

DOI: 10.18721/JPM.10109

УДК 537.226.33.

А.Ю. Милинский

Благовещенский государственный педагогический университет,
г. Благовещенск, Российская федерация,

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА – ИОДАТ КАЛИЯ

Исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства композитов на основе KIO_3 и нанокристаллической целлюлозы *Acetobacter Xylinum*. Обнаружено повышение температуры структурных переходов $IV \rightarrow III$ и $III \rightarrow II$ на 20 и 24 К, соответственно, для иодата калия в порах нанокристаллической целлюлозы относительно соответствующих переходов в объемном KIO_3 . Обсуждаются возможные причины, приводящие к увеличению температуры переходов.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА, ИОДАТ КАЛИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД.

Введение

Изучение свойств сегнетоэлектрических материалов, введенных в нанопористые матрицы, является актуальной задачей современной физики. Интерес к сегнетоэлектрическим нанокompозитам на основе пористых матриц обусловлен, прежде всего, перспективами их практического применения. В заполненных матрицах формируется ансамбль наночастиц, размер и взаимное расположение которых определяется геометрией сетки пор. В качестве матриц могут использоваться, например, пористые стекла, фотонные кристаллы, молекулярные сита, цеолиты, пористый оксид алюминия [1 – 5]. Имеется несколько работ, в которых для создания сегнетоэлектрических нанокompозитов в качестве несущей матрицы использовалась нанокристаллическая целлюлоза *Acetobacter Xylinum* (НКЦ) [6, 7]. НКЦ содержит большое количество параллельных друг другу наноканалов диаметром 50 – 100 нм, с длиной, превышающей этот диаметр в тысячи раз. Такая матрица обла-

дает большой сорбционной способностью благодаря высокой поверхностной энергии, связанной с расположением на поверхности наноканалов первичных ОН-групп.

Важными факторами, влияющими на свойства НКЦ и, следовательно, композитов на ее основе, является наличие заряда на ее поверхности и электростатическое взаимодействие между сегнетоэлектрическими включениями и матрицей.

Иодат калия KIO_3 в ограниченной геометрии исследовался ранее при введении в пористый оксид алюминия [9]. В статье описываются сегнетоэлектрические свойства плотного массива наностержней KIO_3 диаметром 43 нм и длиной 1 мкм, выращенных внутри пористой пленки оксида алюминия Al_2O_3 . Однако авторами не изучалось влияние ограниченной геометрии на фазовые переходы в иодате калия.

В настоящей работе приводятся результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств нанокompозитов на основе иодата калия, внедренного в нанокристаллическую целлюлозу *Acetobacter*

Xylinum, в температурном интервале 100 – 400 К. В качестве сравнения аналогичные исследования проведены для объемного иодата калия.

Образцы и методика эксперимента

Согласно недавним исследованиям [10], иодат калия представляет собой несобственный сегнетоэлектрик, который претерпевает пять фазовых переходов при следующих значениях температуры:

- около 485 К (из фазы I в фазу II);
- 345,5 К (из фазы II в фазу III);
- 258 К (при охлаждении) / 263 К (при нагреве) (из фазы III в фазу IV);
- 113 К (из фазы IV в фазу V);
- при 33 К (из фазы V в фазу VI).

Кроме того, наблюдается аномалия при температуре (428 ± 2) К [10], соответствующая изменению типа электрической проводимости и не относящаяся к какому-либо фазовому переходу [11].

Кристалл KIO_3 в фазе I обладает ромбоэдрической структурой с симметрией $R3m$, и, таким образом, является сегнетоэлектриком с полярной исходной фазой [12]. Моноклинная фаза II обладает симметрией Pm , и триклинная фаза III – симметрией $P1$ [11].

Низкотемпературные фазы KIO_3 [11] также имеют триклинную структуру, а переходы III → IV и IV → V связаны лишь с незначительными изменениями в расположении атомов [12, 13].

