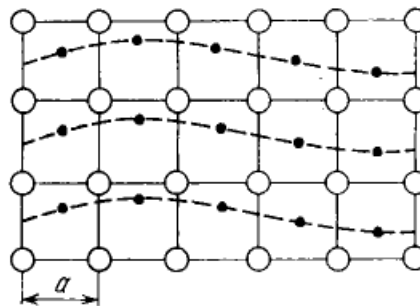


Рис. 1.2, б. Образование несоизмерной фазы как результат замерзания волны смещений с длиной λ , несоизмеримой с параметром элементарной ячейки [4]

Температурный интервал существования несоизмерной фазы в разных материалах изменяется от единиц до сотен градусов. На температурной шкале несоизмерная фаза ограничена снизу температурой Кюри T_C , а сверху – температурой Лифшица T_i . В зависимости от того, вблизи какой из температур в несоизмерной фазе находится система, будут наблюдаться существенно разные картины изменения поляризации. При температурах вблизи точки перехода T_i распределение этого параметра в замороженной волне имеет синусоидальный характер. Вблизи T_C несоизмерная структура становится похожей на периодическую доменную структуру соразмерной сегнетоэлектрической фазы, период которой закономерно изменяется с температурой (рис. 1.1). В последнем

случае говорят также о периодической решетке солитонов, обозначая термином солитон границу между доменами в несоразмерной фазе [3].

Наличие в сегнетоэлектрическом кристалле несоразмерной фазы приводит к целому ряду необычных явлений, которые связаны, прежде всего с вырожденностью системы, потенциальная энергия кристалла которой не меняется при сдвиге замороженной волны как целого [3].

1.1.1 Феноменологическая теория сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой

Феноменологическая теория сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой подробно представлена в работе [5]. Изложим ее кратко.

Возможность образования несоразмерной фазы с точки зрения динамической теории кристаллической структуры можно объяснить следующим образом. При фазовом переходе типа смещения мягкая мода соответствует волновому вектору $k = 0$, так как минимум мягкой оптической ветви соответствует центру зоны Бриллюэна, а при удвоении числа атомов в элементарной ячейке минимум мягкой оптической ветви соответствует **краю** зоны Бриллюэна. В случае невырожденной оптической ветви в центре и на границе зоны Бриллюэна имеются экстремумы зависимости частот мягкой оптической ветви от волнового вектора $\omega^2(k)$. Если один из этих минимумов окажется абсолютным, т. е. самым низким, а точка $k = 0$ и граница зоны Бриллюэна отвечают максимумам функции $\omega^2(k)$ (рис. 1.3), тогда частота, обращающаяся в нуль при температуре фазового перехода, будет отвечать некоторой случайной точке в k -пространстве, и именно этой точке будет отвечать возникающая при переходе замороженная волна смещений — несоразмерная сверхструктура, несоразмерная именно в силу этой случайности.

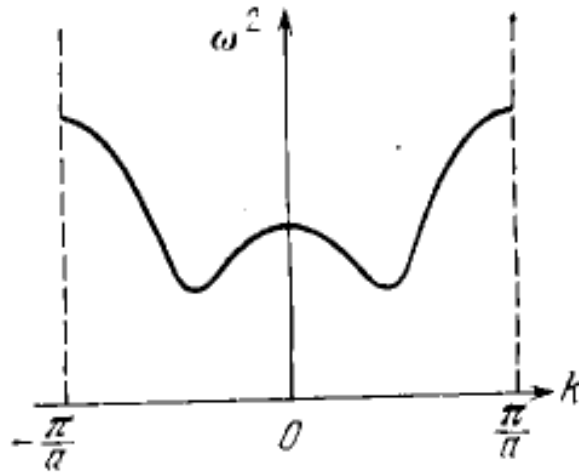


Рис. 1.3. Зависимость частот мягкой оптической ветви от волнового вектора вблизи температуры фазового перехода в несоразмерную фазу [5]

Поскольку в рассматриваемом случае положение минимума функции $\omega^2(k)$ не обусловлено симметрией, точка, изображающая волновой вектор образовавшейся сверхструктуры, при изменении температуры перемещается по зоне Бриллюэна основной структуры, т.е. вектор k изменяется. Можно ожидать, что в конце концов вектор k попадет в «соразмерную» точку (типа $m/n = \pi/a$, где m, n – небольшие целые числа), где и останется. Тогда и происходит фазовый переход несоразмерная – соразмерная фаза. Если эта фаза окажется полярной, то говорят о сегнетоэлектрике с несоразмерной фазой.

В том случае, если мягкая колебательная ветвь вырождена, т. е. одной частоте, отвечающей точке $k = 0$ или границе зоны Бриллюэна, соответствует несколько нормальных координат, ситуация может принципиальным образом измениться.

Размягчение нормального колебания, соответствующего волновому вектору $k = \pi/a$, означает, что точка А на рис. 1.4 при приближении к точке перехода будет опускаться к оси абсцисс; ясно, что когда точка А будет достаточно низко (но еще не достигнет оси абсцисс) кривая $\omega^2(k)$ коснется этой оси в другой точке $k \neq \pi/a$. Положение этой точки определяется константами кристалла и может быть любым, т. е. образующаяся фаза будет несоразмерной.

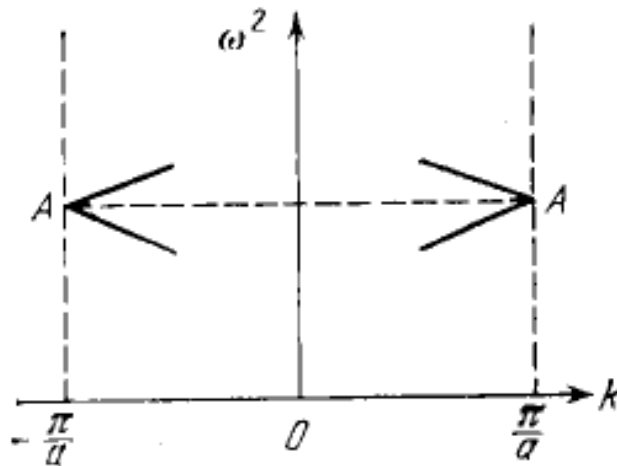


Рис 1.4. Возможный вид дисперсных кривых вблизи точек вырождения (А) для случая, когда симметрия кристалла допускает инвариант Лифшица в термодинамическом потенциале [5]

Параметром фазового перехода можно считать нормальную координату, отвечающую точке $k = k_0$, в которой кривая $\omega^2(k)$ коснется оси k при температуре перехода в несоразмерную фазу ($T = T_i$). Однако, следует принять во внимание тот факт, что при удалении от точки перехода волновой вектор, определяющий волну смещений атомов в несоразмерной фазе, может изменяться, и, следовательно, роль параметра порядка будет переходить от одной нормальной координаты к другой. Поэтому, термодинамический потенциал, описывающий данный ФП, должен содержать не одну нормальную координату, а все относящиеся к окрестности точки k_0 [5]:

$$\Phi(p, T, \eta_{k=0}, \dots, \eta_{k_{max}}) = \varphi_0 v +$$

$$+ \frac{v}{2} \sum_k (A + \delta k^2) \eta_k \eta_{-k} + \frac{v\beta}{4} \sum_{k_1 + \dots + k_4 = 0} \eta_{k_1} \eta_{k_2} \eta_{k_3} \eta_{k_4} , \quad (1.1)$$

где η_k – нормальные координаты, отвечающие окрестности минимума мягкой ветви, при этом $|k|$ — расстояние до минимума, а величина $A + \delta k^2$ пропорциональна квадрату оптической частоты.

Предполагается, что коэффициент при $\eta_k \eta_{-k}$ равен $A + \delta k^2 + gk^4$. Таким образом, выражение (1.1) примет вид

$$\Phi(p, T, \eta_k) = \varphi_0 v + \frac{v}{2} \sum_k (A + \delta k^2 + gk^4) \eta_k \eta_{-k} + \frac{v\beta}{4} \sum_{k_1 + \dots + k_4 = 0} \eta_{k_1} \eta_{k_2} \eta_{k_3} \eta_{k_4}, \quad (1.2)$$

где теперь, как видно из рис. 1.3, коэффициент $\delta < 0$.

Если минимум функции $\omega^2(k)$ лежит близко к точке $k = 0$, уравнение $A + \delta k^2 + gk^4$ достаточно точно описывает ход функции $\omega^2(k)$, причем минимум ее отвечает значению $k_0^2 = -\delta/2g$ и равен $A - \frac{\delta^2}{4g} = A - a_0$. Именно эта величина обращается в ноль в точке фазового перехода из симметричной в несимметричную фазу, т. е. при $T = T_i$.

Коэффициент A в данном случае будет равен $a(T - T_k)$, а остальные коэффициенты полагаются независимыми от температуры. Данное предположение означает фактически, что оптическая ветвь на рис. 1.4 опускается при $T \rightarrow T_i$, как целое и касается оси волновых векторов при

$$T_i - T_k = \frac{\delta^2}{4ga}. \quad (1.3)$$

Термодинамический потенциал, отвечающий некоторой замершей волне с волновым вектором $\eta(r) = \eta_q e^{iqr} + \eta_{-q} e^{-iqr}$ будет равен

$$\Phi(\eta_q \eta_{-q}) = \Phi_0 + (A + \delta q^2 + gq^4) \eta_q \eta_{-q} + 3\beta/2 (\eta_q \eta_{-q})^2. \quad (1.4)$$

Минимум потенциала $\Phi(\eta_q \eta_{-q})$ будет соответствовать замороженной волне $\eta_q \eta_{-q} = -A(q)/3\beta$ при $A(q) < 0$, где $A(q) = A + \delta q^2 + gq^4$. Подставляя данное выражение в (1.4), для несоразмерной фазы можно получить

$$\Phi = \Phi_0 - A^2(q)/6\beta, \quad (1.5)$$

откуда видно, что энергетически выгодно замерзание такой волны смещений, которая отвечает наибольшему по модулю отрицательному значению $A(q)$, т. е. минимуму этой функции. В точке минимума $q = k_0$, т. е. равновесное значение η_q (η_q^0) будет выглядеть как

$$\eta_q^0 \eta_{-q}^0 = A(T - T_i)^2 / 3\beta, \quad (1.6)$$

а термодинамический потенциал несоразмерной фазы тогда записывают в виде

$$\Phi = \Phi_0 - a^2(T - T_i)^2 / 6\beta. \quad (1.7)$$

Сравним это выражение с выражением для термодинамического потенциала соразмерной (полярной) фазы, которое легко получить, подставив в неполный термодинамический потенциал Ландау [5] равновесное значение параметра порядка $\eta_0^2 = -a(T - T_k)\beta$:

$$\Phi = \Phi_0 - a^2(T - T_k)^2 / 4\beta. \quad (1.8)$$

Графики температурных зависимостей (1.7) и (1.8) представлены на рис. 1.5. Видно, что при некоторой температуре кривые пересекаются и термодинамический потенциал соразмерной фазы делается меньше термодинамического потенциала несоразмерной фазы. Таким образом, при $T = T_{ic}$

происходит переход 1 рода из несоразмерной в соразмерную фазу (см. рис. 1.1), а температура перехода определяется условием

$$1/6(T_{ic} - T_i)^2 = 1/4(T_{ic} - T_k)^2 . \quad (1.9)$$

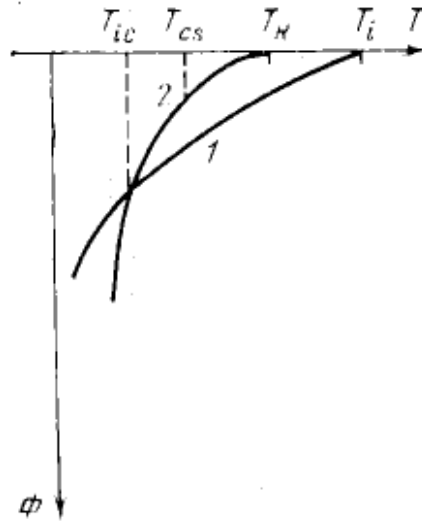


Рис. 1.5. Температурная зависимость термодинамических потенциалов
1 – несоразмерной и 2 – соразмерной фаз [5]

В полярной соразмерной фазе частота мягкой моды дается выражением

$$\omega^2(k) = -2A + \delta k^2 + qk^4 , \quad (1.10)$$

т.е. ее минимальное значение будет $\omega_{min}^2 = -2A - \frac{\delta^2}{4g}$.

Обращение в нуль этой частоты означает потерю устойчивости полярной фазы в точке $T = T_{cs}$:

$$T_{cs} = T_k - \frac{\delta^2}{4ga} = T_k - (T_i - T_k)/2. \quad (1.11)$$

Что же касается устойчивости несоразмерной фазы, то в рамках приближений эта фаза остается устойчивой, хотя и метастабильной, вплоть до $T = 0$.

Формула (1.7) является достаточно точной только при малых величинах $T - T_i$; при увеличении $T - T_i$, необходимо учитывать вклады в термодинамический потенциал «высших гармоник». Так, включив в рассмотрение, к примеру «третью гармонику», получим

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{A^2(q)}{6\beta} + \frac{1}{216} \frac{A^2(q)}{\beta A(3q)}. \quad (1.12)$$

Отсюда видно, что термодинамический потенциал несоразмерной фазы меньше, чем это следует из (1.7), что вполне естественно, т.к. в первом приближении термодинамический потенциал был минимизирован только по одной фурье-компоненте параметра порядка. Учет компоненты η_{3q} обеспечивает системе дополнительные возможности в достижении состояния с наименьшим термодинамическим потенциалом. Дополнительный вклад становится заметным достаточно далеко от T_i , в результате чего кривые для термодинамического потенциала двух фаз будут расположены вблизи точки пересечения ближе друг к другу (рис. 1.6).

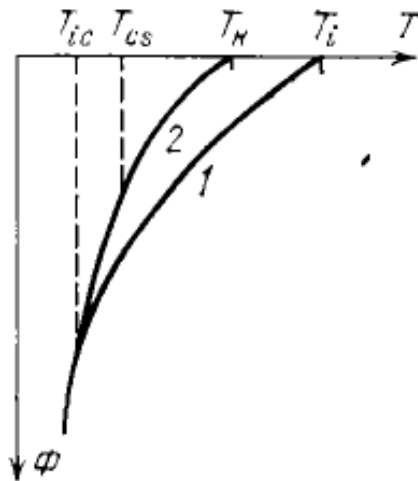


Рис. 1.6. Ожидаемый теоретический результат для температурной зависимости термодинамических потенциалов несоразмерной (1) и соразмерной (2) фаз [5]

Учет еще более высоких гармоник приводит к выводу, что несоразмерная фаза при охлаждении непрерывно переходит в соразмерную, зависимость $\eta(x)$ становится менее плавной (рис. 1.7).

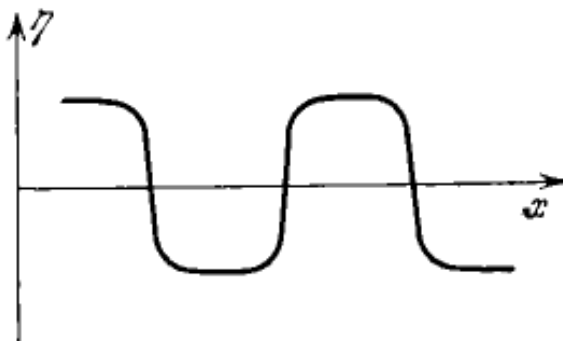


Рис. 1.7. Пространственное расположение η при $T \geq T_{iK}$ [5]

Несоразмерная фаза делается похожей на полидоменный кристалл в соразмерной фазе, но только «доменные стенки» перпендикулярны определенному направлению и расположены строго периодически, отражая периодичность замерзшей волны смещений. Кроме того, период в расположении «доменных стенок» изменяется с изменением температуры. Анализ выражения (1.12) показывает, что минимуму термодинамического потенциала в несоразмерной фазе отвечает волна смещений с $q \neq k_0$. При этом $\Delta q = q - k_0 < 0$ и $\Delta q \sim (T - T_i)^2$, т. е. период в расположении «доменных стенок» увеличивается при понижении температуры. Переходу в соразмерную фазу соответствует температура, при которой этот период обращается в бесконечность [5].

1.1.2 Структура и физические свойства Rb_2ZnCl_4

Тетрахлорцинкат рубидия (Rb_2ZnCl_4) является модельным сегнетоэлектриком с несоразмерной фазой.

Кристаллы Rb_2ZnCl_4 имеют структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, которая возникает при охлаждении структуры типа $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$. Соединения семейства $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ представлены широким классом родственных кристаллов и реализуются большим

числом структурных типов [6]. Общую формулу таких соединений можно записать в виде $ABCX_4$, где А, В, С – катионы, Х – анион. Радиусы катионов таких соединений имеют следующие соотношения $R_A \geq R_B \geq R_C$.

Если позиции А и В заняты химическим элементом одного сорта, то формула приобретает вид A_2CX_4 . В настоящее время надежно установлено [6 - 9], что кристаллы α - K_2SO_4 и изоморфные ему соединения $ABCX_4$ являются производными высокосимметричной гексагональной фазы с пространственной группой $D_{6h}^4 - P6_3/mmm$ [10]. Важной особенностью структуры типа α - K_2SO_4 является то, что тетраэдры CX_4 в ней обязательно неупорядочены относительно нескольких положений равновесия. При понижении температуры, из-за уменьшения ориентационной подвижности тетраэдрических групп, гексагональная фаза становится неустойчивой и переходит в иной структурный тип (один из которых – β - K_2SO_4). В общем случае симметрия образующейся фазы будет определяться расположением и взаимной ориентацией тетраэдров CX_4 в кристаллической решетке.

Имеющие место $\alpha \rightarrow \beta$ фазовые переходы являются фазовыми переходами первого рода со скачком объема в точке фазового перехода вследствие заметного сжатия ячейки вдоль оси Z. Для многих представителей кристаллов со структурой типа β - K_2SO_4 , $\alpha \rightarrow \beta$ – переходы не выявлены, вследствие того, что они либо еще не исследовались, либо разлагаются раньше, чем реализуется переход, как, например, в случае Rb_2ZnCl_4 .

Структура тетрахлорцинката рубидия (рис. 1.8) в β -фазе имеет ромбическую решетку с пространственной группой $D_{2h}^{16} - Pmcn$, $a = 7,28$; $b = 12,73$; $c = 9,27$ Å; $Z = 4$ (Z – число формульных единиц в элементарной ячейке структуры $ABCX_4$). Сплошными линиями на рисунке 1.8 показаны границы ромбической элементарной ячейки. Одна из вершин каждой Т-группы направлена вдоль оси +Z, а остальные три вершины тетраэдра CX_4 лежат в одной плоскости (00Z). Кроме того, ориентации оснований Т-групп в плоскости (001) одинаковы в каждом из слоев катионных полиэдров и противоположны в соседних слоях, так

что $Z = 4$ в Rb_2ZnCl_4 (рис. 1.9). В то же время вершина одного из тетраэдров каждого слоя направлена по $+Z$, а другого по $-Z$, и потому в ячейке общее число тетраэдрических групп (Т-групп), обращенных по $+Z$ и $-Z$, одинаково.

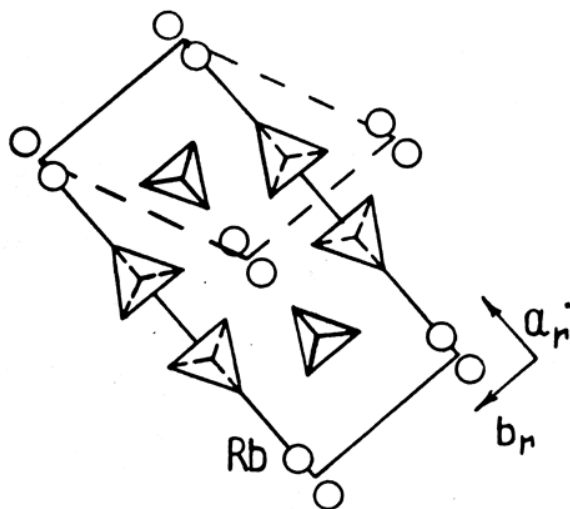


Рис. 1.8. Структура Rb_2ZnCl_4 [7]

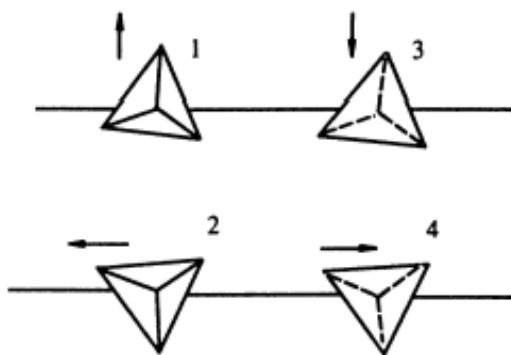


Рис. 1.9. Взаимная ориентация тетраэдрических групп ZnCl_4 в D_{6h}^4 -фазе [7]

Поскольку Rb_2ZnCl_4 является типичным представителем класса сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой, для него имеет место последовательность фазовых переходов, изображенная на рис. 1.10. Соответствующие ФП структурные параметры приведены в таблице 1.1. При понижении температуры в несоразмерной фазе (НФ) ранее синусоидальная волна

модуляции структуры постепенно искажается, приближаясь к солитоноподобной структуре с достаточно крутыми стенками. Таким образом структура модулированной фазы состоит из участков почти совершенной структуры сегнетоэлектрической фазы (СФ), разделенных переходными областями быстрого изменения фазы. Эти области обычно называют доменными стенками, фазовыми солитонами или несоизмерностями. По мере приближения к точке перехода T_C из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу период модуляции возрастает и структура модулированной фазы все более походит на доменную структуру.

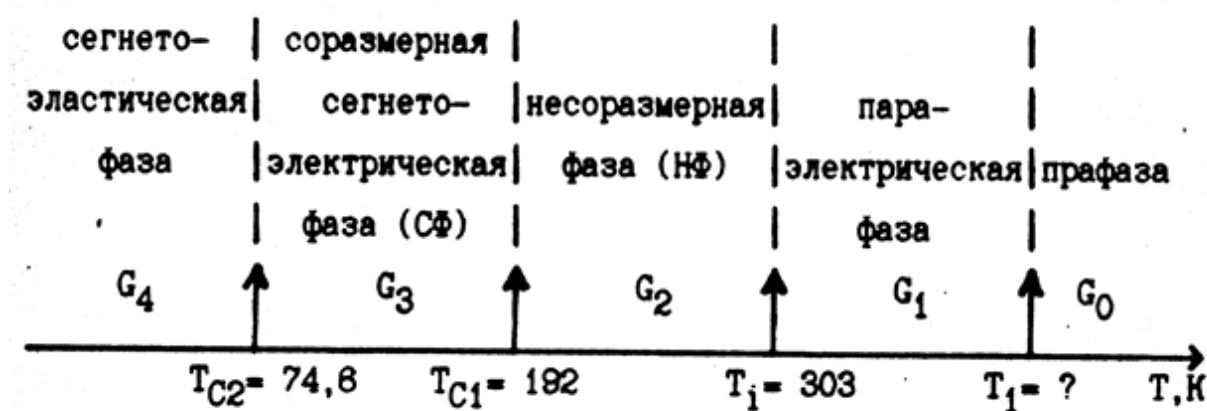


Рис. 1.10. Температурная последовательность фазовых переходов кристалла Rb_2ZnCl_4 [2]

Таблица 1.1. Последовательность фазовых переходов Rb_2ZnCl_4 [11]

Температура ФП	$T_1 = 74 \text{ K}$	$T_C = 192 \text{ K}$	$T_i = 303 \text{ K}$	
Фаза	4	3	2	1
Пространственная группа	A11a	P(Pn21a: -1 - 1s)	P(Pnma: - 1ss)	Pnma
Параметры ячейки	$a' = 3a$ $b' = 2b$ $c' = 2c$	$a' = 3a$ $b' = 2b$ $c' = 2c$	$a' \sim 3a$ $b' = 2b$ $c' = 2c$	$a' = 9,272 \text{ \AA}$ $b' = 7,285 \text{ \AA}$ $c' = 12,733 \text{ \AA}$
Волновой вектор	$(1/3)a + (b + c)/2$	$(1/3)a$	$(1/3 - \delta)a$	-
Формульное число	$Z = 48$	$Z = 12$	-	$Z = 4$

Данные структурных экспериментов [8, 9], для Rb_2ZnCl_4 позволяют утверждать, что основные изменения в структуре несоразмерной фазы заключаются в малых смещениях тяжелых атомов Rb и Zn ($< 0,1\text{\AA}$) вдоль полярной оси **a** и поворотах тетраэдрических групп как относительно друг друга, так и относительно кристаллографических осей [10, 12].

Переход из НФ в СФ является фазовым переходом 1-го рода, близким ко второму. Такие переходы характеризуются выполнением закона Кюри – Вейсса в несоразмерной фазе, высокими значениями диэлектрической проницаемости (ϵ) в точке Кюри, малым различием между температурой Кюри и температурой Кюри – Вейсса.

Что касается сегнетоэлектрической фазы G_4 , то экспериментальные исследования свойств кристалла показали, что эта фаза также является сегнетоэлектрической и кроме компоненты спонтанной поляризации вдоль оси **a** (P_{sa}) появляется новая компонента вдоль оси **c** (P_{sc}) по величине составляющая около 10% от P_{sa} . При изучении низкочастотных упругих, неупругих и диэлектрических свойств кристалла Rb_2ZnCl_4 было выяснено, что единственно возможной точечной группой симметрии низкотемпературной фазы является – *m* (моноклинная сингония). Низкотемпературный фазовый переход T_{C2} идентифицирован как несобственный сегнетоэлектрический – сегнетоэластический переход [13, 14].

В тетрахлорцинкате рубидия при температуре $T^* \approx 150$ К также наблюдается еще один фазовый переход, связанный с «замораживанием» доменной структуры [15]. Данный переход сопровождается пиком ДТА, температурное положение которого совпадает с пиком $\text{tg}\delta$ (рис. 1.11, кривые 1, 2).

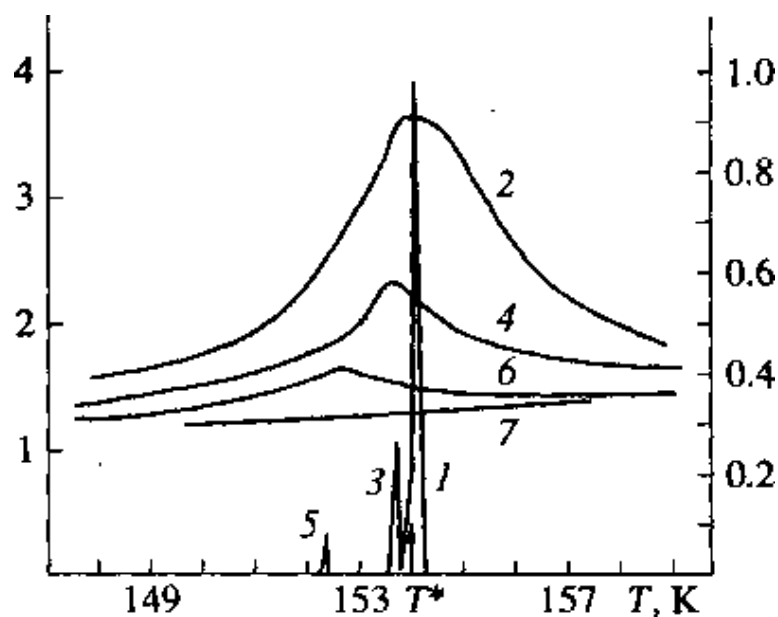


Рис. 1.11. Температурные зависимости сигнала ДТА (1,3,5) и $\text{tg}\delta$ (2,4,6,7) при различной напряженности постоянного электрического поля:
1,2 - 0; 3,4 - 80; 5,6 - 200; 7 - 1000 В/см [15]

По мере увеличения внешнего электрического поля пики ДТА подавляются и смещаются в сторону более низких температур, что можно объяснить фазовым переходом 1-го рода в доменной стенке, сопровождающимся характерным для стеклоподобных систем поведением времени диэлектрической релаксации, температурным гистерезисом поляризации и др. [15].

1.1.2.1 Аномальный термический гистерезис

Как уже говорилось выше, несоразмерная структура является вырожденной, что приводит к весьма специфическим свойствам. Одно из наиболее важных следствий вырожденности – это влияние дефектов кристаллической решетки на свойства несоразмерной структуры, которые могут фиксировать замороженную волну атомных смещений. Однако дефекты закрепляют волну смещений не абсолютно жестко: она может перемещаться относительно них, преодолевая при этом некоторый энергетический барьер. Такие переходы возможны в результате

термически активированного процесса даже при сколь угодно слабой силе, стремящейся сместить волну. Поэтому в кристалле с дефектами в несоразмерной фазе возникает множество долгоживущих метастабильных состояний, которые связаны с существованием несоразмерной модуляции и дефектов решетки, что приводит к аномально большому термическому гистерезису различных физических свойств.

Впервые несовпадение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) при охлаждении и нагреве в кристалле Rb_2ZnCl_4 обнаружил К. Хамано [16]. Подобные результаты также были обнаружены для других сегнетоэлектриков с несоразмерными фазами, например для Rb_2ZnBr_4 [16] и $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, изученных Б. А. Струковым [14].

Наблюдаемый термический гистерезис имеет иную природу, чем обычный гистерезис свойств при фазовых переходах первого рода. Было высказано предположение, что он обусловлен пиннингом несоразмерной волны за счет дефектов и примесей [17].

Позднее было обнаружено и детально изучено [18], что АТГ диэлектрической проницаемости тесно связан с задержкой в установлении периода равновесной несоразмерной структуры, отвечающей несоразмерной волне модуляций смещений атомов. Эта задержка, как полагают, обусловлена пиннингом узких доменных стенок-солитонов. Дефекты и примеси могут затруднять движение доменных границ (фазовых солитонов), приводя к гистерезисным явлениям. Более детальные диэлектрические исследования [19] показали, что АТГ охватывает всю область НФ, причем наиболее ярко он выражен в окрестности T_C , а при приближении к T_i гистерезисные явления становятся слабее. Аномальный термический гистерезис сопровождается также изменением модуля упругости, теплоемкости, генерации второй гармоники и так далее.

Макмиллан [17], а затем и Хамано [20] пришли к выводу, что гистерезисные явления можно рассматривать как свойства, полностью обусловленные дефектами кристалла. Отсюда следует предположение, что АТГ должен быть более

выраженным в кристаллах, содержащих больше дефектов. Действительно, в кристаллах Rb_2ZnCl_4 обычного качества, выращенных по методу Чохральского, разница между температурами перехода на нагрев и охлаждение составляет приблизительно 2,2 К, а в полученных из водного раствора – 1,4 К (рис. 1.12, а и б, соответственно) [19]. Данное предположение подтверждается рядом других экспериментальных работ [20-22].

Наибольшее число исследований проведено на твердых растворах $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)\text{ZnCl}_4$, в которых для небольших значений x в качестве дефектов выступают ионы K^+ , изоморфно и изовалентно замещающие ионы Rb^+ в исходной решетке. Результаты изучения диэлектрических свойств твердых растворов, полученных в работах Хамано [19, 23], показали, что при введении изоморфной примеси K^+ точка T_i перехода из параэлектрической фазы (ПФ) в несоразмерную фазу смещается в сторону более высоких температур, причем размытия аномалий в окрестности T_i , не происходит.

При изучении перехода из НФ в СФ установлено, что введенные примеси совершенно по-иному влияют на поведение ε в окрестности T_C [19, 23]. Наряду с сильным подавлением пиков ε было отмечено увеличение термического гистерезиса с возрастанием x . Для кристаллов с концентрацией примеси $x > 0,1$ возникновение спонтанной поляризации не было обнаружено вплоть до температуры жидкого азота. В рентгеновских дифракционных экспериментах наблюдалось увеличение гистерезиса параметра несоразмерности (δ) с ростом концентрации примеси калия. В некоторых работах [25, 26] изучались свойства несоразмерных сегнетоэлектриков после рентгеновского и γ -облучения. Были установлены аналогичные описанным выше зависимости между концентрацией радиационных дефектов и величиной аномального термического гистерезиса в окрестности T_C .

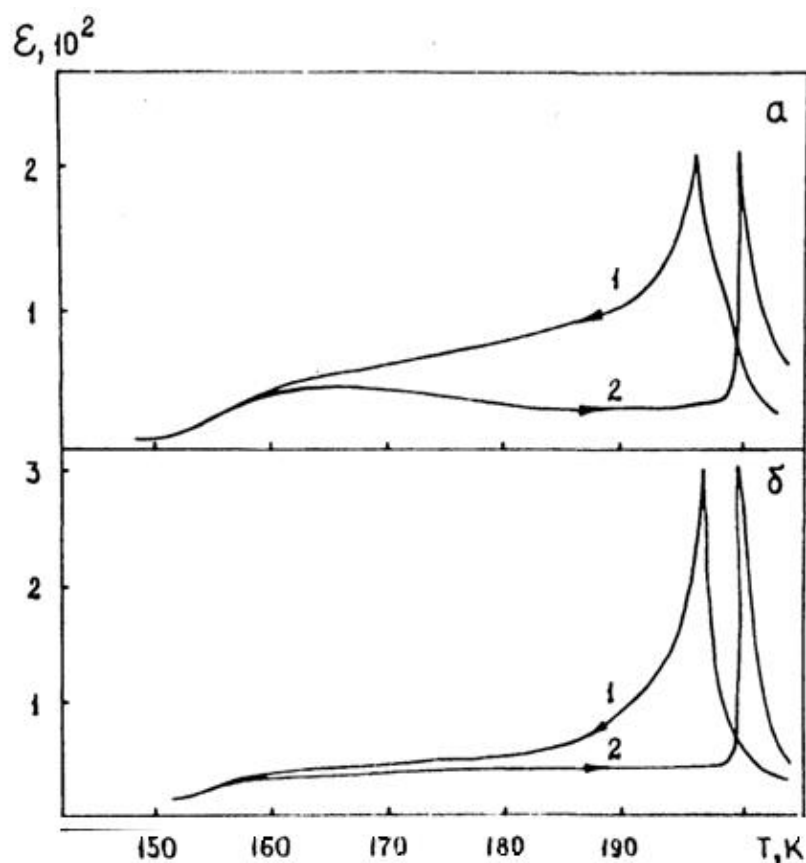


Рис. 1.12. Температурные зависимости ϵ при охлаждении (1) и нагревании (2) кристалла Rb_2ZnCl_4 [24]: а – кристалл Rb_2ZnCl_4 , выращенный по методу Чохральского; б – кристалл Rb_2ZnCl_4 , выращенный из водного раствора

Также были проведены исследования последствий процесса перекристаллизации Rb_2ZnCl_4 [23, 27, 28]. Полученные результаты показали, что уменьшение количества дефектов приводит к уменьшению гистерезиса, что свидетельствует об ослаблении эффекта пиннинга в сверхчистых кристаллах и о том, что пиннинг солитонов осуществляется примесными атомами, а не атомами базисной решетки.

