

**Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский  
государственный политехнический университет»**

На правах рукописи

**НАБЕРЕЖНОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСЕЕВИЧ**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И  
ПРОВОДЯЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ НА  
ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ.**

01.04.04 физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени доктора  
физико-математических наук

Научный консультант  
Доктор физико-математических наук.  
Вахрушев Сергей Борисович

Санкт-Петербург – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список условных обозначений и сокращений.....	5
<b><u>Введение</u></b> .....	7
<b><u>Глава 1</u></b> Объекты исследования и их характеристика.....	27
1.1 Пористые матрицы.....	27
1.1.1. Пористые боросиликатные стекла.....	27
1.1.2. Хризотилловый асбест.....	30
1.1.3. Искусственные опалы.....	37
1.1.4. Железосодержащие двухфазные и пористые щелочно-боросиликатные стекла.....	39
1.4.1.1 Двухфазные (непористые) железосодержащие стекла.....	42
1.4.1.2 Пористые железосодержащие стекла Fe <sub>20</sub> -MIP и Fe <sub>20</sub> -MAP.....	46
1.2 Объекты исследования.....	54
1.2.1 Диэлектрики.....	54
1.2.2 Металлы.....	58
1.2.3. Оксид меди (CuO).....	61
1.3 Методы приготовления образцов.....	62
<b><i>Основные результаты и выводы</i></b> .....	66

<b><u>Глава 2</u></b>	Диэлектрические и упругие свойства НКМ, содержащих внедренные диэлектрики.....	<b>67</b>
2.1.	Наноконпозиты с твердыми растворами $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$ .....	<b>67</b>
2.2.	Нитрат калия в ограниченной геометрии.....	<b>79</b>
2.3.	Диэлектрический отклик наноконпозита $\text{KD}_2\text{PO}_4+\text{PG7}$ .....	<b>83</b>
2.4.	Упругие свойства наноконпозита $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ .....	<b>85</b>
	<b><i>Основные результаты и выводы</i></b> .....	<b>87</b>
<b><u>Глава 3</u></b>	Структура и фазовые переходы в материалах, находящихся в условиях ограниченной геометрии.....	<b>89</b>
3.1	Кристаллическая структура НКМ с внедренными диэлектриками.....	<b>89</b>
3.2	Фазовые переходы в наноконпозитах, содержащих внедренные диэлектрики.....	<b>97</b>
3.2.1	Твердые растворы $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ .....	<b>97</b>
3.2.2	KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и ADP ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ), введенные в PG320. ....	<b>104</b>
3.3	Ограниченная геометрия и метастабильные фазы.....	<b>107</b>
3.3.1	НКМ с сегнетоэлектриком $\text{KD}_2\text{PO}_4$ (DKDP).....	<b>107</b>
3.3.2	Наноконпозиты с нитратом калия.....	<b>109</b>
3.3.3	Наночастицы CuO, синтезированные в пористом стекле.....	<b>111</b>

<b><i>Основные результаты и выводы</i></b> .....	<b>115</b>
<b><u>Глава 4</u> Атомные колебания в наночастицах нитрита натрия</b> .....	<b>117</b>
<b><i>Основные результаты и выводы</i></b> .....	<b>127</b>
<b><u>Глава 5</u> Металлы в условиях искусственно</b> ограниченной геометрии.....	<b>129</b>
5.1 Кристаллическая структура легкоплавких металлов, внедренных в пористые стекла, и размеры частиц.....	<b>129</b>
5.2 Динамика решетки в наночастицах свинца и олова.....	<b>137</b>
5.2.1 Фононные спектры частиц свинца в PG7.....	<b>137</b>
5.2.2 Фононные спектры частиц олова в PG7.....	<b>145</b>
5.3 Фазовые переходы «плавление-отвердевание» в наночастицах легкоплавких металлов.....	<b>151</b>
5.4 Смещение рентгеновских $K_{\alpha 1}$ линий для НКМ с внедренными металлами.....	<b>155</b>
<b><i>Основные результаты и выводы</i></b> .....	<b>163</b>
<b><u>Заключение</u></b> .....	<b>165</b>
Список публикаций автора.....	<b>169</b>
Благодарности .....	<b>179</b>
Библиография.....	<b>180</b>

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

НКМ – нанокompозитные материалы

FeRAM – сегнетоэлектрическая память

MRAM – магниторезистивная память

CRAM или PC Memory – память на основе изменения фазового состояния вещества (Chalkogenide Random Access Memory, сайт компании BAE <http://www.eis.na.bayesystems.com>)

NRAM – память на основе наномеханических переключателей (сайт компании - [www.nantero.com](http://www.nantero.com))

ФП – фазовый переход

MCM-41 (Mobil Company Material) – мезопористое молекулярное сито – инертная матрица из аморфного кремния с системой плотноупакованных параллельных каналов производства компании Mobil [1].

SBA-15 (Santa Barbara Amorphous type material) – материал, аналогичный MCM-41, впервые изготовленный в Калифорнийском университете (Санта Барбара) [2]

ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка

ГЦК - гранецентрированная кубическая решетка

АФ - антиферромагнетик

КФ – кремнеземная фаза

ХНФ – химически нестабильная фаза

МИП (MIP) – микропористые стекла

МАП (MAP) – макропористые стекла

PG – porous glass – пористое стекло. Цифры после буквенной аббревиатуры указывают средний диаметр пор в нанометрах

ПЭМ (TEM) – просвечивающая электронная микроскопия

SANS – small angle neutron scattering – малоугловое рассеяние нейтронов

ЩБС – щелочно-боросиликатное стекло;

СКВИД (SQUID) – сверхпроводящий квантовый интерферометр

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

МСМ – магнитно-силовая микроскопия;

Fe15 – двухфазное щелочно-боросиликатное стекло, содержащее 15 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходной шихте;

Fe20 – двухфазное щелочно-боросиликатное стекло, содержащее 20 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходной шихте;

Fe25 – двухфазное щелочно-боросиликатное стекло, содержащее 25 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходной шихте;

Fe20 MIP – микропористое стекло, изготовленное из Fe20 методом одностадийного травления;

Fe20 MAP – макропористое стекло, изготовленное из Fe20 методом двустадийного травления;

FC (Field Cooling) – режим измерения температурной зависимости намагниченности в приложенном магнитном поле;

ZFC (Zero Field Cooling,) – режим измерения температурной зависимости намагниченности после охлаждения в нулевом магнитном поле.

#### Примечание

*Если на авторских рисунках, приведенных в тексте диссертации, ошибки не указаны, то они (ошибки) не превышают размера символов.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность проблемы**

Изучение нанокompозитных материалов (НКМ) в последние годы стимулируется тем, что у них обнаружен целый ряд необычных макроскопических свойств, которые интересны не только с точки зрения фундаментальной науки, но и для практического применения. Появление этих свойств во многом связано с рядом принципиальных отличий наночастиц от массивного материала:

- корреляционные длины взаимодействий становятся сравнимыми (или даже больше) характерного размера частицы,
- число атомов в поверхностных слоях сравнимо с общим числом атомов в частице,
- для атомов на поверхности локальная симметрия существенно отличается от симметрии массивного материала, при этом существует взаимодействие с окружающей средой или стенками канала матрицы, которое принципиально отличается от взаимодействия между внутренними атомами внедренного вещества.

Физические свойства систем, состоящих из ультрамалых частиц, фазовые переходы и критические явления, происходящие в них, интенсивно исследуются в последние годы, поскольку оказываются востребованными нанокompозитные материалы, проявляющие необычные электронные, тепловые, структурные, оптические и др. свойства, определяемые пониженной размерностью и квантовыми размерными эффектами. Создание на основе таких материалов каких-либо электронных устройств требует обеспечения стабильности этих наноструктур, характеризующихся малым объемом и большой площадью поверхности, и понимания роли интерфейса «матрица – внедренный материал» в

формировании этих уникальных свойств. В последние годы все более пристальное внимание привлекают сегнетоэлектрические и диэлектрические наноматериалы, поскольку они показали перспективность своего использования в качестве элементов долговременной памяти и/или долговременных носителей информации с высокой стабильностью и надежностью работы (FERAM), активных оптоэлектронных устройств (перестраиваемых фотонных кристаллов), оптоволоконных линий связи и т.п. Кроме того еще в 2005 году от имени Международного комитета производителей (<http://www.sia-online.org/>) было обнародовано заявление о начале перехода к посткремниевой эре в схемотехнике. Основная идея, сформулированная в этом заявлении, - это развитие принципиально новых подходов, базирующихся на применении совершенно новых физических принципов и механизмов. Так, например, в области хранения и обработки информации выделено 4 основных подхода: перемещение заряда в кристалле (молекуле) - сегнетоэлектрическая память FeRAM; магниторезистивная память MRAM, т.е. изменение сопротивления ячейки под действием магнитного поля; изменение фазового состояния вещества (и связанных с ним электрических и магнитных свойств) - CRAM или PC Memory; NRAM, в которой используются наномеханические переключатели с двумя стабильными положениями.

Один из методов получения НКМ - введение (или синтез) веществ непосредственно в порах пористой матрицы с характерным средним диаметром пор от единиц до сотен нанометров, причем диаметр пор является контролируемым параметром. Этот подход достаточно прост в осуществлении, дает возможность шаг за шагом проследить влияние размера частицы на наблюдаемые макроскопические свойства, не требует значительных финансовых затрат, позволяет получать большие объемы исследуемых материалов, что значительно расширяет набор экспериментальных методов, с помощью которых можно проводить



исследования, а это, в свою очередь, существенно повышает надежность и информативность полученных результатов.

Об актуальности проблемы свидетельствует и тот факт, что исследования выполнялись при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований. Автор с 2003 года являлся и является руководителем 4 инициативных проектов РФФИ: в 2003-2005, 2006-2008, 2009-2011 и 2012-2014 по тематике диссертации. В пользу актуальности проблемы свидетельствует и предоставление экспериментального времени для проведения измерений рядом ведущих российских и международных центров таких, как ОИЯИ (Дубна, Россия), ESRF (Grenoble, Франция), LLB (Saclay, Франция), HZB (Berlin, Германия), ILL (Гренобль, Франция), Международная магнитная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур (Вроцлав, Польша), где отбор проводится международным экспертным советом на конкурсной основе.

### **Современное состояние исследований**

Физические свойства систем, состоящих из ультрамалых частиц, фазовые переходы и критические явления, происходящие в них, интенсивно исследуются в последние годы, поскольку оказываются востребованными нанокompозитные материалы, проявляющие необычные электронные, тепловые, структурные, оптические и др. свойства, определяемые пониженной размерностью и квантовыми размерными эффектами. Создание на основе таких материалов каких-либо электронных устройств требует обеспечения стабильности этих наноструктур, характеризующихся малым объемом и большой площадью поверхности, и понимания роли интерфейса «матрица – внедренный материал» в формировании этих уникальных свойств. НКМ на основе природных и искусственных пористых матриц представляют особый интерес, так как

они образуют системы с различной размерностью и топологией нанокластеров в зависимости от размеров и топологии пор, поверхностного натяжения, смачиваемости и других особенностей взаимодействия внедренного материала и пористой матрицы [3].

В настоящее время фазовые переходы и особенности макроскопических физических свойств в подобных материалах широко исследуются во всем мире с привлечением различных экспериментальных методик [4]. Для фазовых переходов ФП «плавление-отвердевание» обнаружен ряд общих закономерностей, таких как понижение температуры плавления, увеличение области гистерезиса, но количественные характеристики существенно отличаются для различных материалов и зависят от размеров и топологии пор и от метода приготовления. Исследовались и другие типы ФП: сверхпроводящий, сверхтекучий, сегнетоэлектрические и магнитные. За последние годы получен ряд очень интригующих результатов: так для соединения  $\text{Na}(x)\text{WO}_3$ , внедренного в матрицы, полученные после карбонизации опалов и удаления  $\text{SiO}_2$  каркаса (carbon inversed opal matrices), получено значения  $T_c$  для сверхпроводящего перехода около 125 К, правда образующееся состояние не является перколяционным [5]. Для наночастиц  $\text{CuO}$  с диаметром порядка 5 нм было показано, что ниже температуры магнитного упорядочения ( $\sim 210$  К) наблюдается гигантский отрицательный коэффициент теплового расширения  $\alpha = -1.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [6].

Для получения подобных НКМ чаще всего используются следующие матрицы: 3D системы на основе пористых стекол [7], регулярные 3D системы на основе искусственных опалов [8] с пористостью до 26% от общего объема, материалы типа MCM-41 с однородными гексагонально упакованными каналами, структуры на основе цеолитов с регулярной трехмерной сетью каналов с порами, сравнимыми с размерами атомов [9], нити на основе хризотилловых асбестов [10], пористые мембраны [11,12]

(на основе пористого кремния, пористого  $Al_2O_3$ ) как аналог 2D-мерных структур, в которых пористость может достигать 60-70%. В России метод приготовления 2D-мерных структур успешно развивается коллективом (Е.Д. Мишина, К.А. Воротилов, А.С. Сигов и др.) в Московском государственном институте радиотехники, электроники и автоматики и в Московском государственном институте электронной техники (Техническом университете) (Д. А. Кравченко, А. Н. Белов, С. А. Гаврилов и др.). Используются и другие материалы, например углеродные нанотрубки [13] или нанотрубки из нитрида бора [14].

В последние годы все более пристальное внимание привлекают сегнетоэлектрические и диэлектрические наноматериалы, поскольку они показали перспективность своего использования в качестве элементов долговременной памяти и/или долговременных носителей информации с высокой стабильностью и надежностью работы (FeRAM), активных оптоэлектронных устройств (перестраиваемых фотонных кристаллов), оптоволоконных линий связи и т.п. [15-17]. Достаточно подробно исследованы ФП и свойства нитрита натрия, внедренного в различные матрицы (опалы [18], пористый кремний [19], пористые стекла, асбесты, MCM-41 и SBA-15 [20-22]). В работе [23] показано, что уменьшение диаметра пор в пористом стекле приводит к подавлению ФП в несоразмерную фазу для наноструктурированного нитрита натрия. В нанопористых матрицах с линейными каналами наблюдалось сосуществование жидкой и кристаллической фаз  $NaNO_2$  вплоть до достаточно низких температур [20,22,24,25]. Для  $KNO_3$ , введенного в пористые стекла, показано, что при уменьшении диаметра пор от 320 до 46 нм температурная область существования сегнетоэлектрической фазы, которая в массивном материале возникает только при охлаждении, увеличилась почти в 2 раза [26], т.е. условия ограниченной геометрии способствуют стабилизации метастабильной фазы. В ряде

сегнетоэлектрических и диэлектрических НКМ ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP), сегнетова соль,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости в высокотемпературной фазе на низких частотах, что представляет несомненный практический интерес [18, 22, 27-31]. Еще одним принципиально важным аспектом, имеющим к тому же неоспоримое значение для прикладных целей, является вопрос о критическом размере областей, сохраняющих сегнетоэлектрические свойства. Полученные оценки величины критического размера для наногранулированных  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  [32], тонких пленок  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [33], нанокристаллов  $\text{NaNO}_2$  [34] и т.д. зависят как от метода получения исследуемого объекта, так и от метода, использованного при его изучении.

Достаточно интенсивно исследуются НКМ с антиферромагнетиками  $\text{MnO}$  [35-39],  $\text{CoO}$  [40], оксиды железа ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [41,42],  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [43-45],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [45-49]),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [50]. Так, в частности, показано, что для  $\text{MnO}$  в малых порах [37] наблюдается изменение рода фазового перехода (ФП). Размер магнитного нанодомена для всех материалов меньше размера самой наночастицы, т.е. на поверхности магнитный порядок разрушен. Для гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обнаружено сосуществование при комнатной температуре в наночастицах двух магнитных фаз с различными направлениями магнитного момента, которые в массивном материале могут существовать только при разных температурах и переходят друг в друга в результате фазового перехода [43].

Интересные результаты получены в последнее время при исследовании наноструктурированных металлов: так для наночастиц галлия в пористых стеклах показано, что условия ограниченной геометрии могут приводить к образованию новых, ранее неизвестных, кристаллических фаз [51]. Для наночастиц ниобия был обнаружен переход из ОЦК в ГЦК структуру при длительном перемалывании при достижении размера наночастиц  $\sim 5$  нм [52]. В статьях [53-55] показано, что для наночастиц индия при

кристаллизации из газовой фазы наблюдается размерно-индуцированный переход: частицы с размером менее 7 нм имеют кубическую решетку, а с большим размером – тетрагональную, как и массивный материал. В то же время при приготовлении наночастиц методом химического синтеза всегда образуются частицы, имеющие тетрагональную структуру.

Что касается практического применения подобных НКМ, то наиболее близко к реальному внедрению в настоящее время находятся так называемые фотонные кристаллы, в том числе и на основе искусственных опалов. Такие материалы уже востребованы в оптоэлектронике в качестве световодов, оптических переключателей и коммутаторов. На основе подобных 3D (трехмерных) структур уже создан лазер [56], для работы которого требуется очень мало энергии. Использование таких лазеров позволит создавать микросхемы, работающие на свете, при этом существенно уменьшится тепловой нагрев микросхем и повысится плотность передаваемой информации.

Пористые стекла и НКМ на их основе широко применяются (см. обзоры [56-60]) в биотехнологиях, при производстве мембран, в медицине и фармацевтике [61,62], для изготовления газовых и химических сенсоров и датчиков [63,64], для увеличения эффективности солнечных панелей [65] и т.п. Следует отметить, что на основе пористых стекол можно создавать модельные многокомпонентные НКМ с различными, сосуществующими при комнатной температуре, типами упорядочения. Такие материалы представляют несомненный интерес при переходе к этапу наноферроники (nanoferronics), т.е. к этапу создания мультиферроидных наноструктур [66].

**Цель работы** – определение взаимосвязи особенностей фазовых переходов, кристаллической структуры и динамики решетки наноструктурированных материалов с макроскопическими физическими свойствами и выяснение микроскопических механизмов, приводящих к существенной модификации этих свойств.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1 – Разработать комплексный подход к исследованию свойств, структуры и динамики решетки нанокompозитных материалов, обеспечивающий высокую достоверность, надежность и самосогласованность результатов.
- 2 – Провести исследования влияния условий ограниченной геометрии на макроскопические физические свойства НКМ, содержащих внедренные диэлектрики и легкоплавкие металлы.
- 3 – Изучить и проанализировать структурные изменения в данных НКМ, используя методы дифракции нейтронов и рентгеновского (синхротронного) излучения с целью определения роли микроскопической перестройки структуры в появлении аномальных свойств НКМ.
- 4 – Исследовать динамику решетки и определить влияние интерфейса и ограниченной геометрии на атомные колебания материалов, внедренных в пористые матрицы.

**Объекты исследования** - нанокompозитные материалы на основе пористых стекол, искусственных опалов и хризотилловых асбестов с внедренными в поры диэлектриками и легкоплавкими металлами, перспективными для разработки на их основе устройств и элементов электронной техники и представляющими интерес с точки зрения фундаментальной науки. Для получения НКМ были использованы следующие материалы:

- 1 - твердые растворы на основе сегнетоэлектрика нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) состава  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  с  $x=0, 0.05$  и  $0.1$ ,
- 2 - высокодейтерированный сегнетоэлектрик  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP),
- 3 - сегнетоэлектрики  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), антисегнетоэлектрик  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP),
- 4 – металлы Hg, In, Pb, Sn и Pd,

5 – CuO, синтезированный непосредственно в порах пористого стекла.

Подробному обоснованию выбора объектов исследования посвящен также раздел 1.2 в Главе 1.

### **Экспериментальные методы, приборы и установки, использованные при проведении измерений**

Температурная эволюция кристаллической структуры НКМ исследована методами дифракции нейтронов [дифрактометры E2 и E9 (Helmholtz Zentrum Berlin (HZB), Берлин, Германия), D20 (Institute Laue-Langevin (ILL), Гренобль, Франция), DN-2 и HRFD (ОИЯИ, Лаборатория Нейтронной Физики, Дубна), 48-счетчиковый порошковый дифрактометр в ПИЯФ им. Б.П. Константинова (Гатчина), G4-2 (Laboratoire Léon Brillouin (LLB), Saclay, France)], и рентгеновского (синхротронного) излучения на станции ID09 [European Synchrotron Radiation Facilities (ESRF), Гренобль, Франция]. Для изучения возможных мезоскопических изменений структуры и пространственной организации НКМ использовалось малоугловое рассеяние нейтронов (SANS), исследования проводились на следующих установках: SANS-U, установленном в нейтронном зале реактора JRR-3 в Токаи (Япония), малоугловой дифрактометр "Вектор" (ПИЯФ, Гатчина) и установка V4 (HZB, Берлин, Германия). Динамика решетки исследовалась методами неупругого рассеяния нейтронов и неупругого ядерного поглощения синхротронного излучения на нейтронных спектрометрах IN1, IN6 (ILL, Гренобль, Франция) и на станции ID20N (ESRF, Гренобль, Франция). Изучение макроскопических свойств НКМ, содержащих внедренные сегнетоэлектрики, проводилось на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS 80 (С.-Петербургский Государственный Политехнический Университет - СПбПУ), дифференциальном

калориметре компании Mettler Toledo (Institute of Physics, Wrocław University of Technology, Вроцлав, Польша), а также были исследованы упругие свойства данных НКМ с помощью обратного крутильного маятника в Воронежском Государственном Техническом Университете. Для получения информации о подвижности атомов натрия в НКМ с нитритом натрия использовался ЯМР. Для определения влияния размерного эффекта на электронные уровни в наночастицах металлов использовался анализ данных о смещении рентгеновских линий, полученных на двухметровом кристалл-дифракционном спектрометре по Кошуа (ПИЯФ, Гатчина). Морфология поверхности железосодержащих стекол изучалась с использованием атомно-силового микроскопа Attocube AFMI (СПбПУ), в том числе и в магнитно-силовом режиме, а магнитные свойства с помощью вибрационного магнитометра (Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша) и SQUID. Для первичной характеристики образцов использовались также нейтронный спектрометр «Нейтрон-3» (ФТИ, Гатчина), дифрактометр «Supernova» (Agilent Technologies) (СПбПУ) и рентгеновские дифрактометр «ДРОН-2» (ПИЯФ, Гатчина).

### **Научная новизна**

Данная работа - последовательное и систематическое исследование влияния условий ограниченной геометрии на свойства, структуру и фазовые переходы наноструктурированных диэлектриков и металлов. Все полученные результаты являются новыми, а комплексный метод исследования, сочетающий микро- и макроскопические методики, разработан и использован впервые.

Принципиально **новыми** являются следующие результаты:



- 1 – Обнаружение анизотропии колебаний структурных –О-Н групп в хризотиловых асбестах.
- 2 – Значения коэффициентов объемной и линейной магнитострикции для магнитных пористых стекол Fe<sub>20</sub>-MIP.
- 3 – Получение температурных зависимостей параметра порядка для НКМ на основе диэлектрических пористых матриц с внедренными в поры твердыми растворами Na<sub>(1-x)</sub>K<sub>(x)</sub>NO<sub>2</sub> (x=0, 0.05 и 0.1).
- 4 – Определение критического размера, при котором происходит изменение рода ФП для наночастиц сегнетоэлектрика NaNO<sub>2</sub>
- 5 – Обнаружение области объемного состояния «предплавления» для ультрамалых (диаметром менее 50 нм) частиц нитрита натрия при температурах выше сегнетоэлектрического фазового перехода и вплоть до ~ 520 К.
- 6 – Понижение температуры сегнетоэлектрического ФП в нитрите натрия, внедренном в поры диэлектрических пористых матриц, при уменьшении размера наночастиц.
- 7 - Влияние ограниченной геометрии и предыстории приготовления образцов на стабилизацию метастабильных (при нормальных условиях) кристаллических фаз в наноструктурированных сегнетоэлектриках
- 8 – Увеличение гистерезиса «плавление-кристаллизация» для НКМ на основе пористых стекол с внедренными металлами и существенное «размытие» самого перехода при уменьшении среднего диаметра пор в матрице.
- 9 – Данные о функции плотности фононных состояний для наночастиц олова и свинца и оценка влияния интерфейса «матрица - внедренный металл» и интерфейса между соседними наночастицами на эти фононные спектры.
- 10 – Разработка и апробация модели качественного строения НКМ, содержащих внедренные металлы.

11 – Влияние ограниченной геометрии на кристаллическую фазу наночастиц индия в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм.

12 – Величины сдвигов (относительно массивных материалов) рентгеновских  $K_{\alpha 1}$  линий для наночастиц In ( $11 \pm 2$  meV) и Pd ( $19 \pm 2$  meV) .