Для измерения диэлектрических свойств использовался цифровой измеритель импеданса E7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева со скоростью 1 К/мин. Температура измерялась с помощью цифрового термометра ТС-6621 с точностью около 0,1 К. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов не превышала 5 %.

Установка для температурных исследований амплитуды высших гармоник включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра – компьютер

с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET-230 и программным обеспечением ZetLab.

В сегнетоэлектриках, при приложении электрического поля E , много меньшего, чем коэрцитивное, не происходит переключения поляризации. В связи с этим, электрическое смещение D при описании разлагается в степенной ряд по E :

$$D = P_s + \epsilon_0 \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \epsilon_0^2 \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \epsilon_0^3 \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots + \frac{1}{n!} \epsilon_0^n \frac{\partial^n P}{\partial E^n} E^n = P_s + \epsilon_1 \epsilon_0 E + \epsilon_2 \epsilon_0^2 E^2 + \epsilon_3 \epsilon_0^3 E^3 \dots, \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация; ϵ_1 – линейная диэлектрическая проницаемость; ϵ_2, ϵ_3 – величины диэлектрической проницаемости второго и третьего порядка.

В сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебрегать даже в относительно низком электрическом поле. При приложении к образцу электрического поля, меняющегося по закону $E = E_0 \sin(\omega t)$, в токе через резистор в результате нелинейной зависимости $D(E)$ будут присутствовать высшие гармоники на частотах $2\omega, 3\omega$ и т. д., амплитуды которых будут определяться значениями ϵ_2, ϵ_3 и т. д. соответственно.

В настоящей работе исследовалась генерация третьей гармоники. В качестве величины, характеризующей интенсивность ее генерации, использовалось отношение амплитуды напряжения на частоте 3ω к амплитуде подаваемого на образец напряжения – коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ [14]. Напряженность поля на образцах составляла около 300 В/см.

Перед изготовлением композитов, из гель-пленок НКЦ частично удаляли влагу при помощи фильтровальной бумаги так, чтобы толщина образца уменьшилась в два раза. Внедрение иодата калия проводили из насыщенного водного раствора при температуре около 300 К. После этого образец высушивали при температуре 370 К в течение 10 ч. На полученные образцы наносили электроды с использованием индиевогаллиевой пасты. Ориентация наноканалов

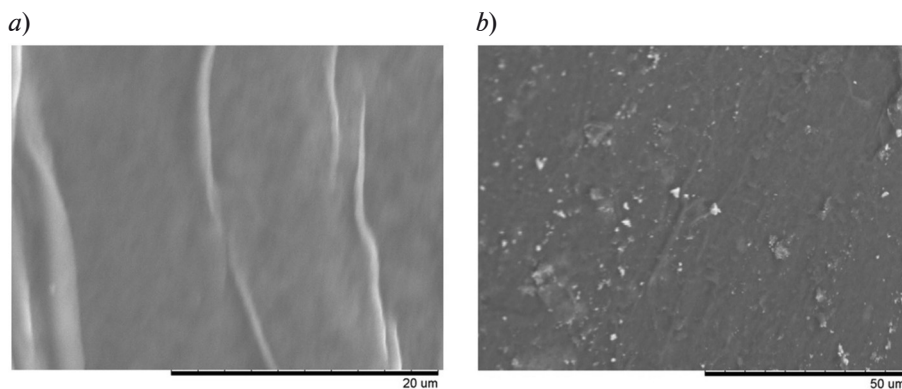


Рис. 1. Микрофотографии поверхности НКЦ (а) и нанокompозита НКЦ – КЮ₃ (b) (использован электронный микроскоп Hitachi ТМ-1000)

НКЦ выбиралась таким образом, чтобы электроды были им параллельны.