1.1.2.2 Механические свойства

Механические свойства тетрахлорцинка рубидия были изучены авторами работы [29]. На рис. 1.13 представлены температурные зависимости внутреннего

трения $Q^{-1}(T)$ и модуля сдвига $G(T)$ для образцов Z-ориентации Rb_2ZnCl_4 . Как видно из рисунка, в несоизмеренной фазе тетрагортцинката рубидия внутреннее трение проходит через два отчетливых пика. Особое внимание на себя обращает третий максимум вблизи температуры T_{C2} , связанной с низкотемпературным ФП из ромбической в моноклинную фазу.

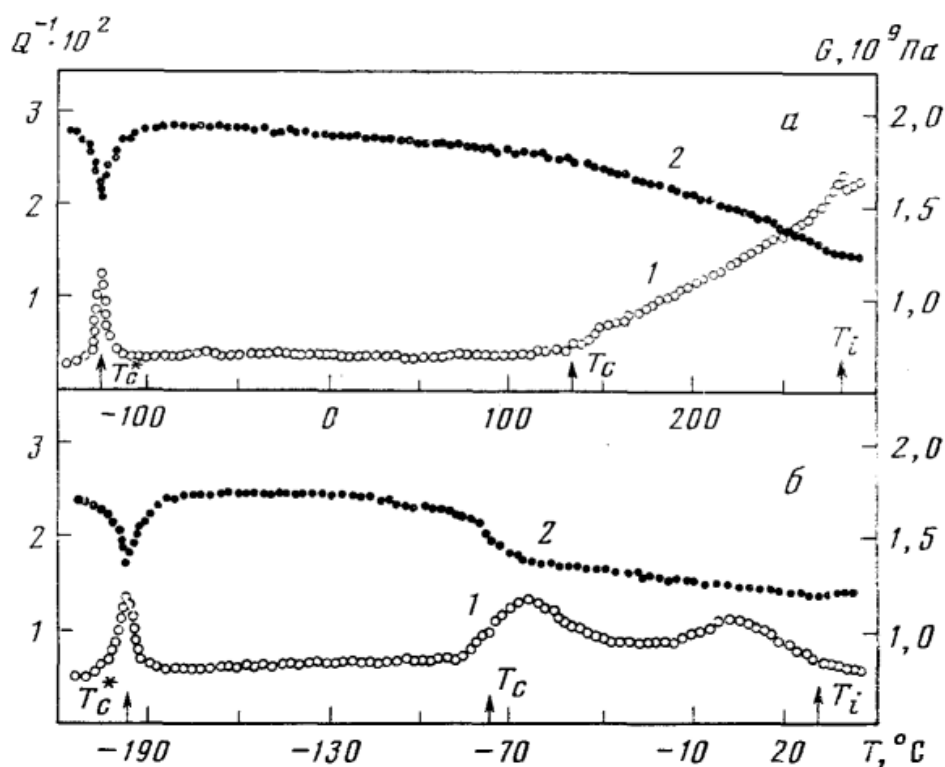


Рис. 1.13. Температурная зависимость $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ в образцах K_2ZnCl_4 (а) и Rb_2ZnCl_4 (б) Z-ориентации [29]

Зависимости механической деформации x от внешних механических напряжений σ при разных температурах, захватывающих несоизмеренную и сегнетоэлектрическую фазы, имеют вид насыщенных петель гистерезиса (рис. 1.14, а), что свидетельствует о том, что кристалл Rb_2ZnCl_4 является сегнетоэластиком выше T_C и T_{C2} .

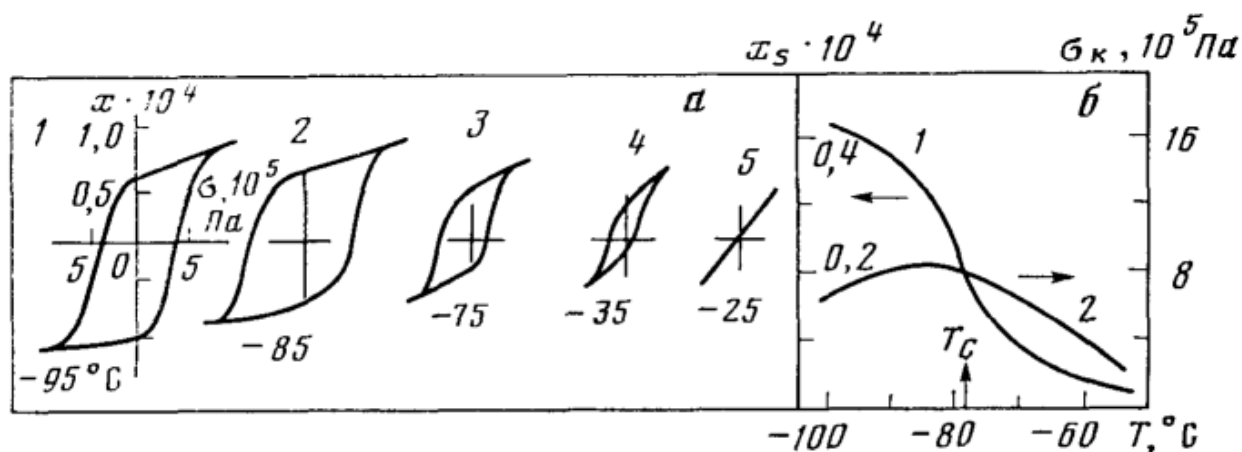


Рис. 1.14. Температурная эволюция петель механического гистерезиса (а) в Rb_2ZnCl_4 в сегнетоэлектрической (1, 2) и несоразмерной (3, 4) фазах; температурные зависимости спонтанной деформации x_s и коэрцитивного напряжения σ_k (б) [29]

Из температурных зависимостей спонтанной деформации x_s и коэрцитивного напряжения σ_k (рис. 1.14, б) можно видеть, что петли механического гистерезиса существуют как в сегнетоэлектрической, так и в несоразмерной фазе и исчезают при температуре -25°C , причем кривая $\sigma_k(T)$ проходит через широкий пик в окрестности T_C . Такие особенности поведения $x(\sigma)$ в тетрахлорцинкате рубидия обусловлены движением границ механических тройников, возникающих в результате высокотемпературного ФП из гексагональной прафазы в ромбическую парафазу [29].

1.1.2.3 Тепловые свойства и термическое расширение

Тепловые свойства и термическое расширение Rb_2ZnCl_4 были подробно изучены и опубликованы в работах [30, 31]. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения (рис. 1.15) [30] показали характерные изменения в окрестностях перехода в сегнетоэластическую фазу G_4 при $T_{C2} = 73,7\text{ K}$, соразмерно-несоразмерного фазового перехода при $T_i = 303\text{ K}$ и несоразмерно-сегнетоэлектрического ФП при $T_C = 192\text{ K}$. На всех кривых

наблюдаются четкие максимумы λ -типа при T_i и T_{C2} , что свидетельствует о том, что данные фазовые переходы относятся к ФП второго рода. Для перехода из несоразмерной фазы в сегнетоэлектрическую были обнаружены острые пики коэффициентов линейного теплового расширения вдоль *a*- и *b*-направлений. Аномалии вдоль *c*-направления выражены значительно слабее.

Ниже второй температуры Кюри T_{C2} аномалии в коэффициентах теплового расширения Rb_2ZnCl_4 отсутствуют, в отличие, например, от родственного Rb_2ZnBr_4 , где наблюдается небольшая аномалия около 25 К [32].

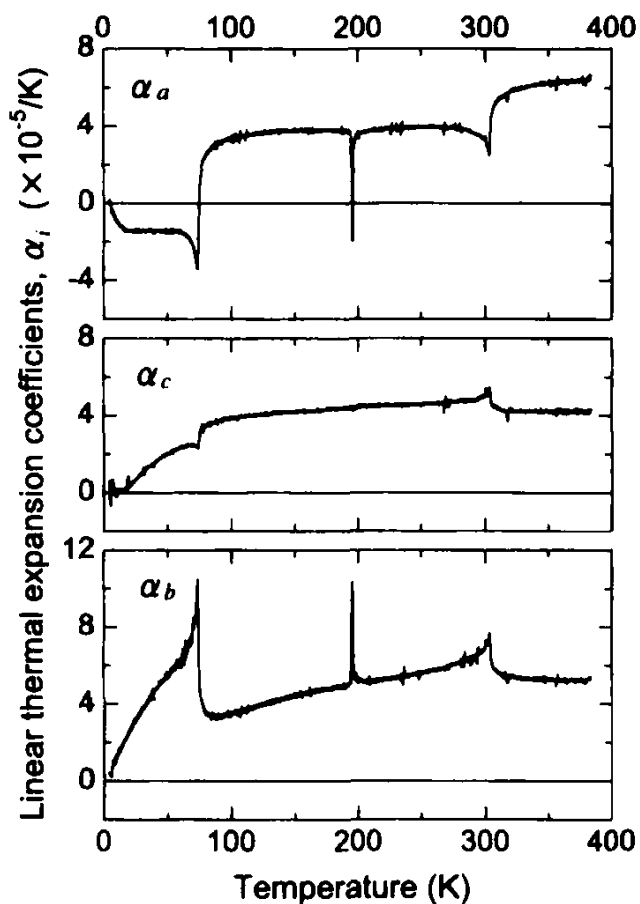


Рис. 1.15. Температурная зависимость коэффициентов линейного теплового расширения α_i ($i=a,b,c$) Rb_2ZnCl_4 в процессе нагрева [30]

На температурной зависимости теплоемкости (рис. 1.16) кристалла Rb_2ZnCl_4 также присутствуют три аномалии. Довольно широкий пик,

соответствующий соразмерно-несоразмерному ФП наблюдается при температуре $T_i = 303$ К. Аномалия, вызванная переходом в сегнетоэлектрическую фазу, наблюдается при 195 К имеет выраженные черты ФП первого рода. Третий максимум теплоемкости отмечен при $T^* = 150$ К и соответствует глубокому минимуму на температурной зависимости коэффициента теплопроводности (рис. 1.17). Данная аномалия связана с фазовым переходом, при котором происходит изменение количества доменных стенок в кристалле.

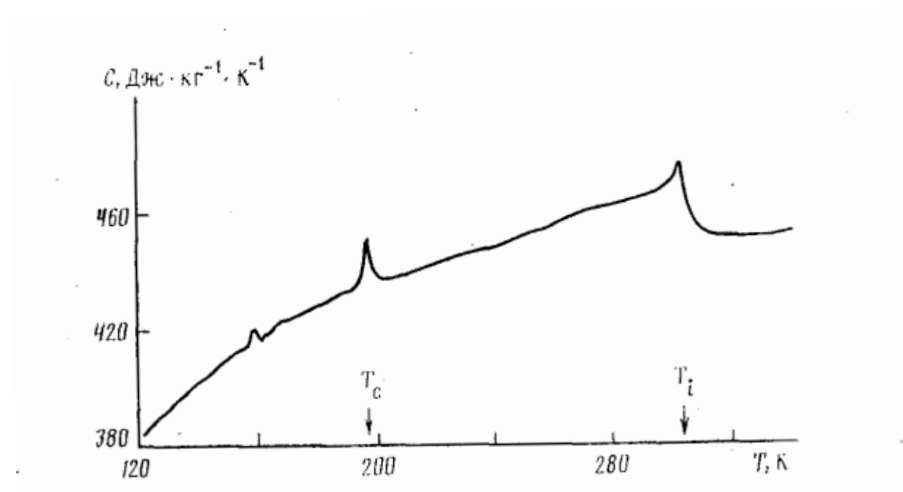


Рис. 1.16. Температурная зависимость теплоемкости кристалла Rb_2ZnCl_4 [31]

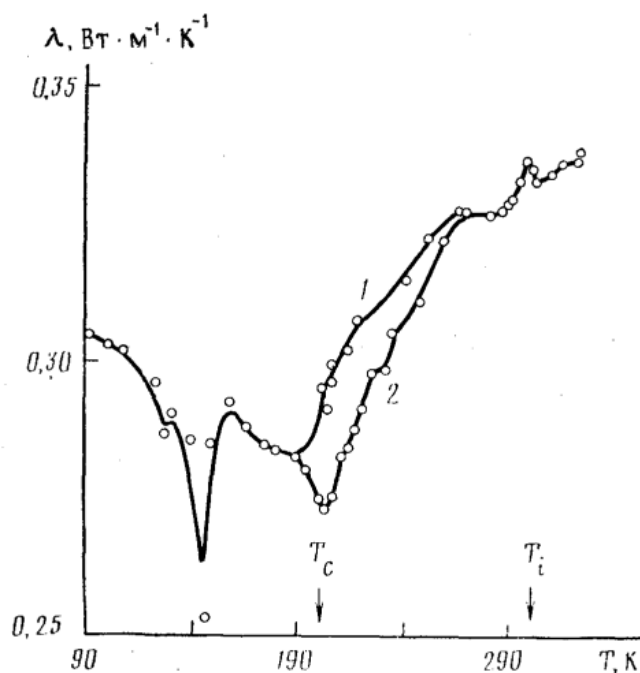


Рис. 1.17. Гистерезис температурной зависимости теплопроводности кристалла Rb_2ZnCl_4 вдоль оси $[100]$ в режиме охлаждения (1) и нагрева (2) [31]

Довольно примечательным также является наличие гистерезиса теплопроводности во всей области несоразмерной фазы. Как отмечалось выше, данное явление связано с закреплением волны несоразмерной модуляции дефектами кристаллической структуры.

1.2 Пористые матрицы

1.2.1 Пористый оксид кремния

Пористые стекла (ПС) представляют собой класс твердых наноструктурированных кремнеземных систем. Их пространственная структура характеризуется наличием неупорядоченных разветвленных сквозных каналов в каркасе из SiO_2 . Размеры пор и их объемная доля в готовом пористом стекле могут варьироваться исходя из поставленных задач и в зависимости от технологии изготовления. Пористые стекла, несмотря на хрупкость, способны сохранять форму и размеры исходного стекла; они обладают хорошими оптическими характеристиками, а также устойчивы к термическому, химическому и биологическому воздействию [33, 34].

Пористые стекла получают в результате сквозного травления щелочноборосиликатных двухфазных стекол в растворах минеральных кислот и щелочей. Процесс изготовления ПС схематически представлен на рис. 1.18.

Для получения ПС используют натриево-боросиликатные стекла состава: 60–80 мол. % SiO_2 ; 20–35 мол. % B_2O_3 ; 4–12 мол. % Na_2O . В результате термообработки исходного состава получают двухфазную заготовку с взаимопроникающими кремнеземной и щелочно-боратной фазами. Первая из них служит основой для будущего каркаса, а вторая отвечает за создание пространства будущих пор. Размеры будущих полостей в кремнеземном каркасе зависят от времени и температурных режимов термообработки – с повышением температуры растет взаимная растворимость фаз и размеры граничащих областей.

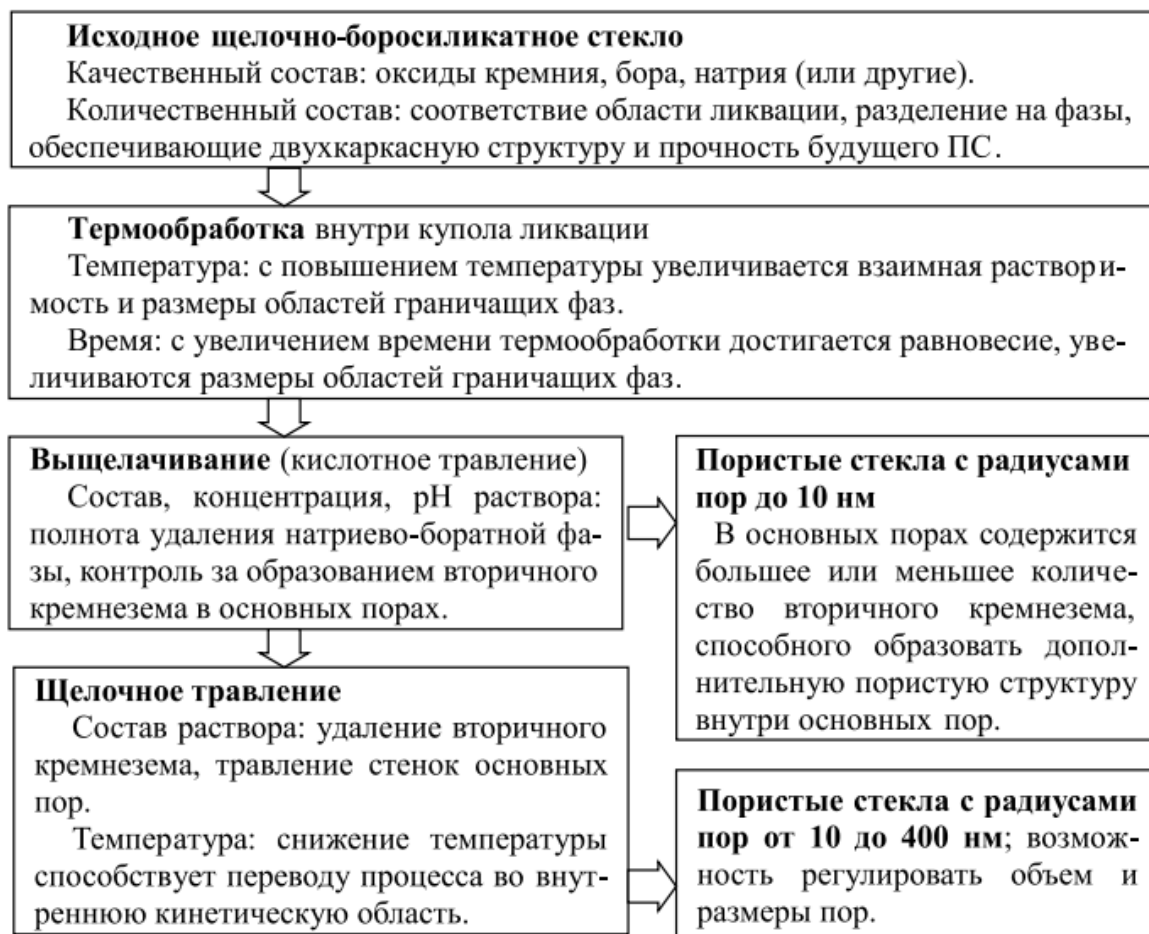


Рис. 1.18. Схема получения пористых стекол [35]

На следующем этапе получения ПС химически нестойкая щелочно-боратная фаза растворяется под воздействием специальных реагентов, оставляя сквозные полости в кремнеземном каркасе. На этапе кислотного травления происходит удаление оксидов натрия и бора щелочно-боратной фазы, и образование системы сквозных пор, в которых, однако, может содержаться вторичный кремнезем, способный образовывать дополнительную пористую структуру. Для растворения и удаления вторичного кремнезема используется уже щелочное травление. Оно также способствует увеличению размера пор и объемной пористости ПС [36].

1.2.2 Пористый оксид алюминия

Пористый анодный оксид алюминия обладает уникальной структурой, позволяющей изготавливать материалы со строго упорядоченными по поверхности гексагональными ячейками и ориентированными перпендикулярно поверхности цилиндрическими порами [37].

Пористые матрицы из оксида алюминия формируются методом электрохимического анодного оксидирования в растворах электролитов. Процесс образования пористого слоя приведен на рисунке 1.19.

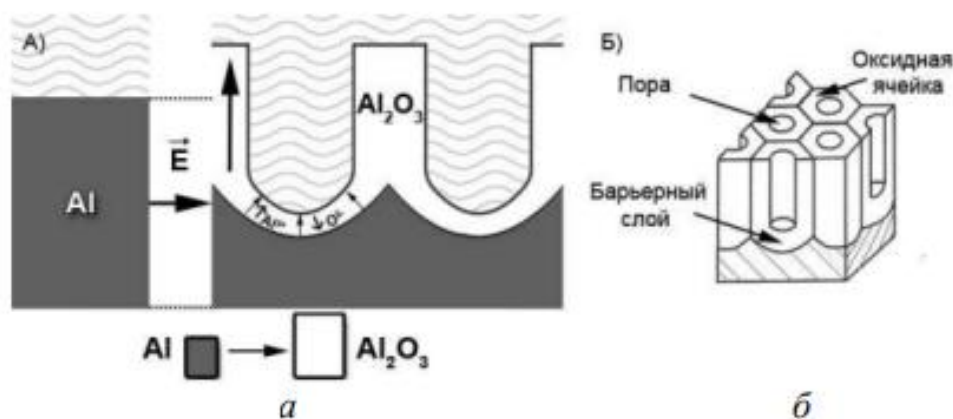


Рис. 1.19. Схематическое изображение процесса образования слоя пористого оксида алюминия: а – электрохимическое окисление алюминия; б – структура сформированного пористого Al_2O_3 [37]

Значение пористости варьируется в диапазоне 8–30 % в зависимости от анодного напряжения. Управление размерами пор осуществляется выбором входящей в состав электролита кислоты и ее концентрации: чем выше концентрация, тем меньше диаметр пор и расстояние между ними. Средние значения получаемых пор составляют: для серной кислоты H_2SO_4 $d_{\text{пор}} = 10\text{--}30$ нм; для щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $d_{\text{пор}} = 20\text{--}70$ нм; для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 $d_{\text{пор}} = 50\text{--}200$ нм; для винной кислоты $d_{\text{пор}} = 100\text{--}500$ нм [38].

После получения пористый слой может быть отделен от подложки растворением последней в 50 % растворе $\text{CuCl}_2\cdot\text{HCl}$. Дополнительное улучшение качества формируемого пористого оксида алюминия достигается с использованием технологии наноимпринтинга, при которой перед началом травления на поверхности создаются различными методами ямки, служащие затравками для процесса травления [38, 39].

1.3 Композиты на основе пористых оксида кремния и оксида алюминия

1.3.1 Получение композитов на основе пористых матриц

Композиционные материалы, где в качестве матриц выступают пористые структуры, получают 2 способами: заполнением жидкостями из раствора (расплава) или путем химического взаимодействия. Выбор методики зависит от состава матрицы и наполнителя, возможности их химического взаимодействия и исходя из поставленных целей.

Возможность создания композитов капиллярными методами сильно зависит от степени смачиваемости материала матрицы расплавом [40]. Смачивающий расплав проникает в пустоты, формируя наноструктуры, отражающие своей формой и размерами конфигурацию пористого пространства. В данном случае для получения наноструктурированного композита достаточно поместить пористую матрицу в расплав не применяя внешних воздействий.

Простейшим примером смачивающего расплава является вода, которая может конденсироваться в нанопорах даже из воздуха. Ее свойства в условиях ограниченной геометрии в настоящее время являются предметом тщательных исследований [41, 42], так же как и свойства других простых жидкостей [43, 44] и жидких кристаллов [45, 46], внедренных в наноразмерные пористые матрицы. Используя капиллярные явления, авторам работ [47 - 49] удалось заполнить расплавленными средами углеродные нанотрубки.

Также активно изучаются наноструктуры, полученные посредством внедрения вещества из растворов. Это относится, к некоторым органическим, и в

частности, полимерным материалам [50, 51], а также водорастворимым сегнетоэлектрикам [52, 53].

Однако не все жидкости хорошо смачивают внутреннюю поверхность пористого пространства. Для таких растворов и расплавов применяется воздействие внешним давлением. Величину необходимого давления P оценивают исходя из соотношения поверхностного натяжения жидкости и диаметра пор матрицы: $P = 4\lambda/d$, где λ - поверхностное натяжение, а d - диаметр пор. Под давлением жидкость начинает заполнять пространство пустот и образовывать наноструктуру отражающую их конфигурацию. В некоторых случаях при снятии давления наноструктуры могут разрушаться, преобразуясь в набор изолированных наночастиц. Чтобы этого избежать, систему предварительно охлаждают до температур ниже точки плавления.

Таким методом получают нанокомпозиты на основе различных металлов и сплавов, имеющих низкие температуры плавления [54 - 60].

Если вещество по какой-либо причине не может быть введено в нанопоры из расплава (например, из-за высокой температурой плавления), то используют методы основанные на химическом взаимодействии реагентов, предварительно внедренных в поры матрицы [61].

Этот метод является более сложным за счет подбора специальных химических методик и режимов в каждом частном случае. Также существенным недостатком данного метода является лишь частичная заполняемость объема пор из-за необходимости удаления продуктов химической реакции.

Для осуществления химических реакций используют электролиз в электролите, введенном в нанопористую систему или заполнение матриц металлоорганическими соединениями из паровой или жидкой фазы с проведением на следующем этапе химических реакций, одним из продуктов которых является требуемое вещество. Таким способом были получены, к примеру, наночастицы GaAs и InAs из органогаллия и органоиндия [62], наночастицы InP [63], а так же ряд наноструктур других полупроводниковых соединений [64, 65] в пористых стеклах.

1.3.2 Свойства композитов на основе пористых оксида кремния и оксида алюминия

Композиционные материалы, состоящие из нескольких взаимодействующих между собой на наноуровне подсистем, обладающих разными свойствами (магнитные, полупроводниковые, сегнетоэлектрические, диэлектрические и т. п.), привлекают все большее внимание исследователей всего мира в связи с их уникальными физическими свойствами и широкими перспективами применения в микроэлектронике. Одним из способов создания таких материалов является внедрение активных составляющих в природные и искусственные пористые структуры с характерным размером пор порядка единиц и десятков нанометров. В качестве нанопористых матриц чаще всего используются искусственные опалы, хризотилловые асбесты, пористые стекла и т.д., а в качестве наполнителей могут быть выбраны любые материалы с ярко выраженными свойствами.

В рамках данного раздела будут рассмотрены наноконпозиционные материалы (НКМ) на основе сегнетоэлектриков, внедренных в пористые матрицы с регулярным и нерегулярным упорядочиванием нанометровых пор.

Большой интерес вызывает изучение влияния «ограниченной геометрии» на структурные фазовые переходы. Феноменологическая теория Ландау и модель Изинга [66, 67] предсказывают, что для малых изолированных частиц сферической или цилиндрической формы температура структурного фазового перехода смещается вглубь сегнетоэлектрической фазы при уменьшении размеров частиц. Данные выводы экспериментально подтверждаются для отдельных малых частиц сегнетоэлектриков типа титаната бария [68-70]. Однако, исследования различных авторов показали, что в случаях разных сегнетоэлектриков эффект ограниченной геометрии может сказываться совершенно иначе.

К примеру, для наноструктурированного нитрита натрия (NaNO_2), внедренного в пористые матрицы [71, 72] отмечено подавление перехода из параэлектрической в промежуточную несоразмерную фазу. Вместе с тем фазовый

переход из несоразмерной в сегнетоэлектрическую фазу значительно размывается и смещается в сторону более низких температур по сравнению с объемным материалом. Так для частиц NaNO_2 , внедренных в стеклянную матрицу с диаметром 7 нм температура сегнетоэлектрического перехода T_C понижается приблизительно на 12 К, а температура плавления, равная 554 К в массивном материале, понижается до температуры $T_m \approx 520$ К [73]. В некоторых работах, где нитрит натрия внедрялся в нанопористые матрицы с линейными каналами, наблюдалось сосуществование жидкой и кристаллической фаз NaNO_2 вплоть до достаточно низких температур [74-76].

Для нитрата натрия (NaNO_3), внедренного в пористое стекло с $d_{\text{пор}} = 46$ и 320 нм также было отмечено снижение температуры фазового перехода второго рода типа порядок–беспорядок между двумя различными симметриями тригональной системы вблизи 549 К. Результаты калориметрических измерений [77] подтвердили смещение температуры ФП в сторону более низких температур с уменьшением размеров пор. Это явление, наблюдаемое для стекол с различными размерами пор [78], объясняется образованием новой поверхностной фазы, связанной со взаимодействием между материалом, введенным в поры, и поверхностью пор.

В нанокomпозиционных материалах на основе дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 , сокращенно КДП) введенного в пористый SiO_2 и опалы, было показано [52, 53], что при уменьшении размера пор температура сегнетоэлектрического фазового перехода, в отличие от NaNO_2 , возрастает, а не уменьшается (рис. 1.20).

Интересной особенностью на данном графике является отсутствие явного максимума ε в области T_C для КДП в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм (кривая 4). Однако на фоне быстрого роста диэлектрической проницаемости с температурой отмечена ступенькообразная аномалия значительно выше ФП в объемном дигидрофосфате калия. В работе [79] высказано предположение о том, что повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в частицах KH_2PO_4 в условиях ограниченной геометрии обусловлено сильным

барическим эффектом, проявившимся благодаря значительным механическим напряжениям во внедренном материале. Данное предположение также нашло подтверждение в работах [80-82].

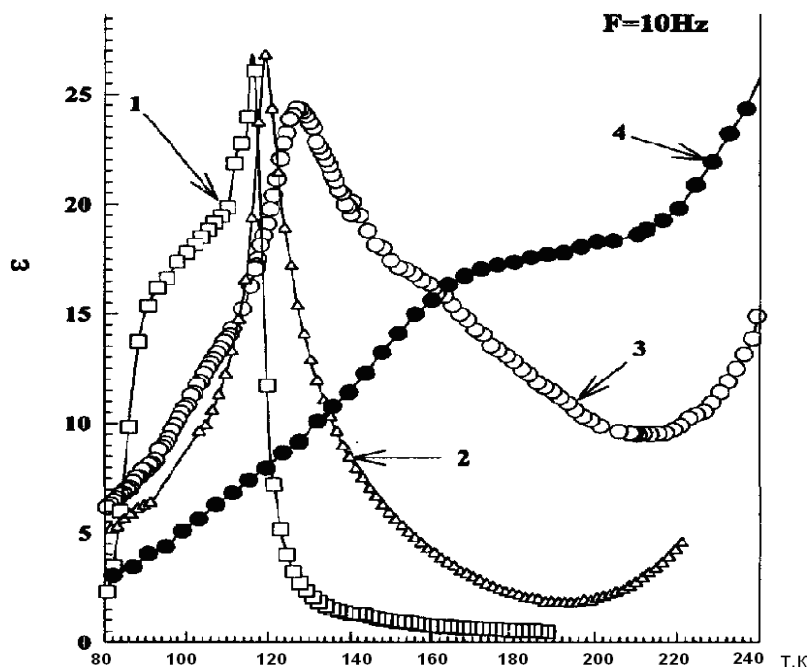


Рис. 1.20. Температурные зависимости ε для: 1 – монокристалла KN_2PO_4 ;
2 – поликристаллического KN_2PO_4 ;
3 – KN_2PO_4 в опале со средним диаметром пор ~ 100 нм);
4 – KN_2PO_4 в пористом стекле со средним диаметром пор ~ 7 нм [53]

Там же [80-82] было исследовано поведение антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония ($(\text{NH})_4\text{H}_2\text{PO}_4$, сокращенно АДП), внедренного в матрицы пористого оксида кремния со средним диаметром пор ≈ 320 нм (рис. 1.21). В отличие от объемного дигидрофосфата аммония в композите наблюдалось сильное размытие фазового перехода и отсутствие гистерезиса между режимами нагрева и охлаждения. Температуры фазового перехода для дигидрофосфата аммония, внедренного в пористые стекла, ниже, чем температуры в объемном кристалле, и составляют 143,5 и 141 К для пористых матриц с диаметрами пор 46 и 320 нм, соответственно [83].

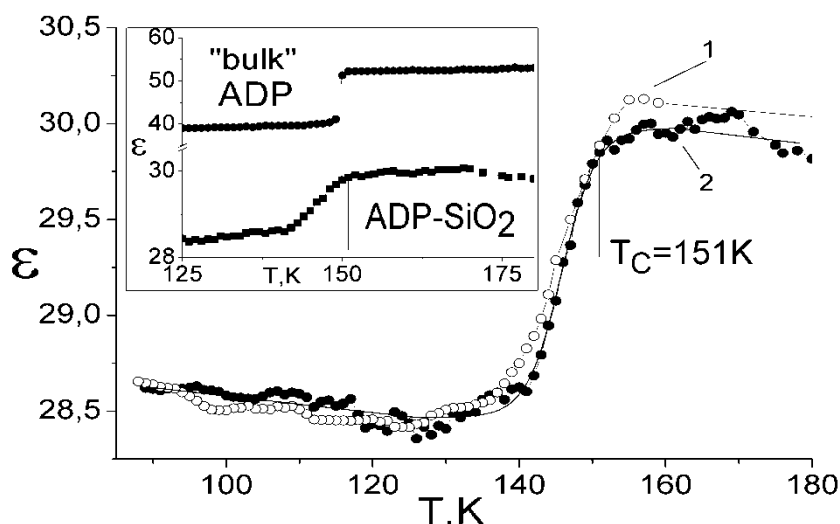


Рис. 1.21. Температурные зависимости ϵ для композита ADP-SiO₂, полученные в режиме охлаждения (1) и нагрева (2). На вставке – зависимость $\epsilon(T)$ для поликристаллического образца ADP и композита ADP-SiO₂, полученные в ходе нагрева [79]

В работе [84] были изучены композиты, полученные внедрением нитрата калия (KNO₃) в пористые стеклянные матрицы с диаметрами пор 46 и 320 нм. Исследования показали, что температура фазового перехода первого рода из высокотемпературной параэлектрической фазы I (β) в сегнетоэлектрическую фазу III (γ) для наноструктурированного KNO₃ ниже, чем для объемного кристалла (около 391 К в случае обоих композитов, в отличие от объемного материала, где $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 397$ К). Температура, связанная с фазовым переходом от сегнетоэлектрической фазы III (γ) к низкотемпературной фазе II (α) также понижается по сравнению с объемным KNO₃.