13 – Экспериментальное доказательство факта, что для смачивающих материалов характерно образование дендритных, кристаллизовавшихся в нескольких соседствующих порах, частиц с дифракционным размером, существенно превосходящим средний диаметр пор ( $D_{av}$ ). При увеличении диаметра пор размер наночастиц приближается к  $D_{av}$ , т.е. частицы становятся более компактными. В случае несмачивающих материалов размер наночастиц (Hg) практически соответствует среднему диаметру пор.

14 – На примере НКМ с внедренным CuO показано влияние метода приготовления наночастиц на коэффициент теплового расширения этих НКМ при температурах ниже 213 К.

### **Научная и практическая значимость работы**

Приведенные в работе результаты позволяют объяснить природу и выявить микроскопические механизмы наблюдаемых аномалий диэлектрических свойств и проводимости в сегнетоэлектрических НКМ. Получена принципиально новая информация о влиянии условий искусственно ограниченной геометрии:

- на фазовые переходы в исследованных сегнетоэлектриках,
- на стабилизацию существования метастабильных фаз в сегнетоэлектриках,
- на состояние электронных подсистем в In и Pd,
- на динамику решетки в наночастицах свинца и олова,
- на процессы плавления и кристаллизации наночастиц легкоплавких

металлов.

Эти результаты дают необходимую информацию для перехода к этапу конструирования многофункциональных нанокompозитных материалов для физической электроники с заранее заданными параметрами. Разработанный комплексный подход может успешно применяться для всестороннего исследования других наноструктурированных материалов.

Приведенные в диссертации результаты можно использовать в учебном процессе при подготовке студентов, аспирантов и в курсах лекций по направлениям «Техническая физика» и «Электроника и наноэлектроника».

### **На защиту выносятся следующие основные положения**

- 1 – Изменение характера фазового перехода от скачкообразного к непрерывному для наночастиц нитрита натрия с характерным дифракционным размером менее 50 нм
- 2 – Формирование объемного состояния предплавления для нитрита натрия в пористых стеклах со средним диаметром пор 7 нм в параэлектрической фазе в интервале температур 425 - 525 К, характеризуемого резким ростом амплитуд тепловых колебаний атомов, ростом объема элементарной ячейки и подвижности ионов.
- 3 – Изменение характера температурных зависимостей параметра порядка в твердых растворах состава  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  при увеличении концентрации  $\text{KNO}_2$ .
- 4 – Стабилизация метастабильных (при нормальных условиях) кристаллических фаз диэлектриков, находящихся в условиях искусственно ограниченной геометрии.
- 5 – Размытие фазового перехода «плавление-кристаллизация» и расширение области температурного гистерезиса при уменьшении размера

наночастиц легкоплавких металлов, находящихся в условиях искусственно ограниченной геометрии.

6 – Уширение спектра элементарных возбуждений для свинца и олова, введенных в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм (характерный размер наночастиц ~ 10 нм)

7 – Качественная модель внутреннего устройства наночастиц свинца и олова, полученных при введении из расплава в пористое стекло PG7

8 – Подавление оптических колебаний в поверхностном слое в наночастицах олова в PG7.

**Достоверность и обоснованность результатов и выводов,** полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных взаимодополняющих экспериментальных методик, самосогласованностью результатов, полученных различными методами, использованием современных средств анализа экспериментальных данных, соответствием существующим теоретическим моделям (представлениям) и данным для подобных систем, известным из литературных источников. Достоверность и обоснованность подтверждается также публикациями в ведущих отечественных и международных научных журналах, выступлениями на профильных научных конференциях и на семинарах и лекциях в российских и иностранных университетах и научных центрах, а также высокой цитируемостью статей автора по теме диссертации.

### **Апробация работы.**

Основные результаты докладывались на следующих российских и международных конференциях:

– **16** (13-17 Сентября 1999, Обнинск), **17** (14-17 Октября 2002, Гатчина), **18** (12-16 Октября 2004, Заречный) и **20** ( 13-19 Октября 2008, Гатчина)

Совещаниях по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС

– 3<sup>rd</sup> International Seminar on Relaxor Ferroelectrics, June 14-17, 2000, Dubna, Russia

- International Meeting on Neutron Scattering 9-13 September 2001, München, Germany

- 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity 3-7 September 2001, Madrid, Spain

- 5<sup>th</sup> ISTC Scientific Advisory Committee Seminar “Nanotechnologies in the Area of Physics, Chemistry and Biotechnology”, St.-Petersburg 27-29 May 2002

- 7<sup>th</sup> (St.-Petersburg, Russia 24-28 June 2002), 8<sup>th</sup> (Tsukuba, Japan 15-19 May 2006), 9<sup>th</sup> (Vilnius, Lithuania, 15-19 June 2008) и 11<sup>th</sup> (Ekaterinburg, Russia 20-24 August 2012) Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF

– 16 (Тверь, 17-21 сентября, 2002), 17 (26 июня – 1 июля 2005, Пенза), 18 (С.-Петербург 9-14 июня 2008), 19 (20-23 июня 2011, Москва) и 20 (18-22 августа 2014, Красноярск) Всероссийских конференциях по физике сегнетоэлектриков (ВКС)

- 2<sup>nd</sup> International Workshop on Dynamics in Confinement, France, Grenoble, 22-25 January, 2003

– 10<sup>th</sup> (Cambridge, UK, 4-8 August 2003), 11<sup>th</sup> (Bled, Slovenia, 3-7 September 2007) и 12<sup>th</sup> (June 26 – July 1, Bordeaux, France) European Meeting on Ferroelectricity

- 3<sup>rd</sup> (September 3-6, 2003, Montpellier, France) и 4<sup>th</sup> (25-29 June 2007, Lund Sweden) European Conference on Neutron Scattering

- 4 (17-22 ноября 2003, Москва), 5 (Москва, 14-19 ноября 2005), 6 (Москва 12-17 ноября 2007) и 7 (16-21 ноября 2009, Москва) Национальных конференциях по применению Рентгеновского,

синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов

- 12<sup>th</sup> BENSC Users' Meeting, May 14-15, 2004, Hahn-Meiner-Institute, Germany

- Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites (NNN-2004) Topical Meeting of the European Ceramic Society, July 5–7, 2004, Saint-Petersburg, Russia

- XXI International Conference on Relaxation Phenomena in Solids (RPS-21), 5-8 October 2004, Voronezh, Russia

- 30<sup>th</sup> International Symposium on Dynamical Properties of Solids DyProSo XXX, Český Krumlov, Sept 27 – Oct 1, 2005, Czech Republic

- 5<sup>th</sup> (Voronezh, Russia, 2006 September 10-13), 6<sup>th</sup> (Voronezh, Russia, 2009 September 22-25) и 7<sup>th</sup> (Voronezh, Russia, 2012 September 10-13) International Seminar on Ferroelastic Physics

- 4<sup>th</sup> (9<sup>th</sup>) (Poland, Poznan, 3-7 September 2006), 5<sup>th</sup> (10<sup>th</sup>) (Lyon, France, 26 - 29 August 2008) и 6<sup>th</sup> (11<sup>th</sup>) (Spain, Madrid 7-10 September 2010), 7<sup>th</sup> (12<sup>th</sup>) (Germany, Leipzig 3-7 September 2012) Conference International Dielectric Society and International Conference Dielectric and Related Phenomena IDS&DRP

- 2<sup>nd</sup> (August 22-26, 2007, Ural State University, Ekaterinburg, Russia) и 3<sup>th</sup> (13-18 September, Ekaterinburg, Ural State University, 2009) International Symposium Micro- and Nanodomain Structuring in Ferroelectrics

- XI Международной конференции по взаимодействию дефектов и неупругих явлениях в твердых телах, Тула 24-28 сентября, 2007

- 3 Международной конференции ФПС'08 "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости" 13 - 17 Октября 2008 г. Звенигород, Россия.

- 9<sup>th</sup> Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC`2009. St. Petersburg, Russia 6.07 -10.07.2009

- **8<sup>th</sup>** (Poland, Wroclaw/Szkrlarska Poręba, 4-8 September 2007), **9<sup>th</sup>** (Wroclaw/Szkrlarska Poreba September 1-5, 2009, Poland) и **10<sup>th</sup>** (Wroclaw, Poland, 30.08 - 3.09.2011) Seminar on “Porous glasses- Special glasses”
- **11<sup>th</sup>** International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials" NCM11, Paris, France, June 28- July 2, 2010
- Joint Conference on Advanced Materials. Functional and Nanostructured Materials FNMA11. Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter IMIM11. 8<sup>th</sup> International Workshop on Auxetics and Related Systems AUXETICS11. 6-9 September 2011, Szczecin, Poland
- **IV** (Белоруссия, Минск, 20-23 Октября 2009), **V** (Минск 18-21 Октября 2011) и **VI** (Минск 15-18 Октября 2013) Международных конференциях "Актуальные проблемы физики твердого тела"
- **3<sup>rd</sup>** Joint BER II and BESSY II User Meeting 30 November - 2 December 2011, Berlin, Germany
- **11<sup>th</sup>** Conference of European Society of Glass (ESG11), Maastricht, Netherlands, 3-6 June 2012.
- **I** Балтийской международной школе по физике твердого тела и магнетизму, Светлогорск, Калининградская обл., 11-18 августа 2012
- International Conference "Analysis of Diffraction Data in Real Space" (ADD2013), Grenoble, France, 2013
- **47** Школе ФГБУ "ПИЯФ" по физике конденсированного состояния ФКС-2013, 11-16 марта 2013, Санкт-Петербург
- **10-ой** международной научно-технической конференции СОВРЕМЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ (СММТ'2013) С.-Петербург, 25-29 Июня 2013
- International Workshop on Relaxor Ferroelectrics St.-Petersburg, Russia, 1-6 July 2013
- Семинаре "Дифракция нейтронов и синхротронного излучения. Перспективы развития в ПИЯФ", 20-21 февраля 2014 г., Гатчина, Орлова

роша, НИЦ "Курчатовский институт" ФГБУ "Петербургский институт ядерной физики

- Заседании Научного Совета Программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН «Физика элементарных частиц, фундаментальная ядерная физика и ядерные технологии», 6 февраля 2014 г ИЯИ РАН, Москва

- XXI Czech-Polish Seminar "Structural and ferroelectric phase transitions", Sezimovo Usti, Czech Republic, 19-23 May, 2014

Всего на этих конференциях было представлено 74 доклада по теме диссертации, из них 6 приглашенных и 26 устных.

Отдельные аспекты работы докладывались на семинарах в российских и зарубежных исследовательских центрах и университетах, таких как:

Объединенный Институт Ядерных Исследований (Дубна);

Петербургский Институт Ядерных Исследований (Гатчина);

Воронежский Государственный Политехнический Университет (Воронеж);

Балтийский Федеральный Университет (Калининград);

Псковский Государственный Университет (Псков);

Helmholtz Zentrum Berlin (Berlin, Germany);

University of Leipzig (Leipzig, Germany);

Institute of Physics, Wrocław University of Technology, Wrocław, Poland;

Институт Химии Силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (С.-Петербург);

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет);

Международная Лаборатория Сильных Магнитных Полей и Низких Температур (Вроцлав, Польша);

Leibniz Universität Hannover (Hannover, Germany).

На конкурсе лучших работ Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН в 2008 году цикл публикаций под общим названием



«Исследование влияния условий ограниченной геометрии на фазовые переходы и макроскопические свойства в наноструктурированных твердых растворах  $(1-x)\text{NaNO}_2-(x)\text{KNO}_2$ » был отмечен премией ФТИ, а цикл работ, объединенный под названием «Кристаллическая структура, динамика решетки и сверхпроводящие свойства легкоплавких металлов в условиях ограниченной геометрии», получил премию Отделения Физики Диэлектриков и Полупроводников ФТИ РАН в 2012 году.

**Публикации.** Результаты исследований представлены в 59 научных публикациях: 45 статей в российских и зарубежных реферируемых журналах, 2 учебных пособия, 1 патент РФ, 11 публикаций - препринты, сборники и материалы конференций. Также по теме диссертации опубликованы тезисы 74 докладов на 53 российских и международных конференциях.

Полный список публикаций автора приведен в конце диссертации.

### **Личный вклад автора**

Автору принадлежит определяющая роль в выборе объектов и направления исследований, в формулировании целей и задач, в выборе методов и подходов к их решению, в обработке и анализе результатов, а также в их обобщении и формулировании общих закономерностей. Большая часть экспериментов по исследованию данных наноструктурированных материалов инициирована автором, а сами исследования проводились автором лично или совместно с соавторами. Оригинальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично либо под его научным руководством. Часть экспериментальных работ выполнена автором совместно со студентами, аспирантами и сотрудниками Санкт - Петербургского государственного

политехнического университета, Физико-Технического Института им. А.Ф. Иоффе РАН, Петербургским Институтом Ядерной Физики им. Б.П. Константинова, РНЦ «Курчатовский Институт» и Лаборатории Нейтронной Физики ОИЯИ (Дубна), а также ряда международных центров коллективного пользования. Значительная часть работ выполнена в рамках инициативных проектов РФФИ, в которых автор является руководителем: 2003-2005 гг. грант 03-02-16545 «Нанокompозитные материалы на основе сегнетоэлектриков, внедренных в пористые матрицы различной топологии: свойства, структура, критические явления», 2006-2008 гг. грант 06-02-17313 «Особенности фазовых переходов и динамики решетки сегнетоэлектрических и родственных им нанокompозитных материалов», 2009-2011 гг. грант 09-02-00329 «Фазовые переходы и критические явления в сегнетоэлектрических и родственных им нанокompозитных материалах на основе пористых матриц», 2012-2014 гг. грант 12-02-00230 «Искусственно сконструированные нанокompозитные мультиферроики с пространственно разделенными параметрами порядка». В 2008 году был соруководителем проекта СПбНЦ РАН «Разработка методов создания и исследование физических свойств нанокompозитных материалов на основе высококремнеземных пористых стекол с контролируемым размером пор».

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 203 страницах и состоит из **Введения**, **5-и** основных глав, **Заключения**, списка публикаций автора и библиографии. Работа содержит 69 рисунков, 7 таблиц и список литературы из 275 наименований.

## **Глава 1 Объекты исследований и их характеристика.**

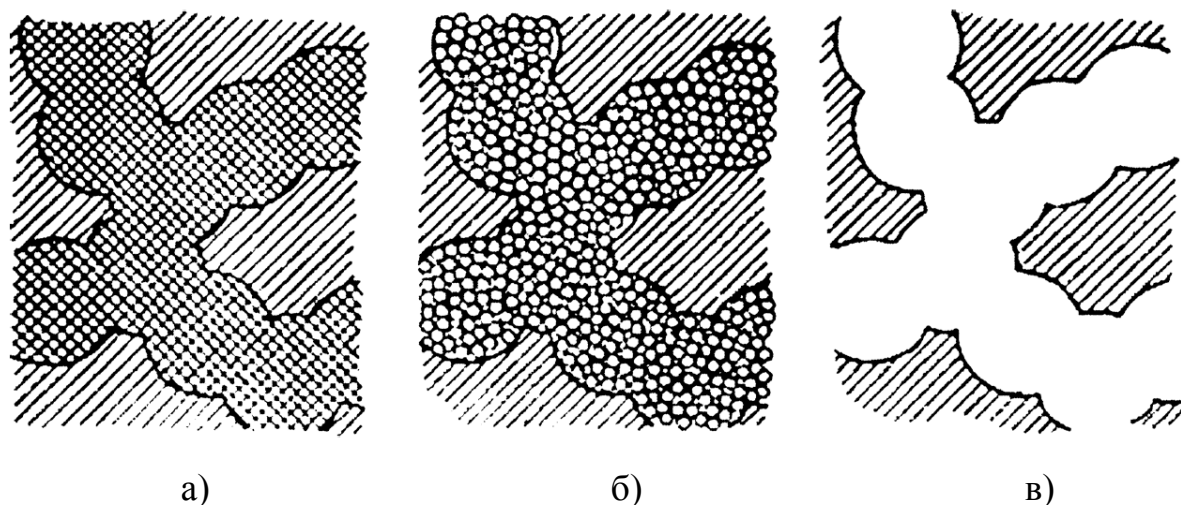
### **1.1 Пористые матрицы**

#### **1.1.1 Пористые боросиликатные стекла**

В щелочно-боросиликатных стеклах в процессе термической обработки происходит фазовое расслоение на химически устойчивую к действию кислот обогащенную  $\text{SiO}_2$  фазу (кремнеземную фазу – КФ) и щелочноборатную (химически нестабильную фазу – ХНФ) (см., например, [58]). На взаимное расположение фазовых образований в стекле оказывают влияние состав исходного расплава и условия тепловой обработки. В частности, характер фазовой структуры зависит от объемного соотношения фаз. Если относительный объем, занимаемый одной из фаз, составляет 15 – 20 %, эта фаза образует замкнутые образования, располагающиеся в матрице, состоящей из компонент второй фазы. Эти замкнутые образования зачастую имеют сферическую форму и называются каплями, а соответствующая фазовая структура называется капельной. В случае, когда одна из фаз образует замкнутую капельную структуру, другая фаза обязательно должна быть непрерывна, т.е. должна образовывать сплошной каркас – матрицу. Чем ближе относительный объем каждой из фаз к 50 %, тем больше вероятность образования двухкаркасной структуры. В этом случае обе фазы непрерывны и образуют взаимно проникающие структуры. В большинстве случаев склонность стекла определенного состава к образованию двухкаркасной структуры увеличивается при снижении температуры изотермической выдержки.

Для изготовления пористых стекол используют щелочно-боросиликатные (обычно натриево-боросиликатные) стекла со взаимно проникающими фазами (двухкаркасной структурой) (Рисунок 1.1. а) [67]. Изменяя температуру закалки, можно варьировать средний размер каналов, занимаемых ХНФ, на месте которых при дальнейшей обработке

образуются каналы, формирующие трехмерную (3D) случайную дендритную систему топологически взаимосвязанных нанопор.



*Рисунок 1.1 — Условные схемы строения: (а) - исходного двухфазного стекла, заштрихованная область – каркас, обогащенный  $\text{SiO}_2$ , дважды штриховая область - химически нестабильная фаза (ХНФ); (б) - микропористое стекло, внутри области ХНФ видны сферические частицы тонкодисперсного кремнезема; (в) - макропористое стекло (Из работы [67])*

Первый цикл химической проработки исходного двухфазного стекла после закалки проводится при температурах от 50 – 100 °С в растворах соляной или серной кислот. После проработки пористые структуры промывают в дистиллированной воде и сушат. Полученные пористые стекла содержат 93 – 99 масс. %  $\text{SiO}_2$ , 2 – 5 масс. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  и около 5 масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

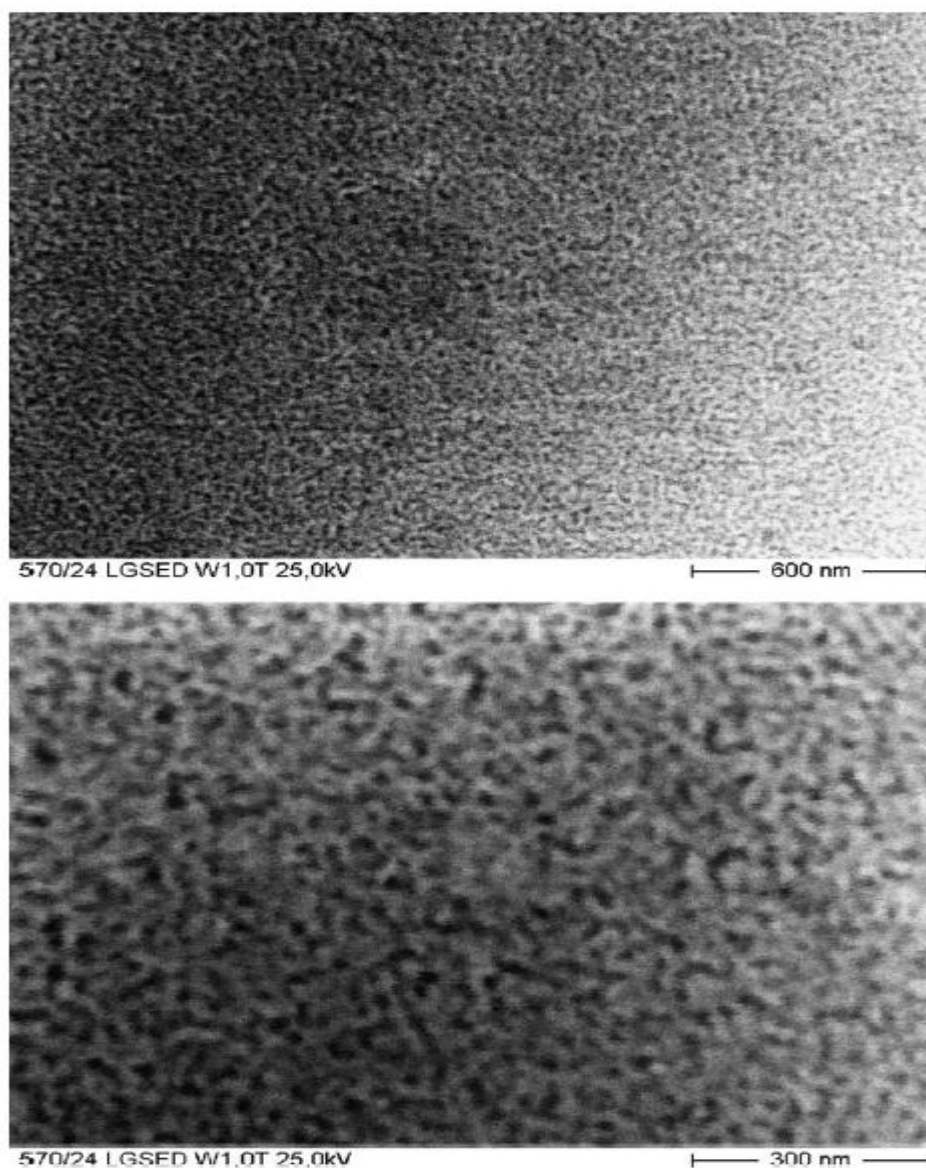
В полученных после такой обработки стеклах в каналах, возникающих в результате разрушения ХНФ, остается тонкодисперсный аморфный кремнезем (Рисунок 1.1б), который в значительной степени является продуктом гелеобразования в растворе, возникающим при разрушении ХНФ. Получаемый средний диаметр пор и их общий объем оказываются существенно меньше возможных – тех, которые получились бы при полном удалении ХНФ. Эти стекла принято микропористыми

(МИП или –microporous (MIP) в англоязычной литературе) независимо от конкретного размера пор. В работах [68,69] показано, что после обработки микропористых стекол щелочными растворами удается добиться полного удаления (извлечения) тонкодисперсного кремнезема при сравнительно слабом растворении обогащенного кремнием каркаса (Рисунок 1.1в). Такие стекла называют макропористыми (МАП или macroporous – MAP)). Средний радиус пор стекол MIP находится в интервале 1 – 10 нм, а объем пор не превышает 0,15 – 0,20 см<sup>3</sup>/г. Радиус пор для стекол MAP составляет 10 – 2000 нм, их объем изменяется в пределах 0,4 – 2 см<sup>3</sup>/г. На Рис. 1.2 приведены микрофотографии для мембран из пористого стекла со средним диаметром пор 11 нм, на которых хорошо видна однородность системы пор.

Структура, свойства, пространственные характеристики различных типов пористых стекол широко исследовались различными методами и хорошо известны (см. например монографию [58] и обзоры [7, 57]).

Пористые стекла, как MIP, так и MAP широко используются в медицине и биологии [61,62,70,71], в солнечной энергетике [65], в качестве основы для анализаторов газового состава [72], как электрохромные индикаторные системы с токовой записью и стиранием информации [73], для длительного хранения жидких радиоактивных отходов и др. Кроме того такие матрицы с контролируемым средним диаметром каналов очень удобны для создания на их основе нанокompозитных материалов (НКМ), содержащих в порах наноструктурированные вещества. В наших измерениях мы использовали пористые стекла (porous glasses - PG) со средним диаметром пор 3 (PG3), 7 (PG7), 20 (PG20), 46(PG46) и 320 (PG320) нм. Средний диаметр пор определялся из данных по ртутной порометрии [74] и/или методом сорбции-десорбции азота [75], распределение диаметров было достаточно узким и стандартное отклонение не превышало 10 - 15 % от указанных для

каждого типа стекол величин. Пористые стекла PG46 и PG320 были предоставлены Институтом Физики (Institute of Physics, Wrocław University of Technology), Вроцлав, Польша.