На рис. 1 представлены поверхность высушенного образца НКЦ (рис. 1, а) и поверхность нанокompозита НКЦ – КЮ₃ (рис. 1, б). На рис. 1, б видно, что на поверхности НКЦ имеется большое количество объемного иодата калия, не вошедшего в поры. Следовательно, диэлектрический отклик полученных образцов должен содержать вклад как объемного, так и наноструктурированного КЮ₃.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ' для поликристаллического образца КЮ₃, определенная на частоте 1 кГц, показана на рис. 2, а. Видно, что зависимость $\epsilon'(T)$ имеет четыре аномалии в интервале температур 80 – 500 К: наблюдаются выраженные пики диэлектрической проницаемости при значениях температуры 113, 263 и 345 К, а также резкое уменьшение ϵ' (485 К), что характерно для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов [15]. Аномалий вблизи температуры 428 К обнаружено не было. Пунктирными линиями на рис. 2, а показаны температурные границы фаз в иодате калия [11].

Согласно результатам измерений, коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ зависит от температуры и имеет аномалии при фазовых переходах V → IV, IV → III, III → II (рис. 2, б). Аномалий при фазовом переходе

II → I не наблюдается. Пунктирными линиями также показаны границы фаз.

Обсудим возможные причины поведения полученной зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$. Согласно работе [16], полная спонтанная поляризация P_s в моноклинном иодате калия состоит из двух качественно различных, взаимно перпендикулярных составляющих:

три компоненты, которые не переориентируемы и параллельны полярным осям исходной фазы I;

три компоненты, переключаемые на 120°.

Эти составляющие получили названия как непереориентируемая пироэлектрическая поляризация P_{sp} и переориентируемая сегнетоэлектрическая поляризация P_{sf} . Обе составляющие P_{sp} и P_{sf} зависят от температуры. Особенностью свойств иодата калия является неравенство $P_{sp} \gg P_{sf}$. Фазовый переход при температуре 485 К сопровождается обнулением сегнетоэлектрической компоненты P_{sf} , и общая поляризация образца равна P_{sp} . Однако, как известно, в пироэлектрических кристаллах нелинейность диэлектрических свойств отсутствует даже в сильных электрических полях и компонента P_{sf} не может быть причиной столь большого значения коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в параэлектрической фазе [17]. Можно предположить, что высокая нелинейность связана с пьезоэлектрическими свойствами кристаллов иодата калия в параэлектрической фазе вследствие его нецентросимметричной структуры [12].

Температурные зависимости емкости C

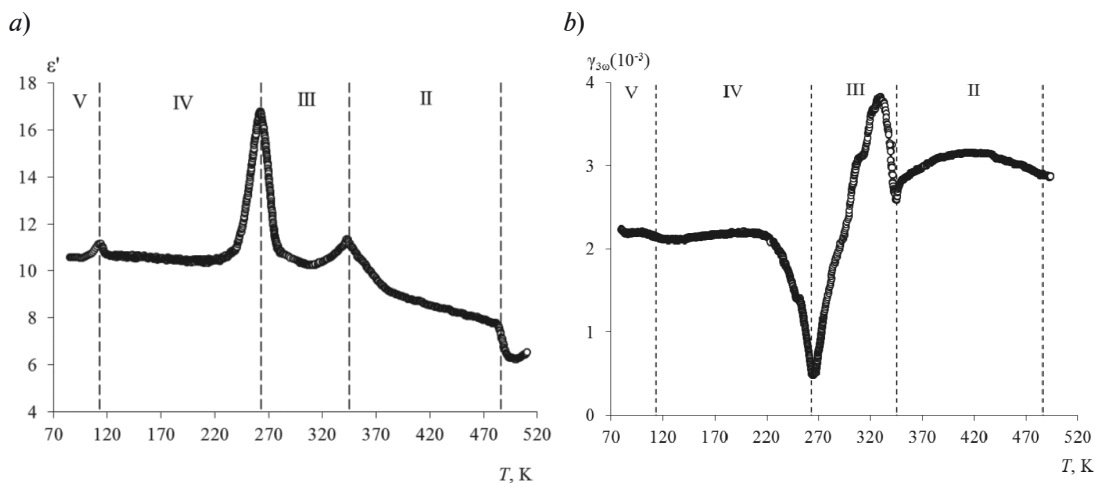


Рис. 2. Температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости (а) и коэффициента третьей гармоники (b) поликристаллического иодата калия. Температурные границы фаз показаны пунктиром