Интересные результаты были получены для KNO₃ в матрицах SiO₂ с диаметром пор 7 нм [84]. В области высоких температур наблюдался отчетливый гистерезис диэлектрической проницаемости, связанный с плавлением наночастиц нитрата калия. Оказалось, что нитрат калия плавится при температуре на 50 К превышающей температуру кристаллизации, а температура плавления по сравнению с массивным материалом снижается более, чем на 30 К [84].

Подобное состояние ранее наблюдалось для некоторых других материалов [85-87] где состояние «предплавления» возникает на 100 – 200 К ниже реальной температуры плавления и представляет собой непрерывное конфигурационное изменение фаз, остающихся кристаллическими вплоть до температуры истинного плавления [87].

Наноструктурированный нитрат калия также был исследован в составе композитов на основе матриц из пористого оксида алюминия [88] и мезопористого силиката MCM-41 [89, 90]. Для всех исследованных нанокомпозитов наблюдалось расширение температурного интервала полярной фазы за счет понижения температуры перехода из ромбоэдрической фазы III в ромбическую фазу II. Было показано, что на температурный интервал сегнетоэлектрической фазы влияет размер и упорядоченность пор, а также тип нанопористых матриц. Для KNO_3 в пленках Al_2O_3 при изменении диаметра пор с 240 до 45 нм интервал существования сегнетоэлектрической фазы увеличивается с 40 до 90 К, а для пленок на основе MCM-41 при диаметре пор 4,0 нм интервал сегнетоэлектрической фазы составляет уже 70 К [91].

Для иодата калия (KIO_3) в порах матрицы из оксида алюминия происходит понижение температуры структурных переходов из триклинной фазы IV в триклинную фазу III и затем из фазы III в моноклинную фазу II на 5 и 24 К, соответственно. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода свидетельствует о том, что для такого нанокомпозита размерные эффекты являются доминирующими.

Однако, для KIO_3 в порах нанокристаллической целлюлозы наблюдалось повышение температуры структурных переходов IV→III и III→II относительно объемного KIO_3 на 20 и 24 К соответственно [92]. В данном случае, как и в случае дигидрофосфата калия, решающий вклад, по всей видимости, дает сильный барический эффект или эффект «отрицательного давления», т.е. возникновение растяжения исследуемых объектов при повышении температуры из-за разницы в коэффициентах теплового расширения матрицы и внедренного материала [79].

Для данного материала наглядно видно, что сдвиг температуры фазовых переходов зависит от типа матрицы.

Для нанокомпозитов на основе матриц Al_2O_3 и тиомочевины ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), в отличие от объемного материала наблюдается значительная частотная зависимость диэлектрических свойств. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для нанокомпозитных образцов сильно размыты и имеют активационный характер. Максимумы диэлектрической проницаемости при T_C и T_i для тиомочевины, внедренной в нанопористые пленки, сдвинуты в область более высоких температур тем сильнее, чем меньше диаметр пор матрицы и, следовательно, размер частиц. Аномалия, соответствующая промежуточной полярной структуре, была отмечена только на температурной зависимости третьей гармоники и также смещалась по температурной шкале в сторону увеличения по мере уменьшения размера кристаллитов. Подобное поведение температур T_C и T_i было обнаружено ранее для тиомочевины, внедренной в нанопористые силикатные материалы MCM-41 и SBA-15, для которых наблюдалось также увеличение эффективной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь [93].

Увеличение температуры ФП, обусловленное различием коэффициентов теплового расширения материалов, находящихся в контакте, наблюдалось также в НКМ на основе триглицинсульфата (ТГС) в матрицах из пористого стекла [94]. Фазовый переход в композитах ТГС – SiO_2 с $d_{\text{пор}} = 320$ нм происходит при температуре превышающей на 3 К температуру Кюри в объемном триглицинсульфате. Однако, для матрицы с порами 46 нм наблюдалось уже уменьшение T_C на 12 К [95].

Для триглицинсульфата, внедренного в пористые пленки Al_2O_3 [96] было показано, что сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при температурах, на 10 – 15 К превышающих T_C объемного материала. Увеличение температуры Кюри в структурах с наночастицами ТГС в сравнении с объемным монокристаллическим триглицинсульфатом объясняется влиянием внутреннего смещающего поля достаточно большой величины, затягивающего полярное

состояние в область высоких температур и возникающего за счет неоднородного теплового расширения диэлектрической матрицы и наночастиц ТГС [96].

Подобные закономерности изменения диэлектрической проницаемости с температурой прослеживались и для образцов с включениями сегнетовой соли. В работе [97] был отмечен рост диэлектрической проницаемости до температуры более чем на 30 К превышающей точку Кюри объемного образца и почти достигающей температуры разложения сегнетовой соли на смесь натриевого и калиевого тартратов. Таким образом, было показано, что сегнетоэлектрические свойства включений сегнетовой соли в условиях ограниченной геометрии сохраняются вплоть до ее полного разложения.

Что касается нижнего структурного перехода для наночастиц сегнетовой соли, внедренных в Al_2O_3 , то она понижается примерно на 10 К относительно объемного материала [98]. 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.

В то же время для частиц сегнетовой соли, введенной в поры молекулярных сит МСМ-41, наблюдалось сужение области существования сегнетоэлектричества за счет повышения температуры нижнего фазового перехода и понижения температуры верхнего перехода [99], предсказанные на основе феноменологической модели Ландау и микроскопической модели Изинга [66, 67].

Обобщая все вышеизложенное, можно с уверенностью сказать что на смещение температур ФП, область существования сегнетоэлектрической фазы, диэлектрические, электрические и тепловые свойства сегнетоэлектриков, внедренных в пористые матрицы значительное влияние оказывает размер и упорядоченность пор, тип и состав нанопористой матрицы. В одних случаях наибольший вклад связан с большой разницей коэффициентов теплового расширения матрицы и наполнителя, приводящей к возникновению растягивающих напряжений в сегнетоэлектрическом компоненте. В других значительное влияние оказывает механизм, связанный с изменениями баланса

дальнодействующих и короткодействующих взаимодействий [100, 101]. В [102] было высказано предположение, что сильное влияние также может оказывать электростатическое взаимодействие со стенками матрицы. В матрицах со строго упорядоченными порами существенную роль играет их правильная вытянутая форма. Теоретическая модель, предложенная для частиц вытянутой цилиндрической геометрии, предсказывает расширение температурной области существования сегнетоэлектричества [103], в отличие от классической теории Изинга [104], которая прогнозирует прямо противоположное поведение. Именно поэтому изучение поведения сегнетоэлектриков в условиях ограниченной геометрии представляется столь интересной и актуальной задачей в современной физике конденсированного состояния.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Обоснование выбора методик исследований

Постановка задачи и выбор объектов исследования в значительной мере определяет совокупность экспериментальных методик, необходимых для проведения исследований, а также основные требования к метрологическим и эксплуатационным характеристикам применяемого оборудования.

Поскольку данная работа посвящена экспериментальному исследованию электрических и тепловых свойств композитов системы сегнетоэлектрик – пористая матрица, то для решения поставленных задач, связанных с этой проблемой, в работе использовались следующие методики:

- измерение диэлектрических свойств композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ и $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на частотах измерительного поля от 5 до 500 кГц, в температурном диапазоне 100 - 350 К в условиях регулируемого снижения и повышения температуры;
- изучение внутреннего трения и упругого модуля на низких частотах методом обратного маятника, работающего на изгибных колебаниях образца в температурном диапазоне 125 - 375 К;
- измерение теплового расширения дилатометрическим методом в интервале температур 100-370 К в динамическом режиме;
- измерение удельной теплоемкости калориметрическим методом в режимах дискретных и непрерывных нагревов в интервале температур 100-350 К;
- исследование температурной эволюции рентгенодифракционных спектров проводилось с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$.

Эксперименты в соответствии с перечисленными методиками выполнены при помощи комплекса оборудования, подробно рассмотренного в последующих разделах.

2.2 Описание методик исследования и измерительных установок

Исследования спектров рентгеновского рассеяния, измерения теплоемкости и теплового расширения выполнены И. Н. Флерым, Е. А. Михалевой, М. С. Молокеевым, В. С. Бондаревым, М. В. Горевым в Институте физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук в г. Красноярск.

Дифракционные спектры для образца RS-46 были подробно изучены в интервале температур 143–320 К, с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), снабженного камерой Anton Paar и линейным детектором VANTEC. Измерения проводили в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ с шагом $2\theta = 0.016^\circ$, время выдержки составляло 1 с на шаг.

Тепловое расширение исследовалось на дилатометре DIL-402C в интервале температур 100 – 370 К в динамическом режиме со скоростью изменения температуры 3 К/мин в атмосфере гелия.

Измерения теплоемкости $C_p(T)$ в широком интервале температур было выполнено на автоматизированном адиабатическом калориметре, описанном в работе [105]. Измерения проводились в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Погрешность определения теплоемкости не превышала ± 1.0 %. В широком интервале температур измерения проводились традиционным методом дискретных нагревов ($\Delta T = 1.0\text{--}2.5$ К), либо методом непрерывного нагрева со скоростью изменения температуры $dT/dt = 0.16 - 0.50$ К/мин. Области температур, примыкающие к фазовым переходам, изучались с помощью дискретных нагревов с калориметрическим шагом $\Delta T = 0.05 - 0.5$ К и квазистатических термограмм со скоростью нагрева $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ К/мин. Образцы помещались в индиевый контейнер, который

герметизировался в атмосфере гелия, который выступал в качестве теплообменного газа для выравнивания температуры по образцу.

2.2.1 Установка для исследования диэлектрических свойств

Для проведения экспериментов по изучению диэлектрических параметров в широком интервале частот и температур была использована установка, блок-схема которой показана на рис. 2.1.

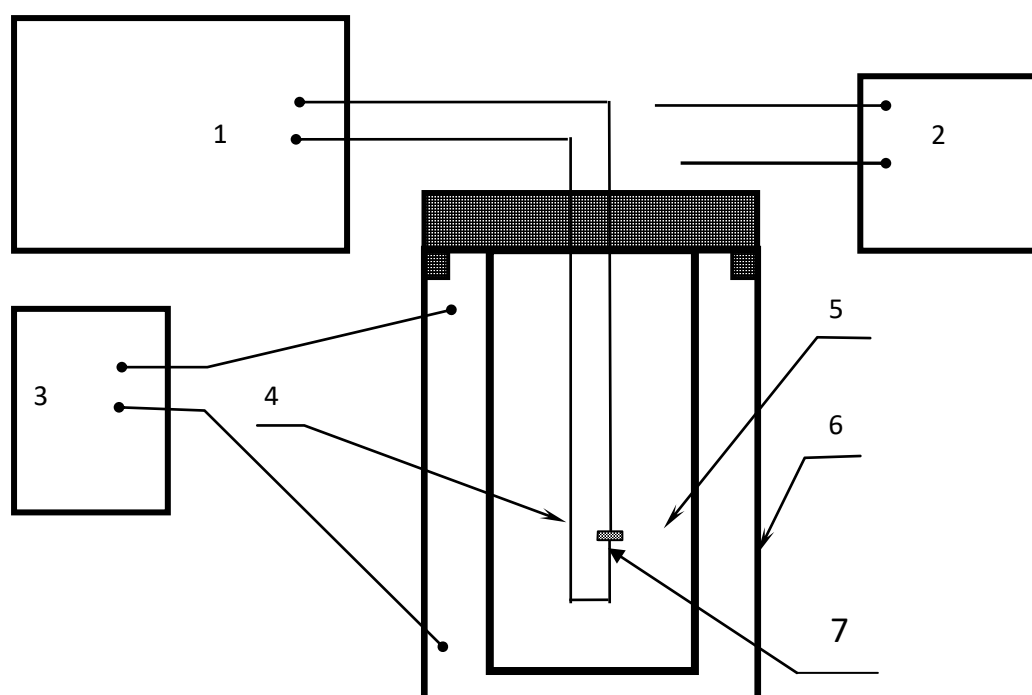


Рис. 2.1. Структурная схема установки для измерения температурных зависимостей диэлектрических параметров на переменном токе:

- 1 – измеритель иммитанса Е7-20; 2 – измеритель сопротивления (вольтметр универсальный цифровой В7-23); 3 – регулятор температуры типа ВРТ-2;
4 – измерительная ячейка; 5 – платиновый термометр сопротивления;
6 – криостат; 7 – образец [106]

Исследуемый объект (7) помещался в измерительную ячейку (4) криостата (6), где предварительно нагревался до температуры 350 К и выдерживался 1 час для удаления адсорбированной влаги. Далее образец последовательно охлаждался и нагревался со средней скоростью ~ 1 К/мин в интервале температур 100 - 350 К. Контроль температуры образца в криостате осуществлялся с помощью платинового термометра сопротивления (5) в соответствии с его градуировочной таблицей. Сопротивление терморезистора определяли, используя измеритель сопротивления (2). Регулировку температуры в криостате осуществляли с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 (3). Используя измеритель иммитанса Е7-20, измеряли емкость $C_{\text{изм}}$ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\text{изм}}$ в частотном интервале от 5 до 500 кГц при амплитуде измерительного поля 1 В.

Значение действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонент комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь определяли формулами:

$$\epsilon' = ((C_{\text{изм}} - C_{\text{осн}})d)/S\epsilon_0; \quad (2.1)$$

$$\text{tg } \delta = (\text{tg } \delta_x - \text{tg } \delta_{\text{осн}}) \frac{C_x}{C_x - C_{\text{осн}}}; \quad (2.2)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \text{tg} \delta, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{осн}}$ и $\text{tg}\delta_{\text{осн}}$ – емкость и потери оснастки измерительного оборудования, соответственно; S , d – площадь и толщина образца, соответственно; ϵ_0 – диэлектрическая константа.

Согласно паспортным данным измерителя иммитанса Е7-20, погрешности измерения C и $\text{tg}\delta$ не превышают соответственно ± 0.1 % и $\pm 3,0$ %.

Относительная погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 3 % от измеренной величины и определялась выражением

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2}, \quad (2.4)$$

где $\left(\frac{\Delta C}{C}\right)$ – относительная погрешность измерений емкости образца;

$\left(\frac{\Delta a}{a}\right), \left(\frac{\Delta b}{b}\right), \left(\frac{\Delta c}{c}\right)$ – относительные погрешности измерений линейных размеров образца.

2.2.2 Установка для исследования внутреннего трения

В настоящей работе использована установка для измерения внутреннего трения (ВТ) и упругого модуля, работающая на частотах 5-30 Гц. Установка представляет собой обратный маятник, работающий на изгибных колебаниях образца.

Блок-схема измерительной установки представлена на рис. 2.2 [107]. На основании (1) расположена неподвижная цанга (3), в которой крепится один конец измеряемого образца (2). Другой конец зажимается цангой (4), соединенной с подвижным маятником (5). Маятник выполнен в виде конусообразного стержня из нержавеющей стали с прикрепленной к нему пластиной из ферромагнитного материала (8), которая используется для раскачки электромагнитами (6). Свет от лампы (7) попадает на фоторезистивный элемент (9), генерируемое напряжение на котором пропорционально амплитуде деформации образца. Напряжение с фоторезистора подается на дискриминатор, подключенный к электронному счетчику колебаний.

Измерения внутреннего трения и модуля Юнга проводились в диапазоне температур от 125 до 375 К на частотах 15-25 Гц.

Величина внутреннего трения Q^{-1} определялась по формуле:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_N}, \quad (2.5)$$

где N – число колебаний образца при изменении амплитуды от A_1 до A_N .

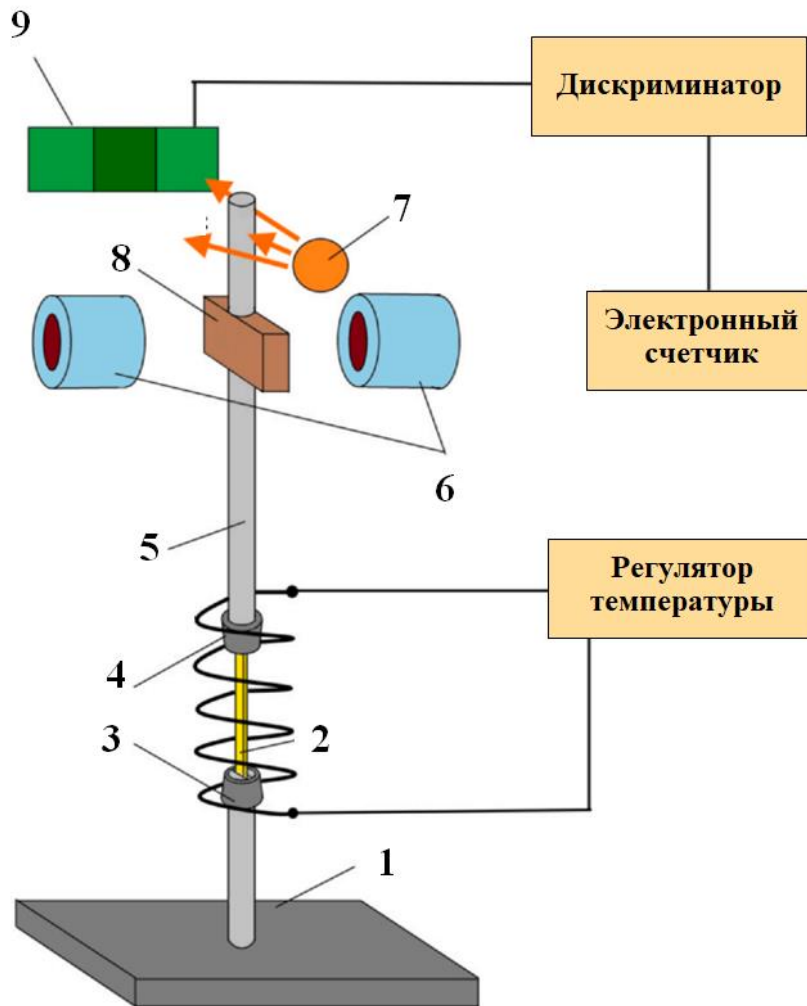


Рис. 2.2. Блок-схема установки для измерения внутреннего трения и модуля Юнга [107]:

1 – основание; 2 – образец; 3, 4 – зажимы; 5 – маятник; 6 – электромагниты;
7 – лампа; 8 – ферромагнитная пластина; 9 – фоторезистор

Внутреннее трение композитов определялось разностью полного значения внутреннего трения и ВТ пустой матрицы.

Модуль Юнга E оценивался по измеренным значениям резонансной частоты f_r колеблющегося образца и его геометрическим параметрам:

$$E = 4\rho l^2 f_r^2, \quad (2.6)$$

где ρ – объемная плотность образца, l – его длина.

Относительная погрешность при использовании метода затухания свободных колебаний составляла не более 3 % от измеренной величины и определялась по формуле

$$\frac{\Delta Q^{-1}}{Q^{-1}} = \frac{2\Delta A}{A \ln \frac{A_1}{A_2}} + \frac{\Delta N}{N}. \quad (2.7)$$

2.3 Получение и аттестация образцов

В данной работе исследовались композиты на основе двух типов матриц:

1) SiO_2 с нерегулярной разветвленной структурой (рис. 2.3), полученные во Вроцлавском технологическом университете (г. Вроцлав, Польша). Стекла, используемые в работе, имели средний диаметр пор около 320, 46 и 5 нм, пористость их составляла 40 – 50 %;

2) Al_2O_3 с упорядоченной столбчатой структурой (рис. 2.4), изготовленные компанией TopMembranes Technology (г. Шэньчжэнь, Китай). Матрицы, участвующие в исследованиях, имели средний диаметр пор около 300, 90 и 30 нм, пористость их составляла также 40 – 50 %.

Технология изготовления пористых стекол и пленок оксида алюминия подробно описана в литературном обзоре (см. 1.2.1 и 1.2.2).

Рентгенодифракционные исследования, проведенные на дифрактометре «Bruker D2 Phaser» с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (длина волны характеристического излучения $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$) для незаполненных пористых матриц оксида кремния и оксида алюминия представлены на рис. 2.5. Зависимости $I(2\theta)$ для пористого стекла с диаметрами пор 5, 46 и 320 нм имеют одинаковый вид – небольшое размытое гало в области малых углов, что типично для аморфных материалов. Для пустых матриц Al_2O_3 на фоне небольшого гало

отчетливо видны резкие Брэгговские пики, соответствующие алюминию, который использовался в качестве подложки в процессе изготовления пористых пленок.

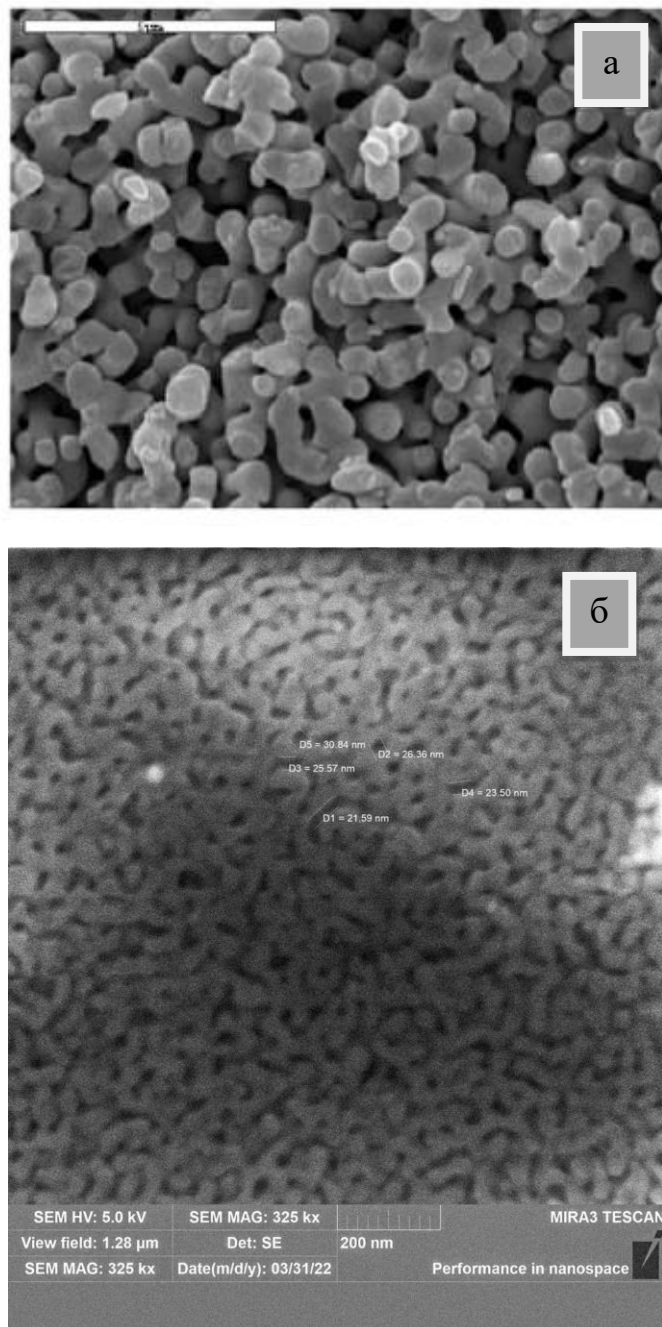


Рис. 2.3. Изображение поверхностей пористого стекла SiO_2 с диаметрами пор 320 нм (а), 5 нм (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

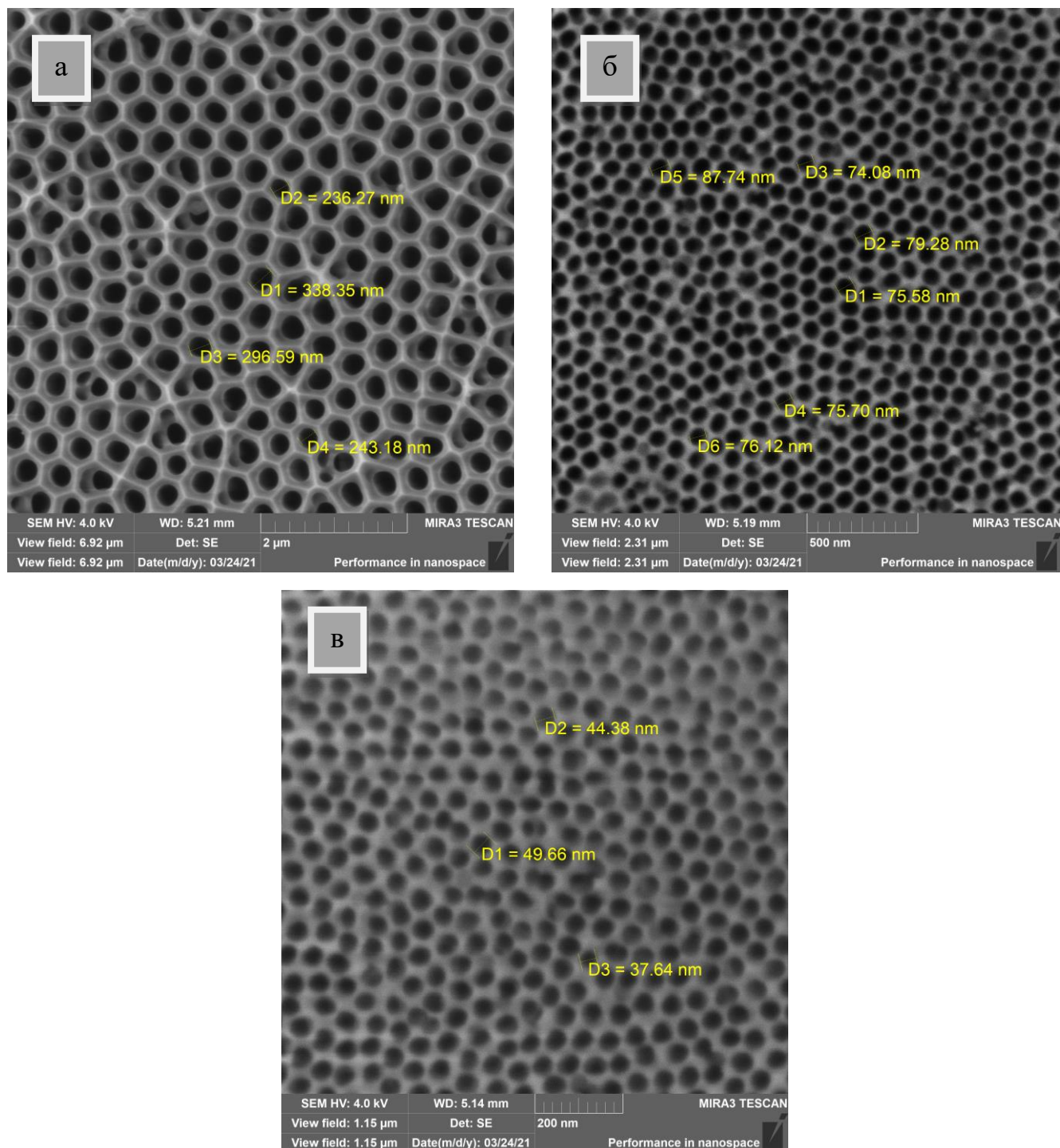


Рис. 2.4. Изображения поверхностей пористых пленок Al_2O_3 с диаметрами пор 300 нм (а), 90 нм (б), 30 нм (в), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

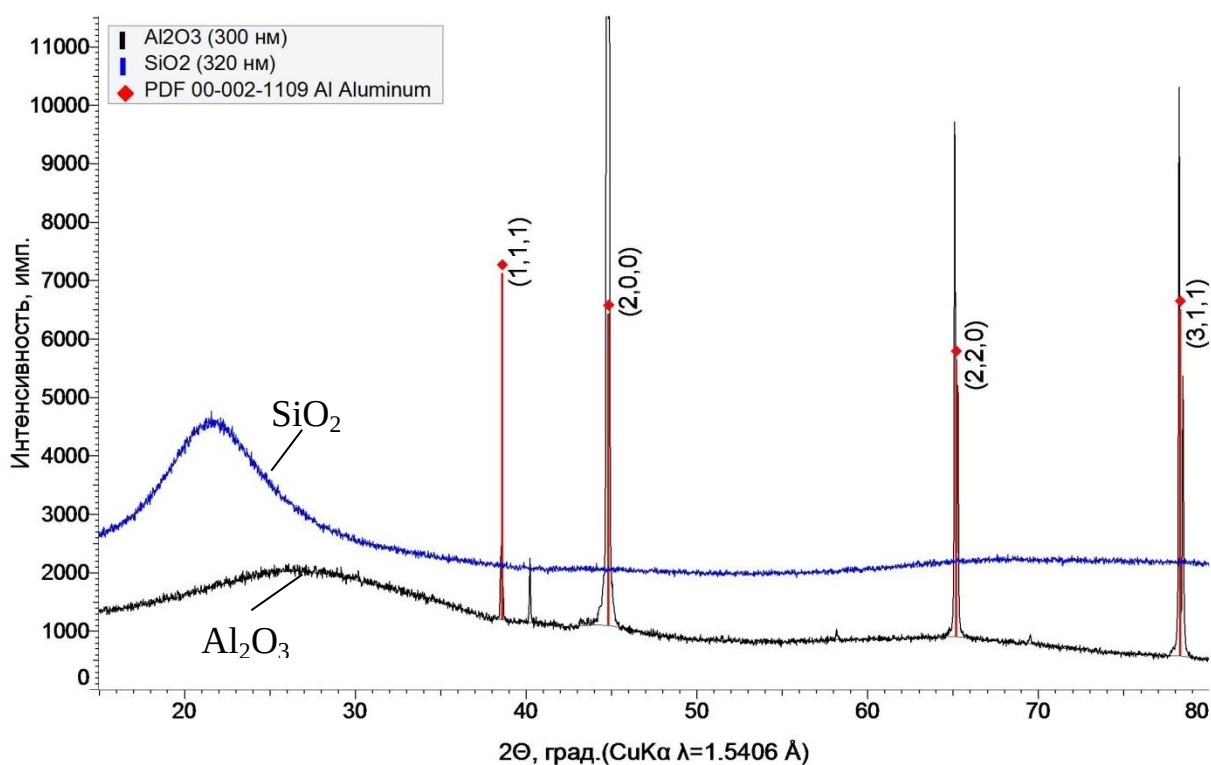


Рис. 2.5. Угловые зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в матрицах пористого оксида кремния с диаметром пор 320 нм и пористого оксида алюминия с диаметром пор 300 нм

Композиционные материалы получали путем внедрения Rb_2ZnCl_4 в пористые матрицы из насыщенного водного раствора. Для этого образцы после предварительного отжига в течение 50 часов при температуре 330 °С (для SiO_2) и отжига в течение 30 часов при температуре 160 °С (для Al_2O_3) помещали в бюкс с насыщенным водным раствором тетрахлорцинка рубидия. Бюкс помещался в герметичную камеру, где производился процесс вакуумной дегазации, нагрева и воздействия избыточным давлением для повышения плотности заполнения и улучшения равномерности распределения частиц в матрице.

Полученные композиты подвергали термическому отжигу при температуре 320 °С (для SiO_2) и 130 °С (для Al_2O_3) в течение 6-8 часов для удаления остатков влаги. Затем цикл насыщения – отжига повторялся еще 2-4 раза.

На заключительном этапе образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластины с размерами приблизительно 10 x 10 x 0,2 мм³ для

пластин Al_2O_3 и $10 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}^3$ для пластин SiO_2 , подвергали механической обработке для снятия приповерхностного слоя и наносили серебряные электроды.

Для удобства здесь и далее будут использованы сокращенные обозначения композитов: RS-320, RS-46 и RS-5 для композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ с диаметрами пор исходной матрицы 320, 46 и 5 нм, соответственно. Аналогично для НКМ $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RA-300}$, RA-90, RA-30.

Для аттестации образцов проводилось взвешивание пористых матриц на каждом этапе подготовки (таблица 2.1). Из полученных результатов определялась объемная доля тетрахлорцинка рублидия, кристаллизовавшегося в порах матриц.

Таблица 2.1 – Значения массы образцов композитов

Композит	Масса исходных образцов, мг	Масса заполненных образцов, мг	Относительный объем пор	Объемная доля Rb_2ZnCl_4 в порах
RS-5	38,5	44,7	46%	17%
RS-46	55,2	71,4	56%	19%
RS-320	64,1	82,7	51,6%	24,6%
RA-30	46,4	58,5	52%	8,3%
RA-90	42,2	53,8	56%	8%
RA-300	55,6	68,2	41,3%	8,8%

Объемная доля внедренного вещества составила 17-25 % в композитах на основе пористого диоксида кремния и ~8,5 % в материалах с пористым оксидом алюминия. Схожие значения были получены также в результате энергодисперсионного анализа (устройство Oxford Instruments x-act).

Наличие кристаллизовавшегося в порах тетрахлорцинка рублидия было подтверждено результатами структурных исследований на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMH (рис. 2.6).