*Рисунок 1.2 Микрофотографии тонких мембран пористого стекла с диаметром пор 11 нм, полученные на электронном микроскопе (Из работы [57])*

### **1.1.2 Хризотиловый асбест**

Хризотиловый асбест – природный минерал, представляющий собой водный силикат магния -  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  - принадлежит к группе серпентина. Химический состав, в зависимости от месторождения, может

несколько изменяться, обычно в асбесте 37-44 %  $\text{SiO}_2$ , 39-44 %  $\text{MgO}$  и 12-15 % связанной воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Кроме того в качестве незначительных примесей в нем часто присутствуют Fe, Al, Ca, Ni, Mn и Na. Хризотиловый асбест - это волокнистый материал с нестандартной кристаллической структурой (Рис. 1.3а): структурные слои с внутренней стороны ограничены сеткой, состоящей из атомов кремния и кислорода, а с внешней – сеткой гидроокиси

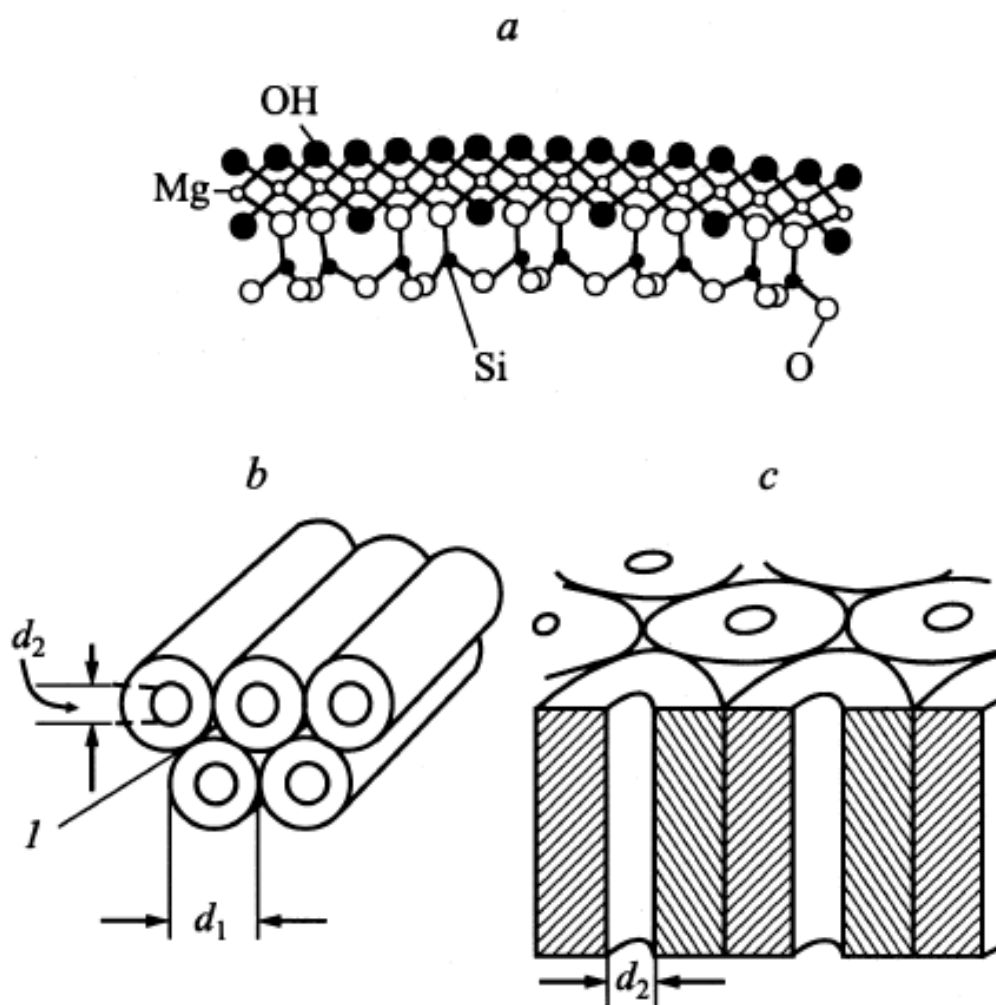


Рисунок 1.3 а) – Структура слоев волокон хризотилового асбеста [80];  
 б) - схема упаковки волокон асбеста,  $l$  – зазор между трубками [77];  
 в) – схема поперечного разреза нанотрубок асбеста [77]

(Из работы [76]).

магния [77-80]. Размеры внутренней сетки меньше, чем внешней, и поэтому слои асбеста стремятся свернуться в длинные цилиндры (или трубки) с кремнекислородным слоем на внутренней стороне. Длина полученных цилиндров с пустым каналом внутри может достигать нескольких десятков миллиметров. Внешний диаметр трубок (Рис. 1.3 b,c)  $d_1 \sim 30 - 50$  нм, внутренний  $d_2 \sim 2 - 15$  нм [77, 79]. Внутреннее пространство между трубками (цифра 1 на Рис. 1.3 b) заполнено аморфной массой материала трубок. В целом кристаллическая структура слоев асбеста является моноклинной, принадлежащей группе  $C2/m$  [79, 81,82], со следующими параметрами решетки  $\mathbf{a} = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} = 9.23 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{c} = 14.62 \text{ \AA}$ , угол моноклинности  $\beta = 90.15^\circ$  [83]. Одна элементарная ячейка содержит 4 формульных единицы. Ось  $\mathbf{a}$  направлена вдоль каналов трубок, а упаковка каналов близка к гексагональной [78]. Пористость асбеста составляет  $\sim 5 - 6 \%$  [78], а аспектное отношение (отношение длины канала к его диаметру) может достигать  $10^7$ , что делает этот материал исключительно удобным для исследования свойств квазиодномерных нитей внедренных в каналы материалов. Впервые прямое наблюдение пористой структуры хризотилового асбеста было проведено методами электронной микроскопии в работе [82].

В отличие от углеродных нанотрубок, система параллельных наноканалов асбеста имеет выделенное направление - вдоль оси трубок, что позволяет ориентировать образец и открывает возможность изучать анизотропию свойств, в частности, анизотропию ориентации дипольных моментов связей -O-H в структуре. Для исследования продольных колебаний групп -O-H, которые являются связями между чередующимися слоями MgO и SiO<sub>2</sub> (Рис. 1.4), и с целью получения сведений о структуре асбестовой матрицы мы использовали [84] методы неупругого рассеяния нейтронов и поляризационной ИК- спектроскопии.



В области больших переданных энергий в спектре обычно преобладают водородные колебания. Из-за спиновой некогерентности сечение когерентного рассеяния на водороде весьма мало, т.е. водород является практически чисто некогерентным рассеивателем.

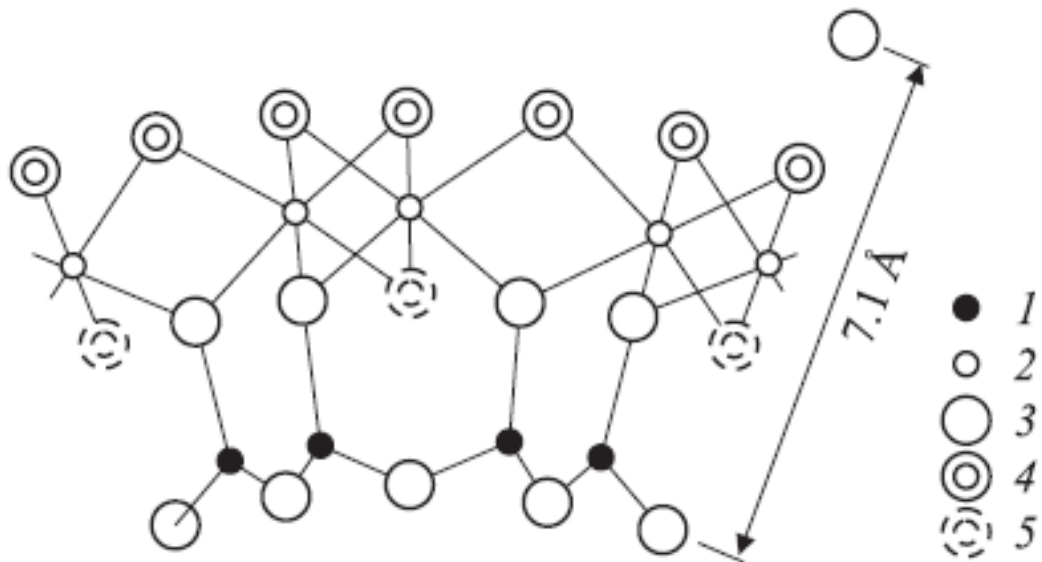


Рисунок 1.4 Структура слоя хризотилового асбеста в увеличенном масштабе. 1 – Si, 2 – Mg, 3 – O, 4 – OH группы, 5 – OH группы вне плоскости рисунка (Из работы [83])

Дважды дифференциальное сечение неупругого некогерентного рассеяния нейтронов может быть представлено в следующем виде [85]:

$$\frac{d^2\sigma_{inc}^+}{d\Omega dE} = \frac{\hbar k_f}{2k_i} \sum_i \frac{1}{m_i} \sigma_i e^{-2w_i} \times \sum_{qJ} \frac{|\mathbf{Q} \mathbf{e}_j(q|i)|^2}{\omega_j(q)} \left( n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(E \pm \hbar\omega_j(q))$$

Здесь  $k_i$  и  $k_f$  – волновые вектора падающих на образец и рассеянных нейтронов, соответственно;  $m_i$  – масса  $i$ -го ядра,  $\sigma_i$  – сечение некогерентного рассеяния на  $i$ -м ядре,  $e^{-w_i}$  – фактор Дебая-Валлера:  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$  и  $E$  – соответственно переданный волновой вектор и переданная

энергия;  $\mathbf{e}_j(\mathbf{q}|i)$  и  $\omega_j(\mathbf{q})$  – вектор поляризации и энергия  $j$ -го колебания с приведенным к первой зоне Бриллюэна волновым вектором  $\mathbf{q}$ ;  $n(\omega)$  – Бозе фактор. Суммирование ведется по всем атомам в элементарной ячейке (индекс  $i$ ) и всем ветвям колебаний. В случае некогерентного рассеяния исчезают фазовые множители, что приводит к исчезновению закона сохранения квазиимпульса и возникновению суммирования по всем приведенным волновым векторам. В случае кубического кристалла дважды дифференциальное сечение рассеяния соответствует взвешенной функции плотности колебательных состояний в кристалле. В случае молекулярных колебаний (например, высокочастотных колебаний водорода) зависимость от  $\mathbf{q}$  практически исчезает, и в спектре возникает ряд острых пиков при энергиях, соответствующих энергиям этих колебаний. Вместе с тем «поляризационный» множитель  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j$  присутствует как в случае когерентного, так и в случае некогерентного рассеяния и отражает тот факт, что рассеяние нейтронов (так же, как и рентгеновского излучения) чувствительно только к деталям структуры в направлении, совпадающем с направлением переданного волнового вектора  $\mathbf{Q}$ . Таким образом, в случае образца в котором для каких-либо колебаний имеется выделенное направление смещений  $\mathbf{u}$ , эти колебания не будут наблюдаться в случае, когда  $\mathbf{Q}$  и  $\mathbf{u}$  перпендикулярны. Эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов проводился на спектрометре IN1 на горячем источнике Института Лауэ-Ланжевена (Гренобль) в режиме бериллиевого фильтра, т.е. в качестве анализатора использовался охлаждаемый бериллиевый фильтр, пропускающий только нейтроны с энергиями меньше 5.2 meV. Монохроматизация нейтронного пучка, падающего на образец, осуществлялась фокусирующим монохроматором из монокристаллов меди с ориентацией (200). Такая геометрия обеспечивала возможность проведения измерений при передачах энергии до 500 meV. Следует отметить, что, поскольку анализатор регистрирует только

холодные нейтроны с волновыми векторами  $k_f < 15.8 \text{ nm}^{-1}$ , то при больших переданных энергиях  $k_i \gg k_f$  и направления  $\mathbf{k}_i$  и  $\mathbf{Q}$  практически совпадают. Измерения проводились при температурах 300K, 268K, 100K и 5K при ориентациях осей вдоль и перпендикулярно направлению падающего нейтронного пучка. В области энергий  $>75 \text{ meV}$ , где предположительно основной вклад в рассеяние дают водородные моды, для обеих ориентаций наблюдается несколько выраженных групп линий: 70 – 110 meV, 140 – 200 meV и 210 – 290 meV. Понижение температуры приводит к значительному усилению интенсивности рассеяния. Этот факт легко объясним. Все измерения, очевидно, проводились с рождением фононов и в этом случае фактор заселенности  $n(\omega)+1$  для высокочастотных колебаний ( $\hbar\omega \gg kT$ ), практически равен 1 и не зависит от температуры. Температурная эволюция интенсивности рассеяния в этом случае практически полностью определяется фактором Дебая-Валлера. На Рис. 1.5 приведены кривые неупругого рассеяния нейтронов при 5 K для двух ориентаций образца. Можно видеть, что в области энергий до 400 meV кривые для обеих ориентаций подобны (в поперечной геометрии наблюдается ослабление пика в области 100 meV).

Однако при высоких энергиях картины рассеяния резко различаются. В области 450 meV в продольной геометрии наблюдается выраженный пик, который полностью отсутствует в поперечной геометрии.

Для геометрии эксперимента, когда вектор  $\mathbf{Q}$  направлен вдоль оси каналов нанотрубок наблюдаются возбуждения колебаний в диапазоне выше 120 meV, причем интенсивность пиков возрастает при понижении температуры. Какие-либо особенности спектра в диапазоне выше 450 meV отсутствуют.

В то же время для геометрии, когда вектор  $\mathbf{Q}$  перпендикулярен оси канала, наблюдается пик в спектре рассеяния нейтронов 450 meV ( $2755 \text{ nm}$ ,  $3630 \text{ cm}^{-1}$ ), интенсивность пика растет с понижением температуры. По-

видимому, этот пик можно отнести к колебаниям продольной моды (основной тон) -О-Н групп.

Из совместного анализа данных неупругого рассеяния нейтронов и ИК-спектроскопии было сделано утверждение [84], что дипольный момент -О-Н группы и, соответственно, сама группа ориентированы перпендикулярно оси канала, а наблюдаемая полоса при 450 meV в спектрах рассеяния нейтронов соответствует основному колебанию продольной моды (растяжения) -О-Н группы, являющейся структурным элементом решетки асбеста.

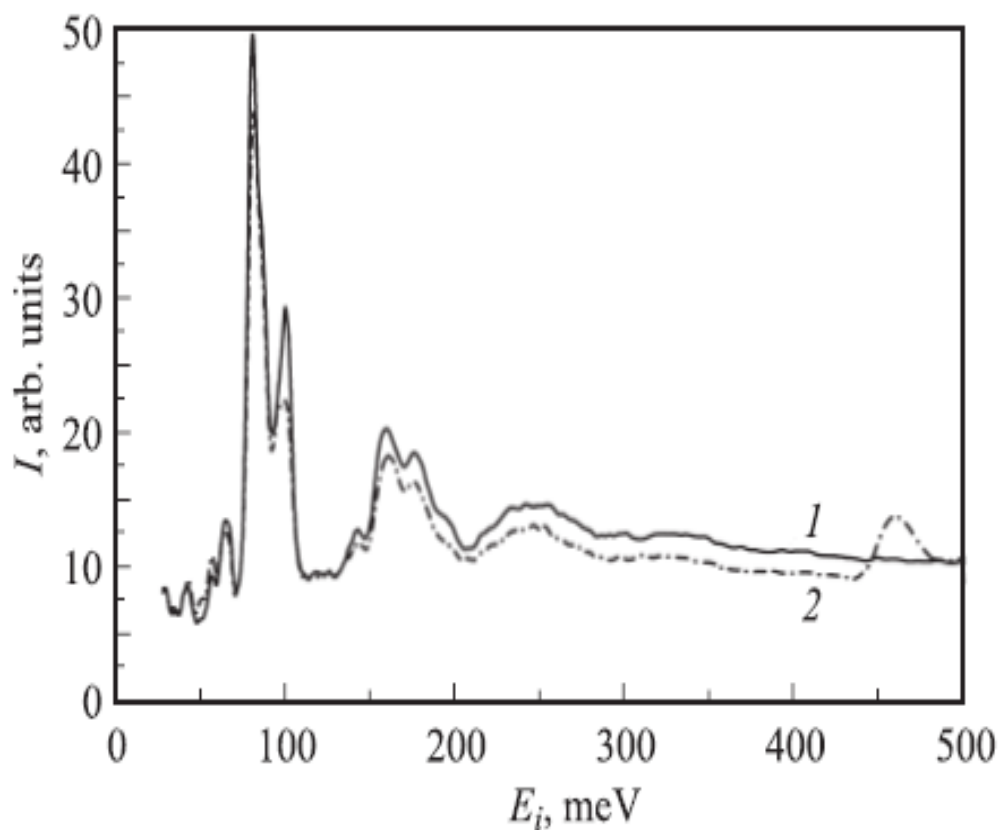


Рисунок 1.5 Фононные спектры хризотилового асбеста при температуре 5 К и для направлений переданного волнового вектора  $\mathbf{Q}$  вдоль (1 – сплошная линия) и поперек (2 – штрих-пунктирная линия) каналов.

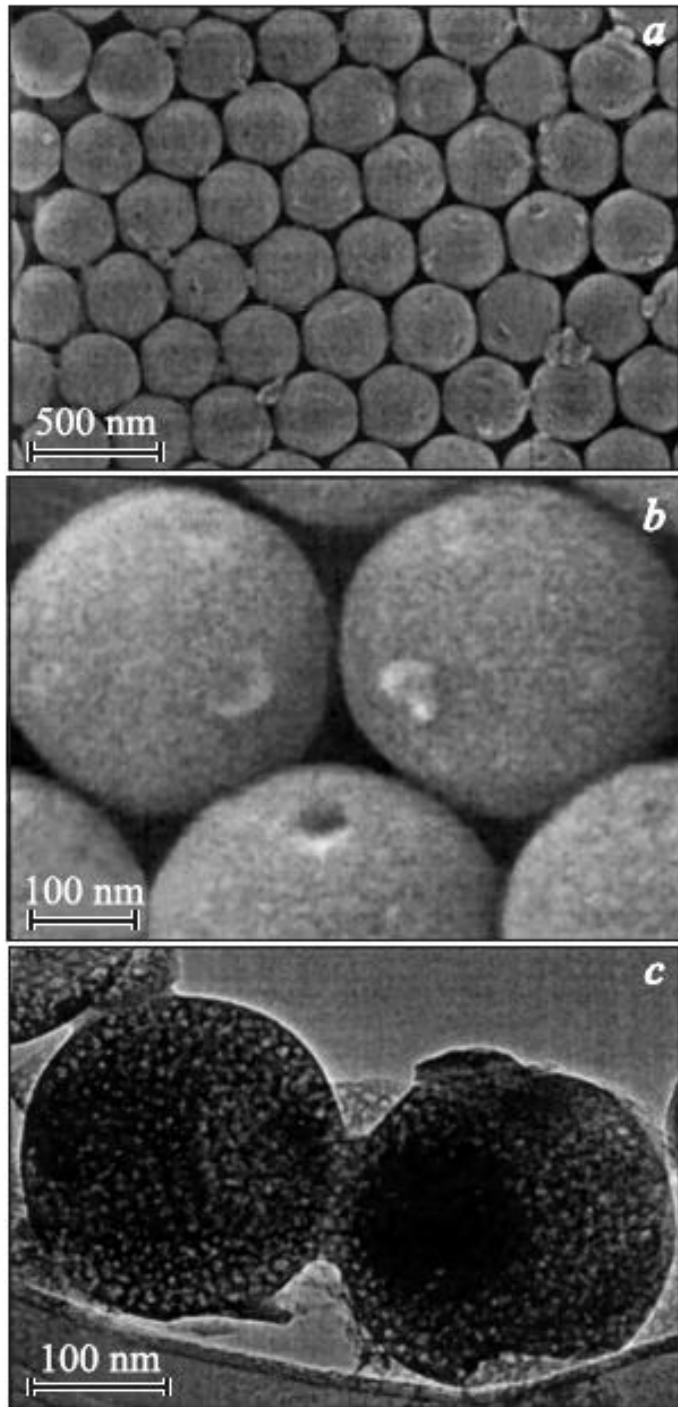
### 1.1.3 Искусственные опалы

Опалы представляют собой регулярную иерархическую трехмерную (3D) (Рис. 1.6) систему плотноупакованных сфер аморфного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) со средним диаметром 200-250 нм, образующих структуру первого порядка. В свою очередь эти сферы состоят из сфер меньшего диаметра (30-40 нм), являющимися второй ступенью (вторым порядком) в иерархической структуре опала. Сферы второго порядка также состоят из меньших сфер с характерным диаметром  $\sim 10$  нм, которые являются частицами третьего порядка в иерархии структуры опала. Таким образом структура опала – пример фрактальной структуры, образованной при вложении кремнеземных сфер друг в друга. В решетке плотноупакованных шаров имеются пространственно связанные пустоты двух типов: октаэдрические с характерным размером  $D1 = 0.41D$  и тетраэдрические с  $D2 = 0.23D$  ( где  $D$  — диаметр сфер  $\text{SiO}_2$  ) (Таблица 1.1), которые образуют регулярную 3D [86, 87] ГЦК решетку с периодом  $a \sim 300-400$  нм.

Таблица 1.1 Размеры пор и общая теоретическая пористость в опалах [87]

Уровень	Октаэдрические пустоты, нм	Тетраэдрические пустоты, нм	Вклад в общую пористость, %
Первый порядок	80	40	26
Второй порядок	14	7	19
Третий порядок	3	1.5	14

Как показано в работе [88], реальная суммарная пористость искусственного опала составляет  $\sim 46-50$  % (теоретическая пористость достигает 59 %). Уменьшение объема связано со спеканием частиц на втором и третьем уровнях иерархической структуры. Доля пустот первого порядка (26 %) практически не меняется при термической обработке. Эти поры можно заполнять различными веществами из расплава, раствора или



*Рисунок 1.6 Изображения синтетических опалов, полученные с помощью СЭМ (a,b) и ПЭМ (c) с разным увеличением. a – изображение слоя (111) с диаметром частиц кремнезема  $D=315\pm 15$  нм. На рис. (b) в центре хорошо видны три ямки – следы от частицы кремнезема, оторванной от этих трех частиц. Внизу (c) – изображение двух спекшихся частиц кремнезема (из работы [86])*

с помощью непосредственного синтеза в порах, получая НКМ с регулярной 3D-структурой [88-92]. На следующем этапе кремнеземную матрицу можно удалить, остается только каркас внедренного материала. Такая технология (инвертирование [93, 94]) также широко применяется при изготовлении наноструктурированных образцов. В настоящее время опалы являются одной из основ для создания трехмерных сверхрешеток и фотонных кристаллов на их основе.

Они обладают уникальными оптическими, диэлектрическими и акустическими свойствами [16,17]. Одним из наиболее важных с точки зрения практического применения является наличие в таких кристаллах запрещенных зон (стоп-зон). В спектральной области этих зон наблюдается аномальное отражение электромагнитного излучения от поверхности этих кристаллов. Введение в поры сегнетоэлектрических, диэлектрических, магнитных и других материалов позволяет изменять характеристики запрещенных зон и управлять ими с помощью внешних магнитных и/или электрических полей, давления, температуры и т.п.