и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для НКЦ, заполненной KIO_3 , показаны на рис. 3. На кривой $C(T)$ прослеживаются четыре аномалии при температурах 264 ± 1 , 283 ± 1 , 346 ± 1 и 370 ± 1 К, соответствующие фазовым переходам (рис. 3, а). Других аномалий в температурном интервале 80 – 360 К не наблюдалось. Присутствие объемного иодата калия, не вошедшего в поры, проявляется в наличии небольшого максимума на кривой $C(T)$ и минимума на температурной зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ (рис. 3, b) при температуре 264 ± 1 К, которые соответствуют фазовому переходу из фазы IV в фазу III.

Острый максимум при температуре 283 ± 1 К на кривой $C(T)$ соответствует фазовому переходу из фазы IV в фазу III для наноструктурированного KIO_3 , находящегося в каналах нанокристаллической целлюлозы.

Коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при фазовом переходе IV → III для наноструктурированного (как и для объемного) иодата калия (рис. 3, b), принимает минимальное значение и при дальнейшем нагревании возрастает примерно в четыре раза. Таким образом, по данным температурных исследований емкости и коэффициента третьей гармоники, повышение температу-

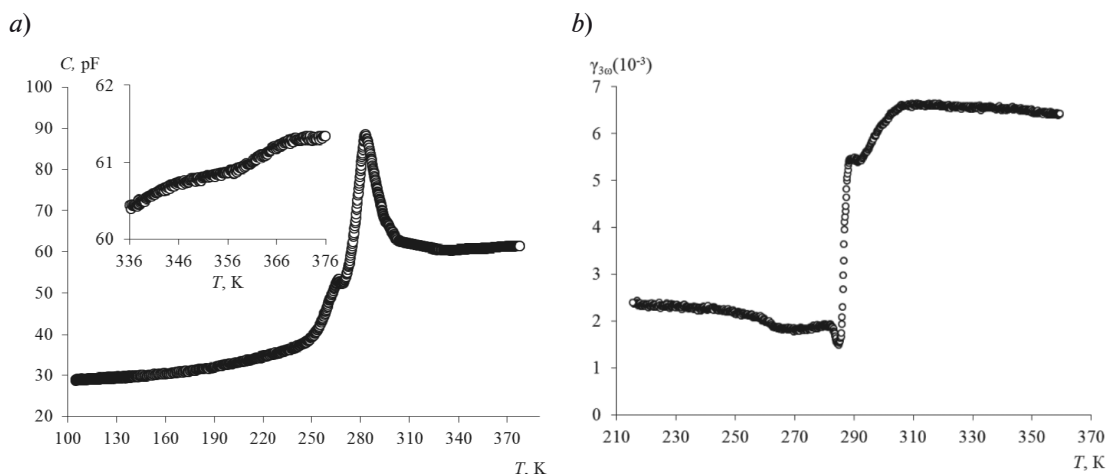


Рис. 3. Температурные зависимости емкости (а) и коэффициента третьей гармоники (b) для нанокompозита НКЦ – KIO_3 (частота – 2 кГц). На вставке представлен температурный ход емкости в интервале 336 – 386 К (частота – 1 кГц)



ры перехода из фазы IV в фазу III для KIO_3 в порах НКЦ, по сравнению с объемным KIO_3 , составляет около 20 К.

Фазовый переход из фазы III в фазу II для композита с иодатом калия также наблюдается в виде двух размытых пиков на зависимости $C(T)$: первый – около 346 ± 1 К (он соответствует объемному KIO_3), второй – при температуре 370 ± 1 К (соответствует наноструктурированному KIO_3 , см. вставку на рис. 3, а). Коэффициент гармоник $\gamma_{3\omega}$ при данных температурах аномалий не имеет, что связано с малыми изменениями емкости композита около температур 346 и 370 К.