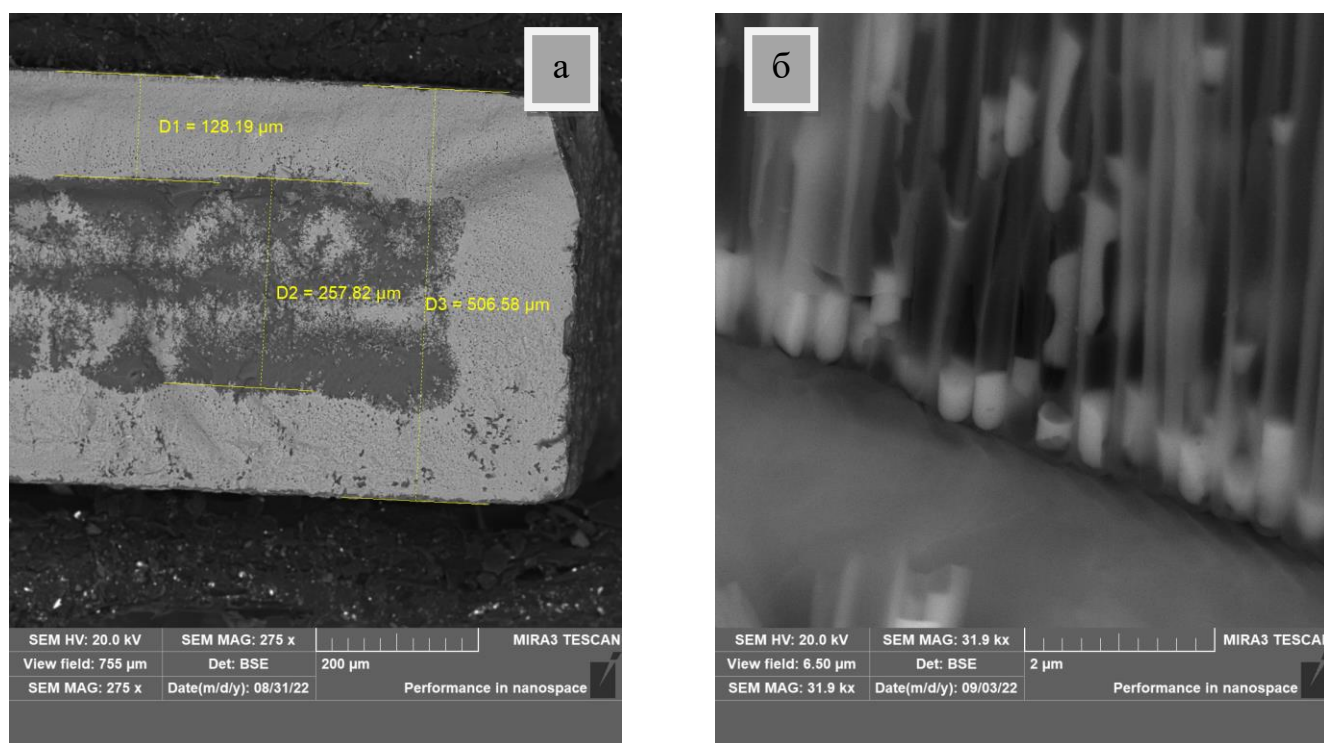


Рис. 2.6. Изображения сколов композитов RS-46 (а) и RA-300 (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Кроме того, был проведен дифракционный анализ образцов с целью определения заполняемости матриц. Структурные исследования проводили на дифрактометре «Bruker D2 Phaser» с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (длина волны характеристического излучения $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). Анализ проводился с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базой данных ICDD PDF Release 2012 [108].

На кривой интенсивности рентгеновского рассеяния, снятой с композиционных материалов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ (рис. 2.7) зарегистрированы как резкие Брегговские пики, характерные для кристаллической структуры тетрахлорцинката рубидия, так и размытое гало, обусловленного аморфными компонентами. Для композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.8) также наблюдаются Брегговские пики от тетрахлорцинката рубидия, что свидетельствует о кристаллизации Rb_2ZnCl_4 в порах матрицы.

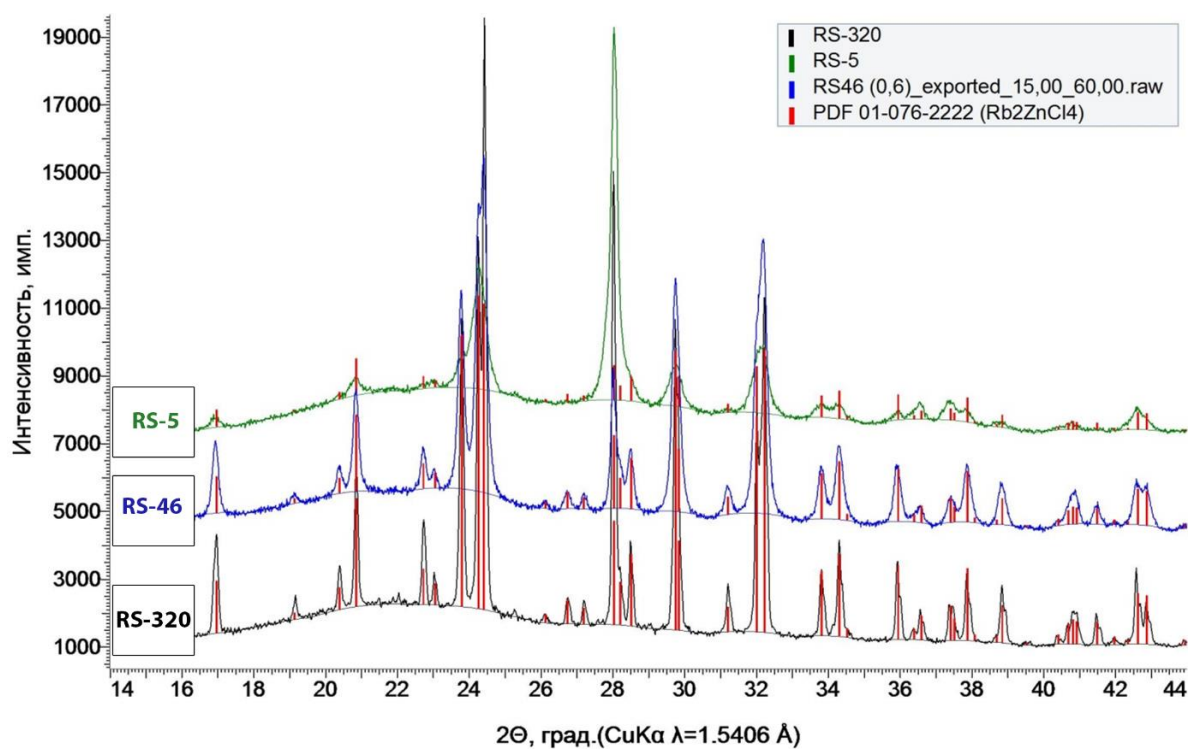


Рис. 2.7. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в пористом композите RS-320

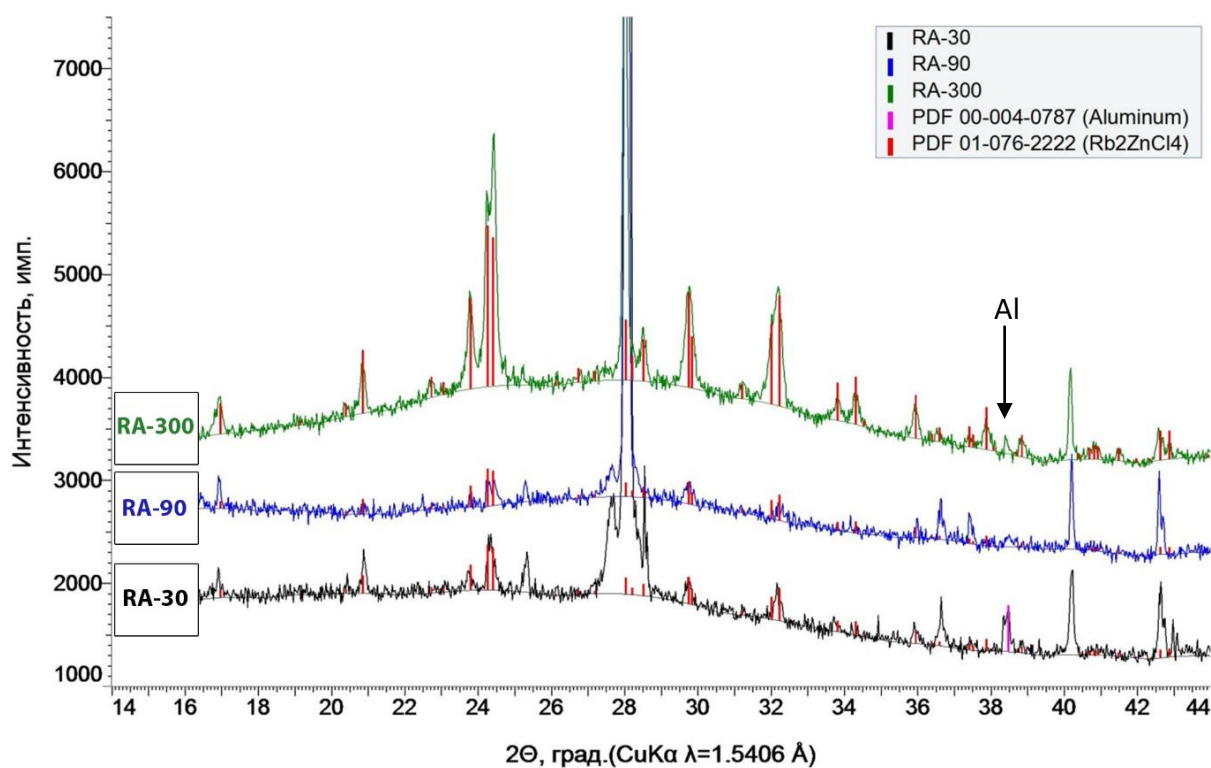


Рис. 2.8. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в пористом композите RA-300

Оценка размеров кристаллитов по формуле Дебая-Шеррера в программе DIFFRAC.EVA 3.0 дала значения 18, 50 и 71 нм для RS-5, RS-46 и RS-320, соответственно. Для всех образцов серии $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ размеры кристаллитов составили ~ 65 нм для всех диаметров пор.

Наряду с композиционными материалами для экспериментов также были использованы объемные образцы моно- и поликристалла Rb_2ZnCl_4 . Заготовки монообразцов вырезали с помощью «водяной» пилы из частей монокристаллов соответствующих трем взаимно перпендикулярным направлениям, после чего их вручную полировали с использованием влажной ткани, натянутой на плоскую поверхность. Поликристаллические образцы получали путем синтеза тетрахлорцинката рубидия и последующего компактирования полученного порошка путем прессования.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, АКУСТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРЦИНКАТА РУБИДИЯ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Наиболее полное представление о процессах, протекающих в материалах, в том числе композиционных, можно получить на основе комплексного исследования структуры их кристаллической решетки и совокупности различных физических свойств. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть особенности кристаллической структуры и ее температурную эволюцию, температурные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь, теплового расширения, удельной теплоемкости, внутреннего трения и упругого модуля в широком интервале температур, включающем температуры интересующих нас фазовых переходов.

3.1 Диэлектрические и упругие свойства матриц SiO_2

Для последующего анализа диэлектрических свойств композитов предварительно рассмотрим электрические и диэлектрические свойства незаполненных стеклянных матриц.

Температурная зависимость ϵ' для матрицы со средним диаметром пор ≈ 5 нм изображена на рис. 3.1. Видно, что зависимость $\epsilon'(T)$ представляет собой возрастающую функцию температуры, на которой отсутствуют какие-либо особенности. Значение диэлектрической проницаемости образца несколько превышает величины, характерные для стекол, что можно объяснить вкладом миграционной поляризации, обусловленной миграцией слабо связанных носителей заряда по внутренней поверхности пор. В пользу этого предположения говорит сравнительно высокая удельная электропроводность (σ) пористого стекла (рис. 3.2), имеющая термоактивированный характер и существенно возрастающая с повышением частоты измерительного поля.

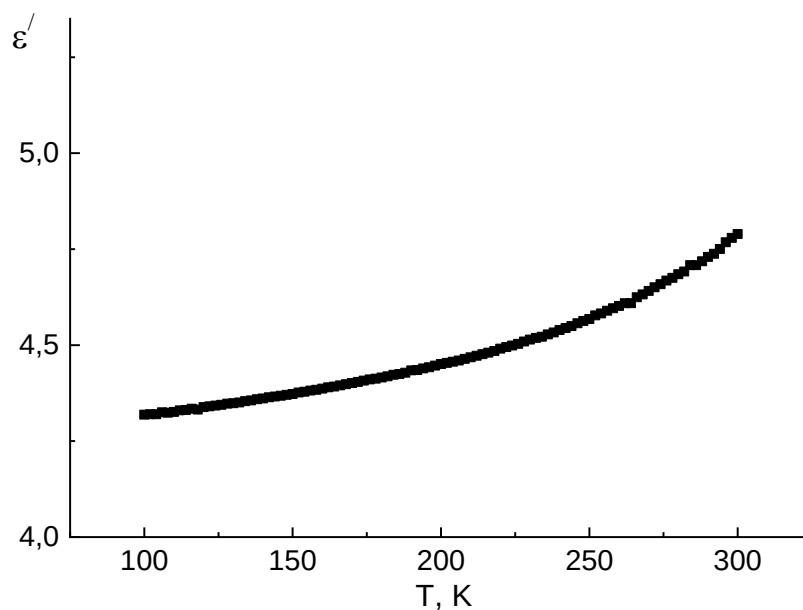


Рис. 3.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пористой стеклянной матрицы со средним диаметром пор ≈ 5 нм на частоте 10 кГц

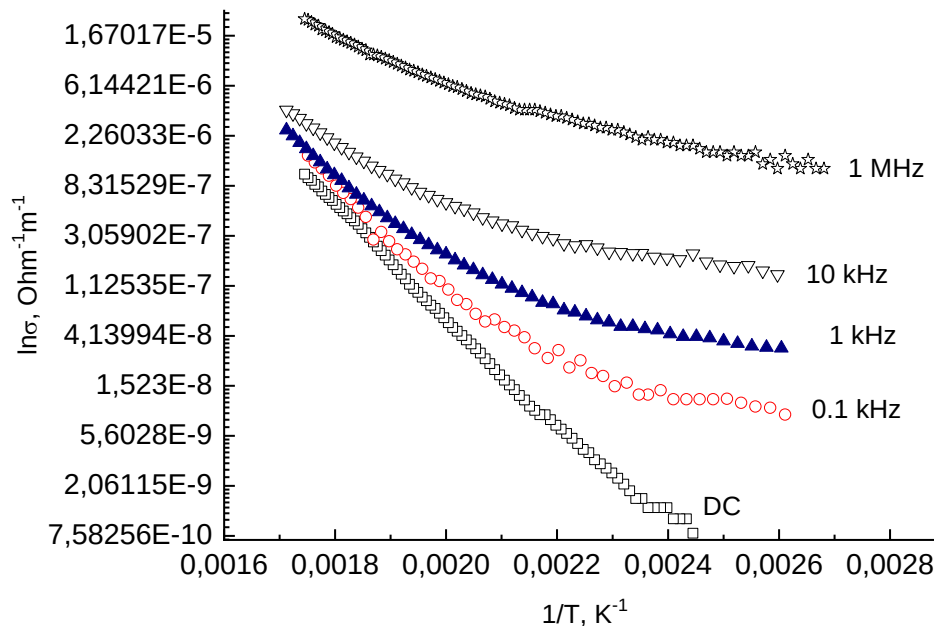


Рис. 3.2. Температурные зависимости электропроводности пористой стеклянной матрицы со средним диаметром пор ≈ 5 нм на постоянном и переменном токе различной частоты

Сильное возрастание σ с частотой говорит о прыжковом механизме электропроводности.

Температурные зависимости диэлектрического отклика матрицы пористого стекла с диаметром пор ≈ 320 нм, полученные в ходе нагрева со скоростью нагрева 2 К/мин на различных частотах для интервала температур 10 – 500 К представлены на рис. 3.3.

Как и в случае стекла с порами ≈ 5 нм, в пористом стекле с крупными порами (≈ 320 нм) наблюдается монотонное возрастание ε' по мере нагрева материала. При этом значение диэлектрической проницаемости в обоих стеклах имеет приблизительно одинаковую величину.

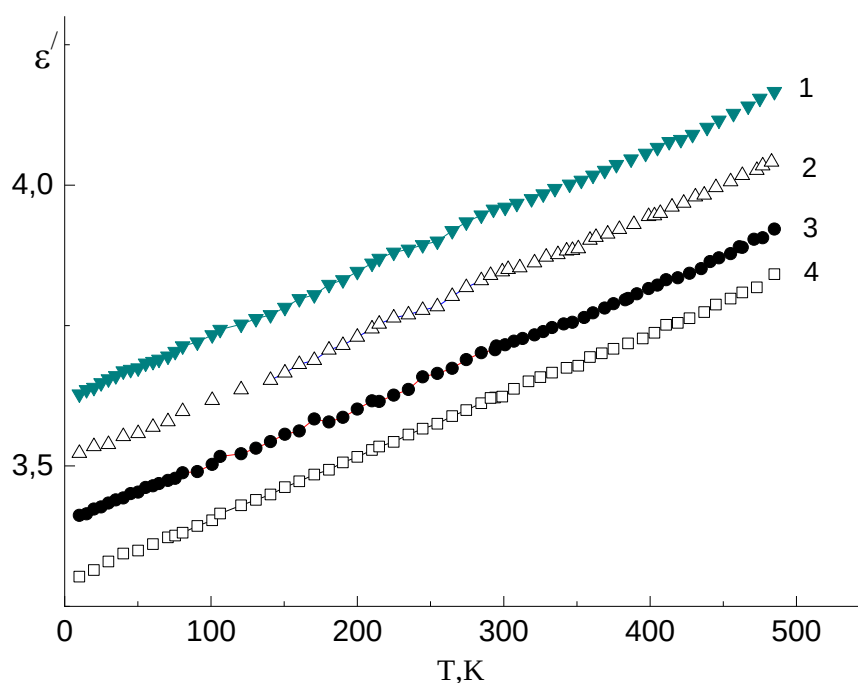


Рис. 3.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для пористой матрицы со средним диаметром пор ≈ 320 нм на частотах 200 Гц (1), 500 Гц (2), 1 кГц (3) и 10 кГц (4)

Можно увидеть, что диэлектрическая проницаемость материала заметно зависит от частоты f , что говорит в пользу существенного вклада миграционной поляризации в суммарный диэлектрический отклик.

Температурные зависимости внутреннего трения (Q^{-1}) и упругого модуля (E) незаполненной пористой матрицы со средним диаметром пор ≈ 5 нм на частоте 25 Гц показаны на рис. 3.4.

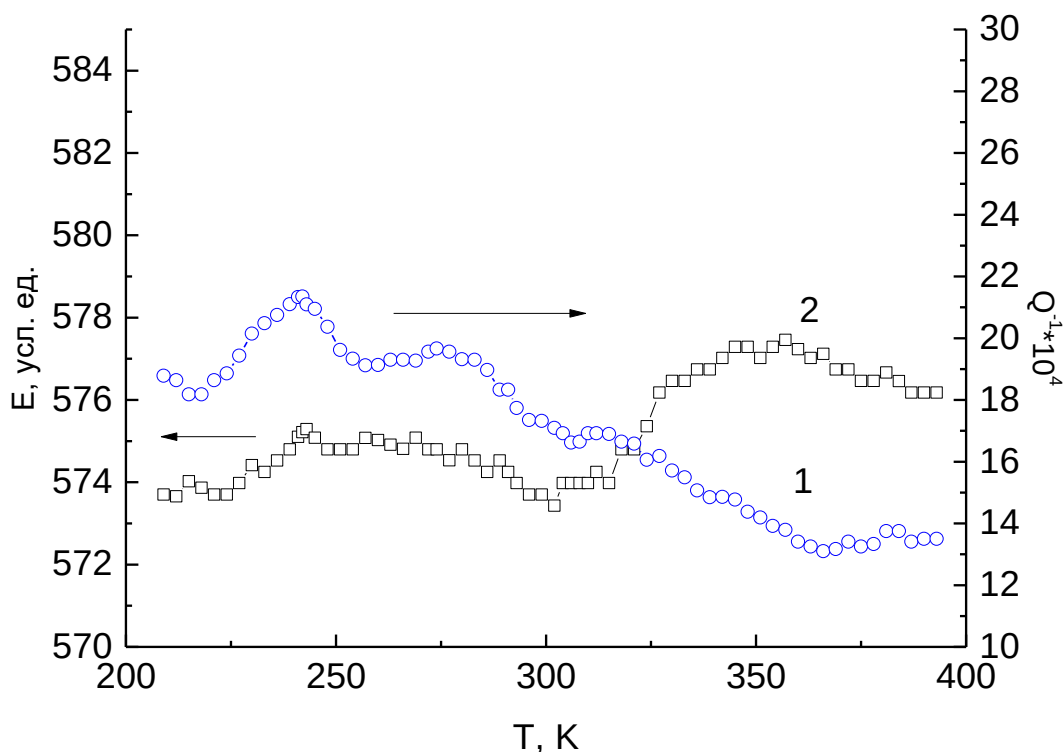


Рис. 3.4. Температурные зависимости внутреннего трения (1) и упругого модуля (2) незаполненной пористой матрицы со средним диаметром пор ≈ 5 нм на частоте 25 Гц

Можно увидеть, что кривая $Q^{-1}(T)$ проходит через размытый максимум в окрестностях 250 К, представляющий собой комбинацию двух аномалий внутреннего трения вблизи 240 и 275 К. Выше 275 К происходит монотонный спад Q^{-1} с ростом температуры.

На температурной зависимости упругого модуля E видны два диффузных максимума: первый вблизи 260 К, а второй – около 360 К. При этом наблюдается общая тенденция к повышению упругого модуля с температурой, подобно тому, как это имеет место в силикатных стеклах [109].

3.2 Диэлектрические свойства моно- и поликристаллического Rb_2ZnCl_4

Диэлектрические свойства монокристалла тетрахлорцинката рубидия изучены достаточно подробно. Они обсуждаются в литературном обзоре диссертации, где, в частности, акцентируется внимание на их существенной зависимости от совершенства монокристалла Rb_2ZnCl_4 . В связи с этим представлялось целесообразным проведение исследований монокристаллического и поликристаллического образцов Rb_2ZnCl_4 . (Поликристаллический образец был получен путем компактирования соли тетрахлорцинката рубидия, осажденной из водного раствора, приготовленного частичным растворением монокристалла.)

Зависимости $\epsilon'(T)$ для монокристалла Rb_2ZnCl_4 , полученные в ходе охлаждения и нагрева образца, показаны на рис. 3.5. На них можно выделить, по меньшей мере, две аномалии. Первая – в виде слабого, размытого максимума в окрестностях температуры $T_i \approx 310$ К, соответствует переходу из параэлектрической фазы в несоразмерную; вторая – представляет собой отчетливый пик при температуре $T_C \approx 192$ К, индицирующий сегнетоэлектрический фазовый переход.

Пик ϵ' в окрестностях T_C сопровождается максимумом тангенса угла диэлектрических потерь. При этом позиции максимумов, как ϵ' , так и $\text{tg}\delta$, наблюдаемых в ходе охлаждения и нагрева образца, не совпадают. Пик диэлектрической проницаемости на кривой охлаждения соответствует температуре $T_{Cc} \approx 192$ К, а на кривой нагрева – температуре $T_{Ch} \approx 196$ К. Таким образом, величина температурного гистерезиса максимума ϵ' составляет $\Delta T_C \approx 4$ К. Наличие гистерезиса говорит о том, что данный фазовый переход является переходом первого рода.

Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ вблизи T_C характеризуются более сложным поведением (рис. 3.6). Ниже T_C наблюдается существенный рост диэлектрических потерь, обусловленный преимущественно вкладом доменного механизма.

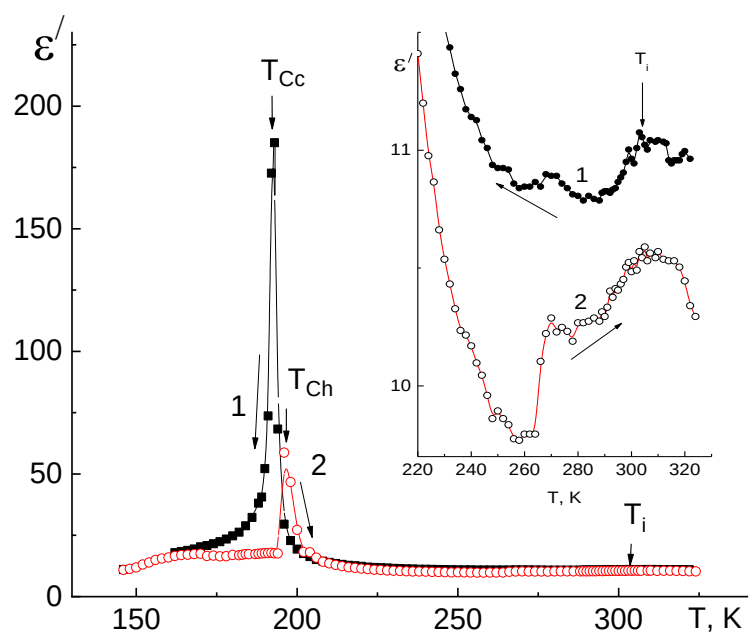


Рис. 3.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла Rb_2ZnCl_4 , полученные на частоте 10 кГц в ходе охлаждения (1) и нагрева (2) образца.

На вставке – те же зависимости, изображенные в более крупном масштабе в окрестностях температуры T_i

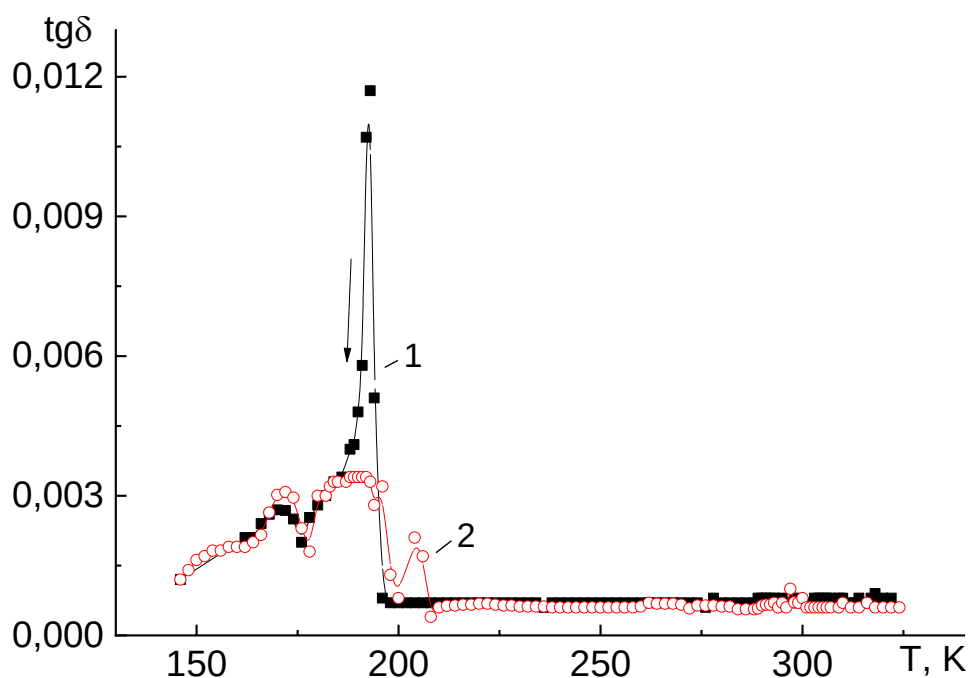


Рис. 3.6. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь монокристалла Rb_2ZnCl_4 , полученные на частоте 10 кГц в ходе охлаждения (1) и нагрева (2) образца

На фоне широкого максимума потерь в сегнетоэлектрической фазе вблизи температуры $T^* \approx 170$ К на кривых $\text{tg}\delta(T)$ присутствует максимум, обусловленный фазовым переходом в доменной структуре и «замораживанием» ее подвижности [15, 110]. Значение температуры замораживания в исследуемом монокристалле несколько отличается от литературных данных, согласно которым [15, 110] $T^* \approx 154$ К.

Стоит отметить, что значения T^* в различных кристаллах Rb_2ZnCl_4 несколько различаются, что связывается с влиянием точечных дефектов кристаллической решетки.

В окрестностях T_C зависимость $\text{tg}\delta(T)$ проходит через мощный пик, обусловленный динамикой доменных и межфазных границ, а также солитонов. Причем его отчетливая асимметричная форма на кривой охлаждения аналогична форме соответствующего пика ε' . В тоже время, на кривой нагрева – это размытый максимум.

Выше температуры Кюри, около 204 К на зависимости $\text{tg}\delta(T)$, полученной в процессе нагрева образца, наблюдается еще один максимум, анализ природы которого выходит за рамки настоящей работы.

Надо заметить, что в окрестностях T_i каких-либо особенностей на кривых $\text{tg}\delta(T)$ в условиях эксперимента не было обнаружено.

Позиции максимумов ε' , наблюдаемых в окрестностях температуры перехода в несоразмерную фазу, практически совпадают. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что данный переход является фазовым переходом второго рода.

Отметим, что изложенные выше результаты хорошо согласуются с известными литературными данными [16, 20, 111].

Кристалл тетрахлорцинката рубидия обладает выраженной анизотропией, и его диэлектрическая проницаемость, измеренная вдоль различных кристаллографических направлений различна (см. Главу 1 настоящей работы). Поэтому наряду с монокристаллическим образцом целесообразно было исследовать диэлектрический отклик поликристаллического Rb_2ZnCl_4 , поскольку

в дальнейшем предполагается исследование композитов, в которых кристаллиты ориентированы случайным образом. Полученные в ходе эксперимента температурные зависимости ε' изображены на рис. 3.7.

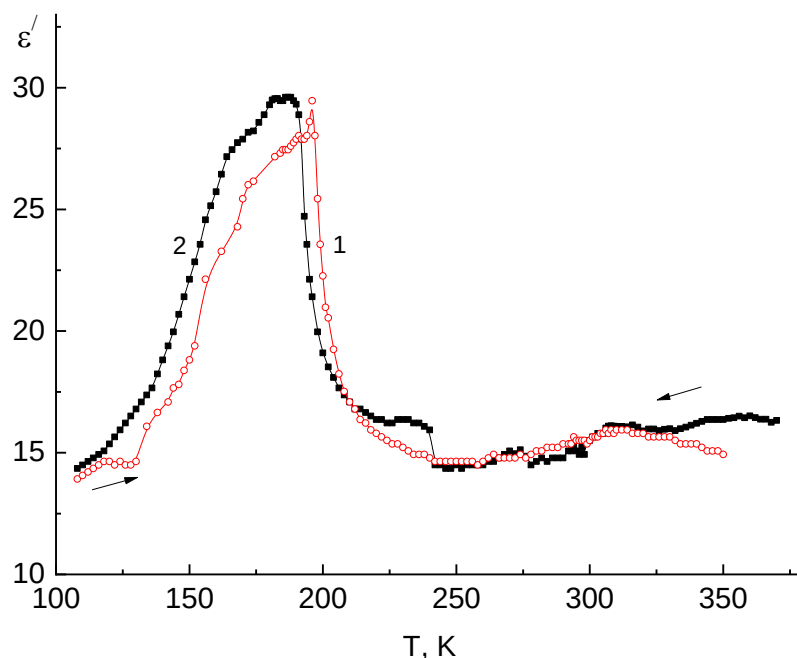


Рис. 3.7. Зависимости $\varepsilon'(T)$ для поликристаллического Rb_2ZnCl_4 на частоте 10 кГц, полученные при его нагреве (1) и охлаждении (2)

Несмотря на то, что зависимости $\varepsilon'(T)$ для поликристаллического материала заметно отличаются от тех, что наблюдаются для монокристалла, можно обозначить некоторые общие закономерности в их поведении. В частности, при температуре $T_i \approx 310$ К имеется небольшой размытый максимум ε' , обусловленный переходом из несоразмерной в соразмерную параэлектрическую фазу. Отсутствие видимого температурного гистерезиса положения максимума говорит о том, что несоразмерный фазовый переход здесь, как и в монокристалле, является переходом второго рода по классификации Эренфеста.

В окрестностях T_C кривые $\varepsilon'(T)$ проходят через большой размытый максимум, позиция которого на оси температур различна в случае охлаждения и нагрева образца. При охлаждении он регистрируется при $T_{Cc} \approx 186$ К, а при нагреве – при $T_{Ch} \approx 196$ К.

Можно констатировать, что ширина температурного гистерезиса $\Delta T_C = T_{Ch} - T_{Cc}$ возросла в 2,5 раза по сравнению с монокристаллом. Учитывая известную зависимость ΔT_C в Rb_2ZnCl_4 от содержания дефектов кристаллической решетки, вызванную пиннингом ими межфазных границ [112], приходим к очевидному выводу, что степень несовершенства кристаллической решетки поликристаллического тетрахлорцинката рубидия выше в сравнении с монокристаллическим.

В пользу этого вывода также говорит сильное размытие максимума диэлектрической проницаемости, обусловленного сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Однако в отличие от канонических релаксорных сегнетоэлектриков [113] максимум ϵ' при T_C имеет асимметричную форму – его низкотемпературная часть характеризуется сравнительно плавным спадом, образуя область «плато». Существование такой области «плато» присуще ряду сегнетоэлектриков и связано с существованием высокоподвижной доменной структуры [114].

3.3 Особенности кристаллической структуры Rb_2ZnCl_4 в пористых стеклах

Рентгенодифракционные спектры исследуемых композиционных материалов, полученные при комнатной температуре, уже обсуждались в Главе 2. Рассмотрим теперь их температурную эволюцию на примере композита RS-46 (рис. 3.8).