#### **1.1.4 Железосодержащие двухфазные и пористые щелочно-боросиликатные стекла**

В данной части понятие двухфазные стекла относится к непористым железосодержащим щелочно-боросиликатным стеклам, прошедшим термическую обработку, приводящую к расслоению на 2 взаимопроникающие фазы: кремнеземный каркас и натриевоборатную химически нестойкую фазу. Железосодержащие стекла находят широкое применение: например с увеличением концентрации железа цвет стекла меняется от зеленоватого до черного, поэтому такие материалы используются для создания различных оптических фильтров. Кроме того, железо поглощает ультрафиолетовое излучение и солнечное тепло в ближней инфракрасной области, что позволяет, изменяя концентрацию

железа, контролировать пропускную способность полученных стекол. Подобные материалы в англоязычной литературе называют «solar control glass» [95]. На основе обычных пористых ЩБС также изготавливаются композиты, содержащие внедренные магнетики. Такие магнитные наноматериалы находят широкое применение в катализе [35,36], магнитооптике [46], медицине [98] и для создания датчиков контроля концентрации газов [99] и т.п. [96]. Именно в этих областях оказываются востребованными специфические магнитные свойства таких систем, существенно отличающиеся от классических магнитных материалов. Исследования [100] показали, что после добавления 0,1 – 20 % оксида железа (гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в расплав щелочно-боросиликатного стекла, оно остается аморфным, а при концентрациях гематита 29 % и выше наблюдаются дифракционные пики характерные для кристаллической структуры магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Также показано, что введение оксида железа в многокомпонентные стекла приводит к изменениям в структуре связей в кремниевой и боратной компонентах стекла: формируются тетраэдры  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ , которые встраиваются в силикатный (Si–O) каркас, при этом уменьшается количество тетраэдров  $[\text{BO}_4]$  и увеличивается число тригональных групп  $[\text{BO}_3]$ . Таким образом, по данным работ [101, 102], причинами образования кристаллических фаз магнетита и гематита в многокомпонентных стеклах, допированных  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , являются встраивание двух- и трехвалентных ионов железа в каркас стекла и образование ими оксидных групп с разными координационными числами. Физические свойства и детали химических процессов, происходящих в магнитных двухфазных стеклах и в композитах, приготовленных на основе пористых ЩБС с синтезированными в порах магнитными материалами, достаточно хорошо исследованы [37,41,43, 103-105]. В то же время следует отметить, что практически не предпринималось попыток создать пористые матрицы на основе ЩБС, содержащие магнитные атомы непосредственно в каркасе



матрицы, а не в каналах. Пory в таких НКМ можно заполнять сегнетоэлектриками и получать таким образом материал, в котором магнитная и сегнетоэлектрическая подсистемы оказываются пространственно разделенными. Такой подход достаточно перспективен для создания функциональных мультиферроидных наноструктур, имеющих сосуществующие сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочение в области комнатной температуры, что принципиально важно для практического применения.

Еще одной особенностью оксидных стекол, содержащих ионы переходных металлов, в том числе и железа, являются их полупроводниковые свойства. Причиной тому служит присутствие в структуре стекла ионов металла с разными валентностями. Переход электронов от ионов с меньшей к ионам с большей валентностью ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) создает механизм электронной проводимости в стекле [114]. Подобные материалы сочетают диэлектрические, характерные для обычного щелочно-боросиликатного стекла, и проводящие свойства, что открывает новые возможности их практического применения [115–117].

Образцы двухфазных железосодержащих ЩБС химического состава 50%  $\text{SiO}_2$ –20 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ –5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ –25 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe25), 60 %  $\text{SiO}_2$ –15 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ –5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ –20 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe20) и 60%  $\text{SiO}_2$ –20 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ –5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ –15 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe15), а также двух типов пористых магнитных матриц на основе стекол Fe20 - Fe20-MIP и Fe20-MAP – были изготовлены в Институте Химии Силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Средний диаметр пор для Fe20-MIP составил  $5 \pm 2$  нм, значение пористости – 15 %. Образец Fe20-MAP с пористостью 60 % имел бимодальную структуру пор с диаметрами 5 нм и 50 нм [106]. Исследование морфологии, диэлектрических и магнитных свойств, кристаллической структуры, а также заполнение пористых стекол сегнетоэлектриками  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  проводились в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и СПбПУ. Все работы проводились в рамках совместного проекта

РФФИ 11-03-00747-а «Процессы создания, структура и физико-химические свойства новых термостабильных наноструктурированных пористых силикатных матриц и нанокompозитных сегнетоэлектрических и магнитных стекломатериалов на их основе», в котором автор был исполнителем в 2011-2012 гг., проекта СПбНЦ РАН «Разработка методов создания и исследование физических свойств нанокompозитных материалов на основе высококремнеземных пористых стекол с контролируемым размером пор» (2008 года, со-руководитель) и проекта «Искусственно сконструированные нанокompозитные мультиферроики с пространственно разделенными параметрами порядка» (2012-2014 гг., грант РФФИ 12-02-00230), в котором автор является руководителем.

#### ***1.4.1.1 Двухфазные (непористые) железосодержащие стекла***

Исследования морфологии двухфазных железосодержащих стекол методами АСМ и МСМ показали [107,108], что в этих стеклах сосуществуют капельная и двухкаркасная структура, т.е. выполняются условия, необходимые для создания магнитных пористых стекол, содержащих магнитные атомы в самом каркасе матрицы. На поверхности существуют крупные агломераты с магнитными свойствами, размеры которых увеличиваются при увеличении концентрации оксида железа в исходной шихте: латеральный размер агломератов изменялся от  $230 \pm 10$  нм для образца Fe15 до  $450 \pm 10$  нм для Fe20 и  $940 \pm 10$  нм,  $500 \pm 10$  нм для Fe25.

Данные АСМ о размерах агломератов и двухкаркасной структуре хорошо совпадают с результатами измерения «объемной» структуры двухфазных стекол методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные в Институте Химии Силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН [106,107]. Методами МСМ получено прямое доказательство переключения намагниченности агломератов при изменении направления

поля [109]. Для образца Fe20 была измерена зависимость намагниченности от прикладываемого магнитного поля при температуре 4,2 К на вибрационном магнитометре и получено значение коэрцитивного поля  $H_c$  (870 Э) магнитных частиц оксида железа, входящих в каркас стекла Fe20 [109].

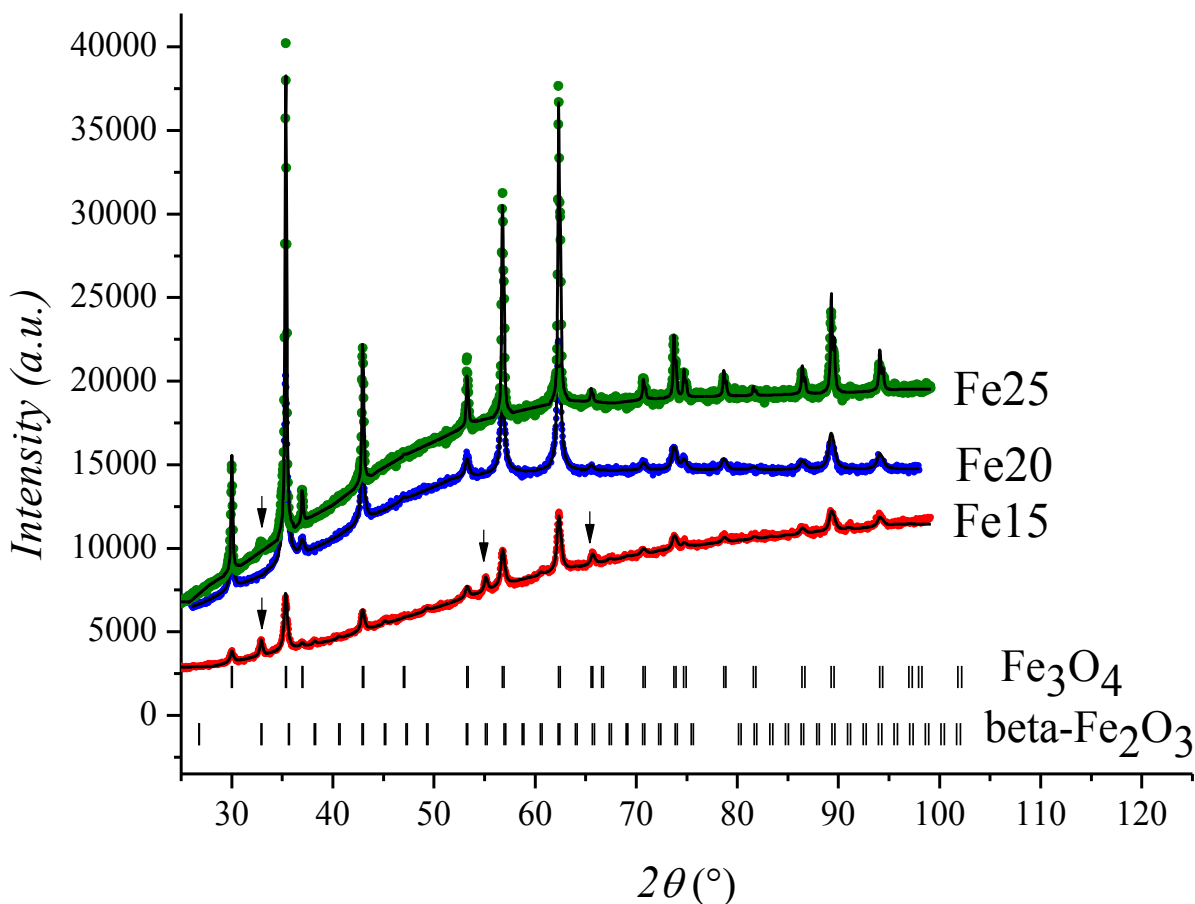


Рисунок 1.7 — Дифрактограммы двухфазных боросиликатных стекол, содержащих оксид железа  $Fe_2O_3$ : Fe15, Fe20, Fe25. Сплошные черные линии – результат профильного анализа, зеленые точки – экспериментальные данные для Fe25, синие точки - Fe20, красные - Fe15. Штрихи под дифрактограммами соответствуют положениям брэгговских пиков для кристаллической решетки магнетита (верхний ряд штрихов) и  $\beta$ - $Fe_2O_3$  (нижний ряд)

Исследования кристаллической структуры двухфазных стекол проводились методом дифракции высокого разрешения рентгеновского излучения [110].

Для стекол Fe15, Fe20 и Fe25 практически все рефлексы соответствуют кристаллической структуре магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Рис. 1.7). Помимо магнетита в образце Fe15 присутствуют дополнительные рефлексы, которые, как показал профильный анализ [110], соответствуют оксиду железа  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с кубической объемноцентрированной (ОЦК) ячейкой (параметр решетки  $a = 9,404 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ).

Проведенный фазовый анализ показал, что образец Fe15 содержит  $77 \pm 6$  масс % (от общего содержания оксидов железа)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $23 \pm 6$  масс %  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Незначительные следы  $\beta$ -фазы также выявлены для образца Fe25, однако в этом случае из-за малой интенсивности пиков не удалось провести полноценный фазовый анализ и определить процентное содержание  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , но оценка показала, что вклад этой фазы не превышает 2 масс. %. Из анализа полученных дифрактограмм была определена постоянная решетки магнетита, которая для образца Fe15 составила  $a = 8,4213 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ , для стекла Fe20 –  $a = 8,4238 \pm 0,0003 \text{ \AA}$  и  $a = 8,4197 \pm 0,0002 \text{ \AA}$  для образца Fe25. Вычисленные параметры ячейки несколько отличаются от значений, характерных для массивного магнетита ( $a = 8,397 \text{ \AA}$ ). Такое изменение характерно для наноструктурированных материалов [111] и, по-видимому, связано с тем, что в отличие от объемного вещества при формировании наночастиц значительную роль играют поверхностные атомы, влияние которых приводит к искажению кристаллической структуры вещества. Для стекла Fe15 была также определена постоянная решетки  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$   $a = 9,4225 \pm 0,0007 \text{ \AA}$ . Из уширения линий упругих пиков были определены дифракционные размеры частиц магнетита для каждого образца и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для образца Fe15. В случае стекла Fe15 кристаллиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют размер  $161 \pm 9 \text{ \AA}$ , а

частицы  $\beta$ -фазы оксида железа –  $208 \pm 10 \text{ \AA}$ , для Fe20 размер частиц магнетита составил  $150 \pm 5 \text{ \AA}$ , а для Fe25 –  $454 \pm 6 \text{ \AA}$ . Влияния возможных упругих напряжений на ширину пиков обнаружено не было. Характерные размеры агломератов и нанокристаллитов для разных стекол отличаются более чем в 10 раз, т.е. видно, что во всех исследованных образцах один агломерат может содержать более 100 нанокристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , т.е. в данных стеклах наблюдалось (как и в работе [97]) явление самоассемблирования (самоорганизации) магнитных наночастиц в крупные агломераты.

Исследования диэлектрического отклика двухфазных стекол проводились в диапазоне температур 300 – 580 К [112]. Значения диэлектрической проницаемости всех образцов при комнатной температуре (300 К) превышают значение  $\epsilon'$  стекла без оксида железа почти в 10 раз. Причиной этому является тот факт, что в результате добавления оксида железа в исходную шихту щелочно-боросиликатного стекла образуются дополнительные немостиковые (nonbridging) атомы кислорода в кремнеземной сетке. В этом случае ионы железа выступают в роли катионов, а немостиковые атомы кислорода – анионов, таким образом образуются заряженные пары (диполи). Повышение концентрации железа приводит к увеличению числа постоянных диполей, тем самым влияя на величину диэлектрической проницаемости. Значения удельной проводимости  $\sigma$ , как и диэлектрической проницаемости, увеличиваются с добавлением оксида железа. Изменение величины  $\sigma$  также связано с увеличением числа немостиковых атомов кислорода, а также с появлением электронной проводимости, связанной с наличием разновалентных ионов железа в составе стекла. При низких температурах большой вклад в  $\sigma$  вносит именно электронная проводимость: электроны с низковалентных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  переходят на высоковалентные  $\text{Fe}^{3+}$  [113], с повышением температуры начинает сказываться ионная проводимость между ионами

натрия и четырехкоординатными группами бора или же между ионами натрия и немостиковыми атомами кислорода.

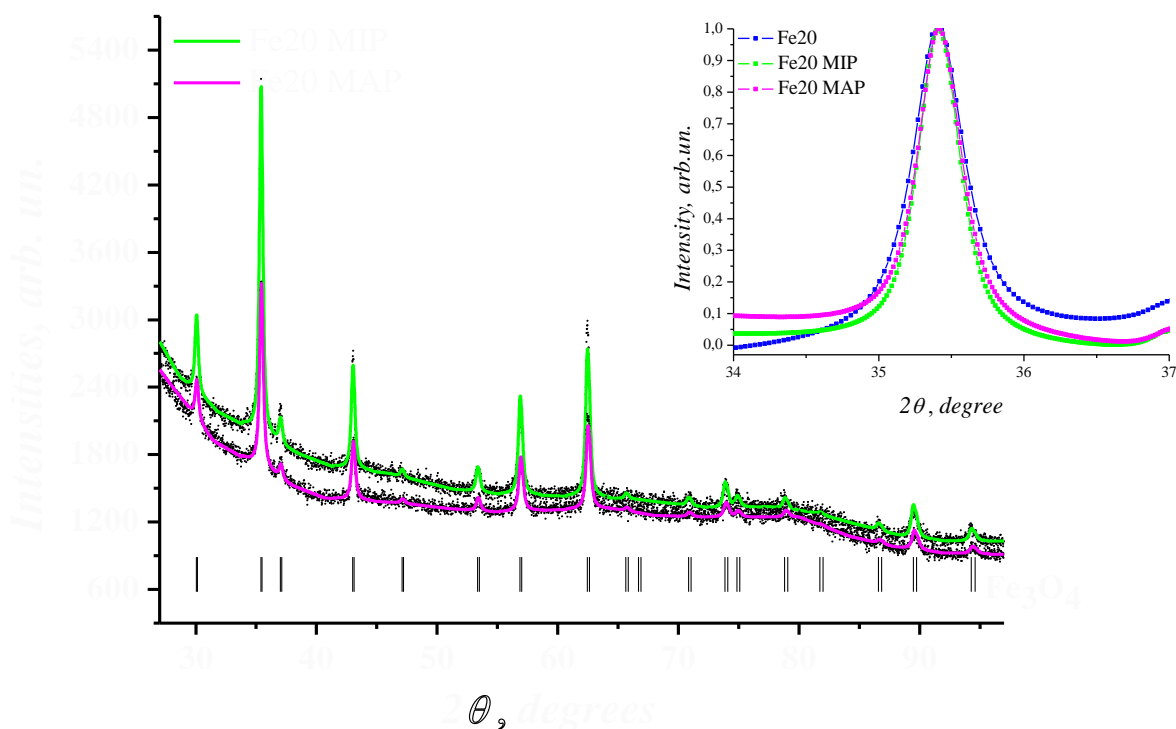
На основании результатов комплексного исследования двухфазных железосодержащих стекол с различным процентным содержанием оксида железа в качестве материала для изготовления пористых железосодержащих (магнитных) стекол, пригодных для дальнейшего создания нанокompозитных материалов с пространственно разделенными магнитной и сегнетоэлектрической составляющими, наиболее удобен образец Fe<sub>20</sub>. Этот образец в отличие от других содержит только одну кристаллическую фазу (магнетит), обладает наибольшими значениями диэлектрической проницаемости и удельной проводимости.

#### ***1.4.1.2 Пористые железосодержащие стекла Fe<sub>20</sub>-MIP и Fe<sub>20</sub>-MAP***

Пористые стекла Fe<sub>20</sub>-MIP и Fe<sub>20</sub>-MAP были получены одностадийным или двухстадийным химическим травлением. При этом часть оксида железа вытравливалась: согласно данным химического анализа в стеклах Fe<sub>20</sub>-MIP остается 8.6 мол. %, а в Fe<sub>20</sub>-MAP – 5.9 мол. % оксида железа.

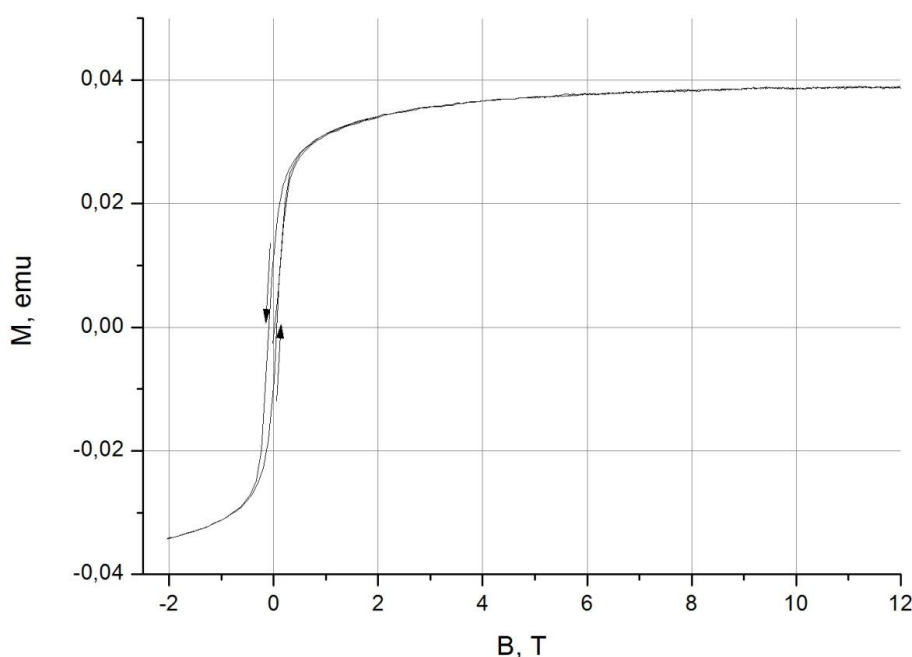
Кристаллическая структура пористых железосодержащих стекол, также как и двухфазных образцов, исследовалась методом рентгеновской дифракции. На Рис. 1.8 представлены экспериментальные данные для образцов Fe<sub>20</sub> MIP и Fe<sub>20</sub> MAP. Как и в случае двухфазного образца Fe<sub>20</sub>, положения и интенсивности дифракционных пиков пористых матриц описываются кристаллической структурой магнетита. Определенные для этих образцов параметры ячейки составили  $8,4009 \pm 0,0003 \text{ \AA}$  для Fe<sub>20</sub> MIP и  $8,4065 \pm 0,0004 \text{ \AA}$  для Fe<sub>20</sub> MAP. Из профильного анализа были также определены факторы заселенности тетраэдрических (Fe<sup>3+</sup>) и октаэдрических (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) позиций железа в магнетите: для Fe<sub>20</sub> MIP –

$\text{Fe}_{0,80(1)}(\text{Fe}_{0,95(1)})_2\text{O}_4$ , а для Fe20 MAP –  $\text{Fe}_{0,76(1)}(\text{Fe}_{0,94(1)})_2\text{O}_4$ . Приведенные значения заселенностей указывают на достаточно высокую дефектность структуры магнетита для обоих типов пористых стекол, наиболее дефектными являются тетраэдрические позиции железа. Как и в случае с двухфазными железосодержащими стеклами были вычислены дифракционные размеры наночастиц магнетита для пористых образцов, которые составили  $168 \pm 7 \text{ \AA}$  для образца Fe20 MIP и  $180 \pm 5 \text{ \AA}$  для Fe20 MAP. Следует напомнить, что дифракционный размер частиц магнетита



*Рисунок 1.8 Дифрактограммы пористых железосодержащих стекол Fe20 MIP и Fe20 MAP, полученные при комнатной температуре. Вертикальные штрихи внизу – положения упругих пиков для магнетита. На вставке - форма дифракционного пика (311) для двухфазного Fe20 и пористых Fe20 MIP, Fe20 MAP железосодержащих стекол*

для двухфазного стекла Fe<sub>20</sub> равен  $151 \pm 7 \text{ \AA}$ , т.е. после травления не происходит существенного изменения размера частиц магнетита, что также видно и из вставки на Рис. 1.8: ширина упругого пика на полувысоте практически не изменяется. Несмотря на вытравливание большого количества оксида железа, даже макропористое стекло, содержащее всего лишь 5,9 мол. % оксида железа (в стекле Fe<sub>20</sub> МПР остается 8.6 % оксида железа), обладает магнитными свойствами. Это подтверждают измерения магнитного момента, проведенные на вибрационном магнетометре во внешних магнитных полях от -14 Тл до 14 Тл при 4.2 К.



*Рисунок 1.9 Полевая зависимость намагниченности макропористого железосодержащего стекла Fe<sub>20</sub> MAP*

Полученная зависимость (Рисунок 1.9) демонстрирует явный гистерезис, что свидетельствует о наличии остаточной намагниченности в образце Fe<sub>20</sub> MAP. Насыщение достигается при значении поля  $\sim 3$  Тл. Значение коэрцитивного поля для образца Fe<sub>20</sub> MAP при комнатной температуре составило 350 Э, что достаточно близко к 240 Э – величине



коэрцитивного поля боросиликатного стекла, содержащего 25 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученного в работе [102].

Исследование магнитных свойств микропористого железосодержащего стекла проводились также на СКВИД: полученная температурная зависимость магнитного момента представлена на Рис. 1.10. Изначально образец охлаждался в нулевом магнитном поле, а затем нагревался в поле 100 Э (ветвь *ZFC* – zero field cooling), вторая ветвь (*FC* – field cooling) соответствует охлаждению в измерительном магнитном поле равном 100 Э. При высоких температурах кривые *FC* и *ZFC* совпадают. Ниже температуры, называемой температурой необратимости ( $T_H$ ), которая соответствует моменту, когда все частицы выходят из «блокированного» состояния (при нагреве), кривые начинают расходиться.