Таким образом, на основании полученной зависимости $C(T)$ можно заключить, что температура перехода из фазы III в фазу II для наноструктурированного KIO_3 повышается примерно на 24 К по сравнению с объемным иодатом калия.

Возрастание температур структурных фазовых переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ для KIO_3 в условиях ограниченной геометрии не согласуется с предсказаниями теоретических моделей размерных эффектов в сегнетоэлектриках, основанных на теории Ландау или модели Изинга [18]. Эти модели предсказывают сдвиг сегнетоэлектрического перехода в глубь сегнетоэлектрической фазы, т. е. в сторону низких температур. Ранее для нитрита натрия в порах молекулярных сит МСМ-41 и SBA-15 и опалов, а также сегнетовой соли в порах молекулярных сит было получено понижение температуры фазового перехода (см. работы [1, 19] и ссылки в них). С другой стороны, для тех же сегнетоэлектриков в пористом оксиде алюминия наблюдалось расширение области существования сегнетоэлектрической фазы [20, 21]. Повышение фазового

перехода связывалось с взаимодействием сегнетоэлектрических частиц в порах со стенками матриц, с геометрией пор (см. работу [21] и ссылки в ней), а также с диполь-дипольным взаимодействием между отдельными сегнетоэлектрическими частицами композита [22]. Таким образом, для композита на основе KIO_3 и НКЦ возрастание температуры переходов может объясняться диполь-дипольным взаимодействием частиц со стенками пор матрицы НКЦ. Это взаимодействие приводит к фиксации полярного состояния в наночастицах KIO_3 . В пользу такого объяснения говорит наличие на стенках наноканалов НКЦ первичных гидроксильных ОН-групп. Ранее повышение температуры на 9 К наблюдалось для нанокompозитов триглицинсульфат/НКЦ [6, 7].

Заключение

В настоящей работе получены и исследованы нанокompозиты на основе иодата калия и нанокристаллической целлюлозы. Обнаружено значительное повышение температуры фазовых переходов между сегнетоэлектрическими фазами наноструктурированного иодата калия, находящегося в порах НКЦ. Температуры переходов из фазы IV в фазу III и из фазы III в фазу II повышаются приблизительно на 20 и 24 К соответственно. Существенное повышение температуры переходов для иодата калия не согласуется с теоретическими моделями влияния размерного эффекта на сегнетоэлектрический фазовый переход в изолированных малых частицах. Наблюдаемый эффект приписывается взаимодействию частиц со стенками каналов матрицы НКЦ, что приводит к фиксации полярного состояния в наночастицах KIO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Pankova S.V., Poborchii V.V., Solovov V.G. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles // J. Phys.: Cond. Matter. 1996. Vol. 8. No. 12. Pp. L203–L206.
[2] Yadlovker D., Berger S. Uniform orientation and size of ferroelectric domains // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. No. 18. Pp. 184112-1–184112-6.
[3] Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Гойхман А.Ю., Tien C., Lee M.K.,

Chang L.J. Диэлектрические свойства нанопористой матрицы МСМ-41, заполненной сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. С. 987–990.
[4] Sieradzki A., Komar J., Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Poprawski R. Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses // Ferroelectrics. 2010. Vol. 402. No. 1. Pp. 60–65.

[5] **Baryshnikov S.V., Milinskiy A.Yu., Charnaya E.V., Bugaev A.S., Samoylovich M.I.** Dielectric studies of ferroelectric NH_4HSO_4 nanoparticles embedded into porous matrices // *Ferroelectrics*. 2016. Vol. 493. No. 1. Pp. 85–92.

[6] **Нгуен Х.Т., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогазинская О.В.** Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом // *ФТТ*. 2015. Т. 57. № 3. С. 491–494.

[7] **Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V.** Investigation of dielectric relaxation in ferroelectric composite nanocrystalline cellulose-triglycine sulfate // *Ferroelectrics*. 2016. Vol. 498. No. 1. Pp. 27–35.