Следует отметить, что в эксперименте не удалось наблюдать линии, соответствующие несоразмерно модулированной структуре. Вместе с тем, исследование эволюции пика (112) при охлаждении образца выявило небольшое увеличение его полуширины (FWHM), что проиллюстрировано на рис. 3.9. Данное уширение может быть связано с понижением точечной симметрии от орторомбической до моноклинной/триклинной, или же с действующими в кристаллитах неоднородными механическими напряжениями. Последнее, однако, представляется маловероятным, поскольку в этом случае наблюдалось бы уширение и других линий спектра.

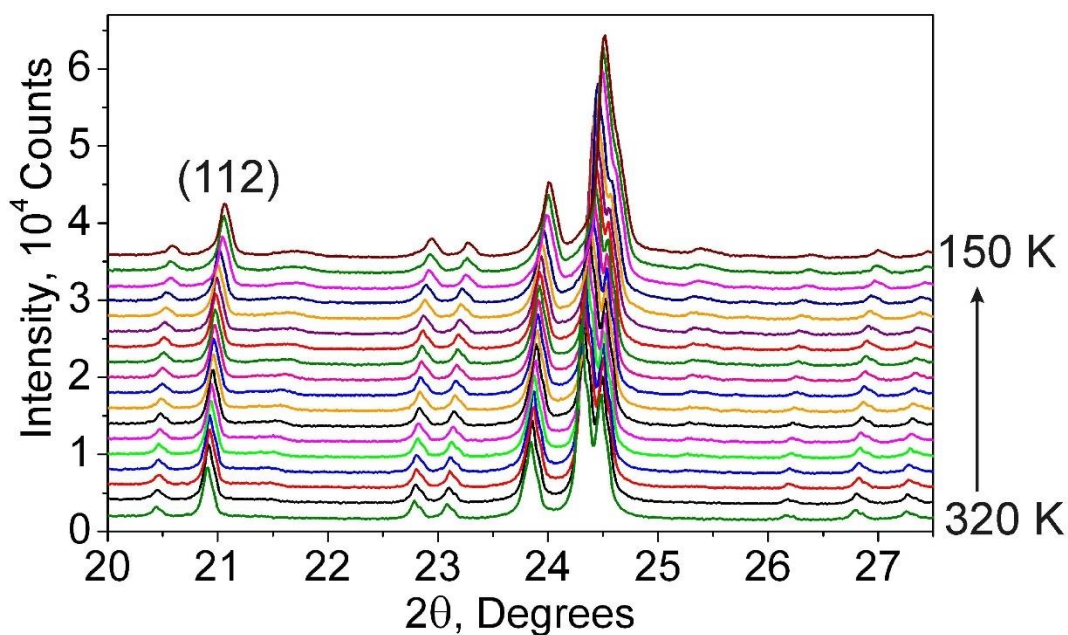


Рис. 3.8. Частичные дифрактограммы для композита RS-46 при различных температурах, включающих нормальную параэлектрическую, несоразмерную и соразмерную сегнетоэлектрическую фазы

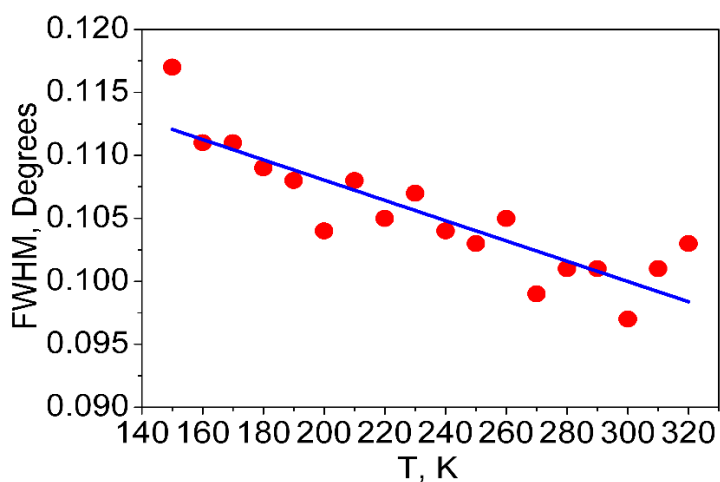


Рис. 3.9. Зависимость полуширины пика (112) от температуры для композита RS-46

Наряду с этим, анализ спектров рентгеновского рассеяния для композита RS-46, полученных для интервала температур 140 – 320 К показал (рис. 3.8 и 3.10) появление ниже температуры $T_i \approx 310$ К сверхструктурного пика ($2/3\ 2\ 0$).

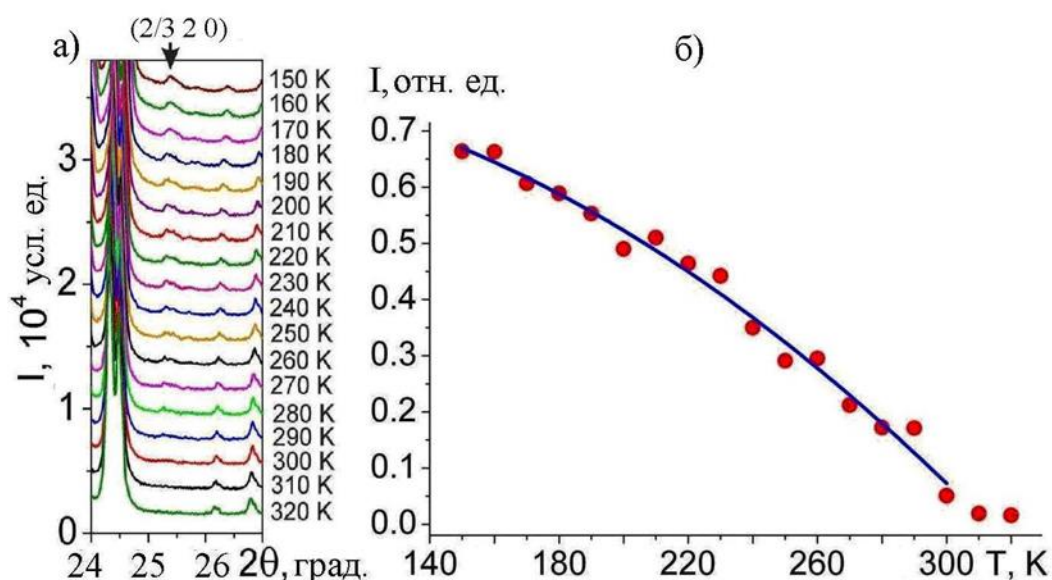


Рис. 3.10. а) Фрагмент рентгеновской дифрактограммы для композита RS-46 при различных температурах. Стрелкой помечен сверхструктурный пик $(2/3 \ 2 \ 0)$.
б) Температурная зависимость интенсивности сверхструктурного пика $(2/3 \ 2 \ 0)$

Интенсивность пика плавно увеличивается от нуля по мере охлаждения образца (рис. 3.10, б), что говорит о том, что несоразмерный фазовый переход, реализующийся во внедренных кристаллитах, является переходом второго рода.

Других сверхструктурных линий в ходе эксперимента не наблюдалось, в отличие от данных работы [11], где изучались монокристаллические образцы тетрахлорцинката рубидия. Это обстоятельство может быть связано с весьма небольшим количеством сегнетоэлектрического компонента в композите.

На основании результатов, полученных в ходе рентгенодифракционного эксперимента, была определена структура кристаллитов Rb_2ZnCl_4 в условиях «ограниченной геометрии» при температурах 320 K, 205 K и 143 K (табл. 3.1). Сравнение параметров элементарной ячейки при комнатной температуре с данными для монокристаллического образца [11] показало их хорошее совпадение. Объем ячейки V кристаллитов, приходящийся на формульное число Z , незначительно уменьшается при охлаждении (табл. 3.1), и при всех температурах практически совпадает с данными [11].

Таблица 3.1. Параметры кристаллической структуры Rb_2ZnCl_4 в матрице пористого стекла со средним диаметром пор 46 нм

Температура T, K		320	205	143
Пространственная группа		Pnma	Pnma: - 1ss	Pn2 ₁ a
Параметры ячейки	a, Å	9.2759 (3)	27.681 (2)	27.603 (3)
	b, Å	7.2926 (2)	7.2557 (5)	7.2328 (8)
	c, Å	12.7523 (4)	12.6613 (7)	12.616 (1)
Объем ячейки V, Å ³		862.64 (5)	2543.0 (3)	2518.7 (5)
Формульное число Z		4	12	12
V/Z, Å ³		215,66	211,92	209,92

Полученные при различных температурах значения отношения V/Z (рис. 3.11) позволяют сделать оценку коэффициента объемного расширения (β) частиц Rb_2ZnCl_4 , входящих в состав композита RS-46. Воспользовавшись данными, представленными в таблице, найдем коэффициент объемного расширения $\beta \approx 153 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это очень близко к величине β , определенной для монокристалла тетрахлорцинката рубидия [30].

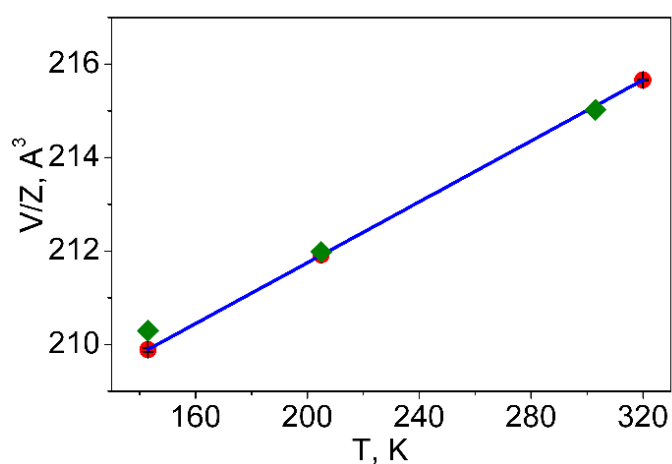


Рис. 3.11. Зависимость объема ячейки (V/Z) от температуры исследуемого для композита RS-46 (красные кружки) и объема ячейки (V/Z) для монокристалла Rb_2ZnCl_4 (зеленые ромбы) по данным работы [11]

Поскольку температурные зависимости объема ячейки (V/Z) кристаллитов, инкорпорированных в пористое стекло, и монокристаллического Rb_2ZnCl_4 практически совпадают, то можно сделать вывод о том, что заметных деформаций внедренный материал не испытывает.

3.4 Тепловые свойства и тепловое линейное расширение композитов Rb_2ZnCl_4 - пористое стекло

Благодаря различным значениям коэффициента теплового линейного расширения β внедренного материала и матрицы, в первом могут возникнуть существенные механические напряжения, влияющие на температуры структурных фазовых переходов. Более того, последние, как правило, сопровождаются аномалиями β . Это, наряду с анализом тепловых свойств материала, облегчает обнаружение фазовых переходов.

Полученные в ходе эксперимента зависимости $\beta(T)$ для композитов RS-46 и RS-320 вместе с заимствованной из литературы [30] аналогичной кривой для монокристалла Rb_2ZnCl_4 показаны на рис. 3.12. Можно увидеть, что в случае композиционных материалов температурные зависимости коэффициента теплового расширения лежат ниже зависимости $\beta(T)$ для массивного Rb_2ZnCl_4 . Температурный коэффициент β тетрахлорцинката рубидия приблизительно в 4 раза превышает коэффициент β композитов. Это обусловлено тем, что исследуемые композиционные материалы преимущественно состоят из щелочно-боросиликатного стекла, характеризующегося очень небольшим коэффициентом $\beta \leq 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 100 – 310 K [94].

Принимая во внимание, что количество Rb_2ZnCl_4 в составе композитов RS-46 и RS-320 невелико, можно заключить, что внедренные частицы испытывают некоторые деформации растяжения при охлаждении. Данные деформации, однако, невелики и незаметны в рентгенодифракционном эксперименте, описанном выше. Это обстоятельство говорит в пользу того, что частицы тетрахлорцинката рубидия в порах слабо связаны с материалом матрицы.

Какие-либо особенности на зависимостях $\beta(T)$ для композитов RS-46 и RS-320 в окрестностях как температуры T_i , так и T_C не наблюдаются. Они едва заметны и для монокристалла Rb_2ZnCl_4 [30], что хорошо видно на рис. 3.12.

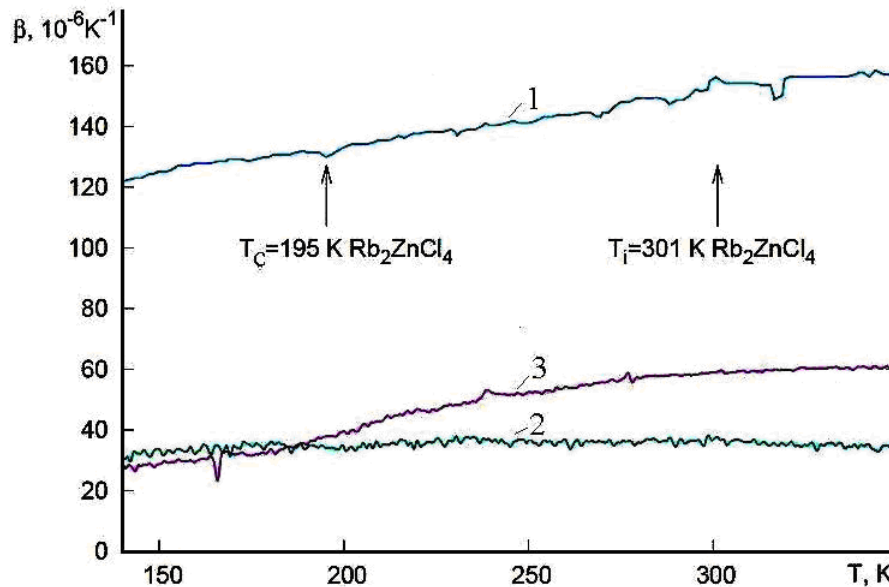


Рис. 3.12. Температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения β для монокристалла Rb_2ZnCl_4 (1) [30] и композитов RS-320 (2) и RS-46 (3)

Для идентификации фазовых переходов наряду с вышеизложенными экспериментами были проведены измерения удельной теплоемкости (C_p) образца композита RS-46 (рис. 3.13). Видно, что зависимость $C_p(T)$, измеренная в ходе нагрева образца, является растущей функцией температуры. Вместе с тем, на ней отчетливо видны два максимума, связанные со структурными фазовыми переходами.

Небольшой размытый максимум C_p , локализованный около 285 К, может быть обусловлен переходом из несоразмерной в нормальную параэлектрическую фазу. Вместе с тем, температура этого максимума заметно отличается от температуры появления сверхструктурного пика в рентгеновском эксперименте. Выяснение причин этих различий требует проведения дополнительных исследований.

Четкий пик C_p около 232 К имеет такой же вид, что и аномалия теплоемкости для монокристаллического тетрахлорцинка рублия в окрестностях T_C [31]. Это говорит о том, что данный пик теплоемкости вызван сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

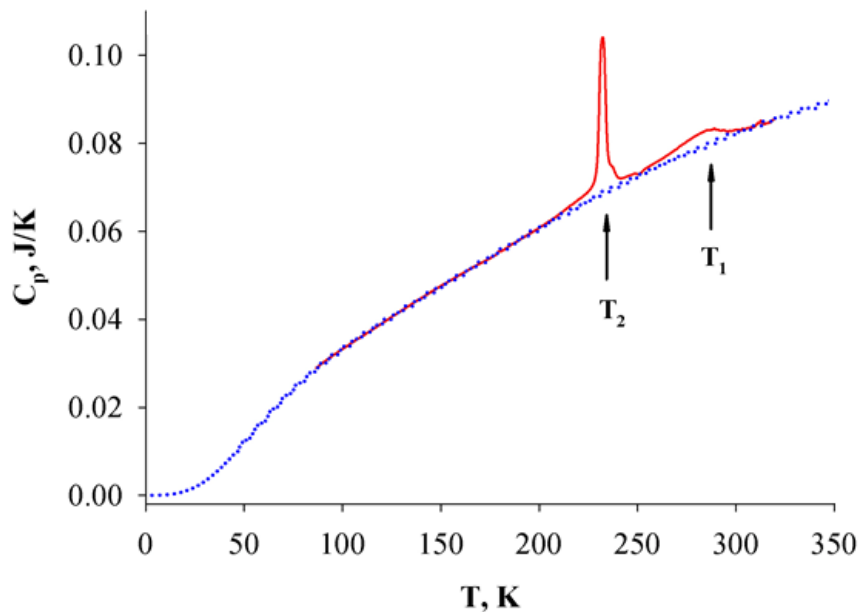


Рис. 3.13. Температурная зависимость теплоемкости композита RS-46.

Точками показана предполагаемая зависимость $C_p(T)$ в области низких температур

Таким образом, исследования удельной теплоемкости композита RS-46 подтвердили реализацию сегнетоэлектрического фазового перехода в частицах Rb_2ZnCl_4 , входящих в состав композита.

Наряду с композиционным материалом RS-46 была изучена температурная зависимость C_p композита, полученного внедрением тетрахлорцинка рублия в пористую матрицу со средним диаметром пор ≈ 5 нм (RS-5). В случае этого материала, однако, характерный максимум на зависимости $C_p(T)$, связанный с фазовыми переходами, не был выявлен.

3.5 Диэлектрические, упругие и не упругие свойства композита RS-5

Известно, что диэлектрическая проницаемость материалов чувствительна к состоянию их дипольной подсистемы [115]. Поэтому метод диэлектрической спектроскопии является весьма информативным при исследованиях полярных диэлектриков. Вместе с тем, он не «видит» процессы в структурах, не являющихся электрически активными. От этого недостатка свободен метод внутреннего трения, который позволяет «выявить» даже незначительные перемещения атомов решетки под действием слабых механических напряжений [116]. Комбинирование двух этих методов позволяет получить наиболее полную информацию в объектах исследования.

На рис. 3.14 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости композита RS-5, полученные в ходе его охлаждения и нагрева.

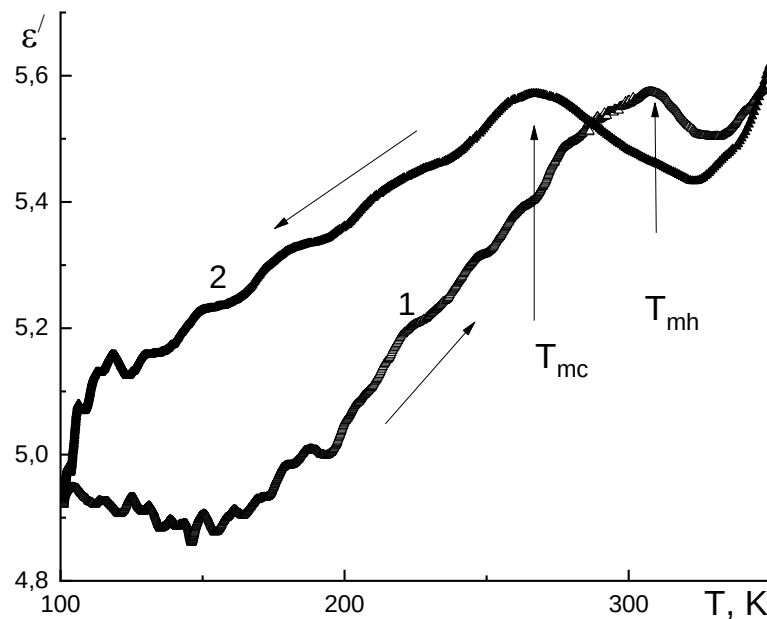


Рис. 3.14. Зависимости $\epsilon'(T)$ для композита RS-5 на частоте 10 кГц, полученные при его нагреве (1) и охлаждении (2)

В окрестностях T_i виден небольшой максимум диэлектрической проницаемости. На кривой охлаждения его позиция соответствует температуре $T_{mc} \approx 268$ К, а на кривой нагрева $T_{mh} \approx 307$ К. Обнаруженный температурный гистерезис T_i говорит в пользу того, что в кристаллитах тетрахлорцинката рубидия, инкорпорированных в пористый диоксид кремния со средним диаметром пор около 5 нм, переход из нормальной параэлектрической фазы в несоразмерную приобрел черты фазового перехода первого рода. По-видимому, гистерезис T_i обусловлен закреплением несоразмерной волны атомных смещений дефектами решетки, включая дефекты, локализованные на поверхности частиц, и последующим ее отрывом от стопоров при «перегреве» или «переохлаждении» образца относительно температуры фазового равновесия.

Каких-либо особенностей диэлектрического отклика, свидетельствующих о сегнетоэлектрическом фазовом переходе или переходе в доменной структуре на зависимостях $\varepsilon'(T)$ в условиях эксперимента не выявлено. Поэтому можно заключить, что сегнетоэлектрическая фаза в частицах Rb_2ZnCl_4 в составе композита RS-5 не реализуется.

Аналогичный вывод можно сделать по результатам изучения температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) в интервале температур 100 – 350 К (рис. 3.15).

Наблюдаемый в окрестностях температуры 275 К на кривых нагрева и охлаждения максимум $\tan\delta$, очевидно, не связан с аномалиями ε' , обусловленными несоразмерным фазовым переходом. Действительно, позиция максимума ε' на кривых нагрева/охлаждения не совпадает, в то время как положение максимума $\tan\delta$ в аналогичных условиях не меняется.

Наряду с этим заметим, что температурный гистерезис ε' для композита RS-5 распространяется на всю область температур, доступных в эксперименте, что указывает на наличие метастабильных состояний в материале и их релаксацию в широком интервале температур. По-видимому, существование столь широкого температурного гистерезиса ε' является общим свойством

сегнетоэлектриков с несоразмерными фазами, инкорпорированных в пористые матрицы [А3].

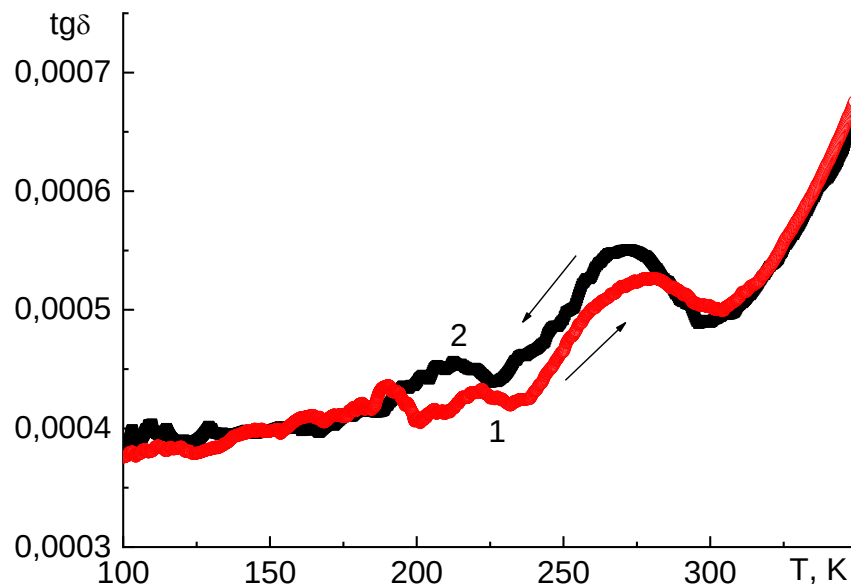


Рис. 3.15. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для композита RS-5 на частоте 10 кГц, полученные при его нагреве (1) и охлаждении (2)

Рассмотрим теперь результаты исследований внутреннего трения (Q^{-1}) упругого модуля (E) композита RS-5. Несоразмерному фазовому переходу соответствуют пики на температурных зависимостях Q^{-1} (рис. 3.16), которые сопровождаются характерным в случае структурного фазового перехода смягчением упругого модуля (рис. 3.17). При этом максимуму Q^{-1} точно соответствует температура смягчения упругого модуля (рис. 3.18).

Следует заметить, что максимум Q^{-1} на кривой нагрева наблюдается при температуре 296 К, а на кривой охлаждения при 311 К. Таким образом, наблюдается необычный гистерезис внутреннего трения.

Ниже T_i каких-либо особенностей на зависимостях $Q^{-1}(T)$ и $E(T)$ не обнаружено. Вместе с тем, во всем интервале доступных в эксперименте температур, наблюдается температурный гистерезис зависимостей $Q^{-1}(T)$ и $E(T)$, особенно заметный в интервале температур 225 – 375 К. В данном интервале

температур упругий модуль, измеренный при нагреве образца, проходит несколько ниже, чем при охлаждении. Тогда как внутреннее трение, наоборот, выше.

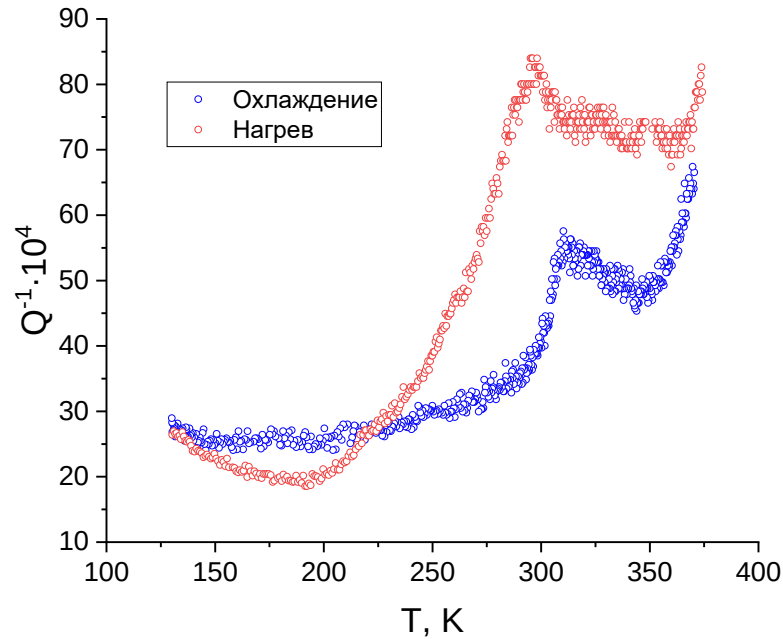


Рис. 3.16. Зависимости $Q^{-1}(T)$ для композита RS-5 на частоте 15 Гц, полученные при его нагреве (1) и охлаждении (2)

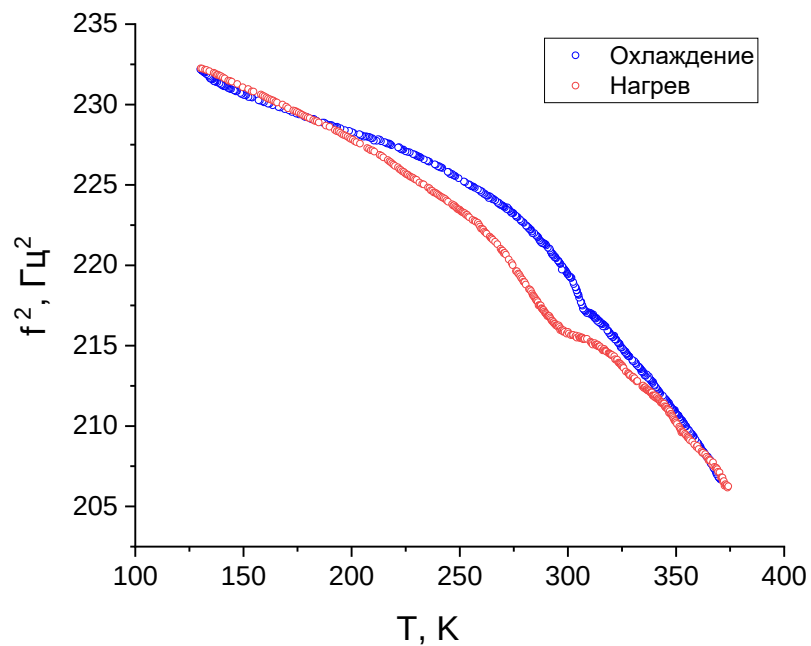


Рис. 3.17. Зависимости упругого модуля от температуры для композита RS-5 на частоте 15 Гц, полученные при его нагреве (1) и охлаждении (2)

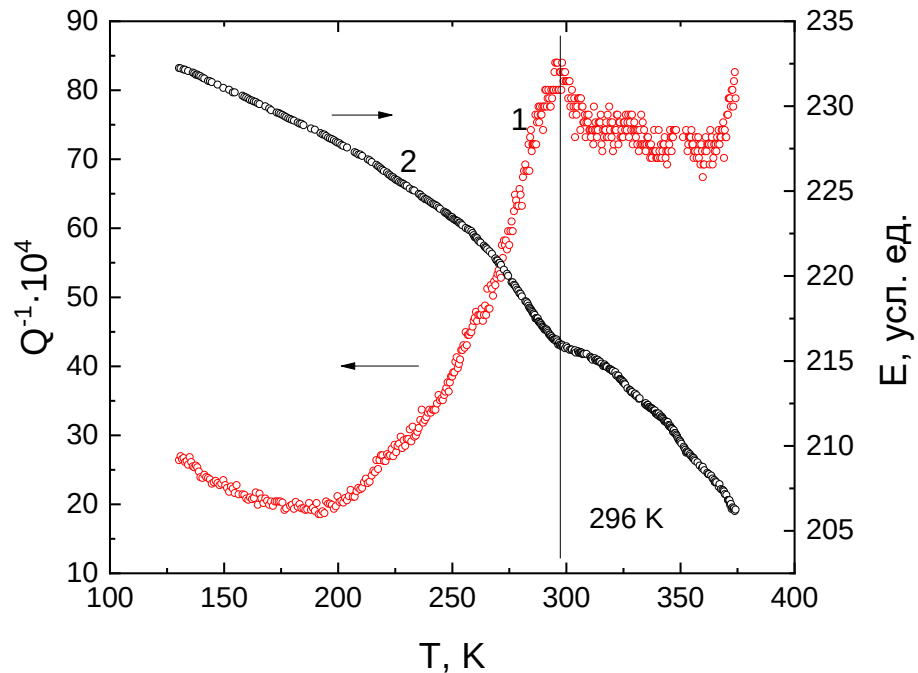


Рис. 3.18. Температурные зависимости Q^{-1} (1) и E (2) для композита RS-5 на частоте 15 Гц, полученные при его нагреве

Наблюдаемый широкий температурный гистерезис внутреннего трения указывает на крайне медленное установление в композите состояния термодинамического равновесия.

Анализ полученных результатов показал, что температура перехода в несоизмерную фазу в частицах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористую матрицу, не существенно изменяется по сравнению с массивным образцом, однако фазовый переход протекает в существенно неравновесных условиях и приобретает черты фазового перехода первого рода. Сегнетоэлектрический фазовый переход в наночастицах Rb_2ZnCl_4 в условиях эксперимента не выявлен.

3.6 Диэлектрические свойства композитов RS-46 и RS-320

Изложенные выше экспериментальные результаты показали, что в частицах тетрагидрохлоридата рубидия, входящих в состав композита RS-5 сегнетоэлектрическая фаза не реализуется. Наряду с этим результаты изучения

тепловых свойств композита RS-46 выявили аномалию теплоемкости вблизи 232 К, которую можно связать с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. В связи с этим представляет интерес исследовать диэлектрические свойства композитов RS-46 и RS-320, в которых происходит переход в полярную фазу.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для образцов исследуемых материалов, представлены на рис. 3.19. Эти зависимости имеют качественное отличие от тех, что обсуждались выше для композита RS-5.

Кривые $\varepsilon'(T)$ для композитов RS-46 и RS-320 имеют почти одинаковый вид. Очевидно, это связано с тем, что, несмотря на заметное различие среднего диаметра пор матриц, доля внедренного вещества, а также средние размеры частиц Rb_2ZnCl_4 в порах различаются незначительно. (Представленные в Главе 2 оценки размеров внедренных частиц в порах, дали $d \approx 51$ и 70 нм для RS-46 и RS-320, соответственно.)

На зависимостях $\varepsilon'(T)$ наблюдаются три аномалии около температур 160, 245 и 307 К. Максимум ε' около 307 К близок к температуре несоразмерного фазового перехода в объемном тетрахлорцинкате рубидия. Это позволяет связать его с переходом между несоразмерной и параэлектрической фазами.

В окрестностях температуры 245 К, на зависимостях $\varepsilon'(T)$, полученных в ходе охлаждения композитов RS-46 и RS-320, регистрируется ступенькообразная аномалия, которая приблизительно соответствует максимуму удельной теплоемкости C_p (рис. 3.19, б). На зависимостях $\varepsilon'(T)$, полученных при нагреве, отчетливых аномалий диэлектрического отклика, индицирующих сегнетоэлектрический фазовый переход, не выявлено.

Обсудим размытый максимум диэлектрической проницаемости при $T^* = 160$ К. В отличие от аномалий ε' вблизи T_i и T_C , максимум при T^* не сопровождается какой-либо особенностью на температурной зависимости C_p (рис. 3.19, б). Это показывает, что он не связан со структурным фазовым переходом, а, по-видимому, обусловлен перестройкой в доменной структуре

[117]. Такой максимум ε' около 160 К ранее был обнаружен для монокристалла Rb_2ZnCl_4 с высоким содержанием дефектов [31].