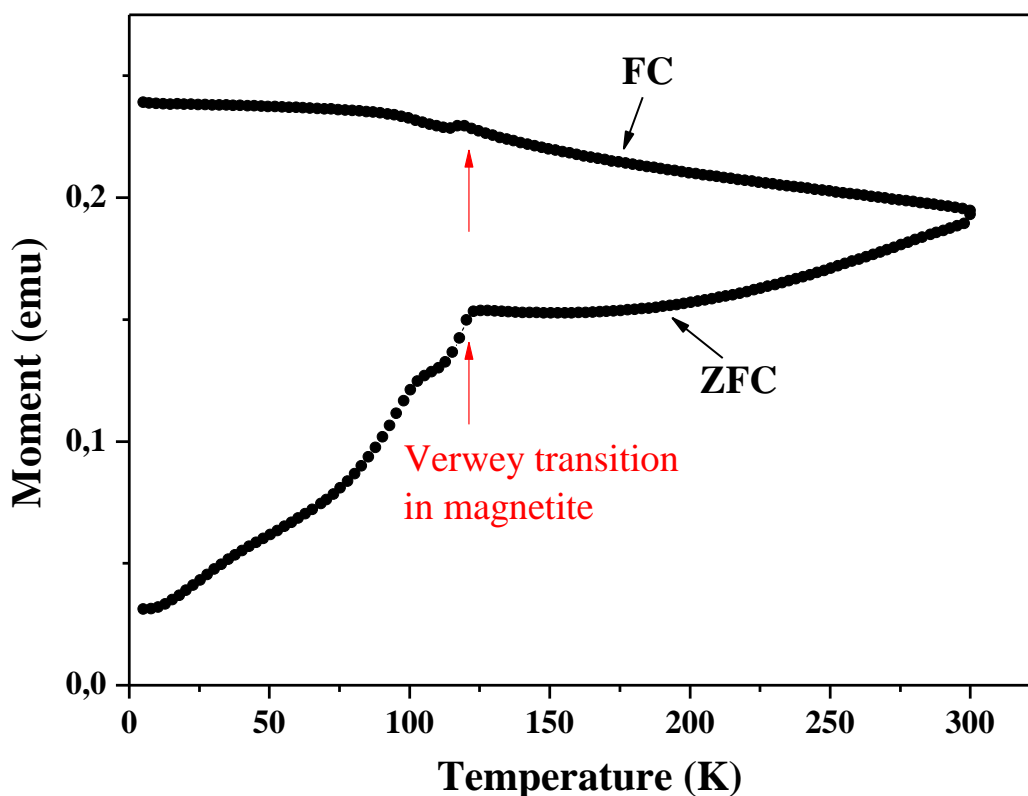


Рисунок 1.10 — СКВИД измерения температурной зависимости магнитного момента для микропористого стекла Fe20 MIP. Стрелками указаны максимумы, соответствующие переходу Вервея в магнетите

Следует отметить, что на ветвях *ZFC* и *FC* наблюдаются аномалии при температуре  $\sim 120$  К. Такое значение температуры соответствует переходу Вервея, который наблюдается именно в магнетите при этой температуре и соответствует изменению его внутренней электронной структуры [118]. Наличие этого перехода является еще одним доказательством присутствия магнетита в пористом стекле Fe<sub>20</sub> MIP. Зависимости, приведенные на Рис. 1.9 и 1.10 типичны для ансамбля суперпарамагнитных частиц. Подробный анализ магнитных свойств этого стекла приведен в работе [109].

В качестве механизма, обеспечивающего взаимодействие между сегнетоэлектрической и магнитной подсистемами в НКМ на основе магнитных пористых стекол, предполагается использовать упругие деформации матрицы, поэтому на следующем этапе были проведены исследования коэффициентов магнитострикции стекла Fe<sub>20</sub> MIP, поры в котором были заполнены KNO<sub>3</sub> (материал вводился из расплава под давлением) [119].

Полученные результаты измерения относительного удлинения образца от величины приложенного поля для двух направлений приложенного магнитного поля (перпендикулярно плоскости пластины – *transverse* и вдоль пластины – *longitudinal*), а также рассчитанное изменение объема образца представлены на Рис. 1.11.

Из Рисунка 1.11 хорошо видно, что в малых полях (до 2 Тл), где еще не происходит полной намагниченности образца (Рис. 1.9), наблюдается область слабого нелинейного роста относительного удлинения, однако в полях больших 2 Тл, т.е. когда намагниченность практически достигает насыщения, значения продольной, поперечной и объемной магнитострикции растут линейно. Полученные значения линейной ( $8.8 \cdot 10^{-6}$  и  $5.6 \cdot 10^{-6}$ ) и объемной ( $2 \cdot 10^{-5}$ ) магнитострикций сравнимы с коэффициентами линейной магнитострикции для большинства материалов

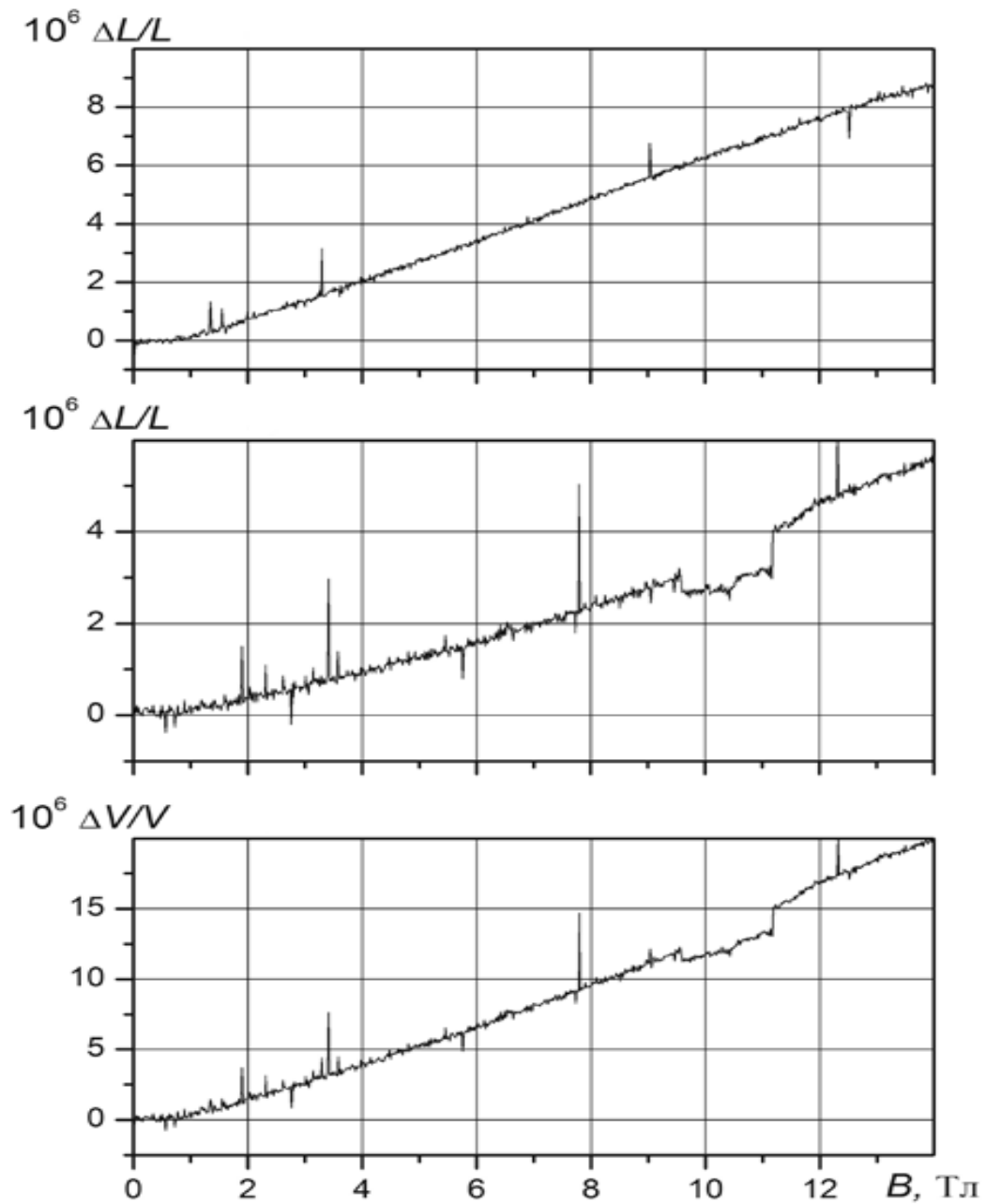


Рисунок 1.11 Экспериментальные величины коэффициента продольной (а) и поперечной (б) магнитострикции, а также коэффициент объемной магнитострикции (в), рассчитанный по данным (а, б), как функции от магнитной индукции приложенного поля для микропористого железосодержащего стекла с нитратом калия, внедренным в поры

(они находятся в пределах от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $9 \cdot 10^{-5}$ ). Полученная информация о величинах магнитострикции и о полевой зависимости этих коэффициентов, позволяет провести оценку диапазона необходимых

магнитных полей для проведения исследований влияния магнитного поля на сегнетоэлектрическую подсистему в подобных магнитных НКМ.

Несомненный интерес при переходе к этапу создания НКМ с внедренными сегнетоэлектриками представляют и данные о диэлектрических характеристиках пористых стекол Fe<sub>20</sub> MIP и Fe<sub>20</sub> MAP [112]. На Рис. 1.12 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и удельной проводимости ( $\sigma$ ) микро- и макропористых магнитных матриц, здесь же для сравнения еще раз приведены данные для образца Fe<sub>20</sub> на измерительной частоте 5 Гц. После травления происходит заметное снижение значения  $\epsilon'$ , но при этом сохраняется поведение кривой, характерное для двухфазного стекла, а именно для всех образцов (Fe<sub>20</sub>, Fe<sub>20</sub> MIP, Fe<sub>20</sub> MAP) наблюдается нелинейный рост диэлектрической проницаемости с увеличением температуры: в случае двухфазного стекла резкий рост  $\epsilon'$  начинается при температуре порядка 375 – 400 К, для микропористого – 425 К, а для макропористого стекла – 475 К. Уменьшение значения диэлектрической проводимости в пористых магнитных матрицах по сравнению с исходным двухфазным стеклом Fe<sub>20</sub> связано со значительным вытравливанием как щелочно-боратной, так и железосодержащей фазы. В образцах Fe<sub>20</sub> MIP и Fe<sub>20</sub> MAP остается 8,6 и 5,9 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

После травления также уменьшается и количество немостиковых атомов кислорода. Такие изменения химического состава стекла приводят к уменьшению заряженных пар, в которых в качестве катионов выступают ионы железа, а в качестве анионов – немостиковые атомы кислорода, что в свою очередь влияет на величину диэлектрической проницаемости.

Значение удельной проводимости образца Fe<sub>20</sub> MAP при комнатной температуре значительно отличается от соответствующих значений для Fe<sub>20</sub> и Fe<sub>20</sub> MIP, при повышении температуры эта разница уменьшается

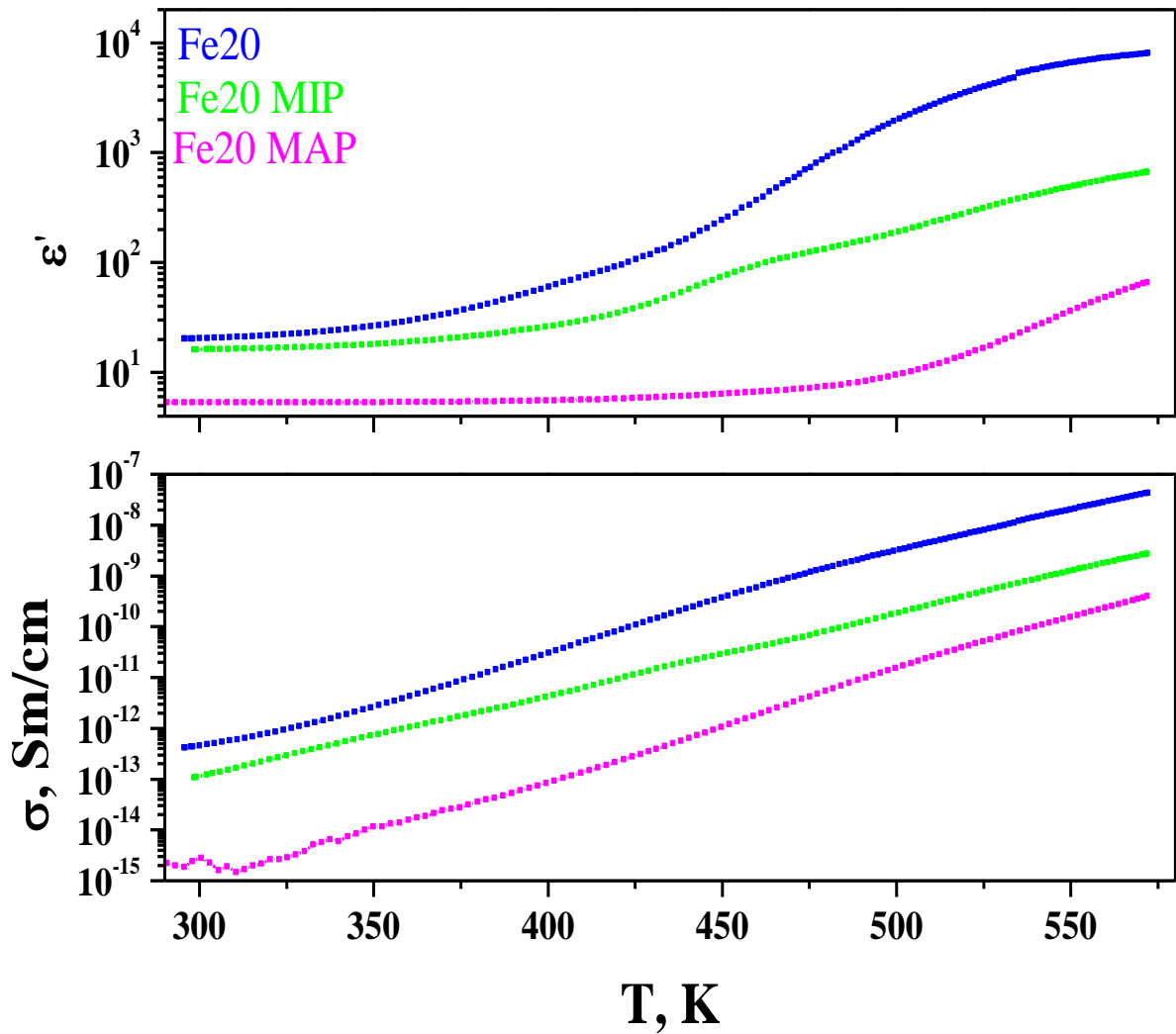


Рисунок 1.12 — Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и удельной проводимости ( $\sigma$ ) при частоте 5 Гц

. Учитывая, что при комнатной температуре проводимость имеет электронный характер, а основной вклад в электронную проводимость стекол вносят электроны, которые переходят от низковалентных ( $\text{Fe}^{2+}$ ) к высоковалентным ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ионам железа, снижение значения  $\sigma$ , также как и  $\epsilon'$ , связано с уменьшением концентрации оксида железа. Дальнейший рост проводимости с температурой, как и в случае двухфазных стекол, связан с появлением ионной проводимости. Активационные энергии и характерные параметры релаксационных процессов приведены в наших работах [109,

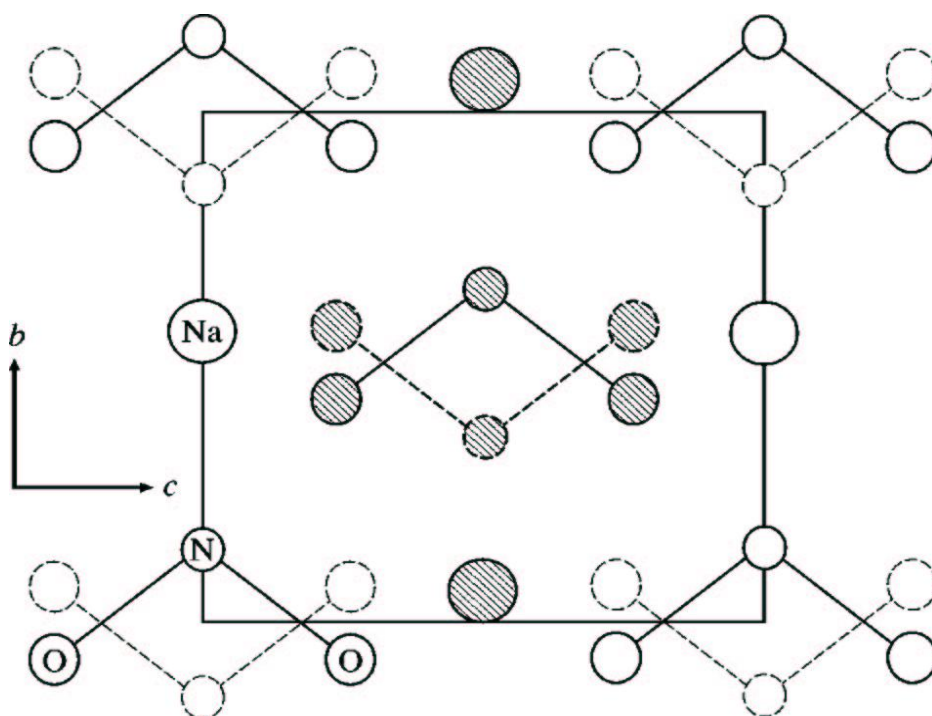
112] и хорошо соответствуют параметрам, полученным для аналогичных, но непористых, железосодержащих стекол [102,113,120,121].

## 1.2. Объекты исследования

### 1.2.1 Диэлектрики

Нитрит натрия является прекрасным модельным объектом для исследования свойств наноструктурированных материалов, так как свойства  $\text{NaNO}_2$  и происходящие в нем фазовые превращения хорошо исследованы [122-125]. Благодаря хорошей смачиваемости он легко вводится в различные искусственные и природные пористые матрицы с различной геометрией, топологией и связностью пор, причем, используя широкий набор пористых матриц с различным средним диаметром нанопор, можно последовательно проследить влияние уменьшения размера наночастиц и их пространственной организации на наблюдаемые макроскопические свойства. Нитрит натрия имеет при комнатной температуре (в сегнетоэлектрической фазе) орторомбическую структуру (пространственная группа  $Im2m$ ) с постоянными элементарной ячейки  $a = 3.57 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.578 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.39 \text{ \AA}$ . Спонтанная поляризация направлена вдоль направления  $\mathbf{b}$ , а ее возникновение связано с упорядочением групп  $\text{NO}_2$  вдоль этой оси, сопровождаемым смещением ионов натрия вдоль направления  $\mathbf{b}$ . Параметр порядка  $\eta = f_1 - f_2$ , где  $f_1$  и  $f_2$  – заселенности кристаллографически эквивалентных позиций для групп  $\text{NO}_2$  [125]. В высокотемпературной фазе (выше 438 К) появляется зеркальная плоскость, перпендикулярная оси  $\mathbf{b}$ , и структура соответствует пространственной группе  $Immm$ , а оба возможные положения нитритных групп заселены равновероятно (Рис. 1.13). В узком температурном диапазоне 437 К – 438 К наблюдается несоразмерная фаза, связанная с частичным разупорядочением групп  $\text{NO}_2$  вдоль направления  $\mathbf{a}$ .

Хорошо известно, что добавление к нормальному сегнетоэлектрику примеси диэлектрика позволяет понизить температуру ФП. В качестве такой примеси мы выбрали нитрит калия, который достаточно близок по температуре плавления и свойствам к нитриту натрия, хорошо смешивается с последним в расплаве, образуя практически непрерывный ряд твердых растворов [126], а также хорошо смачивает исходную матрицу из пористого стекла. Диэлектрик нитрит калия ( $\text{KNO}_2$ ) при температурах выше 315 К (фаза 1,  $a = 6.66 \text{ \AA}$ ) имеет структуру типа NaCl,



*Рисунок 1.13 Структура нитрита натрия (проекция на плоскость  $bc$ ) в сегнетоэлектрической фазе. Пунктиром обозначены положения малозаселенных (в сегнетофазе) групп  $\text{NO}_2$ , штрихованные атомы сдвинуты относительно плоскости  $bc$  на  $\pm \frac{1}{2} a$*

в которой ориентации групп  $\text{NO}_2$  сферически разупорядочены [127]; в фазе 2 ( $264 \text{ K} < T < 315 \text{ K}$ ) структура является ромбической ( $R\bar{3}m$ ), а ориентация групп  $\text{NO}_2$  остается разупорядоченной относительно оси  $\bar{3}$ .

Сегнетоэлектрики семейства  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) привлекают к себе большой интерес с практической точки зрения, так как большие кристаллы хорошего оптического качества легко выращиваются из водного раствора. Такие материалы находят широкое применение в оптике, например для создания оптических модуляторов [128]. В то же время эти сегнетоэлектрики весьма интересны и с точки зрения фундаментальной науки, так как появление сегнетоэлектричества в них связано не только с туннелированием протонов, но и с весомым участием тяжелых ионов. Свойства, структура и динамика этих сегнетоэлектриков хорошо исследованы. При комнатной температуре KDP является параэлектриком с тетрагональной симметрией (пространственная группа  $(I\bar{4}2d)$  и переходит в орторомбическую (**Fdd2**) сегнетоэлектрическую фазу при  $T_C \sim 123$  К. Дейтерированный сегнетоэлектрик  $\text{K}(\text{D}_{1-x}\text{H}_x)_2\text{PO}_4$  (DKDP) имеет наиболее ярко выраженный изотопический эффект в зависимости  $T_C$  от содержания дейтерия при переходе из высокотемпературной параэлектрической тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую: температура ФП повышается примерно на 1 К при увеличении концентрации дейтерия на 1 % [129,130].

При  $x \rightarrow 1$  возможно и образование при комнатной температуре моноклинной фазы DRDP, однако при нормальных условиях эта фаза переходит в тетрагональную в течение нескольких дней [131,132].

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) также принадлежит к семейству KDP, но является антисегнетоэлектриком. При комнатной температуре ADP также имеет тетрагональную кристаллическую решетку, а ниже точки фазового превращения ( $T_N$ ) кристаллическая структура становится ромбической. Антисегнетоэлектрический ФП связан с упорядочением протонов на O-N...O связях. ADP образует непрерывный ряд твердых растворов с KDP, фазовые диаграммы [133 -135] и свойства [128,136,137] соединений  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  хорошо исследованы.



Выбор этих двух соединений определялся еще и следующими соображениями:

- величины  $dT_C/dP$ , характеризующие зависимость температуры Кюри от давления, для KDP и ADP существенно отличаются:  $dT_C/dP \approx -4.5$  K/kbar for KDP and  $dT_C/dP \approx -3.4$  K/kbar for ADP [128],
- не только  $dT_C/dP$ , но и коэффициенты объемного (и линейного  $\alpha_3$ ) расширения для ADP ( $\alpha_1 \approx 34.0 - 39.3 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> и  $\alpha_3 \approx 1.9 - 5.3 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> в температурном интервале 203 – 407 К) меньше, чем для KDP ( $\alpha_1 \approx 20.0 - 26.6 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> и  $\alpha_3 \approx 34.3 - 44.6 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> в температурном интервале 123 – 363 К) [18]. В дальнейшем (Глава 3) эти свойства ADP и KDP были использованы нами для выяснения возможных причин повышения  $T_C$  при уменьшении размера наночастиц KDP.

Кроме того влияние ограниченной геометрии на антисегнетоэлектрический фазовый переход в соединениях семейства KDP до настоящего времени не изучалось.

Следует также заметить, что ADP и KDP достаточно широко используются как активные элементы в оптических конверторах.

При нормальных условиях массивный нитрат калия (KNO<sub>3</sub>) не является сегнетоэлектриком и имеет орторомбическую структуру Pmcn ( $\alpha$ -фаза, фаза II), при 403 К происходит реконструктивный фазовый переход в параэлектрическую тригональную фазу ( $R\bar{3}m$ ) ( $\beta$ -фаза, фаза I). При охлаждении из  $\beta$ -фазы при температуре  $\sim 397$  К KNO<sub>3</sub> переходит не в низкотемпературную  $\alpha$ -фазу, а в другую тригональную фазу R3m ( $\gamma$ -фаза, фаза III), которая является сегнетоэлектрической и существует вплоть до  $\sim 378$  К. При дальнейшем охлаждении происходит возврат в низкотемпературную  $\alpha$ -фазу. Несмотря на ряд своих недостатков (метастабильность сегнетофазы, растворимость в воде, присутствие ионов калия) нитрат калия рассматривался как перспективный материал для

создания устройств сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) [138,139], благодаря тому, что тонкие пленки  $KNO_3$  обладают рядом свойств: квадратные петли гистерезиса, низкий потенциал (5 В) и малое время переключения (20 нс) [139], а также проявляют сегнетоэлектрические свойства даже при комнатной температуре и ниже [140]. Там же [140] было показано, что именно поверхностные, а не размерные, эффекты (в частности поверхностные электрические поля) приводят к стабилизации  $\gamma$ -фазы при комнатной температуре и ниже.

Все вышеперечисленные вещества хорошо растворяются в воде и могут быть введены в пористые матрицы из водного раствора. Кроме того почти все из них (при определенных усилиях) можно вводить в матрицы и из расплава, что позволяет в ряде случаев выявить и влияние процесса приготовления НКМ на макроскопические свойства, демонстрируемые полученными наноккомпозитами.

### 1.2.2. Металлы

Так как при высоких температурах (выше 600 – 650 К) в пористых стеклах происходит «схлопывание» системы пор, то для создания НКМ с металлами, внедренными из расплава, приходится ограничиваться легкоплавкими металлами. С другой стороны свойства и структура этих металлов хорошо исследованы, а сами металлы широко используются в современной технике, электронике, химии и т.п.