[8] **Baklagina Yu.G., Khripunov A.K., Tkachenko A.A., et al.** Structural parameters of cellulose produced by *Acetobacter Xylinum* and their variation in the course of drying of gel films // *J. Appl. Chem.* 2003. Vol. 76. No. 6. Pp. 989–996.

[9] **Yasinov R., Nitzani M., Berger S.** Ferroelectric properties of KIO_3 nanorods grown inside aluminum oxide pores // *Ferroelectrics*. 2009. Vol. 390. No. 1. Pp. 153–159.

[10] **Herlach F.** Kernquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkaliiodate // *Helv. Phys. Acta*. 1961. Vol. 34. No. 4. Pp. 305–330.

[11] **Maeda M., Takagi M., Suzuki I.** Temperature dependences of dielectric, elastic and piezoelectric properties of KIO_3 single crystals associated with the successive phase transitions // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2000. Vol. 69. No. 1. Pp. 267–275.

[12] **Crane G.R.** The relation of physical properties to the symmetry of potassium iodate // *J. Appl. Cryst.* 1972. Vol. 5. No. 5. Pp. 360–365.

[13] **Brooker M.H., Shapter J.G.** Raman studies of the phase transition in KClO_3 // *J. Phys. Chem. Solids*. 1989. Vol. 50. No. 11. Pp. 1087–1094.

[14] **Барышников С.В., Чарная Е.В., Ми-**

линский А.Ю., Шацкая Ю.А., Michel D. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 3. С. 594–599.

[15] **Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.** Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 245 с.

[16] **Ivanov N.R., Shuvalov L.A., Chikgladze O.A.** KIO_3 – The first ferroelectric with non-reorientable and non- 180° switchable components of spontaneous polarization // *Phys. Lett.* 1973. Vol. 45A. No. 6. Pp. 437–438.

[17] **Lines M.E., Glass A.M.** Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, 2001. 696 p.

[18] **Wang C.L., Xin Y., Wang X.S., Zhong W.L.** Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. No. 17. Pp. 11423–11427.

[19] **Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V., Michel D., Buhlmann W.J.** NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded in mesoporous sieves // *Phys.: Cond. Matter*. 2008. Vol. 20. No. 21. P. 215205 (6p).

[20] **Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В., Милинский А.Ю., Тien C.** Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью // *ФТТ*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1347–1350.

[21] **Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V.** Ferroelectricity and gradual melting in NaNO_2 particles confined within porous alumina // *Phys. Stat. Solidi. b*. 2009. Vol. 246. No. 10. Pp. 2346–2351.

[22] **Charnaya E.V., Pirozerskii A.L., Tien C., Lee M.K.** Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 350. No. 1. Pp. 75–80.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовещенск, Российская Федерация.

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104
a.milinskiy@mail.ru

Milinskiy A.Yu. DIELECTRIC PROPERTIES OF THE NANOCRYSTALLINE CELLULOSE – POTASSIUM IODIDE COMPOSITES.

The linear and nonlinear dielectric properties of composites based on KIO_3 and nanocrystalline *Acetobacter Xylinum* cellulose have been studied. This cellulose is structured so that it has a large amount of nano-channels with parallel arrangement and with diameters of 50 – 100 nm whose lengths exceed the diameters by thousands of times. The behavior of the linear dielectric permittivity of bulk KIO_3 was found to have four anomalies at the temperatures corresponding to phase transitions. The temperature elevations of 20 and 24 K, respectively, for the IV → III and III → II structural transitions were revealed for the KIO_3



in the pores of nanocrystalline cellulose relative to corresponding transition temperatures in the bulk KIO_3 . Possible causes for the revealed temperature elevations were discussed.

NANOCRYSTALLINE CELLULOSE, POTASSIUM IODATE, DIELECTRIC CONSTANT, PHASE TRANSITION.