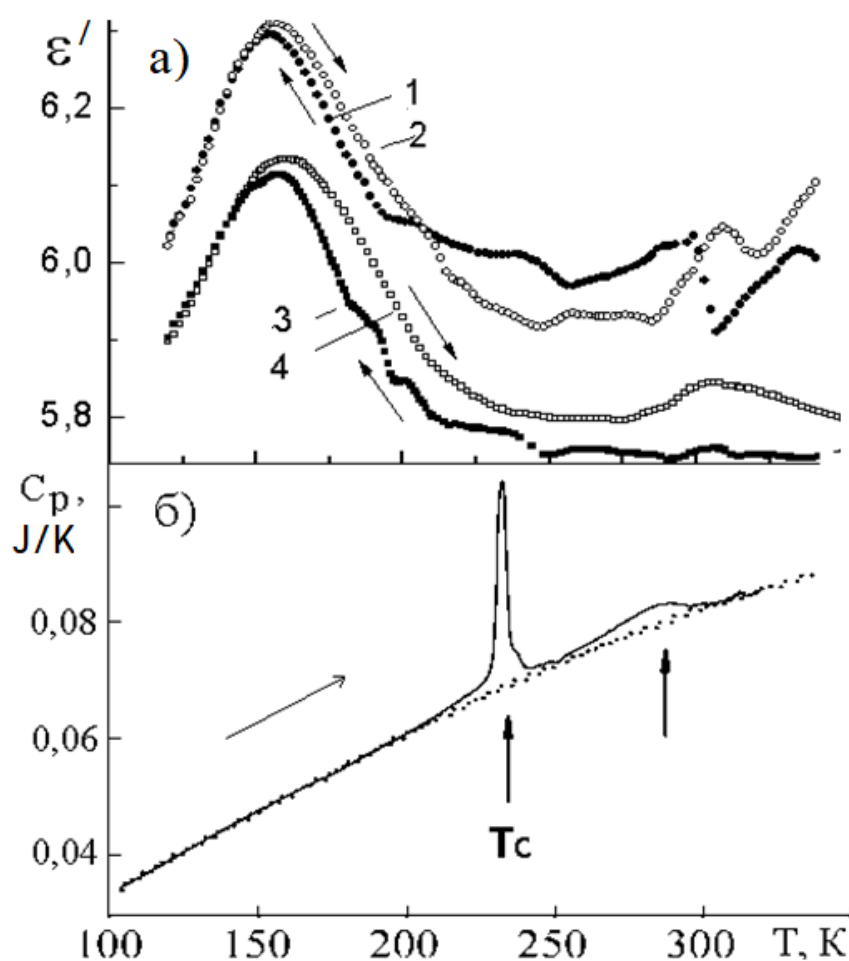


Рис. 3.19. а) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для RS-320 (1, 2) и RS-46 (3, 4), полученные в ходе охлаждения (1, 3) и нагрева (2, 4).

б) Температурная зависимость теплоемкости композита RS-46

При циклическом изменении температуры выше некоторой $T_0 \approx 151$ К появляется температурный гистерезис диэлектрической проницаемости (рис. 3.19, а). Ниже T_0 гистерезисные явления не обнаружены. В случае монокристаллического тетрахлорцинката рубидия имеет место похожий гистерезис ε' , который снизу ограничен T_0 , а сверху – T_i .

Существование гистерезиса ε' показывает, что измерения диэлектрической проницаемости осуществляются в неравновесных условиях. Считается, что обсуждаемый гистерезис преимущественно обусловлен закреплением солитонов и доменных границ дефектами кристаллической решетки [15, 31, 110].

В отличие от монокристаллического Rb_2ZnCl_4 , в случае композитов RS-46 и RS-320 гистерезис ε' простирается существенно выше T_i . Это позволяет предполагать, что наряду с вышеупомянутыми механизмами, в композитах дополнительный вклад в необратимость зависимости $\varepsilon'(T)$ связан с релаксацией упругих напряжений, возникающих во внедренных частицах вследствие различия температурных коэффициентов α компонентов композита.

Таким образом, основываясь на результатах проведенных исследований, можно констатировать, что температура перехода в несоразмерную фазу T_i в частицах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористые матрицы с размером пор 46 и 320 нм мало изменяется по сравнению с массивным монокристаллическим образцом.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в сегнетоэлектрической фазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 возникает подвижная доменная структура, которая «замораживается» при $T_0 \approx 151$ К, как и в объемном материале.

Наряду с этим температура сегнетоэлектрического фазового перехода в условиях ограниченной геометрии повышается на величину $\Delta T_C \approx 50$ К. Учитывая, что во внедренных частицах Rb_2ZnCl_4 при охлаждении появляются упругие напряжения растяжения (σ), можно предположить, что именно они ответственны за повышение T_C . Оценим, максимальное упругое напряжение в частице: $\sigma \approx \beta \cdot s \cdot \Delta T \approx 3,5 \cdot 10^7$ Па (здесь β – коэффициент объемного расширения для монокристалла Rb_2ZnCl_4 ; s – среднее значение упругого модуля, полученное с использованием данных работы [118]; $\Delta T \approx 100$ К – разница между температурой внедрения вещества и T_C). Принимая во внимание, что $dT_C/dP = -50$ К/ГПа для Rb_2ZnCl_4 [119], получим $\Delta T_C \approx 1,5$ К, что существенно меньше наблюдаемого смещения температуры Кюри.

Можно предположить, что сегнетоэлектрический фазовый переход в отдельной наночастице Rb_2ZnCl_4 реализуется, когда длина волны пространственных смещений атомов λ , возрастающая по мере удаления от T_i в сторону низких температур, станет сопоставимой с размером частицы d . Для оценки длины λ воспользуемся экспериментальной температурной зависимостью параметра несоизмерности δ [11]. Для $T = 250$ К параметр $\delta \approx 0,026$. Принимая период трансляции $C \approx 1$ нм, находим $\lambda = C/\delta \approx 38,5$ нм. Видим, что действительно размеры частиц ($d \approx 50$ и 71 нм для RS-46 и RS-320, соответственно) сопоставимы с λ вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода во внедренных в пористые матрицы частицах Rb_2ZnCl_4 .

3.7 Диэлектрическая релаксация в композите RS-46

Диэлектрический отклик сегнетоэлектриков и композитов на их основе может существенно зависеть от частоты измерительного поля. Анализ частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости позволяет выявить наличие релаксационных процессов и определить их параметры. Поэтому целью настоящего подраздела стало изучение дисперсии диэлектрического отклика в композите RS-46.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные на различных частотах в ходе охлаждения образца, изображены на рис. 3.20. Видно, что с понижением частоты измерительного поля диэлектрическая проницаемость материала возрастает. При этом максимумы ϵ' , обусловленные несоизмерным и сегнетоэлектрическим фазовыми переходами, становятся более отчетливыми. В частности, ступенька, наблюдаемая на зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 10 кГц в окрестностях T_C , проявляется в виде небольшого размытого максимума диэлектрической проницаемости на частоте 5 кГц.

Нетрудно убедиться, что глубина дисперсии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon'(f = 5 \text{ кГц}) - \epsilon'(f = 500 \text{ кГц})$ в условиях эксперимента заметно

возрастает с понижением температуры (рис. 3.21). Однако, зависимость $\Delta\epsilon(T)$ является немонотонной функцией температуры. Она проходит через максимумы при температурах, соответствующих переходу в несоразмерную фазу, сегнетоэлектрическому фазовому переходу и фазовому переходу в доменной структуре.

Значительная дисперсия ϵ' имеет место в сегнетоэлектрической фазе в окрестностях 200 К. Уместно предположить, что она связана преимущественно с доменным механизмом поляризации.

Рост $\Delta\epsilon$ в несоразмерной фазе, по-видимому, обусловлен динамикой зарядов, локализованных на поверхности нанокристаллитов Rb_2ZnCl_4 , возникших вследствие «обрыва» несоразмерно модулированной волны ионных смещений.

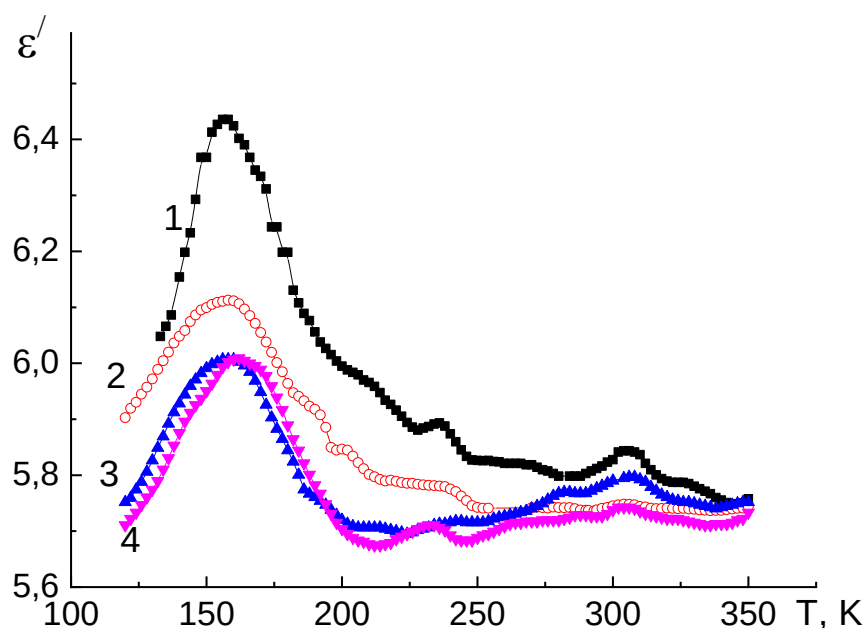


Рис. 3.20. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для композита RS-46, полученные в режиме охлаждения на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц

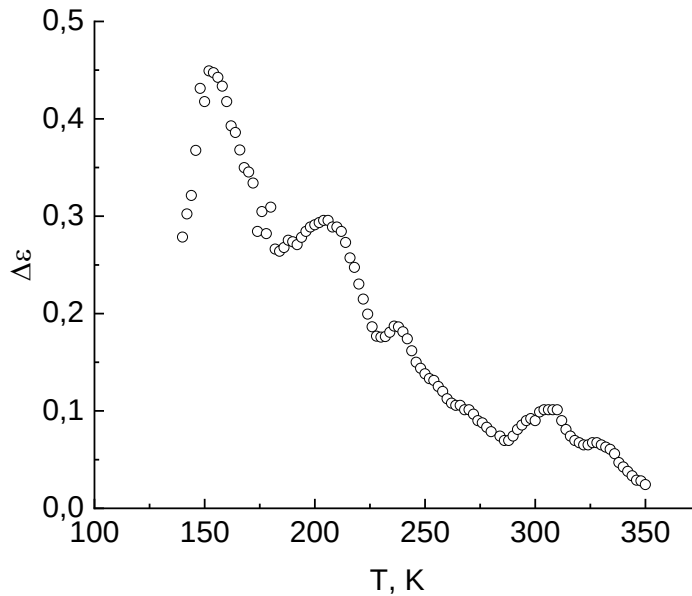


Рис. 3.21. Температурная зависимость глубины дисперсии диэлектрической проницаемости в композите RS-46

Обратим внимание на то, что рост $\Delta\epsilon$ с понижением температуры свидетельствует об увеличении эффективного момента электрических диполей в составе композита и их концентрации. Действительно, наблюдаемая в эксперименте сильная дисперсия ϵ' обусловлена тепловой поляризацией, поэтому приближенно может быть описана суммой Дебаевских релаксаторов [115]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum [(\epsilon_{si} - \epsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2 \tau_i^2)], \quad (3.1)$$

где ϵ_{si} – составляющая диэлектрической проницаемости, обусловленная вкладом i -го типа электрических диполей в полную диэлектрическую проницаемость для статического случая ($\omega = 2\pi f = 0$), τ_i – время релаксации для i -го типа диполей, ϵ_{∞} – составляющая диэлектрической проницаемости, обусловленная быстрыми процессами поляризации.

Полная статическая проницаемость ϵ_s определяется суммой вкладов отдельных групп электрических диполей

$$\epsilon_s = \sum \epsilon_{si}. \quad (3.2)$$

Согласно [115] вклад в статическую диэлектрическую проницаемость, даваемый i -м типом диполей:

$$\varepsilon_{si} = p_i^2 n_i / 3kT, \quad (3.3)$$

где p_i – дипольный момент отдельного из числа i -го типа диполей, n_i – концентрация диполей с моментом p_i , k – постоянная Больцмана.

Полная статическая проницаемость определяется выражением:

$$\varepsilon_s = \sum p_i^2 n_i / 3kT. \quad (3.4)$$

Если допустить, что преобладающий вклад в диэлектрический отклик дает какой-то один тип диполей p , то можно записать, что

$$\varepsilon_s \approx p^2 n / 3kT + \varepsilon_\infty, \quad (3.5)$$

откуда можно получить выражение для характеризующего поляризуемость материала параметра, который зависит только от концентрации диполей и их величины:

$$s = p \cdot n^{1/2} = [3kT(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]^{1/2} \approx (3kT \cdot \Delta\varepsilon)^{1/2} \quad (3.6)$$

Полученная зависимость s от температуры представлена на рис. 3.22. Можно увидеть, что параметр s в интервале 160 – 350 К возрастает с понижением температуры. Это показывает, что наблюдаемое в эксперименте увеличение глубины $\Delta\varepsilon$ при охлаждении образца обусловлено не столько увеличением поляризуемости вследствие ослабления тепловых флуктуаций, сколько ростом концентрации «релаксаторов» и значения их дипольного момента.

Для определения природы «релаксаторов» требуются специальные исследования. Вместе с тем, исходя из общих соображений, можно предположить, что таковыми являются полярные микрообласти, возникающие в

сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом; сегнетоэлектрические домены, а также области несоответствующей фазы, дипольный момент которых не полностью скомпенсирован в пределах нанокристаллита.

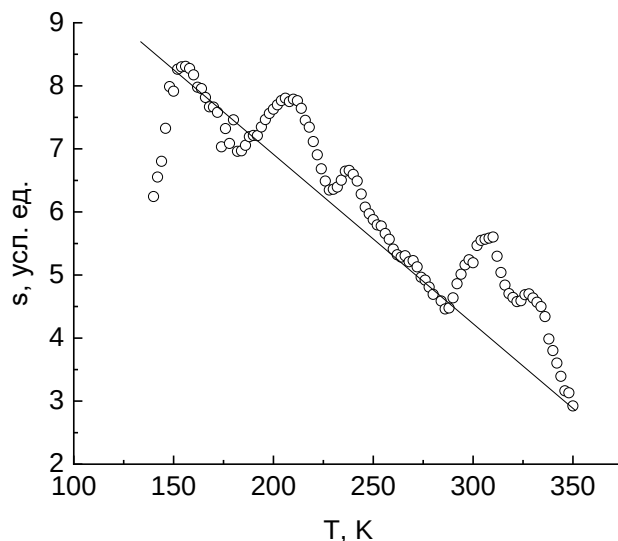


Рис. 3.22. Температурная зависимость параметра s в композите RS-46

Полученная зависимость $s(T)$ является очень приближенной, поскольку не учитывает то обстоятельство, что $\epsilon'(f = 5 \text{ кГц})$ может оказаться много меньше ϵ_s , особенно при низких температурах из-за сильного возрастания времени релаксации τ . Вместе с тем, на основании сделанных оценок и общих соображений, можно заключить, что эффективный дипольный момент «релаксаторов» и их концентрация, характеризующие диэлектрический отклик композита, значительно возрастают с понижением температуры.

Следует отметить, что позиция максимума ϵ' в окрестностях T_i практически не смещается при измерениях на различных частотах. Положение максимума диэлектрической проницаемости вблизи T_C также слабо зависит от частоты f .

Наиболее заметно дисперсия ϵ' проявляется вблизи температуры «замораживания» подвижности доменной структуры T^* . Этот процесс наиболее отчетливо проявляется в кристаллах группы KDP [117, 120] и связывается со структурной перестройкой (фазовым переходом) в доменных границах [117]. При

этом кинетика замораживания подвижности доменных границ хорошо описывается [121] эмпирическим соотношением Фогеля – Фулчера [122].

Рассмотрим более подробно особенности диэлектрического отклика в окрестностях T^* (рис. 3.23). Видим, что, как величины максимумов ϵ' и ϵ'' , так и их положение на оси температур, зависят от частоты измерительного поля f . С ее повышением происходит уменьшение максимума ϵ' и возрастание максимума ϵ'' . Оба они смещаются в направлении более высоких температур.

Учитывая, что максимум ϵ'' наблюдается при выполнении условия $2\pi f = 1/\tau$, где τ характерное время релаксации, можно найти температурную зависимость τ и определить закон, которому она подчиняется.

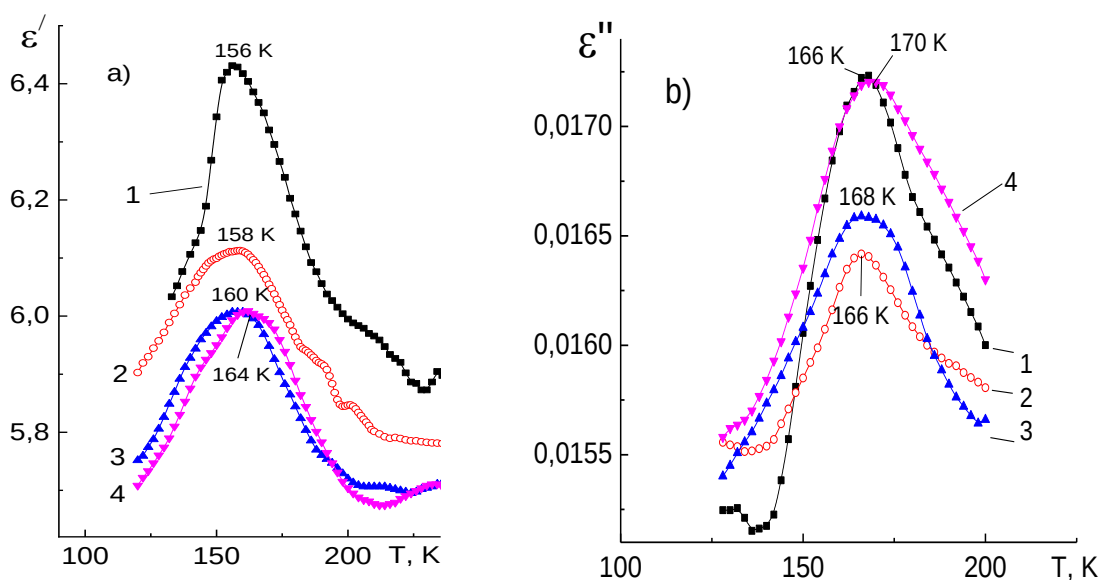


Рис. 3.23. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компонент комплексной диэлектрической проницаемости для композита RS-46 на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц, полученные в режиме охлаждения

Было обнаружено, что температурная зависимость τ удовлетворительно описывается законом Фогеля – Фулчера [122]:

$$\tau = \tau_0 \exp[U/k(T - T_0)], \quad (3.7)$$

где τ_0 – время, обратное частоте попыток преодоления потенциального барьера, U – энергия активации релаксационного процесса, k – постоянная Больцмана, T_0 – температура Фогеля – Фулчера, имеющая смысл температуры «статического замораживания» электрических диполей, включенных в рассматриваемый релаксационный процесс.

Можно убедиться, что зависимость $\ln\tau$ от $(T - T_0)^{-1}$ представляет собой прямую линию, что проиллюстрировано на рисунке 3.24.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была получена при следующих значениях параметров в соотношении Фогеля – Фулчера (3.7): $\tau_0 \approx 0,3 \cdot 10^{-13}$ с, $U \approx 0,03$ эВ и $T_0 \approx 149$ К.

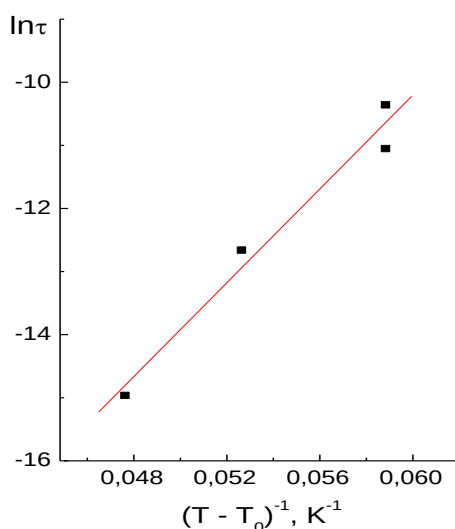


Рисунок 3.24. Зависимость $\ln\tau$ от $1/(T - T_0)$.

Заметим, что найденное значение температуры T_0 практически совпадает с температурой Фогеля – Фулчера в монокристаллическом Rb_2ZnCl_4 , где согласно [123] $T_0 \approx 148,3$ К. Это свидетельствует о том, что наблюдаемая в окрестностях температуры T^* диэлектрическая релаксация является следствием того же механизма, что и в монокристалле тетрахлорцинка рубидия – процессом замораживания подвижности доменной структуры.

3.8 Выводы по Главе 3

Полученные результаты экспериментальных исследований особенностей кристаллической структуры, тепловых, диэлектрических и упругих свойств нанокомпозитов на основе тетрахлорцинка рубидия и пористого диоксида кремния в интервале температур 100 – 350 К позволили сделать следующие выводы.

1. Температура перехода в несоразмерную фазу T_i в частицах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористые матрицы с размером пор 5, 46 и 320 нм незначительно изменяется по сравнению с массивным монокристаллическим образцом.

2. Показано, что температурные зависимости диэлектрической проницаемости, упругого модуля и внутреннего трения, полученные для исследованных композиционных материалов в условиях циклического изменения температуры, характеризуются широким температурным гистерезисом.

В случае композитов RS-46 и RS-320 гистерезис ϵ' ограничен снизу температурой замораживания подвижности доменных границ T^* . В случае композита RS-5 гистерезис ϵ' наблюдался во всем интервале температур, доступном в эксперименте.

3. Обнаружена зависимость температуры перехода между нормальной параэлектрической и несоразмерной фазами от термической предыстории образца. Вероятно, это связано с тем, что фазовый переход реализуется в системе, не достигшей состояния термодинамического равновесия из-за чрезвычайно длительного времени его установления.

4. Анализ диэлектрических и тепловых свойств показал, что в нанокристаллитах тетрахлорцинка рубидия в составе композитов RS-46 и RS-320 реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого приблизительно на 50 К выше, чем в объемном материале.

Обосновано предположение, что столь значительное повышение T_C связано ограничением увеличения длины пространственной модуляции конечными размерами нанокристаллитов.

5. Показано, что в сегнетоэлектрической фазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 возникает доменная структура, которая «замораживается» при $T^* \approx 160$ К, приблизительно такой же, как и в объемном материале.

6. На примере композита RS-46 установлена заметная дисперсия диэлектрического отклика, глубина которой существенно возрастает с понижением температуры вплоть до $T^* \approx 160$ К. Это свидетельствует об увеличении эффективного дипольного момента с понижением температуры и достаточно медленных процессах релаксации поляризации.

7. Обнаружено, что характерное время диэлектрической релаксации, наблюдаемой в композите RS-46 в области замораживания подвижности доменной структуры, подчиняется закону Фогеля – Фулчера с температурой Фогеля – Фулчера приблизительно такой же, как и в монокристалле Rb_2ZnCl_4 .

8. Сравнение параметров элементарной ячейки частиц тетрахлорцинката рубидия в композите при комнатной температуре с данными для монокристаллического образца показало их хорошее совпадение.

Уменьшение объема ячейки монокристаллического Rb_2ZnCl_4 и кристаллитов Rb_2ZnCl_4 в матрице диоксида кремния при охлаждении до 140 К практически не различимы. Это показывает, что возможные механические деформации во внедренных кристаллитах, обусловленные различными значениями температурного коэффициента линейного расширения, невелики.

9. Показано, что наблюдаемое в эксперименте увеличение глубины дисперсии $\Delta\epsilon$ при охлаждении образца обусловлено не столько увеличением поляризуемости вследствие ослабления тепловых флуктуаций, сколько ростом концентрации «релаксаторов» и ростом значения их дипольного момента.

Результаты, изложенные в данной главе опубликованы в работах [A1, A2, A4, A6-A15, A20, A22].

ГЛАВА 4. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРЦИНКата РУБИДИЯ В ПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Известно, что значительное влияние на физические свойства сегнетоэлектриков, внедренных в пористые матрицы, оказывает не только размер частиц, но и их взаимодействие с матрицей [124-126]. Оно может носить характер механических деформаций вследствие различных температурных коэффициентов линейного расширения матрицы и инкорпорированного материала, электростатического и химического взаимодействий.

Для выяснения факторов, влияющих на свойства наночастиц Rb_2ZnCl_4 в диэлектрических матрицах, представляло интерес исследовать диэлектрические свойства композиционных материалов на основе Rb_2ZnCl_4 и нанопористого Al_2O_3 в широком интервале температур и сравнить полученные результаты с изложенными выше данными для композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$.

Вопросы, связанные с синтезом композитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$, представляющих собой пористые пленки Al_2O_3 , заполненные тетрахлорцинкаторубидия (соответствующие аббревиатуры RA-30, RA-90 и RA-300) изложены в Главе 2.

4.1 Диэлектрические свойства матриц Al_2O_3

Рассмотрим диэлектрические свойства незаполненных стеклянных матриц.

Температурная зависимость ϵ' для матрицы со средним диаметром пор ≈ 30 нм изображена на рис. 4.1. Как и в случае стеклянных матриц, диэлектрическая проницаемость практически монотонно возрастает с температурой и имеет близкие по величине значения ϵ' с рассмотренными выше матрицами SiO_2 .

Зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры показаны на рис. 4.2. Можно увидеть, что диэлектрические потери матрицы очень низкие и почти не изменяются с температурой.

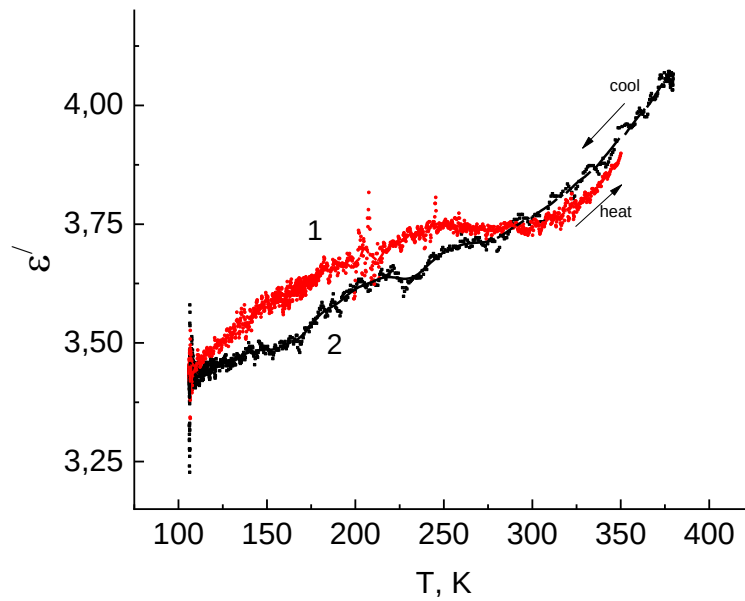


Рис. 4.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для незаполненной матрицы Al_2O_3 со средним диаметром пор 30 нм, в ходе охлаждения (1) и нагрева (2)

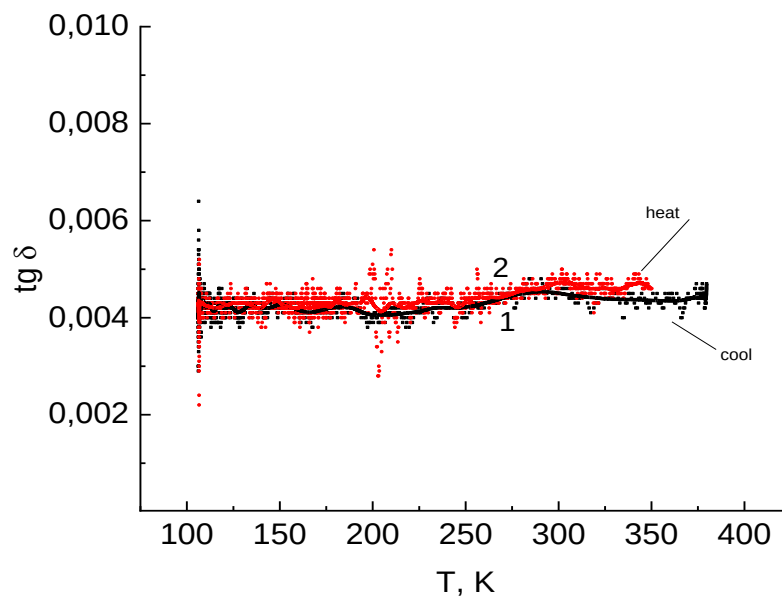


Рис. 4.2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для незаполненной матрицы Al_2O_3 с диаметром пор 30 нм, полученные в ходе охлаждения (1) и нагрева (2)

Аналогичная ситуация наблюдается для незаполненных матриц Al_2O_3 с диаметром пор 90 нм, температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь представлены на рис. 4.3 и рис. 4.4, соответственно.

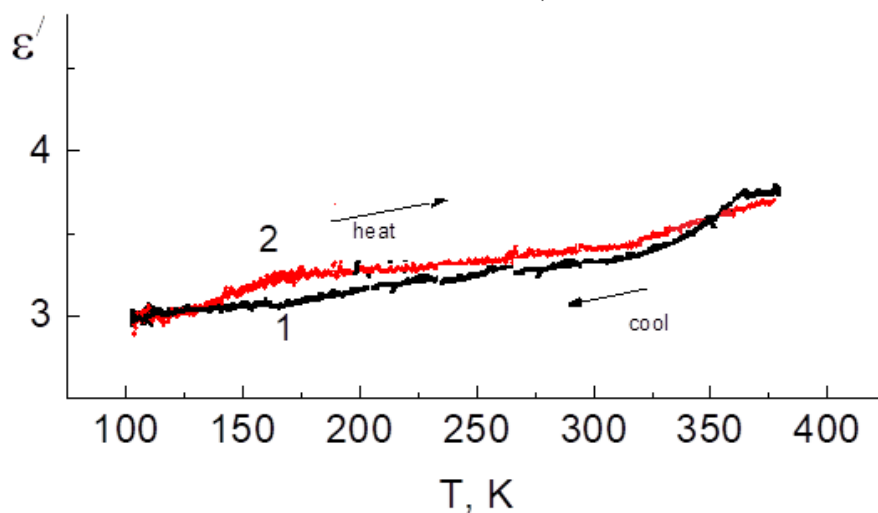


Рис. 4.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для незаполненной матрицы Al_2O_3 с диаметром пор 90 нм в ходе охлаждения (1) и нагрева (2)

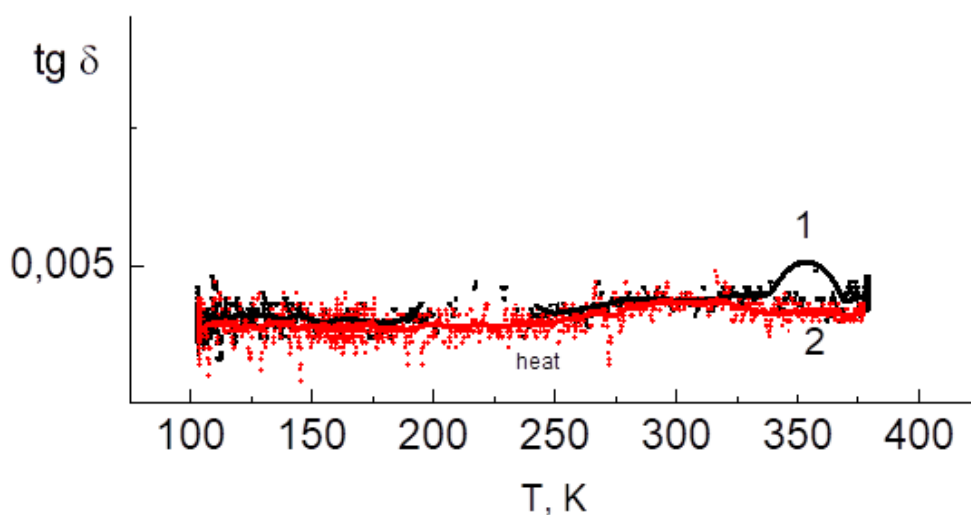


Рис. 4.4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для незаполненной матрицы Al_2O_3 с диаметром пор 90 нм в ходе охлаждения (1) и нагрева (2)

4.2 Диэлектрические свойства композитов RA-30, RA-90

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для композита RA-30 показаны на рис. 4.5.