#### Hg

Ртуть кристаллизуется при 234.3 К, до 78 К существует в  $\alpha$ -фазе с ромбоэдрической структурой ( $a = 2.99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 70.74^\circ$ ), ниже 78 К возможен переход в  $\beta$ -фазу с тетрагональной структурой. Температура Дебая – 72 К, переход в сверхпроводящее состояние происходит для  $\alpha$ -фазы при 4.15 К, а для  $\beta$ -фазы – при 3.94 К. Ртуть не смачивает стекло и используется для

определения среднего диаметра пор в пористых матрицах (ртутная порометрия).

### In

Индий плавится при 429.7 К, при комнатной температуре имеет тетрагональную гранецентрированную решетку с параметрами  $a = 3,25 \text{ \AA}$  и  $c = 4,94 \text{ \AA}$ . Однако для свободных ультрамалых (менее 7 нм) частиц индия, полученных при распылении в высоком вакууме наблюдалась кубическая структура [55] с  $a = 4,79 \text{ \AA}$ . Переход в сверхпроводящее состояние происходит при 3.4 К. Температура Дебая для индия составляет 112 К.

Электрохимическая система индий-оксид ртути служит для создания чрезвычайно стабильных во времени источников тока высокой удельной энергоёмкости для специальных целей. In широко применяется в производстве жидкокристаллических экранов для нанесения прозрачных плёночных электродов из оксида индия-олова. В технике высокого вакуума индий используется в качестве уплотнителя (прокладки, покрытия); в частности, при герметизации космических аппаратов и мощных ускорителей элементарных частиц. Индий является компонентом ряда легкоплавких припоев и сплавов, кроме того он обладает высокой адгезией ко многим материалам, позволяя спаивать, например, металл со стеклом.

### Sn

Температура плавления олова  $\sim 505 \text{ К}$ . Существует две полиморфных модификации Sn: обычное «белое» олово ( $\beta$ -Sn) с тетрагональной кристаллической решеткой ( $a = 5,813 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,176 \text{ \AA}$ ). Температура Дебая – 199 К. При температурах ниже  $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $286,3 \text{ К}$ ) устойчиво  $\alpha$ -Sn («серое» олово) с кубической структурой типа алмаза с  $a = 6.491 \text{ \AA}$ . Фазовый переход  $\beta$ -Sn в  $\alpha$ -Sn сопровождается увеличением удельного объёма на 25,6 % Из-за сильного различия структур двух модификаций олова

отличаются и их электрофизические свойства:  $\beta$ -Sn — металл, а  $\alpha$ -Sn относится к числу полупроводников.

Олово используется в основном как безопасное, нетоксичное, коррозионностойкое покрытие в чистом виде или в сплавах с другими металлами. Главные промышленные применения олова — в белой жести (лужёное железо) для изготовления тары пищевых продуктов, в припоях для электроники, в подшипниковых сплавах и в покрытиях из олова и его сплавов. Важнейший сплав олова — бронза (с медью). Для этих целей расходуется около 33 % всего добываемого олова. До 60 % производимого олова используется в виде сплавов с медью, медью и цинком, медью и сурьмой (подшипниковый сплав, или баббит), с цинком (упаковочная фольга) и в виде оловянно-свинцовых и оловянно-цинковых припоев. Олово используется и для создания сверхпроводящих проводов на основе интерметаллического соединения  $Nb_3Sn$ . Кроме того олово является важнейшим легирующим компонентом при получении конструкционных сплавов титана.

### **Pb**

При комнатной температуре свинец имеет кубическую гранецентрированную структуру с  $a=4,950 \text{ \AA}$ . Температура плавления - 600.61 К, переход в сверхпроводящее состояние в массивном металле происходит при 7.19 К, температура Дебая – 105.0 К. Поскольку свинец хорошо поглощает  $\gamma$ -излучение, он используется для радиационной защиты в рентгеновских установках и в ядерных реакторах. Кроме того, свинец и свинцовые сплавы (эвтектики) рассматриваются в качестве теплоносителя в проектах перспективных ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Припой, содержащий 67 % Pb и 33 % Sn, применяют в электротехнике. Широкое применение находят соединения свинца в химии, промышленности и сельском хозяйстве. До сих пор керамики на

основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) являются наиболее востребованными пьезоэлектриками.

### Pd

Палладий имеет кубическую гранецентрированную структуру с  $a = 3,890 \text{ \AA}$ , температура Дебая – 271 К. Палладий часто применяется как катализатор, в основном, в процессе гидрогенизации жиров и крекинге нефти. Так как водород очень хорошо диффундирует через палладий, палладий применяют для глубокой очистки водорода. Палладий способен исключительно эффективно и обратимо аккумулировать водород. Для экономии дорогостоящего палладия при производстве мембран для очистки водорода и разделении изотопов водорода, разработаны сплавы его с другими металлами (наиболее эффективен и экономичен сплав палладия с иттрием). Кроме того из палладия и его сплавов изготавливают медицинские инструменты и детали кардиостимуляторов.

### 1.2.3. Оксид меди (CuO)

В настоящее время принято считать, что магнитное взаимодействие между ионами меди и кислорода является общим механизмом, обуславливающим сверхпроводимость во всех медно-оксидных сверхпроводниках. Это обстоятельство стимулировало интерес к исследованию свойств CuO. Оксид меди имеет моноклинную кристаллическую структуру (пространственная группа  $C2/c$ ) параметры ячейки при комнатной температуре  $a = 4.6837(5)$ ,  $b = 3.4226(5)$ ,  $c = 5.1288(6) \text{ \AA}$  и  $\beta = 99.54(1)^\circ$ . Каждый атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами кислорода, в результате чего формируется плоскость  $\text{CuO}_4$  [141]. При понижении температуры при  $T_{M1} \approx 230 \text{ К}$  происходит ФП в несоразмерную антиферромагнитную (АФ) фазу, а ниже  $T_{N2} \approx 213 \text{ К}$  переход в соразмерную АФ-фазу, в которой магнитные моменты направлены параллельно моноклинной оси  $b$ . Наночастицы

оксида меди также не остались без внимания. Например, в [142] был обнаружен переход от CuO, полученного путем разложения цитрата меди, к Cu<sub>2</sub>O при уменьшении размера наночастиц менее 25 нм. Этот переход сопровождался резким увеличением объема элементарной ячейки на одну формульную единицу. С другой стороны, в работе [143 80] были исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности нано частиц CuO для частиц с диаметрами от 6.6 до 37 нм, полученных золь-гель методом из водных растворов Cu(NO<sub>3</sub>), и никакого размерно-индуцированного перехода обнаружено не было. Следует отметить, что в этих образцах наблюдалось резкое увеличение объема ячейки из-за увеличения параметра решетки  $b$  при уменьшении размера частиц  $L$  менее 10 нм. Температура Нееля при уменьшении  $L$  понижалась от ~228 К ( $L = 37$  нм) до ~208 К ( $L = 9.1$  нм), а магнитная восприимчивость  $\chi$  увеличивалась почти в 8 раз. В работе [144] ультрадисперсные частицы окиси меди со средними диаметрами  $3.5 \pm 0.5$  нм и  $6.5 \pm 0.5$  нм были получены электрохимическим методом, и следов присутствия фазы Cu<sub>2</sub>O или размерно-индуцированного перехода также не обнаружено. Наиболее удивительный результат был получен в [6], где в наночастицах CuO со средним размером 5 нм, приготовленных методом механического перемалывания, обнаружили гигантский отрицательный объемный коэффициент теплового расширения  $\beta = -1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  при температурах ниже  $T_{N2}$ . В области высоких температур поведение коэффициента  $\beta$  соответствует зависимости  $\beta(T)$ , наблюдаемой для массивного материала. Авторы [6] предположили, что это явление связано с появлением магнитного упорядочения и аномально большой магнитострикции.

### 1.3. Методы приготовления образцов

Первоначально из пористых стекол изготавливались тонкие (~ 1 мм) пластины, далее они тщательно высушивались в вакуумной печи (при  $T \sim$

90 – 120 °С) при откачке для удаления остаточной воды. Аналогично подготавливались и матрицы из опала и хризотилового асбеста. Существуют различные способы заполнения пористых матриц внедряемыми веществами, в первую очередь это введение смачивающих веществ из расплава. В этом случае матрица на несколько часов помещается в расплав, который проникает вглубь каналов и образует внутри них наноструктуры, размер и форма которых определяются геометрией порового пространства матрицы. Таким образом проводилось заполнение твердыми растворами состава  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$ . Водорастворимые вещества ( $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP),  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KDP}$  ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и  $\text{ADP}$  ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) вводились из водного раствора (в случае DKDP – из тяжеловодного).

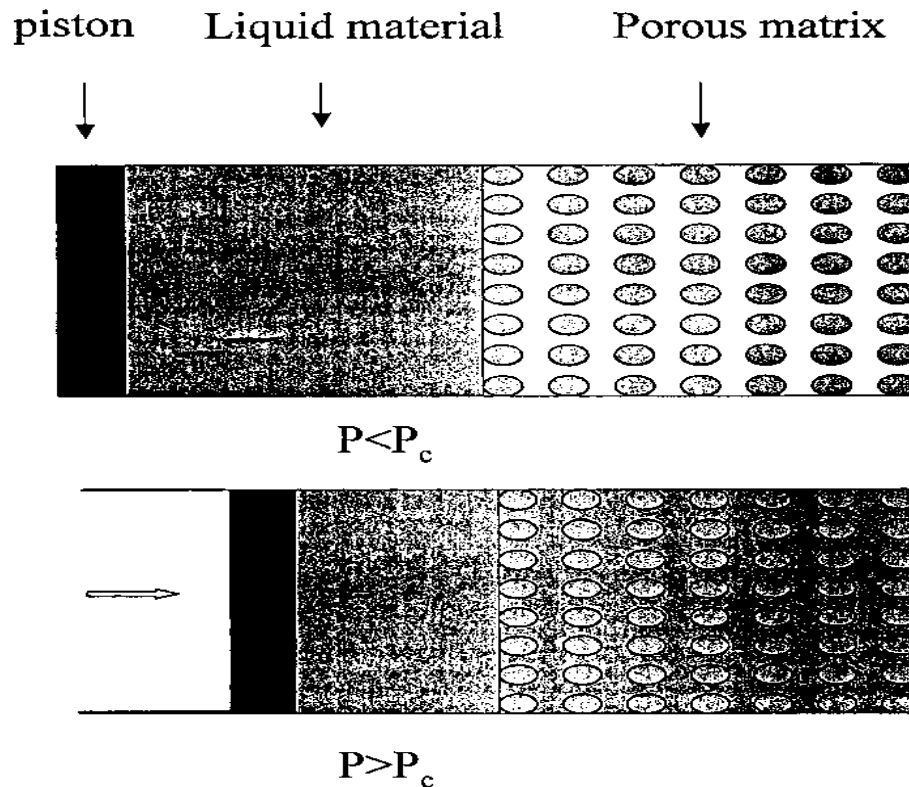
Для заполнения матрицы несмачивающей жидкостью необходимо приложить внешнее давление, которое зависит от поверхностного натяжения жидкого вещества и диаметра пор. Оно определяется по формуле Лапласа:

$$P = 4\sigma/D,$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $D$  — диаметр пор.

В этом случае пористую структуру и расплав внедряемого вещества помещают в камеру высокого давления и прикладывают соответствующее давление. В результате жидкое вещество заполняет пространство пор, образуя наноструктуры, повторяющие геометрию пор (Рис. 1.14).

Контроль заполнения ведется по зависимости общего объема системы от времени. После заполнения температура и давление понижаются, расплав кристаллизуется в порах. Таким способом были получены НКМ с металлами, имеющими низкую температуру плавления (Hg, In, Sn, Pb, Ga). Для данного метода заполнения пористых структур существует вопрос о минимальном размере пор, при котором он



*Рисунок 1.14 — Заполнение пористой матрицы расплавленным материалом под высоким давлением (из работы [3])*

применим. Это связано с фундаментальными проблемами капиллярных явлений, такими как определение локальной структуры и свойств интерфейсных слоев [145], статические и динамические свойства межфазного взаимодействия и т.д. Эксперименты по заполнению жидким металлом цеолитов [19, 146, 147] с каналами атомных размеров под высоким давлением показали, что интерфейсные переходные слои имеют толщину порядка  $1-1,5 \text{ \AA}$ , и формула Лапласа может быть использована вплоть до диаметров порядка  $10 \text{ \AA}$ , когда давление достигает значений порядка  $(20-30) \times 10^3 \text{ атм}$ . В этом случае капиллярный эффект является прямым проявлением перехода механической энергии поршня, вдавливающего несмачиваемую жидкость в матрицу, в поверхностную энергию материала, внедренного в поровое пространство.



Еще одним способом создания наноструктур внутри пор является их химический синтез непосредственно внутри пор после введения раствора или газообразного соединения, содержащего компоненты исследуемого вещества. Такой метод применяется в случае, когда матрица не может быть заполнена расплавом, например, если температура плавления внедряемого вещества очень высока. Данный метод имеет следующие особенности:

– в отличие от предыдущих методов заполнения он не является универсальным и в каждом отдельном случае требует индивидуального подхода, связанного с тем, что в условиях ограниченной геометрии, создаваемых пористой матрицей, синтез различных веществ может отличаться от реакций в объемном материале и при нормальных условиях;

– этот метод не позволяет полностью заполнить объем пор, поскольку необходимо выводить побочные продукты реакции, в результате чего фактор заполнения уменьшается. Таким методом были получены пористые стекла, содержащие наночастицы палладия и оксида меди. Палладий синтезировался непосредственно в порах из раствора  $\text{PdCl}_2$  в соляной кислоте с последующей сушкой и восстановлением хлористого палладия в атмосфере водорода. Для синтеза  $\text{CuO}$  в порах использовался насыщенный водный раствор нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Образцы многократно пропитывались раствором при нормальных условиях и высушивались при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , после чего проводилось термическое разложение нитрата меди до оксида при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

После изготовления поверхность образцов тщательно очищалась от остатков массивного материала, сами образцы в дальнейшем (вплоть до проведения измерений) хранились в герметическом объеме с силикагелем в эксикаторе для того, чтобы избежать поглощения воды из окружающей атмосферы. Это особенно важно для образцов, заполненных сегнетоэлектриками и диэлектриками (при заполнении из расплава или раствора), а также для НКМ, в которых вещество синтезировалось

непосредственно в порах. Непосредственно перед измерениями образцы выдерживались в вакуумной печи в течение суток при температуре 80-120 °С.

### ***Основные результаты и выводы***

- В хризотиловых асбестах обнаружена анизотропия колебаний групп –О-Н, являющихся структурным элементом асбеста.
- Исследована морфология двухфазных (Fe15, Fe20 и Fe25) и пористых (Fe20-MIP, Fe20-MAP) железосодержащих щелочно-боросиликатных стекол. Показано, что в каркасе матрицы существуют агломераты с магнитными свойствами, получены полевые зависимости намагниченности этих стекол и определены величины коэрцитивных полей.
- Выполнены структурные исследования указанных стекол, проведен фазовый анализ содержания оксидов железа и показано, что магнитные агломераты состоят, в основном, из наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$  с характерными размерами  $161 \pm 9 \text{ \AA}$  (для Fe15),  $150 \pm 5 \text{ \AA}$  (для Fe20) и  $454 \pm 6 \text{ \AA}$  (для Fe25).
- Установлены заселенности тетраэдрических ( $Fe^{3+}$ ) и октаэдрических ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) позиций железа в магнетите в пористых стеклах Fe20-MIP и Fe20-MAP: для Fe20-MIP –  $Fe_{0,80(1)}(Fe_{0,95(1)})_2O_4$ , а для Fe20-MAP –  $Fe_{0,76(1)}(Fe_{0,94(1)})_2O_4$ .
- Исследованы диэлектрические характеристики двухфазных (Fe15, Fe20 и Fe25) и пористых (Fe20-MIP, Fe20-MAP) стекол в интервале температур 300 – 580 К и в диапазоне частот 0.1 Гц - 10 МГц. Определены механизмы проводимости в данных стеклах.
- Измерены величины коэффициентов объемной и линейной магнитострикции для железосодержащих магнитных микропористых стекол Fe20-MIP +  $KNO_3$ .

## **Глава 2 Диэлектрические и упругие свойства НКМ, содержащих внедренные диэлектрики.**

В данном разделе приводятся результаты исследования диэлектрических свойств нанокompозитов на основе пористых стекол, содержащих внедренные твердые растворы  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  с  $x=0, 0.05$  и  $0.1$ , высокодейтерированный  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KNO}_3$ , а также внутреннего трения и модуля сдвига для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ .

### **2.1. Нанокompозиты с твердыми растворами $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$**

На Рис. 2.1 приведены температурные зависимости (для разных частот) вещественной  $\epsilon'$  и мнимой частей  $\epsilon''$  диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрика - нитрита натрия, внедренного в пористые матрицы со средним диаметром пор 7 нм (PG7) [152]. Хорошо видно, что эти зависимости существенно отличаются от наблюдаемых для массивного  $\text{NaNO}_2$  (Рис. 2.2):

- в массивном материале максимальное значение диэлектрической константы  $\sim 1100$  наблюдается при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода ( $\sim 162$  °C), в то время как для НКМ  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  растут с повышением температуры и в высокотемпературной параэлектрической фазе;
- на низких частотах  $\epsilon''$  значительно, почти на порядок, больше  $\epsilon'$ ;
- с уменьшением измерительной частоты  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  увеличиваются;
- вместо резко выраженного максимума диэлектрической проницаемости при  $T_C$  в НКМ наблюдается аномалия при  $T \sim 422$  К (стрелка на Рис.1 вверху), положение которой хорошо совпадает с температурой ФП для данного НКМ, полученной из данных по дифракции нейтронов (см. Глава 3 пункт 3.2.1).

Следует отметить, что указанные выше особенности поведения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  оказываются характерными для всех исследованных в данной работе диэлектриков, находящихся в условиях искусственно ограниченной геометрии, а результаты совпадают с данными, полученными другими авторами и для других сегнетоэлектриков и диэлектриков ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – KDP, сегнетова соль,  $\text{KNO}_3$  и др. [18, 20-22, 24-31, 187, 275]).

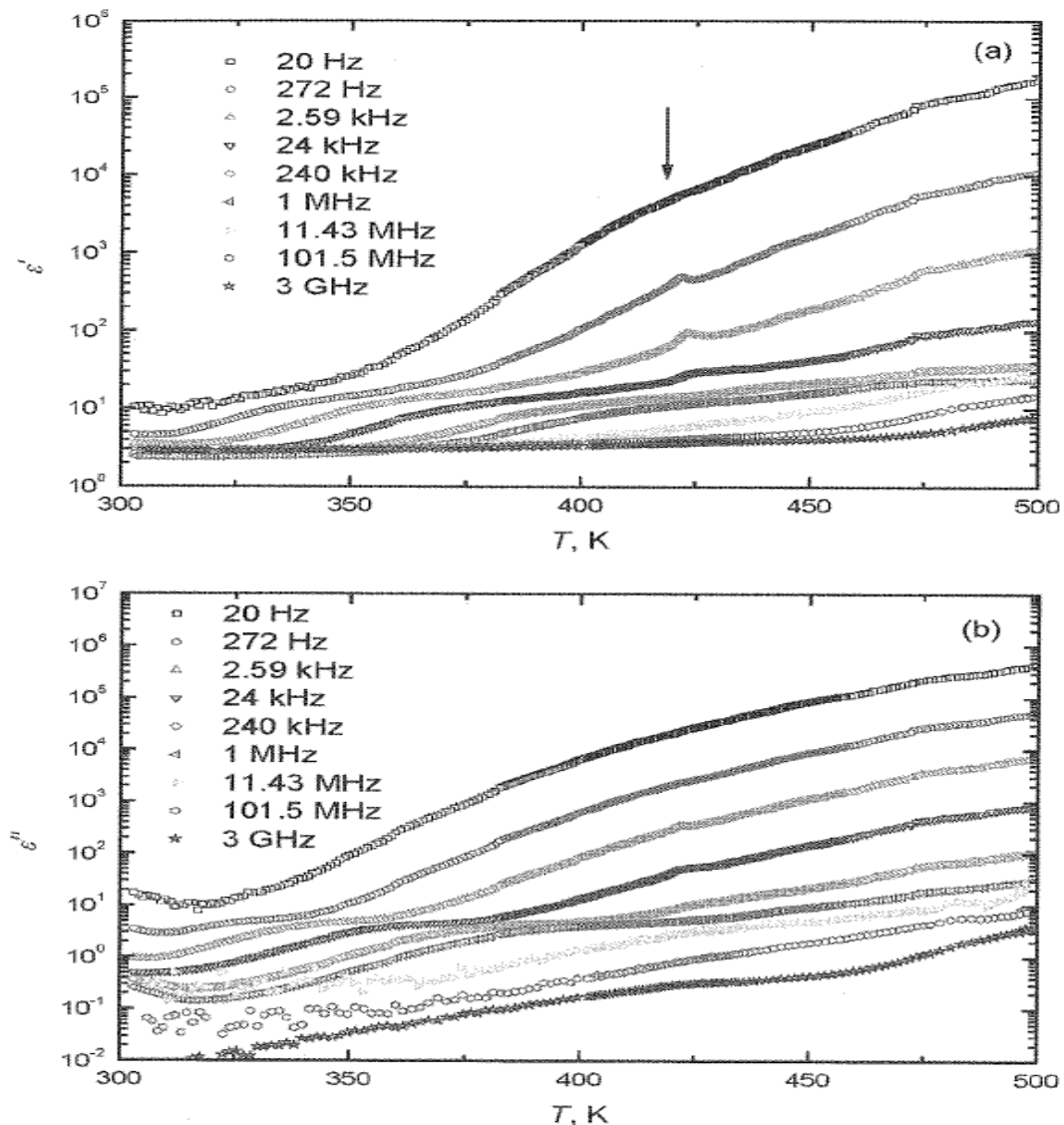


Рисунок 2.1 Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой частей  $\epsilon''$  для НКМ  $\text{NaNO}_2$ +PG7 при различных измерительных частотах. Кривые для разных частот на рисунках идут сверху вниз по нарастающей. Стрелка указывает положение аномалии в диэлектрической проницаемости при  $T = 422$  К.

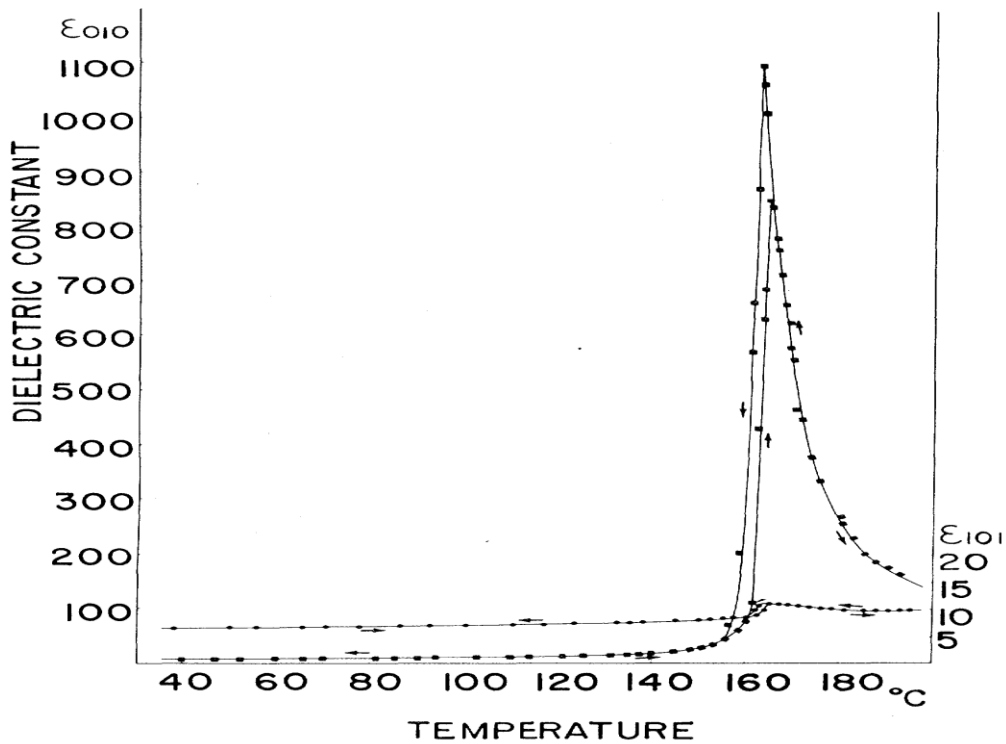


Рисунок 2.2 Температурные зависимости диэлектрических постоянных  $\epsilon_{010}$  и  $\epsilon_{101}$  для монокристалла  $\text{NaNO}_2$  при нагреве и охлаждении [123] на  $100 \text{ кГц}$ .