REFERENCES

- [1] **S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovev**, The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles, *J. Phys.: Cond. Matter.* 8 (12) (1996) L203–L206.
- [2] **D. Yadlovker, S. Berger**, Uniform orientation and size of ferroelectric domains, *Phys. Rev. B.* 71 (18) (2005) 184112-1–184112-6.
- [3] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, et al.**, Dielectric properties of the nanoporous MSM-41 matrix filled with the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ferroelectric, *Physics of the Solid States.* 55 (5) (2013) 1070–1073.
- [4] **A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, et al.**, Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, *Ferroelectrics.* 402 (1) (2010) 60–65.
- [5] **S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, et al.**, Dielectric studies of ferroelectric NH_4HSO_4 nanoparticles embedded into porous matrices, *Ferroelectrics.* 493 (1) (2016) 85–92.
- [6] **H.T. Nguyen, S.D. Milovidova, A.S. Sidorkin, O.V. Rogazinskaya**, Dielectric properties of composite based on nanocrystalline cellulose with triglycine sulfate, *Physics of the Solid States.* 57 (3) (2015) 503–506.
- [7] **H.T. Nguyen, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova, O.V. Rogazinskaya**, Investigation of dielectric relaxation in ferroelectric composite nanocrystalline cellulose-triglycine sulfate, *Ferroelectrics.* 498 (1) (2016) 27–35.
- [8] **Yu.G. Baklagina, A.K. Khripunov, A.A. Tkachenko, et al.**, Structural parameters of cellulose produced by *Acetobacter Xylinum* and their variation in the course of drying of gel films, *J. Appl. Chem.* Vol. 76 (6) (2003) 989–996.
- [9] **R. Yasinov, M. Nitzani, S. Berger**, Ferroelectric properties of KIO_3 nanorods grown inside aluminum oxide pores, *Ferroelectrics.* 390 (1) (2009) 153–159.
- [10] **F. Herlach**, Kernquadrupolresonanzen, Phasenumwandlungen und Ferroelektrizität der Alkaliiodate, *Helv. Phys. Acta.* 34 (4) (1961) 305–330.
- [11] **M. Maeda, M. Takagi, I. Suzuki**, Temperature dependences of dielectric, elastic and piezoelectric properties of KIO_3 single crystals associated with the successive phase transitions, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (1) (2000) 267–275.
- [12] **G.R. Crane**, The relation of physical properties to the symmetry of potassium iodate, *J. Appl. Cryst.* 5 (5) (1972) 360–365.
- [13] **M.H. Brooker, J.G. Shapter**, Raman studies of the phase transition in KClO_3 , *J. Phys. Chem. Solids.* 50 (11) (1989) 1087–1094.
- [14] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy**, Dielectric and calorimetric investigations of KNO_3 in pores of nanoporous silica matrices MCM-41, *Physics of the Solid States.* 54 (3) (2012) 636–641.
- [15] **Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov**, Fazovyye perekhody i simmetriya kristallov [Phase transitions and crystal symmetry], Moscow, Nauka, 1984.
- [16] **N.R. Ivanov, L.A. Shuvalov, O.A. Chikgladze**, KIO_3 – The first ferroelectric with non-reorientable and non-180° switchable components of spontaneous polarization, *Phys. Lett.* 1973. 45A (6) (1973) 437–438.
- [17] **M.E. Lines, A.M. Glass**, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford, Clarendon Press, 2001.
- [18] **C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong**, Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model, *Phys. Rev. B.* 62 (17) (2000) 11423–11427.
- [19] **C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, et al.**, NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded in mesoporous sieves, *Phys.: Cond. Matter.* 20 (21) (2008) 215205.
- [20] **S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, E.V. Stukova, et al.**, Dielectric studies of nanoporous alumina films filled with the Rochelle salt, *Physics of the Solid States.* 52 (7) (2010) 1444–1447.
- [21] **C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov**, Ferroelectricity and gradual melting in NaNO_2 particles confined within porous alumina, *Phys. Stat. Solidi b.* 246 (10) (2009) 2346–2351.
- [22] **E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee**, Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles, *Ferroelectrics.* 350 (1) (2007) 75–80.

THE AUTHOR

MILINSKIY Aleksey Yu.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

a.milinskiy@mail.ru