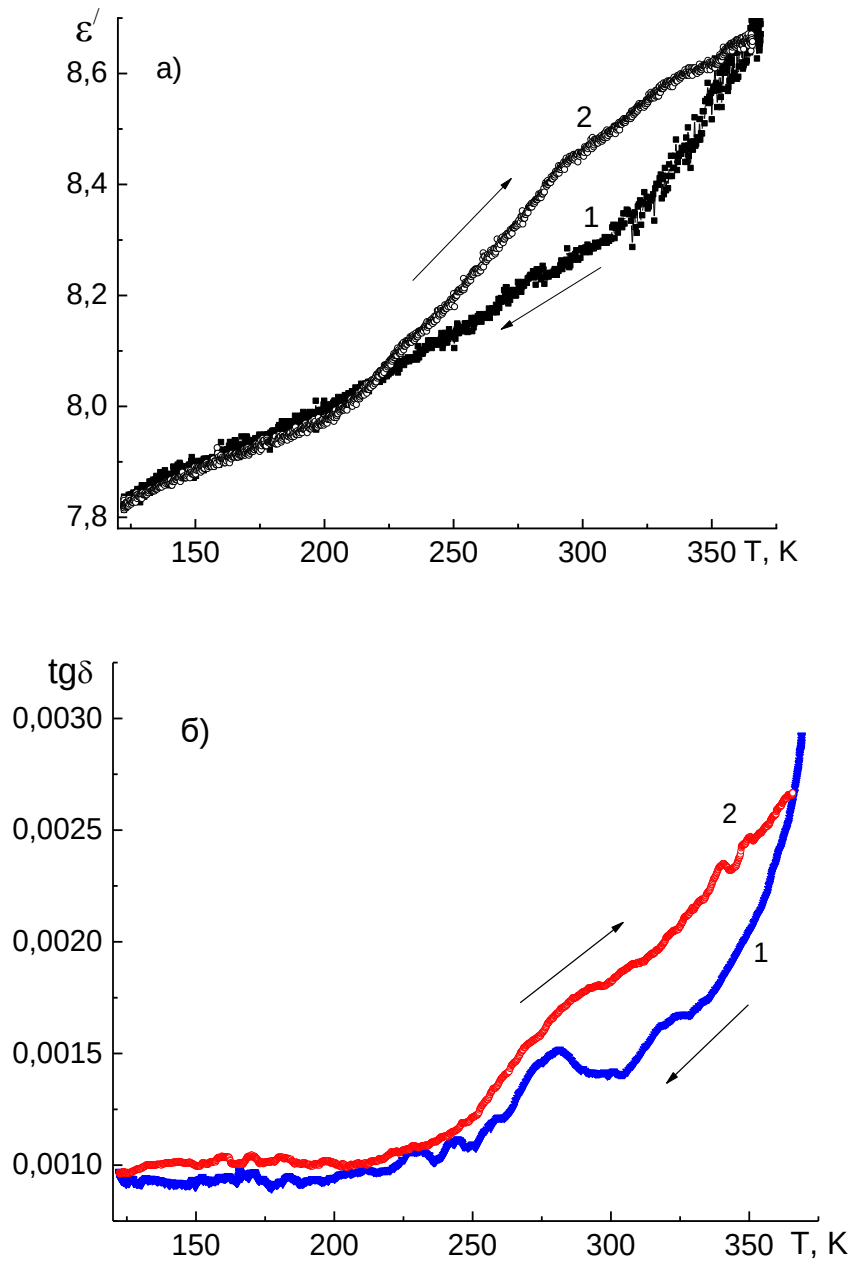


Рис. 4.5. Температурные зависимости ϵ' (а) и $\text{tg}\delta$ (б) для композита RA-30 на частоте 10 кГц при охлаждении (1) и нагреве (2)

Обе зависимости $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$, как при нагреве, так и при охлаждении образца, являются возрастающими функциями температуры. Они образуют

температурный гистерезис, отчетливо видимый в интервале температур 225 – 370 К. При этом кривые $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$, регистрируемые в ходе нагрева образца, проходят выше соответствующих кривых, полученных при охлаждении.

В окрестностях 275 К на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается небольшой максимум, приблизительно такой же, как и в случае композита RS-5 (рис. 3.15). Заметим, что каких-либо особенностей поведения $\text{tg}\delta$ для незаполненной матрицы Al_2O_3 (рис. 4.2) и монокристаллического Rb_2ZnCl_4 (рис. 3.5) в данной области температур не было обнаружено. Поэтому обсуждаемые максимумы $\text{tg}\delta$ естественно связать с процессами на границе раздела сегнетоэлектрик – матрица. Вероятно, такими же причинами обусловлен максимум $\text{tg}\delta$ для композита RS-5 (рис. 3.15).

Каких-либо отчетливых аномалий, которые можно связать с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, либо переходом в несоразмерную фазу для композита RA-30 в ходе эксперимента не обнаружено.

Зависимости $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$, полученные для композита RA-90 в условиях нагрева и охлаждения образца (рис. 4.6), возрастают с температурой. На зависимостях $\epsilon'(T)$ отчетливо виден максимум, соответствующий переходу в несоразмерную фазу. В случае нагрева он наблюдается при $T_{\text{ih}} \approx 323$ К, а при охлаждении при $T_{\text{ic}} \approx 303$ К.

При охлаждении образца около 200 К кривая $\epsilon'(T)$ проходит через размытый максимум, природа которого не очевидна. Диэлектрическая проницаемость в этом температурном интервале существенно неравновесна. Об этом свидетельствует как широкий температурный гистерезис ϵ' , захватывающий всю область температур, доступных в эксперименте, так и необратимое поведение зависимости $\epsilon'(T)$ при циклическом изменении температуры (рис. 4.7).

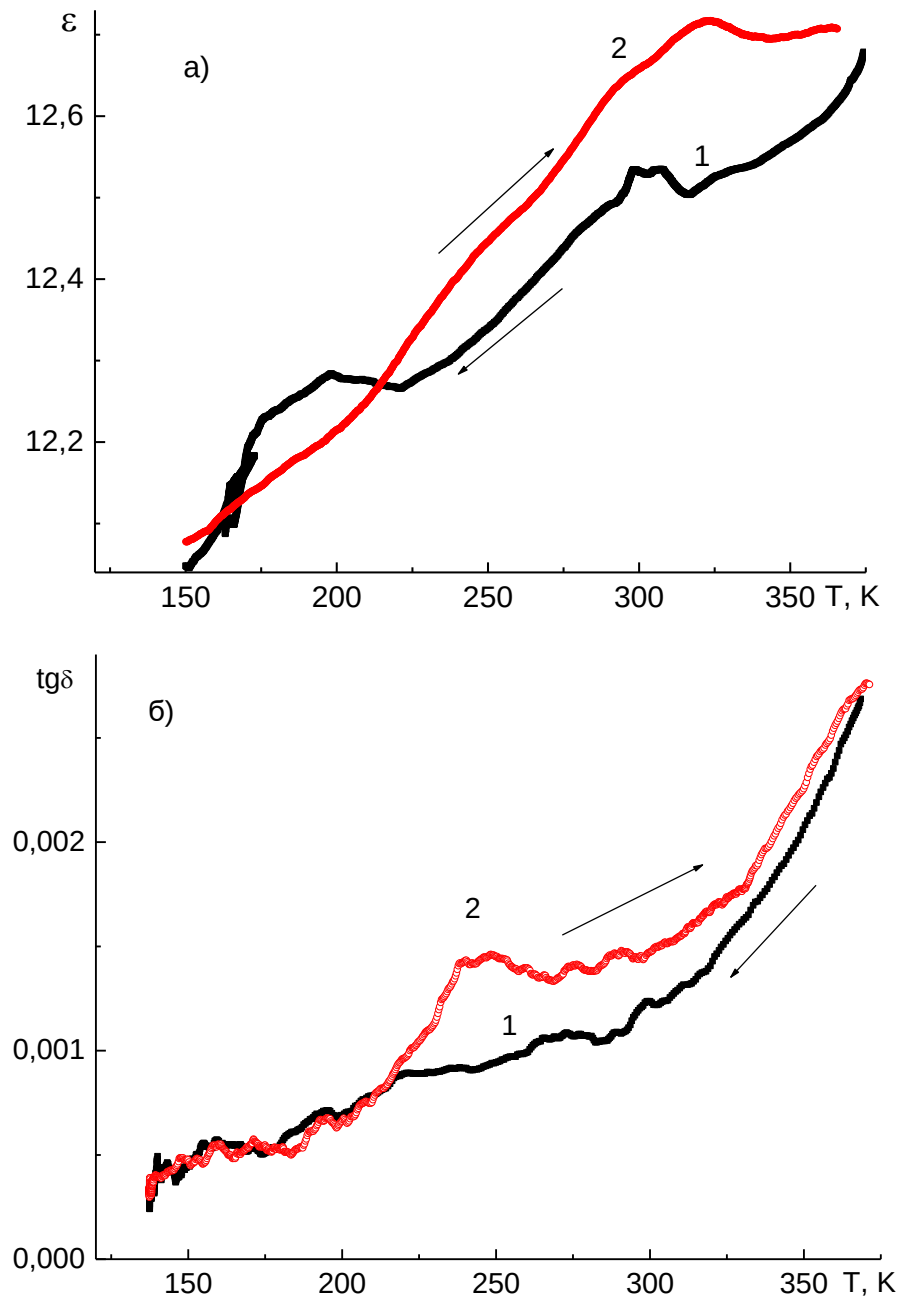


Рис. 4.6. Температурные зависимости ϵ' (а) и $\text{tg}\delta$ (б) для композита RA-90 на частоте 10 кГц при охлаждении (1) и нагреве (2)

Кривая $\text{tg}\delta(T)$ в ходе нагрева композита проходит выше кривой охлаждения, образуя широкий температурный гистерезис в интервале температур 225 – 375 К. В окрестностях 240 К на зависимости $\text{tg}\delta(T)$, полученной в ходе нагрева, зарегистрирован максимум, который не проявляется при охлаждении образца.

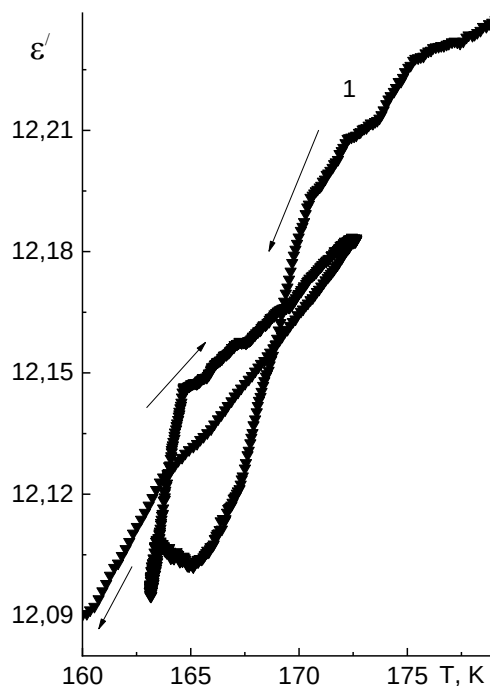


Рис. 4.7. Необратимая диэлектрическая проницаемость композита RA-90.

(Измерительная частота 10 кГц)

Можно предположить, что обнаруженный при нагреве композита RA-90 максимум диэлектрических потерь связан с релаксацией полярных микро- (или нано-) областей. По-видимому, эти области являются термодинамически неравновесными и формируются при температурах, соответствующих сегнетоэлектрической фазе монокристаллического Rb_2ZnCl_4 .

В пользу этого предположения говорит то обстоятельство, что и диэлектрическая проницаемость, и тангенс угла диэлектрических потерь композита RA-90 в ходе нагрева имеют более высокие значения, чем при охлаждении.

4.3 Диэлектрические свойства композита RA-300

При охлаждении композита RA-300 из параэлектрической фазы зависимость $\epsilon'(T)$ проходит через размытый максимум в окрестности температуры $T_{\text{мс}} \approx 293 \text{ K}$ (рис. 4.8). В ходе нагрева образца из сегнетоэлектрической фазы этот

максимум появляется вблизи $T_{mh} \approx 240$ К. Его появление не сопровождается заметными пиками $\text{tg}\delta$ (рис. 4.8, б), что говорит о том, что он не связан с процессами Максвелл – Вагнеровской поляризации, которая может приводить к появлению мощных максимумов ϵ' в параэлектрической фазе некоторых сегнетоэлектриков [124, 125].

Вместе с тем, положение обсуждаемой диэлектрической аномалии на оси температур существенно зависит от термической предыстории образца, что позволяет предполагать связь данного максимума ϵ' с метастабильными состояниями, возникающими в исследуемом материале [126]. Существование таких состояний подтверждает широкий гистерезис диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, наблюдаемый во всем доступном в эксперименте диапазоне температур (110 – 350 К).

Еще один пик диэлектрической проницаемости, обусловленный переходом из несоразмерной фазы в параэлектрическую, имеет место в окрестностях $T_i \approx 295$ К. На кривой охлаждения он не виден, вероятно, из-за его наложения на мощный максимум диэлектрической проницаемости при $T_{mc} \approx 293$ К.

Зависимость $\text{tg}\delta(T)$, полученная для композита RA-300 в ходе охлаждения возрастает с понижением температуры, тогда как при нагреве образца диэлектрические потери растут с повышением температуры. Вместе с тем, на обеих зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ виден максимум тангенса угла диэлектрических потерь в окрестности характерной температуры $T^* \approx 160$ К. Найденное значение T^* практически совпадает с температурой замораживания подвижности доменных границ в монокристаллическом образце (рис. 3.5 и 3.6) и в частицах тетрагидроцинка рубидия в составе композита $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ (рис. 3.19).

Совокупность изложенных результатов позволяет говорить о том, что при низких температурах во внедренных частицах Rb_2ZnCl_4 реализуется сегнетоэлектрическое состояние.

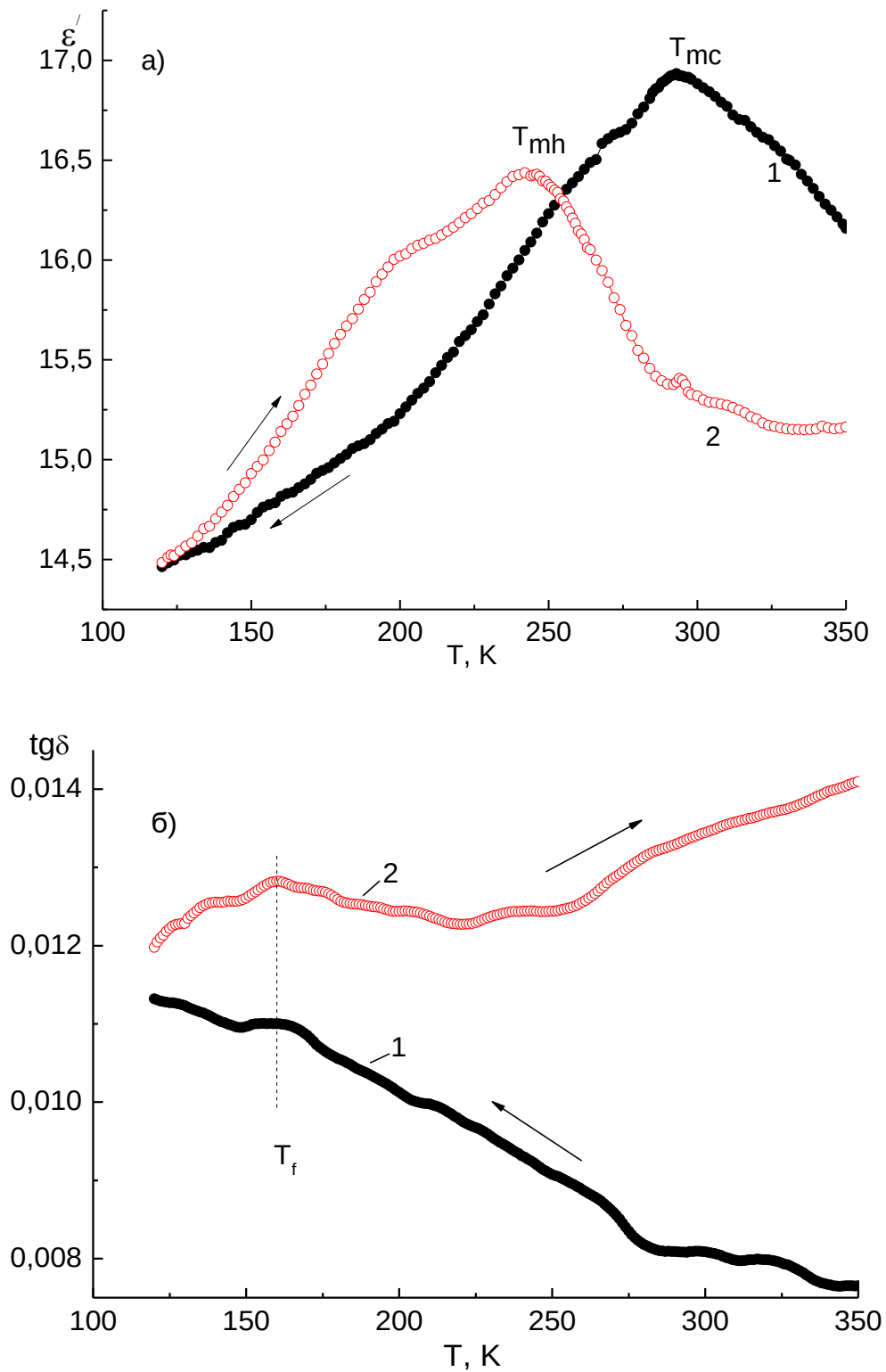


Рис. 4.8. Температурные зависимости ϵ' (а) и $\text{tg}\delta$ (б) для композита RA-300 на частоте 10 кГц при охлаждении (1) и нагреве (2)

Установлено, что температуры T_{mc} и T_{mh} существенно зависят от температуры, до которой образец предварительно нагревался или охлаждался,

соответственно (рис. 4.9 и 4.10). Более высокая температура, до которой был прогрет образец, соответствует более высокому значению T_{mc} (рис. 4.9). Наряду с этим, более низкому значению температуры охлаждения (T_{cool}), достигаемому перед измерениями в режиме нагрева, соответствует более высокое значение T_{mh} (рис. 4.10). Видно, что зависимость $T_{mh}(T_{cool})$ близка к линейной (вставка к рис. 4.10).

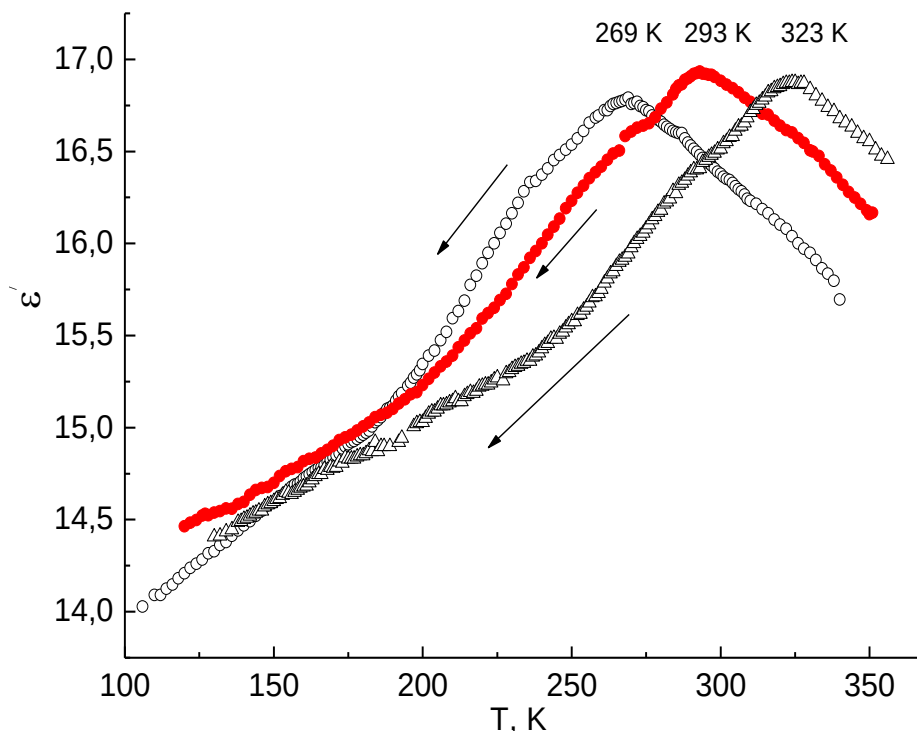


Рис. 4.9. Зависимости $\epsilon'(T)$ для композита RA-300, полученные на частоте 100 кГц при охлаждении от разных температур, до которых был предварительно нагрет образец

Заметим, что максимумы ϵ' при температурах T_{mh} и T_{mc} не связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в кристаллитах Rb_2ZnCl_4 , входящих в состав исследуемого композита. Об этом свидетельствуют результаты калориметрических измерений (рис. 4.11). Видно, что на температурной зависимости удельной теплоемкости отсутствуют какие-либо особенности, которые можно было бы связать с сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

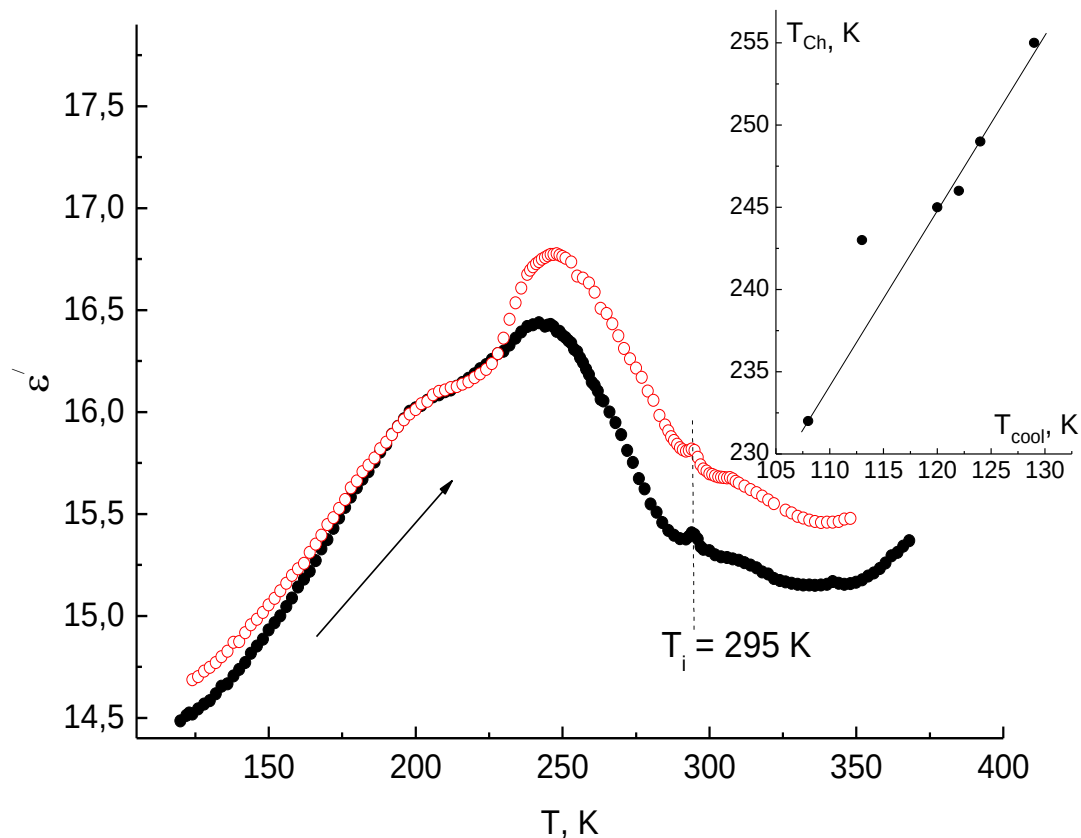


Рис. 4.10. Температурные зависимости ϵ' для композита RA-300, полученные на частоте 100 кГц при нагреве от разных температур, до которых образец предварительно охлаждался. На вставке показана зависимость $T_{mh}(T_{cool})$

Отсутствие отчетливых аномалий на зависимости $C_p(T)$ позволяет предположить, что переход из несоразмерной в сегнетоэлектрическую фазу развивается перманентно с понижением температуры. (При нагреве предварительно охлажденного образца реализуется обратный процесс.)

Характерным свойством исследованных композитов $Rb_2ZnCl_4 - Al_2O_3$ является наличие долговременных процессов установления термодинамического равновесия, проявляющихся в аномально широком температурном гистерезисе диэлектрической проницаемости и необратимости. Последнее характерно для неэргодических систем, типа спиновых или дипольных стекол [127-129].

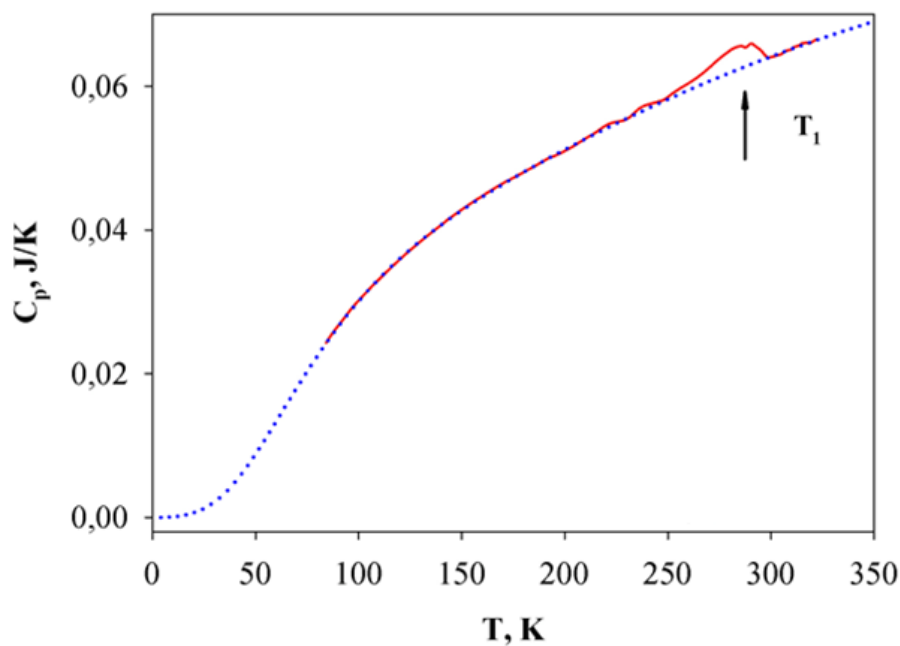


Рис. 4.11. Температурная зависимость теплоемкости композита RA-300. Точками показана предполагаемая зависимость $C_p(T)$ в области низких температур

Хотя исследование природы неравновесных состояний в композитах $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ выходит за рамки данной работы, все же можно предположить, что эти состояния, как и в монокристалле Rb_2ZnCl_4 , обусловлены взаимодействием солитонов с дефектами кристаллической решетки [130], локализованными как внутри частиц Rb_2ZnCl_4 , так и на их границе раздела с оксидом алюминия, или оксидом кремния.

В композитах RA-30 и RS-5, в которых переход из нормальной параэлектрической фазы в несоразмерную не был выявлен, солитоны гипотетически могут формироваться на дефектах решетки.

Сравнение влияния размеров пор матриц на фазовые переходы показало, что в кристаллитах Rb_2ZnCl_4 в матрице SiO_2 со средним диаметром пор $d \approx 46$ нм сегнетоэлектрический фазовый переход реализуется, тогда как в матрице Al_2O_3 с $d \approx 90$ нм признаков образования полярной фазы не выявлено.

Переход в несоразмерную фазу отчетливо проявляется в кристаллитах тетрахлорцинката рубидия в порах стеклянной матрицы с $d \approx 5$ нм, но не обнаружен в случае композита RA-30.

Таким образом можно констатировать, что при прочих равных условиях матрица из Al_2O_3 «более активно» подавляет структурные фазовые переходы во внедренных частицах Rb_2ZnCl_4 , по сравнению с матрицей на основе SiO_2 . По-видимому, это обусловлено сильным химическим взаимодействием между соединениями Rb_2ZnCl_4 и Al_2O_3 по сравнению с Rb_2ZnCl_4 и SiO_2 .

4.4 Выводы по Главе 4

Анализ результатов экспериментальных исследований диэлектрических свойств композиционных материалов, полученных внедрением соли тетрахлорцинката рубидия в пористые пленки оксида алюминия с диаметром пор 30, 90 и 300 нм позволил сделать следующие выводы.

1. Наблюдаемый для всех исследованных композитов широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости указывает на крайне медленное установление в них состояния термодинамического равновесия. Предполагается, что за эти процессы преимущественно ответственна солитонная структура, взаимодействующая с дефектами кристаллической решетки.

2. Характерный максимум $\text{tg}\delta$, регистрируемый вблизи 165 К для композита RA-300, обусловленный замораживанием подвижности доменных границ в частицах Rb_2ZnCl_4 , свидетельствует о существовании сегнетоэлектрических доменов, а следовательно, и сегнетоэлектрической фазы в частицах Rb_2ZnCl_4 .

3. Какой-либо отчетливой аномалии диэлектрической проницаемости, или теплоемкости, которые можно было бы однозначно связать с сегнетоэлектрическим фазовым переходом во включениях Rb_2ZnCl_4 не обнаружено. Это позволяет предположить, что сегнетоэлектрическая фаза во включениях тетрахлорцинката рубидия в композите RA-300 образуется постепенно с понижением температуры.

Для образцов композитов RA-90 и RA-30 признаков возникновения сегнетоэлектрической фазы в частицах Rb_2ZnCl_4 в условиях эксперимента не выявлено.

4. В частицах тетрахлорцинката рубидия, входящих в состав композитов RA-90 и RA-300 обнаружен переход из несоразмерной в соразмерную параэлектрическую фазу, температура которого незначительно отличается от температуры несоразмерного фазового перехода в монокристалле тетрахлорцинката рубидия.

Судя по температурному гистерезису T_i в композите RA-90, несоразмерный фазовый переход, который в монокристаллическом Rb_2ZnCl_4 является переходом второго рода, приобретает черты фазового перехода первого рода.

В случае композита RA-30 четко выраженной аномалии диэлектрического отклика, ассоциирующейся с переходом в несоразмерную фазу в условиях эксперимента не выявлено.

5. Необратимость температурной зависимости диэлектрической проницаемости, наблюдаемой на примере композита RA-90, говорит о неэргодичности реализовавшегося в нем состояния.

Результаты, изложенные в данной главе опубликованы в работах [A3, A5, A16-A19, A21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты экспериментальных исследований особенностей кристаллической структуры, тепловых, диэлектрических и упругих свойств нанокомпозитов, полученных внедрением тетрахлорцинка рубидия в пористые матрицы SiO_2 со средним диаметром сквозных пор $d \approx 5, 46$ и 320 нм и пористые матрицы Al_2O_3 со средним диаметром сквозных пор $d \approx 30, 90$ и 300 нм позволили сделать следующие выводы.

1. Впервые синтезированы нанокомпозиты на основе сегнетоэлектрика с несоразмерной фазой Rb_2ZnCl_4 и пористых оксидов кремния и алюминия. Получена совокупность экспериментальных данных относительно их структуры, тепловых, диэлектрических, инфранизкочастотных упругих и неупругих свойств.

2. Установлено, что температура перехода в несоразмерную фазу T_i в частицах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористые матрицы оксида кремния со средним размером пор $5, 46$ и 320 нм и пористые матрицы оксида алюминия со средним размером пор 90 и 300 нм незначительно изменяется по сравнению с массивным монокристаллическим образцом тетрахлорцинка рубидия.

3. Показано, что температурные зависимости диэлектрической проницаемости, упругого модуля и внутреннего трения, полученные для всех исследованных композиционных материалов в условиях циклического изменения температуры, характеризуются широким температурным гистерезисом. В случае композитов RS-46 и RS-320 гистерезис ϵ' ограничен снизу температурой замораживания подвижности доменных границ $T^* \approx 160$ К. В случае композита RS-5 гистерезис ϵ' наблюдался во всем интервале температур, доступном в эксперименте.

Предполагается, что за наблюдаемые гистерезисные явления ответственна солитонная структура, взаимодействующая с дефектами кристаллической решетки.

4. На примере композитов RS-5 и RA-90 показана зависимость температуры перехода между нормальной параэлектрической и несоразмерной фазами (T_i) от термической предыстории образца. Предполагается, что наблюдаемый эффект обусловлен тем, что несоразмерный фазовый переход реализуется в системе, не достигшей состояния термодинамического равновесия из-за чрезвычайно длительного времени его установления.

5. Анализ экспериментальных результатов показал, что в нанокристаллитах тетрахлорцинката рубидия в составе композитов RS-46 и RS-320 реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого приблизительно на 50 K выше, чем в объемном материале.

Обосновано предположение, что столь значительное повышение T_C связано с ограничением увеличения длины пространственной модуляции конечными размерами нанокристаллитов.

6. Показано, что в нанокристаллитах Rb_2ZnCl_4 в пористых матрицах SiO_2 и Al_2O_3 с «малыми» размерами пор (5 нм для матриц SiO_2 и 90 нм для матриц Al_2O_3) сегнетоэлектрическая фаза не реализуется, из-за взаимодействия внедренного материала с внутренней поверхностью пор, наиболее сильного в случае матриц Al_2O_3 .

7. Установлено, что в сегнетоэлектрической фазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 входящих в композиты RS-46, RS-320 и RA-300 образуется доменная структура, которая «замораживается» при $T^* \approx 160$ K, приблизительно такой же, как и в объемном материале.

8. Для композита RS-46 выявлена заметная дисперсия диэлектрического отклика на частотах 5 – 500 кГц, глубина которой существенно возрастает с понижением температуры вплоть до $T^* \approx 160$ K. Анализ полученных результатов свидетельствует об увеличении эффективного дипольного момента «релаксаторов» и их концентрации с понижением температуры, а также достаточно медленных процессах релаксации поляризации.

9. Обнаружено, что характерное время диэлектрической релаксации, наблюдаемой в композите RS-46 в области замораживания подвижности доменной структуры, подчиняется закону Фогеля – Фулчера с температурой Фогеля – Фулчера такой же, как и в монокристалле Rb_2ZnCl_4 .

10. Уменьшение объема ячейки монокристаллического Rb_2ZnCl_4 и кристаллитов Rb_2ZnCl_4 в матрице диоксида кремния при охлаждении до 140 К практически не различимы. Это показывает, что возможные механические деформации во внедренных кристаллитах, обусловленные различными значениями температурного коэффициента линейного расширения, невелики.

11. Аномально широкий гистерезис диэлектрической проницаемости и необратимость ее температурной зависимости, наблюдаемая на примере композита RA-90, говорит о неэргодичности реализовавшегося в композиционных материалах состояния.