На Рис. 2.3 приведены частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  при  $422 \text{ К}$ , из которых видно, что при низких частотах преобладают процесс, связанный с проводимостью ( $\epsilon'' > \epsilon'$ ), а при частотах выше  $10^6 \text{ Гц}$  ситуация изменяется. Для того чтобы описать полученные данные, мы воспользовались комплексным модулем  $M^*(\omega)$  в следующем виде:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*(\omega)} = \frac{1}{(\epsilon' - i\epsilon'')} \quad (2.1)$$

Частотные зависимости подгонялись с помощью релаксационной функции Havriliak-Negami с учетом проводимости (2.2), здесь  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  - вклад релаксационного процесса в статическую диэлектрическую

проницаемость,  $\epsilon_\infty$  - вклад фононных мод и электронной поляризуемости,  $\epsilon_v$  - проницаемость вакуума,  $\sigma$  - проводимость и  $\tau$  - среднее время релаксации. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  характеризуют ширину и асимметрию распределения времен релаксации.

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} - \frac{i\sigma}{\epsilon_v\omega}} \quad (2.2)$$

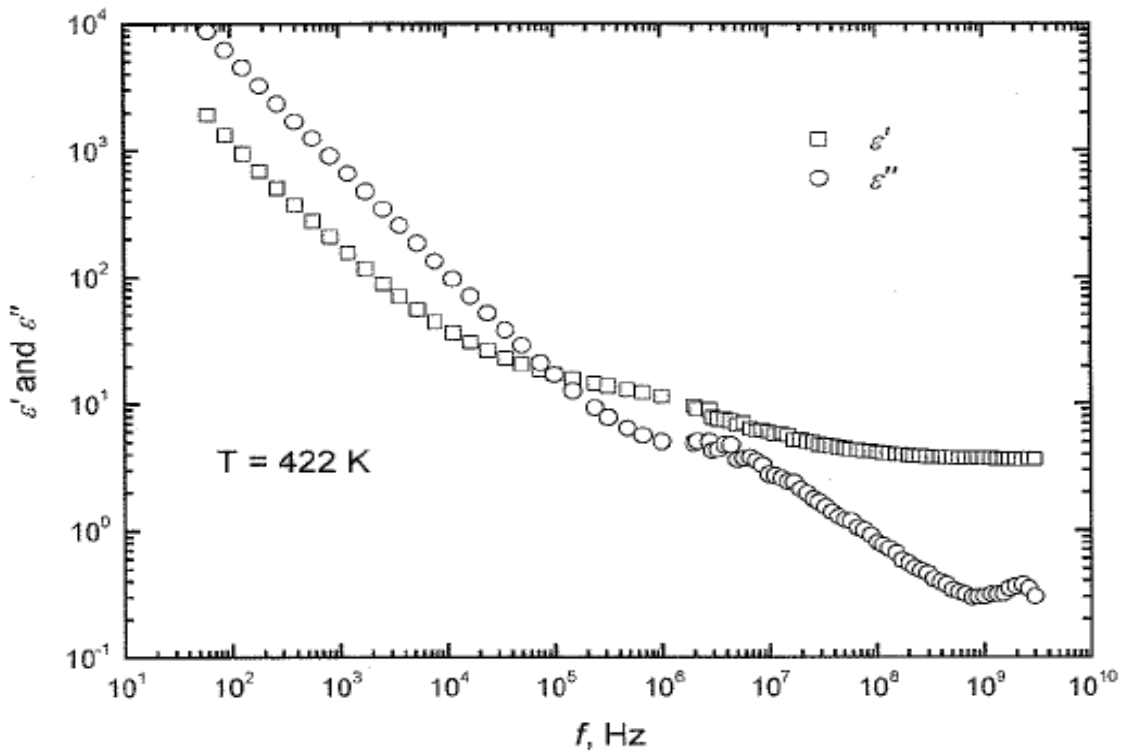


Рисунок 2.3 Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  при 422 К.

На Рис. 2.4 приведены температурные зависимости подгоночных параметров  $\Delta\epsilon$ ,  $\tau$  и  $\sigma$ . Надо отметить тот факт, что величина  $\Delta\epsilon$  (Рис. 2.4а) вместо того, чтобы проходить через максимум при температуре ФП (422 К), имеет явно выраженный минимум при этой температуре. На

зависимости  $\ln(\tau)$  (Рис. 2.4b) при этой же температуре наблюдается изменение наклона, а температурная зависимость времени релаксации соответствует закону Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp (E/k_b T) \quad (2.3)$$

со следующими параметрами:  $E/k_b = 11962.13$ ,  $\ln(\tau_0) = - 44.23$  в низкотемпературной фазе и  $E/k_b = 8574.47$ ,  $\ln(\tau_0) = - 36.32$  в высокотемпературной фазе ( $k_b$  – постоянная Больцмана). Из Рис. 2.4c также хорошо видно, что проводимость резко увеличивается при повышении температуры, а зависимость  $\sigma(T)$  имеет аномалию вблизи 422 К. Еще раз отметим, что эта температура хорошо совпадает со значением  $T_C$  для сегнетоэлектрического фазового перехода, полученным из температурной зависимости параметра порядка из анализа данных по температурной эволюции структуры, приведенными в Главе 3.

Аналогичные исследования были проведены и для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  [153]. На Рис. 2.5 приведены температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  при разных частотах. В этом случае на низких частотах наблюдались две аномалии (при температурах 417 К и 437 К), при увеличении частоты эти аномалии исчезали, как и в случае НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ . Аномалия при 437 К соответствует температуре ФП в массивном материале и подтверждается данными структурных исследований (см. Глава 3 пункт 3.2.1), так как для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  размер наночастицы превосходит критический размер (Рис. 3.2), при котором происходит смена рода ФП.

Экспериментальные данные аппроксимировались формулой (2.2), как и в случае НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ . Полученная температурная зависимость времени релаксации приведена на Рис. 2.6. Хорошо видны две области с разными энергиями активации и параметрами  $\tau_0$ :  $E/k_b = 38342.29$ ,

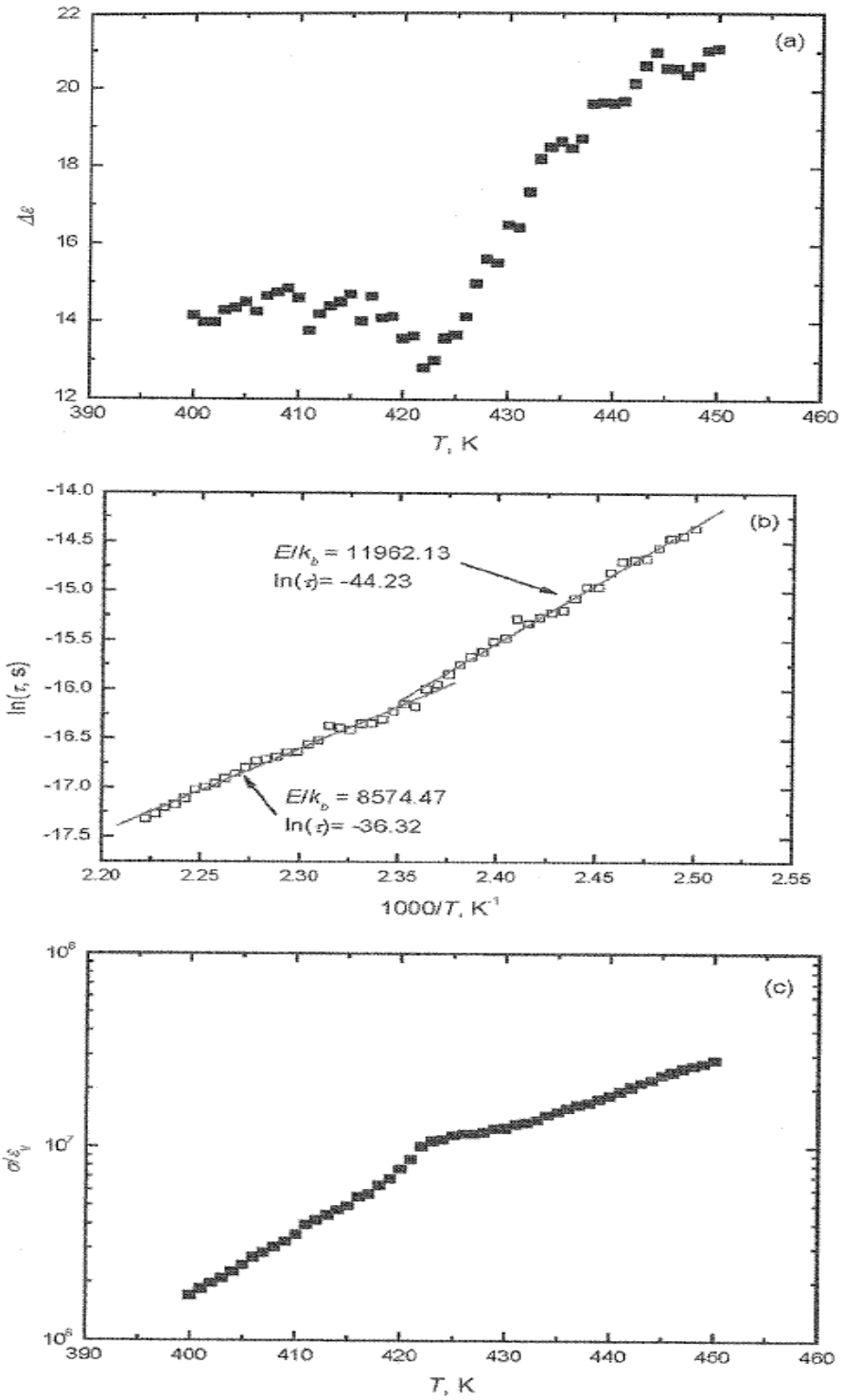
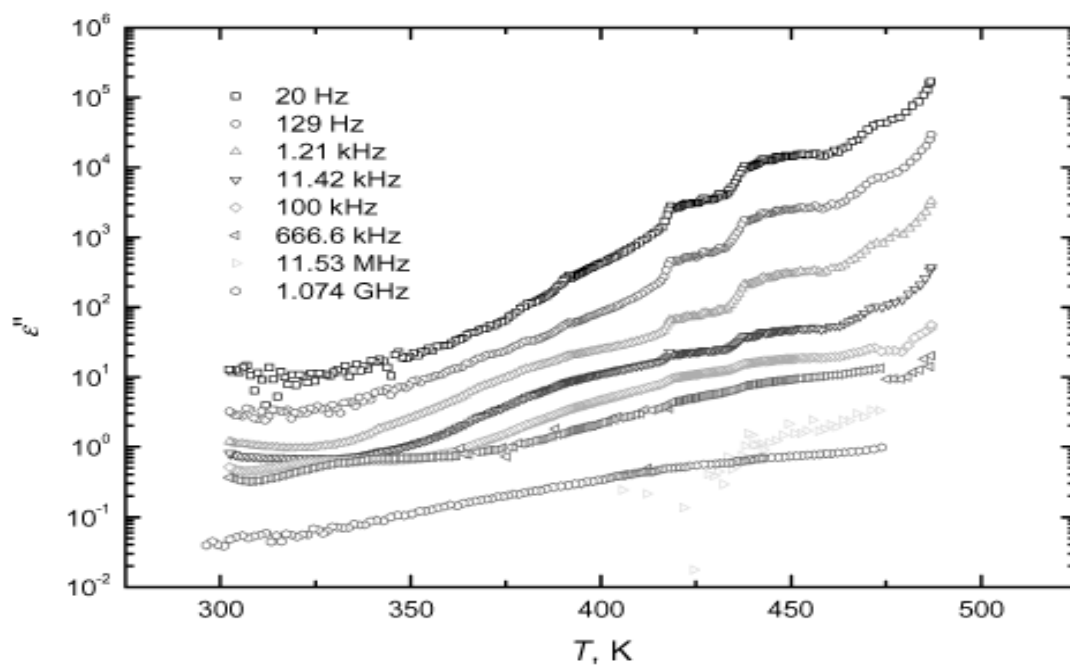
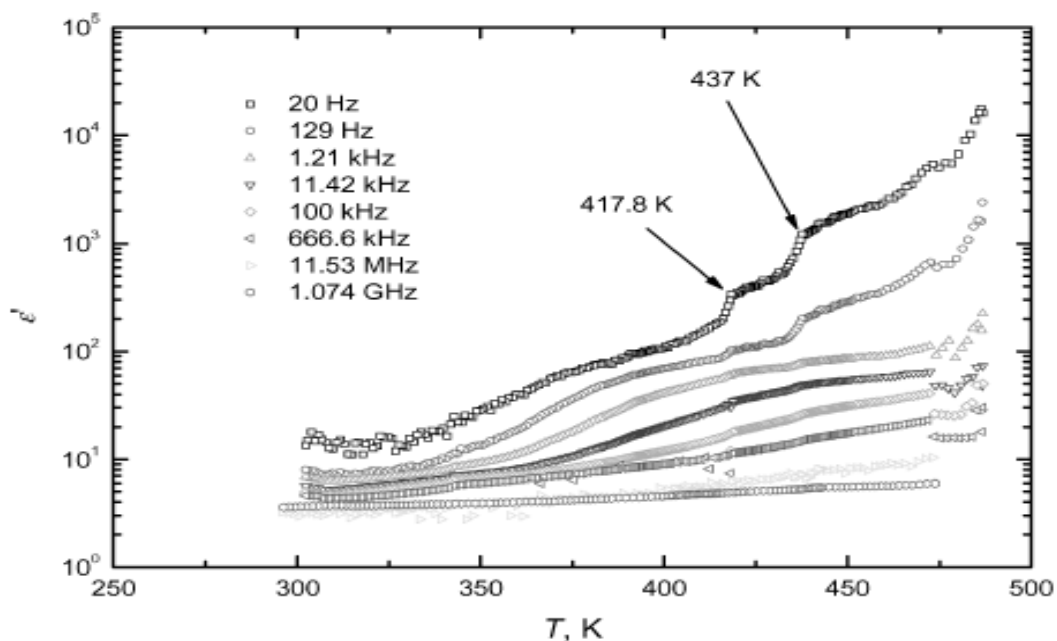


Рисунок 2.4 Температурные зависимости параметров  $\Delta\epsilon$  (a),  $\tau$  (b) и  $\sigma$  (c) для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$





*Рисунок 2.5 Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой частей  $\epsilon''$  для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  при различных измерительных частотах. Кривые для разных частот на рисунках идут сверху вниз по нарастающей.*

$\ln(\tau_0) = -101.21$  в низкотемпературной фазе и  $E/k_b = 16616.8$ ,  $\ln(\tau_0) = -49.85$  в высокотемпературной фазе. Здесь следует отметить, что величина энергии активации для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  более чем вдвое превышает

аналогичную величину для  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ . Кроме того, как видно из Рис. 2.6, резкое изменение в зависимости  $\ln(\tau)$  vs.  $T$  происходит именно при температуре 417 К, где наблюдается низкотемпературная аномалия в диэлектрическом отклике для этого композита. Происхождение этого пика может быть связано с тем, что переход в несоизмерную фазу (которая существует в массивном нитрите натрия в узком температурном интервале 436-437 К) в НКМ происходит при более низкой температуре. Этому может способствовать и тот факт, что, как показано в работе [154], в поверхностном слое ( $\sim 9 \text{ \AA}$ ) НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  сегнетоэлектрическое упорядочение отсутствует.

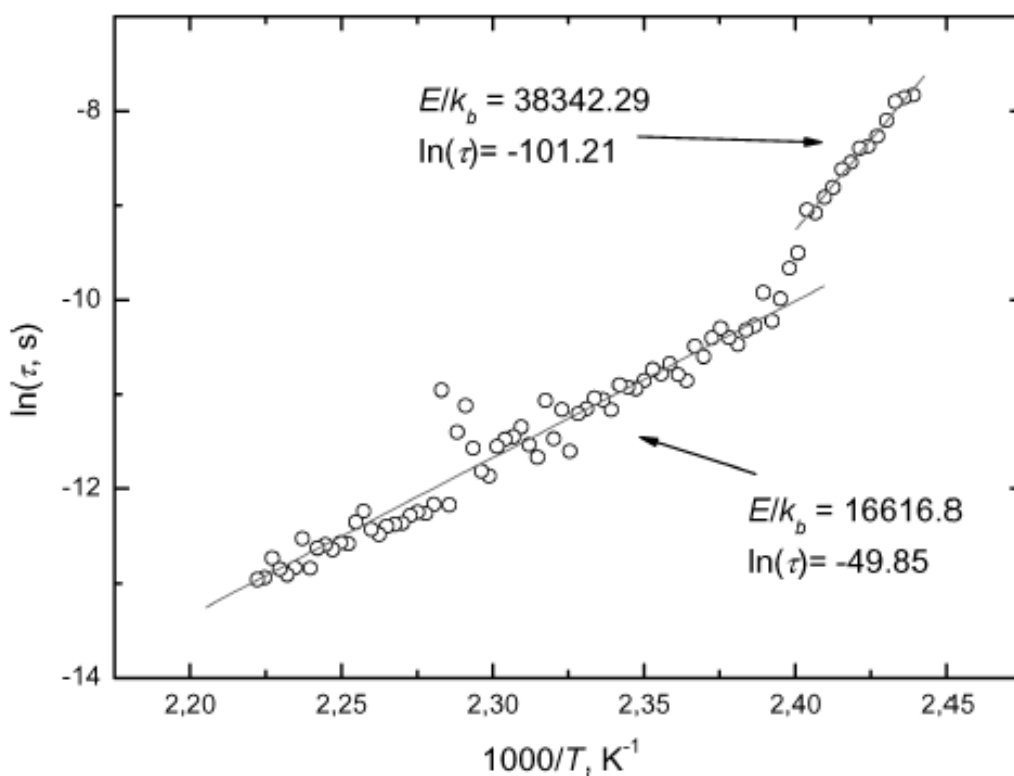


Рисунок 2.6 Температурная зависимость времени релаксации для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG20}$

Необходимо заметить, что функция Наврелиак-Негати является феноменологическим подходом к описанию релаксационных процессов и далеко не всегда дает значения параметров, имеющих физический смысл

(особенно в случае нанокompозитных нанонеоднородных материалов, в которых возможно существование широкого спектра времен релаксации), но, тем не менее, в ряде случаев дает качественно правильное представление об общих закономерностях происходящих в НКМ процессах. К сожалению, к моменту проведения измерений и написанию статей общепринятого более подходящего подхода к описанию данных диэлектрической спектроскопии в НКМ практически не было. Только недавно такой подход для описания данных широкополосной диэлектрической спектроскопии неоднородных и композитных проводящих материалов (в том числе и на основе диэлектрических пористых матриц) был предложен в работе [155], поэтому и в дальнейшем мы пользовались более общепринятым подходом.

В дальнейшем мы провели аналогичные исследования и с нанокompозитами на основе матриц PG320 и PG46 [156], содержащими введенный в поры нитрит натрия, и полученная совокупность результатов позволяет сделать следующие выводы:

- для НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренный нитрит натрия, наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе при уменьшении среднего диаметра пор, причем с уменьшением частоты этот рост становится еще более значительным;

- существует тенденция уменьшения энергии активации проводимости в НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренный нитрит натрия, при уменьшении среднего диаметра пор (а как будет показано в Главе 3 и размера наночастиц), причем как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах;

- уменьшение диаметра пор ведет к росту проводимости нанокompозитов.

Вопрос о возможном механизме появления этой проводимости будет обсужден позже в Главе 4.

Таким образом, видно, что подобные НКМ обладают целым рядом интересных физических свойств, которые делают их привлекательными не только для систематического исследования, но и для возможных практических применений, например в качестве микроскопического аналога конденсаторов с большой емкостью. К сожалению, температура ФП (437 К) у нитрита натрия значительно выше комнатной температуры, что существенно ограничивает область возможного применения. С другой стороны хорошо известно, что добавление к нормальному сегнетоэлектрику примеси диэлектрика позволяет понизить температуру ФП. В качестве такой примеси мы выбрали нитрит калия, который достаточно близок по температуре плавления и свойствам к нитриту натрия, хорошо смешивается с последним в расплаве, образуя непрерывный ряд твердых растворов [126], а также хорошо смачивает исходную матрицу из пористого стекла. Были проведены исследования диэлектрического отклика НКМ, полученных при внедрении твердых растворов  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_2$  (с концентрациями нитрита калия 5 и 10 mol. %) в пористые стекла со средним диаметром пор  $70 \pm 10 \text{ \AA}$  [157].

В нашем частотном и температурном диапазонах вид спектра диэлектрических потерь достаточно хорошо описывается суммой двух вкладов – члена, связанного с проводимостью  $1/\omega^n$ , и функцией Коул-Коула, описывающей релаксационный вклад.

$$\frac{i\sigma}{\omega^n} + \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}} \quad (2.4)$$

С ростом температуры величина  $n$  растет от 0.7 до 0.9 и стремится к 1 при высоких температурах (Рис. 2.7), то есть к значению, которое

должно иметь место в случае сквозной проводимости. Из рисунка видно, что:

- во-первых, вклад проводимости в области низких температур для НКМ с калием значительно ниже, чем в случае нанокompозитного нитрита натрия;

- во-вторых, при низких температурах параметр  $n$  для НКМ с 10 mol. % калия явно меньше (т.е. вклад проводимости меньше), чем для НКМ с 5 mol. % калия, а значения  $n$ , близкие к 1, достигаются для 10 % твердого раствора при гораздо более высоких температурах.

Для возможных практических применений очень важно отношение  $tg\delta$  мнимой ( $\epsilon''$ ) и действительной ( $\epsilon'$ ) частей диэлектрической проницаемости, характеризующее величину диэлектрических потерь. В области аномально высоких значений  $\epsilon$  величина  $tg\delta$  достигает 10 и даже больших значений, что существенно снижает привлекательность данного наноструктурированного материала для возможных практических применений. Так как рост проводимости наноструктурированного  $\text{NaNO}_2$ , по нашему мнению, связан с резким ростом подвижности ионов натрия (как будет показано в Главе 4), то мы предположили, что введение в систему ионов калия могло бы значительно снизить потери, не воздействуя существенно при этом на структуру соединения. Атомное окружение в структуре нитрита калия близко к имеющемуся в нитрите натрия, но  $\text{KNO}_2$  является обычным диэлектриком при всех температурах, с другой стороны подвижность ионов калия существенно ниже, чем ионов натрия. Как видно из Рис. 2.8 введение калия действительно позволило значительно уменьшить величину  $tg\delta$  примерно в 3 раза. Таким образом показано, что увеличение концентрации калия приводит к значительному уменьшению параметра  $tg\delta$ , характеризующего диэлектрические потери, в

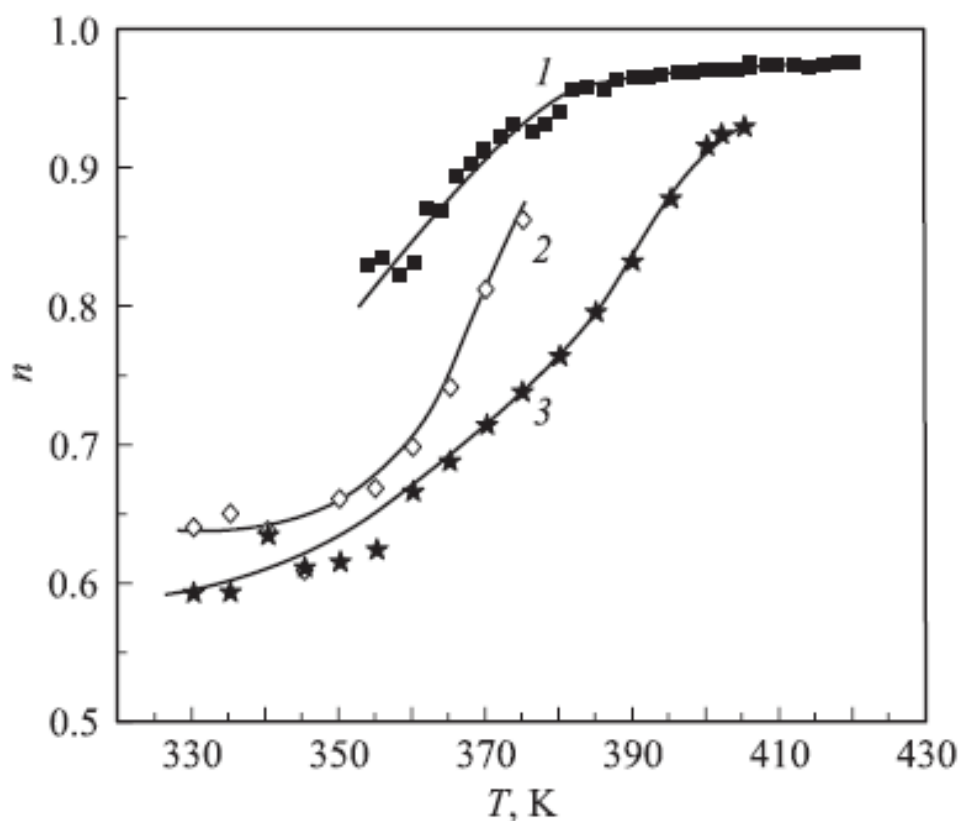


Рисунок 2.7 Температурные зависимости параметра  $n$  для НКМ на основе PG7, содержащих внедренные твердые растворы  $(1-x)\text{NaNO}_2 + (x)\text{KNO}_2$ . 1 –  $x=0$ , 2 –  $x=0.05$ , 3 –  $x=0.1$

области аномально высокой диэлектрической проницаемости, при этом видимого понижения температуры ФП с ростом молярного содержания калия обнаружено не было.