Список цитируемой литературы

- 1 Рабе, К. М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / К. М. Рабе, Ч. Г. Ан, Ж.-М. Трискон. – М.: Бином, 2011. – 440 с.
- 2 Гриднев, С. А. Сегнетоэлектрические кристаллы с несоразмерными фазами // В энциклопедии: «Современное естествознание». – М.: Магистр Пресс, 2000. – Т. 5. – С. 263-268.
- 3 Гриднев, С. А. Сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами - новый класс неупорядоченных дипольных кристаллов / С. А. Гриднев // Вестник воронежского государственного технического университета. – 2011. – Т. 7. – № 9. – С. 8-15.
- 4 Струков, Б. А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества / Б. А. Струков // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – № 4. – С. 81-89.
- 5 Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1995. – 301 с.
- 6 Александров, К. С. Структурные фазовые переходы в кристаллах / К. С. Александров, Б. В. Безносиков. – Новосибирск: Наука, 1993. – 287 с.
- 7 Zamkova, N. G. Monte Carlo investigation of phase transitions and an incommensurate phase in Rb_2ZnCl_4 crystals / N. G. Zamkova, V. I. Zinenk // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1995. – Vol. 80. – No. 4. – p. 713-721.
- 8 Cummins, H. Z. Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases / H. Z. Cummins // Phys. Reports. – 1990. – V. 185. – №. 5-6. – P. 211-409.
- 9 Eysel, W. Strukturen und Kristallochemische Verwandtschaft bei Verbindungen $\text{A}(\text{BX})$ und $\text{A}_2(\text{BX}_3)$: Dissertation, Achen University, 1975.
- 10 Безносиков, Б. В. Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ / Б. В. Безносиков, К. С. Александров. – Красноярск: АН СССР, 1985. – 231 с.

11 Багаутдинов, Б. Ш. Эволюция структуры Rb_2ZnCl_4 в температурном диапазоне 4.2–310 К / Б. Ш. Багаутдинов, В. Ш. Шехтман // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – № 6. – С. 1084-1090.

12 Безносиков, Б. В. Кристаллохимия и структуры ожидаемых соединений A_2BX_4 / Б. В. Безносиков, К. С. Александров. // Кристаллография. – 1985. – Т. 30. – № 5. – С. 919-926.

13 Смоленский, Г. А. Аномальное поведение затухания мягкой моды в несоразмерной фазе в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, K_2SeO_4 и Rb_2ZnCl_4 / Г. А. Смоленский, Н. Н. Колпакова // Физика твердого тела. – 1986. – Т. 28. – № 5. – С. 1417-1420.

14 Струков, Б. А. Аномальные термические явления вблизи фазовых переходов соразмерная-несоразмерная фаза в сегнетоэлектриках / Б. А. Струков // Известия АН СССР. – 1987. – Т. 51. – № 10. – С. 1717-1725.

15 Гриднев, С. А. О фазовом переходе в доменной стенке в Rb_2ZnCl_4 вблизи 150 К / С. А. Гриднев, В. В. Горбатенко, Б. Н. Прасолов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42. – № 4. – С. 54-734.

16 Hamano, K. Thermal hysteresis accompanying the normal-incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnBr_4 and Rb_2ZnCl_4 / K. Hamano, T. Hishinuma, K. Ema // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 50. – № 8. – P. – 2266-2277.

17 Mc Millan, W. L. Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition / W. L. Mc Millan // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 14. – № 4. – P. 1496-1502.

18 Deguchi, K. X-ray and dielectric studies of commensurate-incommensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / K. Deguchi, Y. Okada, H. Fukunada // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – Vol. 56. – № 1. – P. 208-216.

19 Hamano, K. Effect of impurity on the incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 49. – P. 10-12.

20 Hamano, K. Critical phenomena and anomalous thermal hysteresis accompanying the normal-incommensurate-commensurate phase transitions in Rb_2ZnCl_4

/ K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 49. – № 6. – P. 2278-2286.

21 Mashiyama, H. X-ray study on the thermal hysteresis of the modulation wave vector in $(\text{Rb}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{ZnCl}_4$ / H. Mashiyama, S. Tanisaki, K. Hamano // J. Phys. Soc. Jap. – 1982. – V. 51. – № 8. – P. 2538-2544.

22 Влох, О. Г. Влияние одноосного давления и примесей Rb^+ на двулучепреломление и доменную структуру кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ / О. Г. Влох, А. В. Китых, И. И. Половинко // Укр. физ. журн. – 1986. – Т. 31. – № 7. – С. 1051-1054.

23 Deguchi, K. Pinning effect on dynamical dielectric properties of Rb_2ZnCl_4 in the incommensurate phase / K. Deguchi, S. Sato, K. Hirano // J. Phys. Soc. Jpn. – 1984. – Vol. 53. – № 8. – P. 2790-2798.

24 Arutunyan, A. M. Optical second harmonic study of the incommensurate phase in K_2SeO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals / A. M. Arutunyan, S. K. Esayan, V. V. Lemanov // Ferroelectrics Lett. – 1984. – Vol. 2. – № 4. – P. 119-122.

25 Есаян, С. Х. Генерация второй оптической гармоники в K_2ZnCl_4 в области перехода из несоразмерной фазы в полярную / С. Х. Есаян, А. В. Китых, В. В. Леманов // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29. – № 5. – С. 1554-1556.

26 Bziouet, M. The influence of X-ray radiation damage on the incommensurate phase in $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ / M. Bziouet, R. Almairac, P. Saint-Gregoire // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1987. – Vol. 20. – № 8. – P. 2635-2645.

27 Hamano, K. Weakening of pinning effect in purified Rb_2ZnCl_4 / K. Hamano, H. Sakata, H. Irumi // Jpn. J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24. – P. 796-798.

28 Mashiyama, H. Dielectric susceptibility and thermal hysteresis in K_2SO_4 and Rb_2ZnCl_4 / H. Mashiyama, H.-G. Unruh // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – Vol. 16. – № 25. – P. 5009-5016.

29 Шувалов, Л. А. Низкочастотные механические и диэлектрические свойства кристаллов K_2ZnCl_4 и Rb_2ZnCl_4 / Л. А. Шувалов, С. А. Гриднев, Б. Н. Прасолов, В. Г. Санников // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1987. – Т. 15. – № 12. – С. 2229-2232.

30 Yamaguchi, T. Thermal Expansions of Ferroelectric Rb_2ZnCl_4 / T. Yamaguchi, F. Shimizu // *Ferroelectrics*. – 2000. – Vol. 237. – P. 201-208.

31 Струков, Б. А. Теплопроводность и теплоемкость кристаллов Rb_2ZnCl_4 в области несоизмерной фазы / Б. А. Струков, А. А. Белов, С. Н. Горшков, М. Ю. Кожевников // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1991. – Т. 55. – №3. – С. 470-473.

32 Yamaguchi, T. Dilatometric study of ferroelectric Rb_2ZnBr_4 down to 4 K / T. Yamaguchi, F. Shimizu // *J. Korean Phys. SOC. Jpn.* – 1998. – V. 32. – P. 244-246.

33 Антропова, Т. В. Влияние условий облучения пористых стекол на их структуру / Т. В. Антропова, И. А. Дроздова // *Физика и химия стекла*. – 1995. – Т. 21. – № 2. – С. 199-209.

34 Пак, В. Н. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе: монография / В. Н. Пак, Ю. Ю. Гавронская, Т. М. Буркат. – Санкт-Петербург: РГПУ, 2013. – 129 с.

35 Гавронская, Ю. Ю. Наноструктурированные материалы на основе пористого стекла / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2-2. – С. 261-266.

36 Атращенко, А. В. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А. В. Атращенко, А. А. Красилин, И. С. Кучук, Е. М. Арысланова, С. А. Чивилихин, П. А. Белов // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2012. – Т. 3. – № 3. – С. 31-51.

37 Борисенко, В. Е. Нанoeлектроника: теория и практика: учеб. / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, А. Л. Данилюк, Е. А. Уткина. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2013. – 366 с.

38 Головань, Л. А. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем / Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров // *УФН*. – 2007. – Т. 46. – № 6. – С. 619-638.

39 Косилов, А. Т. Диэлектрические свойства пористого оксида алюминия / А. Т. Косилов, Т. В. Пташкина, Д. В. Лиховая, О. А. Караева, Л. Н. Коротков // Вестник ВГТУ. – 2011. – № 1. – С. 12-14.

40 Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – Пер. с англ. – М. Мир, 1986. – 376 с.

41 Rysiakiewicz-Pasek, E. Studies of water absorbed in porous glasses by thermally stimulated current method / E. Rysiakiewicz-Pasek // J. Electrostatics. – 2001. – V. 51-52. – P. 173-179.

42 Li, T. D. Structured and viscous water in subnanometer gaps / T. D. Li, J. Gao, R. Szożkiewicz, U. Landman, E. Riedo // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P. 115415.

43 Wallacher, D. Solid Ar, N₂, CO, and O₂ in Nanopores / D. Wallacher, P. Huber, K. Knorr // J. Low Temp. Phys. – 2001. – V. 122. – P. 313-322.

44 Chen, Q. Identification of endohedral water in single-walled carbon nanotubes by H NMR / Q. Chen, J. L. Herbeng, G. Mogilexsky, H.-J. Wang, W. Stadermann, J.R. Holt, Y. Wu // Nano Letters. – 2008. – № 8(7). – P. 1902-1905.

45 Vilfan, M. Surface-induced order and diffusion in 5CB liquid crystal confined to porous glass / M. Vilfan, T. Apih, A. Gregorovic, B. Zalar, G. Lahajnar, S. Zumer, G. Hinze, R. Bohmer, G. Althoff // Magn. Reson. Imaging. – 2001. – V. 19. – P. 433-438.

46 Дадиванян, А. К. Ориентация нематических жидких кристаллов относительно нанопористых пленок / А. К. Дадиванян, В. В. Беляев, Д. Н. Чаусов, А. Г. Смирнов, А. А. Степанов, А. Д. Курилов, Я. В. Сацкевич // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2013. – Вып. 4. – С. 81-86.

47 Ajayan, P. M. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes / P. M. Ajayan, S. Iijima // Nature. – 1993. – V. 361. – P. 333-334.

48 Dujardin, E. Capillarity and wetting of carbon nanotubes / E. Dujardin, T.W. Ebbesen, T. Hiura, K. Tanigaki // Science. – 1994. – V. 265. – P. 1850-1852.

49 Ajayan, P. M. Carbon nanotubes as removable templates for metal-oxide nanocomposites and nanostructures / P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex // Nature. – 1995. – V. 375. – P. 564-567.

50 Bezrodnaya, T. Spectroscopic study of heterogeneous nanocomposition systems based on benzophenone / T. Bezrodnaya, V. Mel'nik, K. Nelipovich // J. Mol. Struct. – 2001. – V.596. – P. 55-60.

51 Sliwinska-Bartkowiak, M. Melting/freezing behavior of a fluid confined in porous glasses and MCM-41: Dielectric spectroscopy and molecular simulation / M. Sliwinska-Bartkowiak, G. Dudziak, R. Sikorski, R. Gras, R. Radhakrishnan, K. E. Gubbins // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 114. – P. 950-962.

52 Colla, E. V. Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media / E. V. Colla, E. Y. Koroleva, Y. A. Kumzerov, B. N. Savenko, S. B. Vakhrushev // Ferroelectrics Lett. – 1996. – V.20. – P. 143-147.

53 Colla, E. V. Ferroelectrics properties of nanosize KDP particles / E. V. Colla, A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov // Solid State Commun. – 1997. – V. 103. – P. 127-130.

54 Charnaya, E. V. X-ray studies of the melting and freezing phase transitions for gallium in a porous glass / E. V. Charnaya, C. Tien, K. J. Lin, Y. A. Kumzerov // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 11089-11092.

55 Unruh, K. M. Size dependent melting and freezing behavior of In metal confined in porous glasses / K. M. Unruh, J. F. Sheehan, T. E. Huber, C. A. Huber // Nanostruct. Mater. – 1993. – V. 3. – P. 425-431.

56 Watson, J. H. P. Critical current density of Pb-40%Bi alloys in porous glass / J. H. P. Watson, R. M. Hawk // Solid State Commun. – 1971. – V. 9. – P. 1993-1995.

57 Michel, D. Solidification and melting of gallium and mercury in porous glasses as studied by NMR and acoustic techniques / D. Michel, B. F. Borisov, E. V. Charnaya, W. D. Hoffmann, P. G. Plotnikov, Y. A. Kumzerov // Nanostruct. Mater. – 1999. – V. 12. – P. 515-518.

58 Богомолов, В. Н. Трехмерные кластеры. Решетки / В. Н. Богомолов, Т. М. Павлова // ФТП. – 1995. – Т. 29. – С. 826-833.

59 Виноградова, О. П. Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах / О. П. Виноградова, И. Е. Обыкновенная, А. И. Сидоров, В. А. Климов, Е. Б. Шадрин, С. Д. Ханин, Т. А. Хрущева // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 734-740.

60 Zaitsev-Zotov, S. V. Luttinger-liquid-like transport in long InSb nanowires / S. V. Zaitsev-Zotov, Y. A. Kumzerov, Y. A. Firsov, P. Monceau // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V. 12. – P. L303-L309.

61 Kumzerov, Y. Nanostructures within porous materials / Y. Kumzerov, S. Vakhrushev // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology.* – 2003. – Vol. 7. – P. 811-849.

62 Berry, A. D. Fabrication of GaAs and InAs wires in nanochannel glass / A. D. Berry, R. J. Tonucci, M. Fatemi // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V.69. – P. 2846-2848.

63 Hendershot, D. G. Organometallic chemical vapor deposition and characterization of indium phosphide nanocrystals in Vycor porous glass / D. G. Hendershot, D. K. Gaskill, B. L. Justus, M. Fatemi, A. D. Berry // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63. – P. 3324-3326.

64 Luong, J. C. Semiconductor microcrystallites in porous glass and their applications in optics / J. C. Luong // *Superlattices Microstruct.* – 1988. – V. 4. – P. 385-390.

65 Murase, N. Partially Reduced Cuprous Oxide Nanoparticles Formed in Porous Glass Reaction Fields / N. Murase, T. Yazawa // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84. – P. 2269-2273.

66 Wang, Y. G. Size driven phase transition in ferroelectric particles / Y. G. Wang, W. L. Zhong, P. L. Zhang // *Solid State Commun.* – 1994. – Vol. 90. – №. 5. – P. 329-332.

67 Wang, C. L. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model / C. L. Wang, Y. Xin, X. S. Wang, P. L. Zhang // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62. – № 17. – P. 11423-11427.

68 Sedykh, P. Ferroelectric phase transition in barium titanate nanoparticles / P. Sedykh, D. Michel // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79. – №. 13. – P. 134119.

69 Меределина, Т. А. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия / Т. А. Меределина, Е. В. Стукова, С. В. Барышников, А. Ю. Милинский // *Физика конденсированного*

состояния. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2018. – Т. 11 – № 2. – С. 9-15.

70 Милинский, А. Ю. Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах: автореф. ... д-ра. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Милинский Алексей Юрьевич. – Благовещенск, 2021. – 32 с.

71 Коротков, Л. Н. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле / Л. Н. Коротков, В. С. Дворников, В. А. Дядькин, А. А. Набережнов, А. А. Сысоева // Известия РАН: Сер. Физ. – 2007. – Т. 71. – № 10. – с. 1440-1444.

72 Kutnjak, Z. Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix / Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A. V. Fokin, Y. A. Kuzmerov, S. B. Vakhrushev // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123. – P. 084708-1–084708-5.

73 Vakhrushev, S. B. ^{23}Na Spin-Lattice Relaxation of Sodium Nitrite in Confined Geometry / S. B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. Fokin, A. A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 132102-1–132102-3.

74 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.

75 Baryshnikov, S. V. Dielectric properties of mesoporous sieves filled with NaNO_2 / S. V. Baryshnikov, C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann // Ferroelectrics. – 2008. – V. 363. – P. 177-186.

76 Tien, C. Nature of the ^{23}Na Spin Relaxation Increase Near the Ferroelectric Phase Transition in Bulk and Confined Sodium Nitrite / C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, D. Michel, W. Boehlmann // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 366. – P. 74-83.

77 Rysiakiewicz-Pasek, E. Nanocomposite Materials – Ferroelectric Nanoparticles Incorporated into Porous Matrix / E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, A. Ciz'man, A. Sieradzki // Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security (NATO Science for Peace and Security Series). – 2012. – P. 171-182.

78 Mu, R. The possible crossover effects of NaNO_3 confined in porous media: from bulk to clusters / R. Mu, F. Jin, S. H. Morgan, D. O. Henderson, E. Silberman // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 100. – Is. 10. – P. 7749-7753.

79 Mayoral, R. 3D long-range ordering in an SiO_2 submicrometer-sphere sintered superstructure / R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vazquez, M. Holgado, A. Blanco // Adv. Mater. – 1997. – V.9. – № 3. – P. 257-260.

80 Караева, О. А. Диэлектрические свойства композитов на основе дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония внедренных в пористые матрицы / О. А. Караева, Л. Н. Коротков, В. А. Тарнавич, А. А. Набережнов, Е. Rysiakiewicz-Pasek // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2009. – Т. 5. – №. 5. – С. 205-208.

81 Tarnavich, V. Effect of restricted geometry on structural phase transitions in KH_2PO_4 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ crystals / V. Tarnavich, L. Korotkov, O. Karaeva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek // Optica Applicata, – 2010. – Vol. XL. – № 2. – P. 305-309.

82 Korotkov, L. N. Coexistence of antiferroelectric and proton glass states in mixed $\text{K}_{0.26}(\text{NH}_4)_{0.74}\text{H}_2\text{PO}_4$ crystal under restricted geometry conditions / L. N. Korotkov, O. A. Karaeva, T. N. Korotkova, E. Rysiakiewicz-Pasek // Ferroelectrics. – 2010. – V 397. – P. 135-141.

83 Marcinişzyn, T. Phase transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -porous glass composites / T. Marcinişzyn, R. Poprawski, J. Komar, A. Sieradzki // Phase Transit. – 2010 – V. 83. – № 10–11. – P. 909-916.

84 Набережнов, А. А. Физические явления в диэлектрических и проводящих функциональных наноструктурах на основе пористых матриц: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.04 / Набережнов Александр Алексеевич. – Санкт-Петербург, 2014. – 213 с.

85 George, A. M. Cation dynamics and premelting in lithium metasilicate (Li_2SiO_3) and sodium metasilicate (Na_2SiO_3): A high-temperature NMR study /

A. M. George, P. Richet, J. F. Stebbins // American Mineralogist. – 1998. – V. 83. – № 11-12. – P. 1277-1284.

86 Richet, P. Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 / P. Richet, B. O. Mysen, D. Andrault // Physics and Chemistry of Minerals. – 1996. – Vol. 23. – № 3. – P. 157-172.

87 Richet, P. Premelting effects in minerals - an experimental study / P. Richet, J. Ingrin, B. O. Mysen, P. Courtial, and P. Gillet // Earth and Planetary Science Letters. – 1994. – Vol. 121. – № 3-4. – P. 589-600.

88 Milinskii, A. Yu. Phase Transitions in Nanocomposites Obtained by Introducing KNO_3 into the Pores of Nanosized Al_2O_3 Films / A. Yu. Milinskii, S. V. Baryshnikov // Nanoscience & Nanotechnology-Asia. – 2019. – V.9. – Iss.1. – P. 128-132.

89 Baryshnikov, S. V. Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves // S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, A. Yu. Milinskii et al. // Physica B. – 2010. – V. 405. – Iss. 16. – P. 3299-3302.

90 Baryshnikov, S. V. Dielectric and calorimetric investigations of KNO_3 in pores of nanoporous silica matrices MCM-41 / S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, A. Yu. Milinskiy, et al. // Physics of the Solid State. – 2012. – V. 54. № 3. – P. 594-599.

91 Милинский, А. Ю. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических нанокompозитах $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ / А. Ю. Милинский, С. В. Барышников // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. – № 2. – С. 69-75.

92 Милинский, А. Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 в нанопористых матрицах на основе пленок Al_2O_3 / А. Ю. Милинский, С. В. Барышников // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 543-546.

93 Милинский, А. Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ в нанопористых матрицах на основе Al_2O_3 / А. Ю. Милинский, С. В. Барышников, А. А. Антонов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 9. – С. 1759-1764.

94 Голицына, О. М. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов

/ О. М. Голицына, С. Н. Дрождин, В. Н. Нечаев, А. В. Висковатых, В. М. Кашкаров, А. Е. Гриднев, В. В. Чернышев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 479-484.

95 Михалева, Е. А. Теплоемкость и тепловое расширение нанокомпозитов триглицинсульфат–пористое стекло / Е. А. Михалева, И. Н. Флёрв, А. В. Карташев, М. В. Горев, М. С. Молокеев, Л. Н. Коротков, Е. Rysiakiewicz-Pasek // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – № 7. – С. 1328-1333.

96 Поправко, Н. Г. Структура и диэлектрические свойства нанокомпозитов с сегнетоэлектрическими включениями TGS и NaNO_2 / Н. Г. Поправко, О. В. Рогазинская, А. С. Сидоркин, С. Д. Миловидова // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2011. – № 2. – С. 32-36.

97 Рогазинская, О. В. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О. В. Рогазинская, С. Д. Миловидова, А. С. Сидоркин, В. В. Чернышев, Н. Г. Бабичева // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1430-1432.

98 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. Tien // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 7. – С. 1347-1350.

99 Tien, Ch. NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded in mesoporous sieves / Ch. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, D. Michel, W. Bohlmann // J. Phys.: Cond. Matter. – 2008. – № 20. – P. 215205.

100 Tilley, D. R. Landau theory of phase transitions in thick films / D. R. Tilley, B. Zeks // Solid State Commun. – 1984. – V. 49. – Is. 8. – P. 823-828.

101 Ishikawa, K. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles / K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – № 10. – P. 5852-1855.

102 Yadlovker, D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // Phys. Rev. B. – 2005. – № 71. – P. 184112.

103 Morozovska, A. N. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method / A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk // *Phys. Rev. B.* – 2006. – № 73. – P. 214106.

104 Пирозерский, А. Л. Модель Изинга сегнетоэлектрического фазового перехода в системе взаимодействующих малых частиц / А. Л. Пирозерский, Е. В. Чарная // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 572-576.

105 Kartashev, A. V. Adiabatic calorimetric study of the intense magnetocaloric effect and the heat capacity of $(\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ / A. V. Kartashev, I. N. Flerov, N. V. Volkov et al. // *Phys. Sol. St.* – 2008. – V. 50. – № 11. – P. 2115-2120.

106 Караева, О. А. Диэлектрические и механические свойства композиционных материалов на основе сополимеров винилиденфторида и пористого стекла: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Караева Оля Анатольевна. – Воронеж, 2010. – 142 с.

107 Gridnev, S. A. Low-frequency internal friction in ferroelectric $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 + 0.2 \text{ mass. \% La}$ ceramics / S. A. Gridnev, I. I. Popov, M. A. Kashirin, A. I. Bocharov // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2021. – № 889. – P. 161764.

108 ICDD PDF-2, Release, No.01-076-2222; No.00-004-0784.

109 Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник: том 1. / О. В. Мазурин, Т. Г. Швайко–Швайковская. – Л.: Наука, 1973. – 444 с.

110 Gridnev, S. A. «Freezing» of domain structure in Rb_2ZnCl_4 / S. A. Gridnev, L. A. Shuvalov, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov // *Ferroelectrics.* – 1993. – V. 140. – P. 145-149.

111 Gridnev, S. A. Relaxation of metastable states in incommensurate phase of Rb_2ZnCl_4 / S. A. Gridnev, V. V. Gorbatenko, B. N. Prasolov // *Ferroelectrics.* – 1995. – Vol. 164. – P. 349-352.

112 Janovec, V. On interpretation of thermal hysteresis near commensurate – incommensurate phase transition / V. Janovec, G. Godfroy, L. R. Godfroy // *Ferroelectrics.* – 1984. – Vol. 53. – P. 333-338.

- 113 Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов – под ред. Г. А. Смоленского. – Л.: Наука, 1971. – 476 с.
- 114 Гриднев, С. А. Сегнетоэлектрические кристаллы группы KN_2PO_4 : учебное пособие / С. А. Гриднев, Л. Н. Камышева, А. С. Сидоркин – Воронеж: ВПИ, 1981. – 116 с.
- 115 Поплавко, Ю. М. Физика диэлектриков: учеб. пособие для вузов / Ю. М. Поплавко. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. – 400 с.
- 116 Постников, В. С. Внутреннее трение в металлах / В. С. Постников. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1974. – 352 с.
- 117 Сидоркин, А. С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах / А. С. Сидоркин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 239 с.
- 118 Hirotsu, S. H. Elastic anomalies of Rb_2ZnCl_4 around the normal-incommensurate phase transition point / S. H. Hirotsu, K. Toyota, K. Hamano // J. Phys. Soc. Jap. – 1979. – V. 46. – P. 1389.
- 119 Gesi, K. Effect of hydrostatic pressure on the normal-incommensurate-ferroelectric transitions in Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , K_2ZnCl_4 / K. Gesi // Ferroelectrics. – 1985. – V. 63. – P. 413-421.
- 120 Schmidt, V. H. Domain wall freezing in KDP-type ferroelectrics / V. H. Schmidt, G. Bohannon, D. Arbogast, G. Tuthill. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – № 61. – P. 283-289.
- 121 Huang, Y. N. Domain Freezing in KDP and TGS / Y. N. Huang, Y. N. Wang, X. Li, Y. Ding // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – V. 32. – № 9(2). – P. 733.
- 122 Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
- 123 Горбатенко, В. В. Динамика доменных границ и солитонов в сегнетоэлектрическом кристалле Rb_2ZnCl_4 : дисс. ... канд. физ.- мат. Наук: 01.04.07 / Горбатенко Владимир Владимирович. – Воронеж, 1994. – 143 с.
- 124 Baranov, A. I. Relaxor-like dielectric relaxation: artifacts and intrinsic properties / A. I. Baranov // Ferroelectrics. – 2003. – V. 285. – P. 225-241.

125 Kang, B. S. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400–700 °C / B. S. Kang, S. K. Choi, C. H. Park // J. Appl. Phys. – 2003. – № 94. – P. 1904-1911.

126 Гриднев, С. А. Особенности внутреннего трения в несоразмерной фазе сегнетоэлектрика Rb_2ZnCl_4 / С. А. Гриднев, Б. Н. Прасолов, В. Г. Санников // В книге Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов. – М.: Наука, 1989. – С. 260-262.

127 Коротков, Л. Н. Переходы в релаксорное состояние и состояние дипольного стекла в смешанных кристаллах семейства дигидрофосфата калия / Л. Н. Коротков, Л. А. Шувалов // Кристаллография. – 2004. – Т. 49. – №5. – С. 920–930.

128 Коренблит, И. Я. Спиновые стекла и неэргодичность / И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер // УФН. – 1989. – Т. 157. – № 2. – С. 267-310.

129 Гинзбург, С. Л. Необратимые явления в спиновых стеклах / С. Л. Гинзбург. – М.: Наука, 1989. – 152 с.

130 Шувалов, Л. А. Влияние предыстории на поведение диэлектрической проницаемости Rb_2ZnCl_4 в области аномального теплового гистерезиса / Л. А. Шувалов, С. А. Гриднев, Б. Н. Прасолов, В. В. Горбатенко // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1990. – Т. 54. – № 4. – С. 726-728.

Список публикаций автора по теме диссертации

A1 Короткова, Т. Н. Диэлектрические свойства нанокомпозитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ / Т. Н. Короткова, Л. С. Стеклёнова, Е. Рысякиевич - Пасек, Л. Н. Коротков // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2017. – № 5. – С. 127-132.

A2 Коротков, Л. Н. Структура, диэлектрические и тепловые свойства тетрахлорцинката рубидия в пористых стеклах / Л. Н. Коротков, Л. С. Стеклёнова, И. Н. Флеров, Е. А. Михалева, Е. Рысякевич-Пасек, М. С. Молокеев, В. С. Бондарев, М. В. Горев, О. И. Сысоев // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 9. – С. 1182-1186.

A3 Korotkov, L. N. Dielectric response of Rb_2ZnCl_4 within porous aluminum oxide / L. N. Korotkov, L. S. Stekleneva, M. A. Pankova, E. M. Logoshina // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 567. – P. 74-81.

A4 Стеклёнова, Л. С. Влияние размеров пор на фазовые переходы в наночастицах тетрахлорцинката рубидия в пористых стеклянных матрицах / Л. С. Стеклёнова, А. А. Брянская, М. А. Панкова, С. В. Попов, Л. Н. Коротков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 362-368.

A5 Стеклёнова, Л. С. Диэлектрические свойства нанокомпозитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / Л. С. Стеклёнова, М. А. Панкова, Л. Н. Коротков // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2022. – № 3. – С. 19-28.

Материалы конференций:

A6 Stekleneva, L. S. Phase Transitions in Rb_2ZnCl_4 Particles under Restricted Geometry Conditions / L. S. Stekleneva, E. Rysiakiewicz-Pasek, I. N. Flerov, V. S. Bondarev, M. S. Molokeev, L. N. Korotkov // OAJ Materials and Devices. – 2019. – Vol. 4 (1). – 1506. – P. 46.

A7 Стеклёнова, Л. С. Диэлектрические свойства тетрахлорцинката рубидия в условиях ограниченной геометрии / Л. С. Стеклёнова, Л. Н. Коротков,

А. Н. Дудина // Тезисы докладов 57-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела». – Воронеж: ВГТУ, 2017. – С. 15.

A8 Стекленева, Л. С. Диэлектрические свойства тетрахлорцинката рубидия в условиях ограниченной геометрии / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков, Е. Rysiakiewicz-Pasek // Сборник докладов участников VIII Всероссийской конференции «Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях». – Курск, 2017. – С. 30–33.

A9 Стекленева, Л. С. Диэлектрические свойства нанокомпозитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков // Тезисы докладов 19 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектроники. – Санкт-Петербург: СПбПУ, 2017. – С. 122.

A10 Стекленева, Л. С. Диэлектрические и тепловые свойства нанокомпозитов $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков, И. Н. Флеров, А. Н. Рябцев, Н. А. Азарных // Тезисы докладов 58-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ. – Воронеж: ВГТУ, 2018. – С. 6.

A11 Stekleneva, L. S. Relaxor behavior of confined Rb_2ZnCl_4 / L. S. Stekleneva, E. Rysiakiewicz-Pasek, I. N. Flerov, M. S. Molokeev, T. N. Korotkova, L. N. Korotkov // Abstract Book of 14th Russia/ CIS/ Baltic/ Japan Symposium on Ferroelectricity. – Санкт-Петербург: Институт Иоффе, 2018. – С. 179.

A12 Stekleneva, L. S. Restricted geometry effect on phase transition in Rb_2ZnCl_4 / L. S. Stekleneva, E. Rysiakiewicz-Pasek, V. S. Bondarev, I. N. Flerov, M. S. Molokeev, L. N. Korotkov // Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference. – Ekaterinburg: Ural Federal University, 2018. – P. 212.

A13 Стекленева, Л. С. Фазовые переходы в частицах Rb_2ZnCl_4 в условиях ограниченной геометрии / Л. С. Стекленева, Е. Рысякевич-Пасек, И. Н. Флеров, М. S. Molokeev, V. S. Bondarev, Л. Н. Коротков // The Ninth International Seminar on Ferroelastic Physics. Abstract Book. – Voronezh, 2018. – P. 54.

A14 Стекленева, Л. С. Диэлектрические и тепловые свойства тетрахлорцинката рубидия в пористых стеклах / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков,

И. Н. Флеров, Е. А. Михалева, Е. Rysiakiewicz-Pasek, М. С. Молокеев, В. С. Бондарев, М. В. Горев // Тезисы докладов 59-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела». – Воронеж: ВГТУ, 2019. – С. 6.

A15 Стекленева, Л. С. Диэлектрическая релаксация в нанокompозите $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков, Е. Рысякевич-Пасек // Релаксационные явления в твердых телах. Материалы XXIV международной конференции. – 2019. – С. 119-120.

A16 Стекленева, Л. С. Диэлектрический отклик Rb_2ZnCl_4 в пористом оксиде алюминия / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков, Е. М. Логошина // Тезисы докладов 60-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела». – Воронеж: ВГТУ, 2020. – С. 39.

A17 Стекленева, Л. С. Диэлектрические свойства Rb_2ZnCl_4 в нанопористых матрицах Al_2O_3 / Л. С. Стекленева, Тхай Тхи Ми Зуен, Е. М. Логошина, Л. Н. Коротков // Тезисы докладов 61-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела». – Воронеж: ВГТУ, 2021. – С. 44-45.

A18 Стекленева, Л. С. Диэлектрические свойства нанокompозита $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков // Тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации». – Екатеринбург, 2021. – С. 309-310.

A19 Стекленева, Л. С. Фазовые состояния в нанокристаллах тетрахлорцинка рублидия в условиях ограниченной геометрии / Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах. Сборник трудов международной конференции посвященной 90-летию Дагестанского государственного университета. – Махачкала: Институт физики Дагестанского ФИЦ РАН, 2021. – С. 116.

A20 Брянская, А. А. Диэлектрические свойства композита $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ с диаметром пор матрицы 5 нм / А. А. Брянская, Л. С. Стекленева, Л. Н. Коротков

// Тезисы докладов 62-й отчетной научно-технической конференции ВГТУ, секция «Физика твердого тела». – Воронеж: ВГТУ, 2022. – С. 32-33.

A21 Короткова, Т. Н. Диэлектрические свойства нанокompозитов на основе тетрахлорцинка рублидия и оксида алюминия / Т. Н. Короткова, Л. С. Стеклёнева, Л. Н. Коротков // Сборник тезисов IV семинара «Современные нанотехнологии». – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2022. – С. 21.

A22 Коротков, Л. Н. Инфранизкочастотное внутреннее трение в нанокompозите $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{SiO}_2$ / Л. Н. Коротков, Л. С. Стеклёнева, Т. Н. Короткова, И. И. Попов, А. А. Камынин // Релаксационные явления в твердых телах. Материалы XXV Международной конференции. – Воронеж: ВГТУ, 2022. – С. 119-121.