В заключение следует остановиться на еще одном, безусловно важном, вопросе: сохраняются ли сегнетоэлектрические свойства у малых частиц нитрита натрия? Ответ на такой вопрос получен недавно в работе [158], в которой были получены петли гистерезиса и температурная зависимость пироэлектрического тока для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$ , и

результаты которой однозначно свидетельствуют о сохранении сегнетоэлектрических свойств в данном нанокompозите.

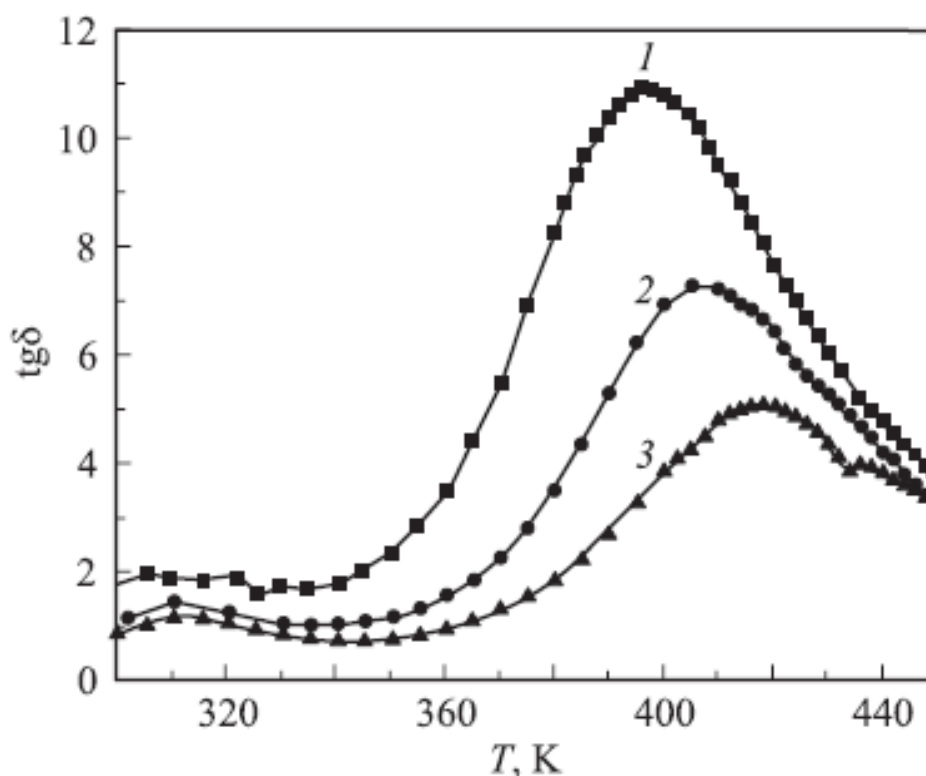


Рисунок 2.8. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для НКМ с твердыми растворами  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  при частоте 12 Гц. 1 –  $x=0$ , 2 –  $x=0.05$ , 3 –  $x=0.1$

## 2.2. Нитрат калия в ограниченной геометрии

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости композитов, содержащих внедренный в поры нитрат калия, проводились для НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG320}$ ,  $\text{KNO}_3+\text{PG46}$  и  $\text{KNO}_3+\text{PG7}$ .

На Рис. 2.9 и 2.10 приведены температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , полученные при нагреве и охлаждении, для НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG46}$  и  $\text{KNO}_3+\text{PG7}$  при нескольких частотах. Вертикальные линии на рисунках

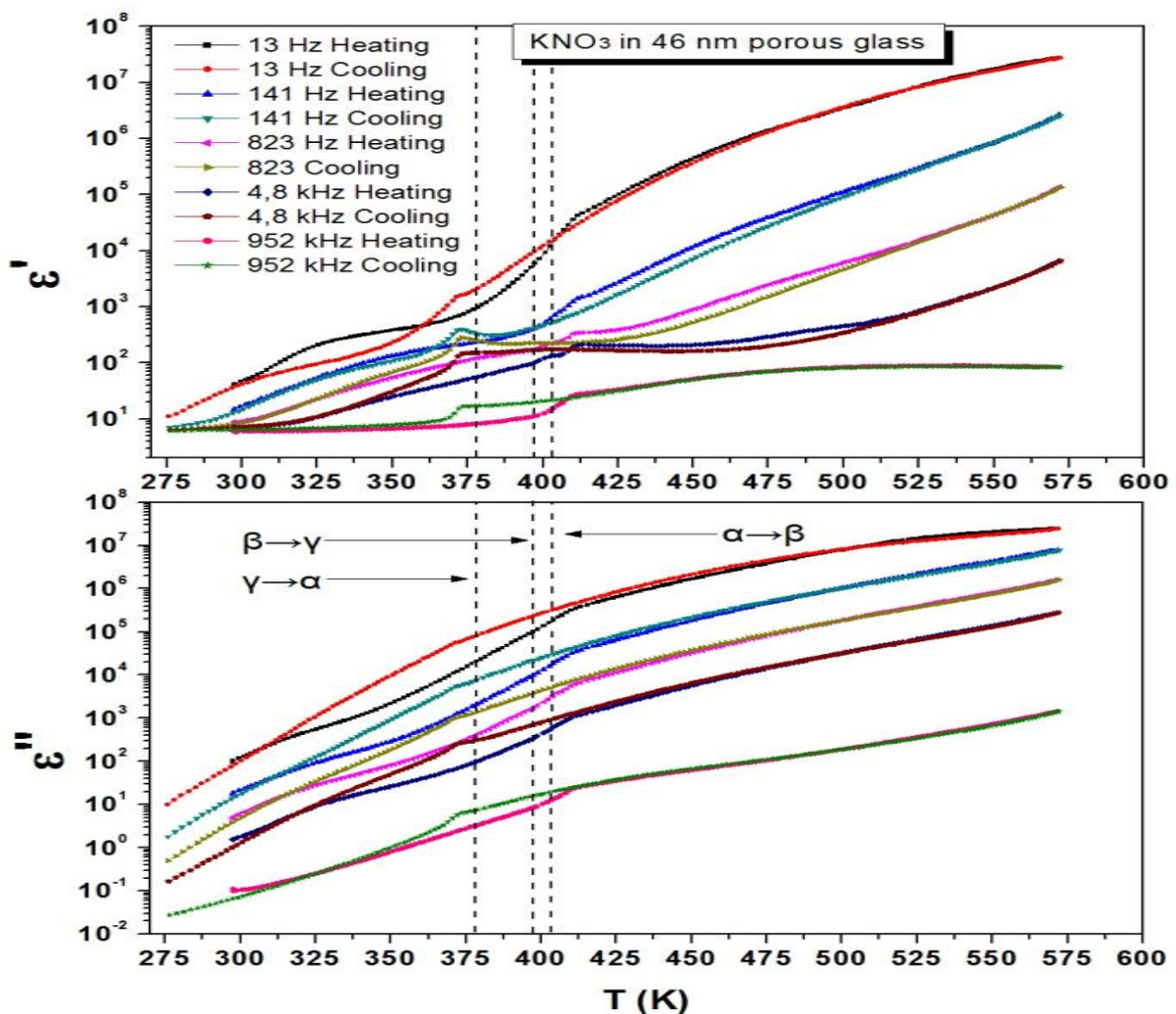


Рисунок 2.9 Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в частотном интервале 13 Hz – 952 kHz для НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$  при нагреве и охлаждении. Частоты указаны на рисунке. Вертикальные линии указывают температуры ФП в массивном  $\text{KNO}_3$ .

обозначают температуры ФП, известных в массивном нитрате калия: при 403 К – переход из низкотемпературной параэлектрической  $\alpha$ -фазы в высокотемпературную параэлектрическую  $\beta$ -фазу, происходящий при нагреве; при 397 К – переход из  $\beta$ -фазы в сегнетоэлектрическую  $\gamma$ -фазу, наблюдаемую только при охлаждении, при 378 К – переход из  $\gamma$ -фазы в параэлектрическую  $\alpha$ -фазу. На Рис. 2.11 показаны температурные



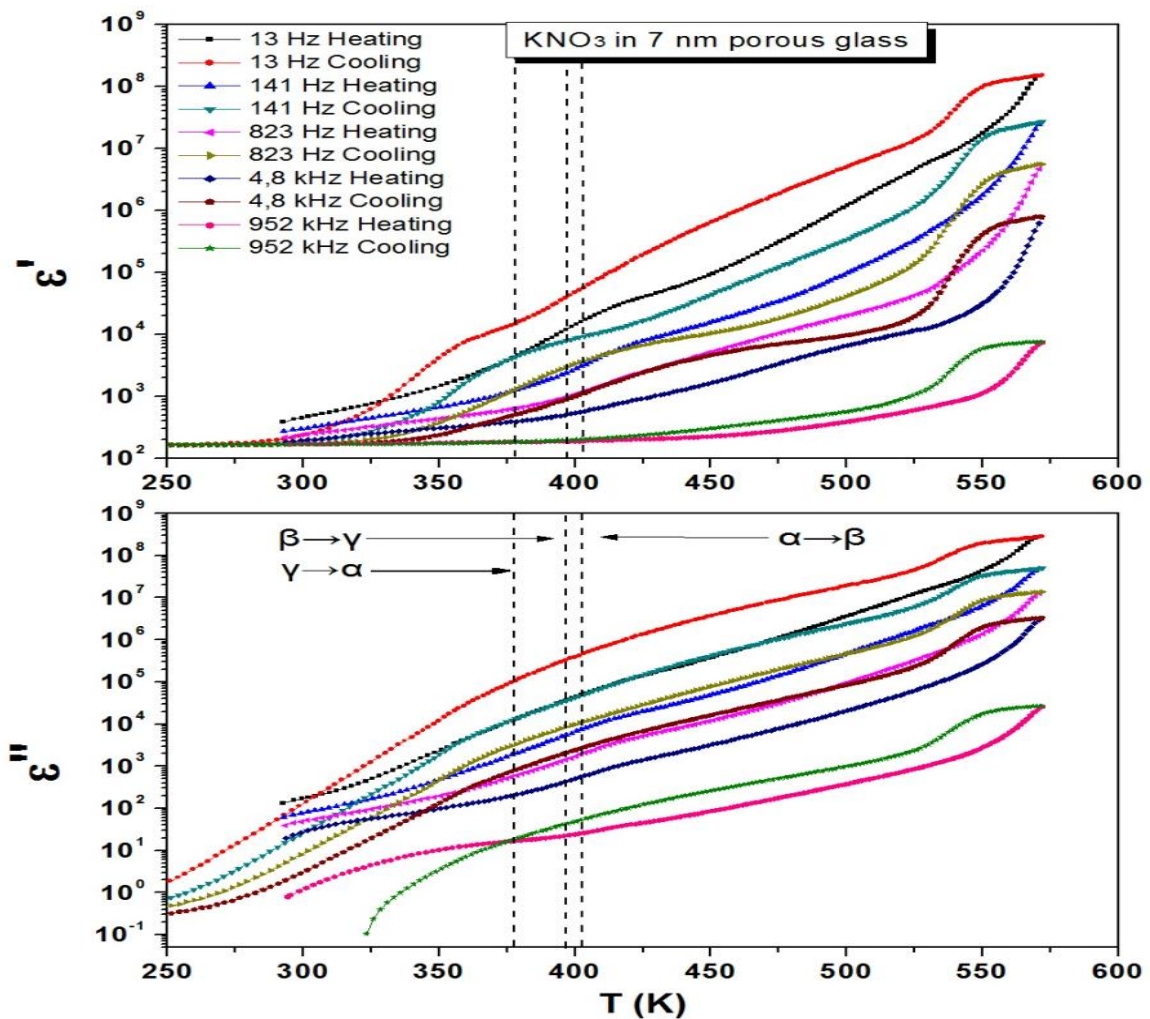


Рисунок 2.10 Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в частотном интервале 13 Hz – 952 kHz для НКМ  $KNO_3+PG7$  при нагреве и охлаждении. Частоты указаны на рисунке. Вертикальные линии указывают температуры ФП в массивном  $KNO_3$ .

зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для всех трех НКМ при частоте 90 кГц, полученные при нагреве и охлаждении

Следует выделить следующие основные моменты:

- для всех НКМ с нитратом калия (как и в случае с нитритом натрия) наблюдается резкий рост  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в высокотемпературной параэлектрической фазе на низких частотах,

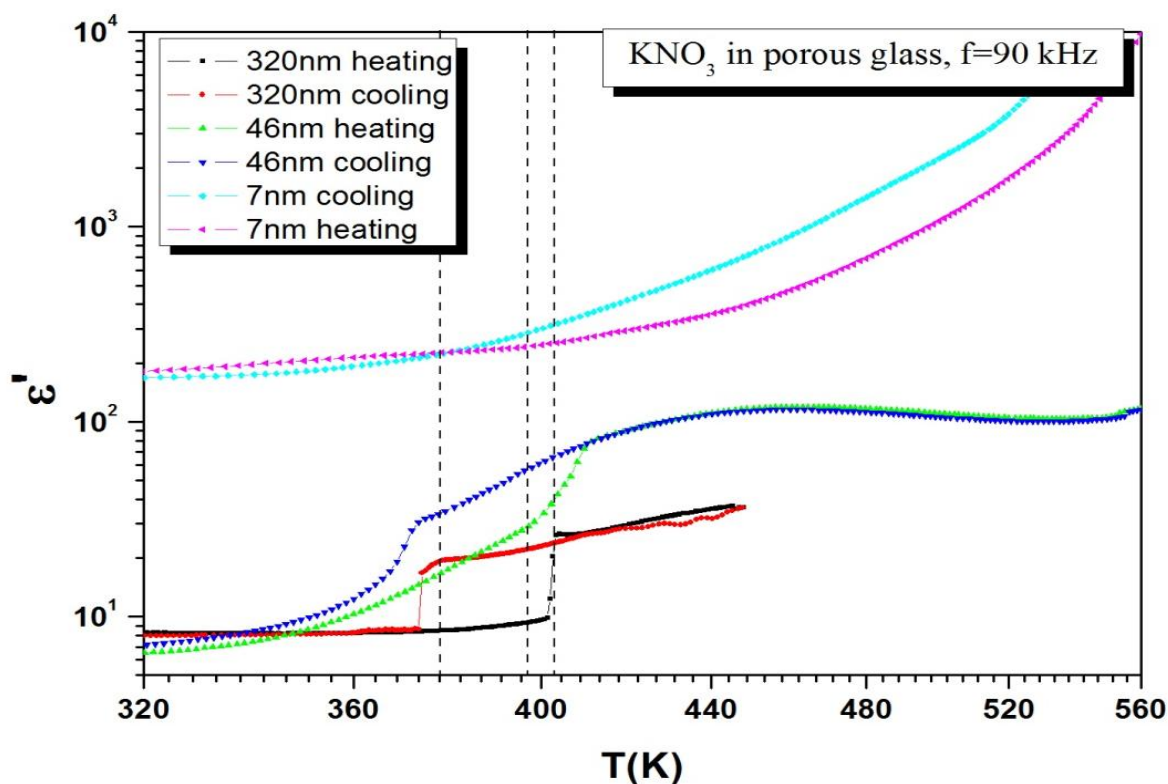


Рисунок 2.11 Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при частоте 90 кГц для НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG320}$ ,  $\text{KNO}_3+\text{PG46}$  и  $\text{KNO}_3+\text{PG46}$  при нагреве и охлаждении. Вертикальные линии указывают температуры ФП в массивном  $\text{KNO}_3$ .

- при уменьшении среднего диаметра пор (и как будет показано в Главе 3 и размера частиц внедренного сегнетоэлектрика) значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  резко возрастают,
- аномалий в диэлектрическом отклике, связанных с переходом  $\beta \rightarrow \gamma$  не наблюдается ни для одного НКМ,
- для НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG320}$  температура ФП  $\alpha \rightarrow \beta$  практически не изменяется, а температура ФП  $\gamma \rightarrow \alpha$  понижается примерно на 4 К,
- в НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG46}$  переход из  $\alpha$  – фазы в  $\beta$  - фазу при нагреве и переход в низкотемпературную фазу существенно размываются,

- в НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG7}$  наблюдается слабая аномалия при  $\sim 420$  К на низких частотах при нагреве и частотно-зависящая (сдвигающаяся в более высокие температуры при увеличении частоты) аномалия в интервале температур 330 – 370 К при охлаждении.

Проведенный анализ дисперсионных кривых позволил выделить релаксационную моду, в которой параметр  $\Delta\varepsilon$  достигает максимума именно в этой области температур, и которая может быть связана с формированием сегнетоэлектрического состояния [159],

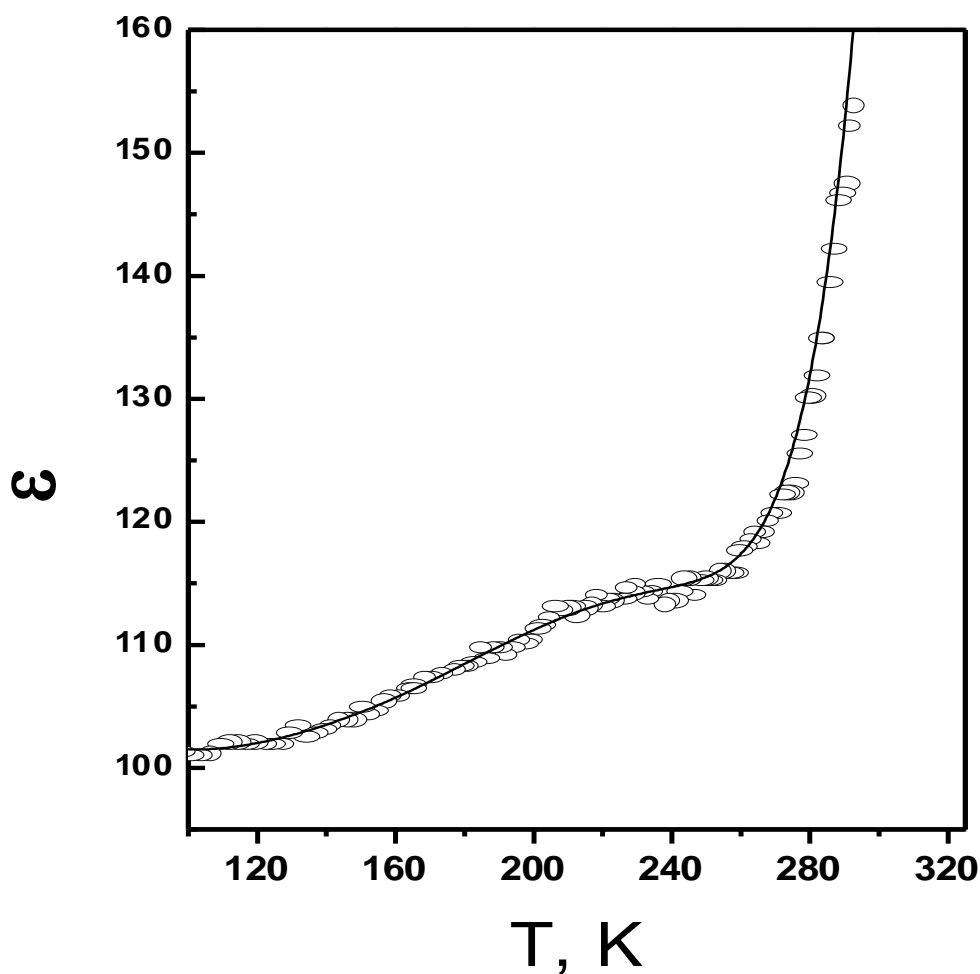
– для НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG7}$  в области высоких температур (выше 525 К) на всех частотах виден отчетливый гистерезис, связанный с плавлением наночастиц нитрата калия в ограниченной геометрии. На основании этих данных можно утверждать, что нитрат калия в PG7 плавится при  $\sim 575$  К, а кристаллизуется при  $\sim 525$  К, т.е. гистерезис между плавлением и кристаллизацией составляет около 50 К, а температура плавления по сравнению с массивным материалом (606 К) снижается более, чем на 30 °.

### **2.3. Диэлектрический отклик нанокompозита $\text{KD}_2\text{PO}_4+\text{PG7}$ .**

В массивном сильно-дейтерированном (обычно степень замены водорода на дейтерий превышает 98%) DKDP сегнетоэлектрический ФП происходит при температуре  $\sim 223$  К. На Рис. 2.12 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  при частоте 1 кГц [160]. Никакого резкого пика в зависимости  $\varepsilon(T)$  в окрестности 223 К не наблюдается, небольшой перегиб в этой области связан, по-видимому, с остатками массивной фазы в крупных (макроскопических) дефектах поверхности, не удаленных до конца при подготовке образца к измерениям.

Причина отсутствия ФП в данном НКМ будет обсуждаться позже в Главе 3, где будет показано, что в этом случае происходит стабилизация

несегнетоэлектрической моноклинной фазы вследствие размерного эффекта.



*Рисунок 2.12 Температурные зависимости  $\epsilon$  для НКМ DKDP+PG7 на частоте 1 кГц при нагреве.*

Следует обратить внимание, что и в этом НКМ происходит резкий рост диэлектрической проницаемости при увеличении температуры.

#### 2.4. Упругие свойства нанокомпозита $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$

Поскольку ограниченная геометрия приводит к резкому изменению диэлектрических свойств наноструктурированных материалов, то возникает вопрос: а как такие изменения сказываются на упругих свойствах нанокомпозитов? Модуль сдвига ( $G$ ) и внутреннее трение ( $Q^{-1}$ ) были исследованы для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  и для незаполненного пористого стекла PG7 [161], измерения проводились на обратном крутильном маятнике [162] в Воронежском Государственном Политехническом Университете.

На Рис. 2.13 представлены температурные зависимости  $G$  и  $Q^{-1}$  для пустого PG7 (кривые 1 и 1' соответственно). Хорошо видно, что модуль сдвига для пустой матрицы достаточно резко уменьшается («смягчается») при повышении температуры и становится практически постоянным выше  $\approx 475$  К. Это «смягчение» сопровождается появлением двух минимумов на температурной зависимости внутреннего трения. Такие зависимости  $G(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  хорошо соответствуют наблюдавшимся ранее для силикатных стекол [163].

Измерения величины  $G$ , проведенные на свежеприготовленном образце (Рис.2.13, кривая 2), указывают на достаточно резкое уменьшение модуля сдвига вплоть до температуры ФП ( $\sim 427$  К) [164] в этом НКМ. Выше  $T_C$  модуль изменяется слабо вплоть до температуры плавления наночастиц  $\text{NaNO}_2$   $T_{\text{melt}} \approx 525 - 530$  К [164], а далее наблюдается резкое падение и рост при высоких температурах. Сравнение кривых  $Q^{-1}(T)$ , полученных для пустой и заполненной матриц (Рис.2.13, кривая 2') позволяет выделить вклад внедренного материала во внутреннее трение: легко видны три новых максимума в  $Q^{-1}(T)$ , которые отсутствуют в случае пустой матрицы. Низкотемпературный (вблизи 380 К) максимум, вероятно, имеет релаксационный характер и хорошо совпадает с температурой

начала резкого роста объема элементарной ячейки для наночастиц нитрита натрия [164].

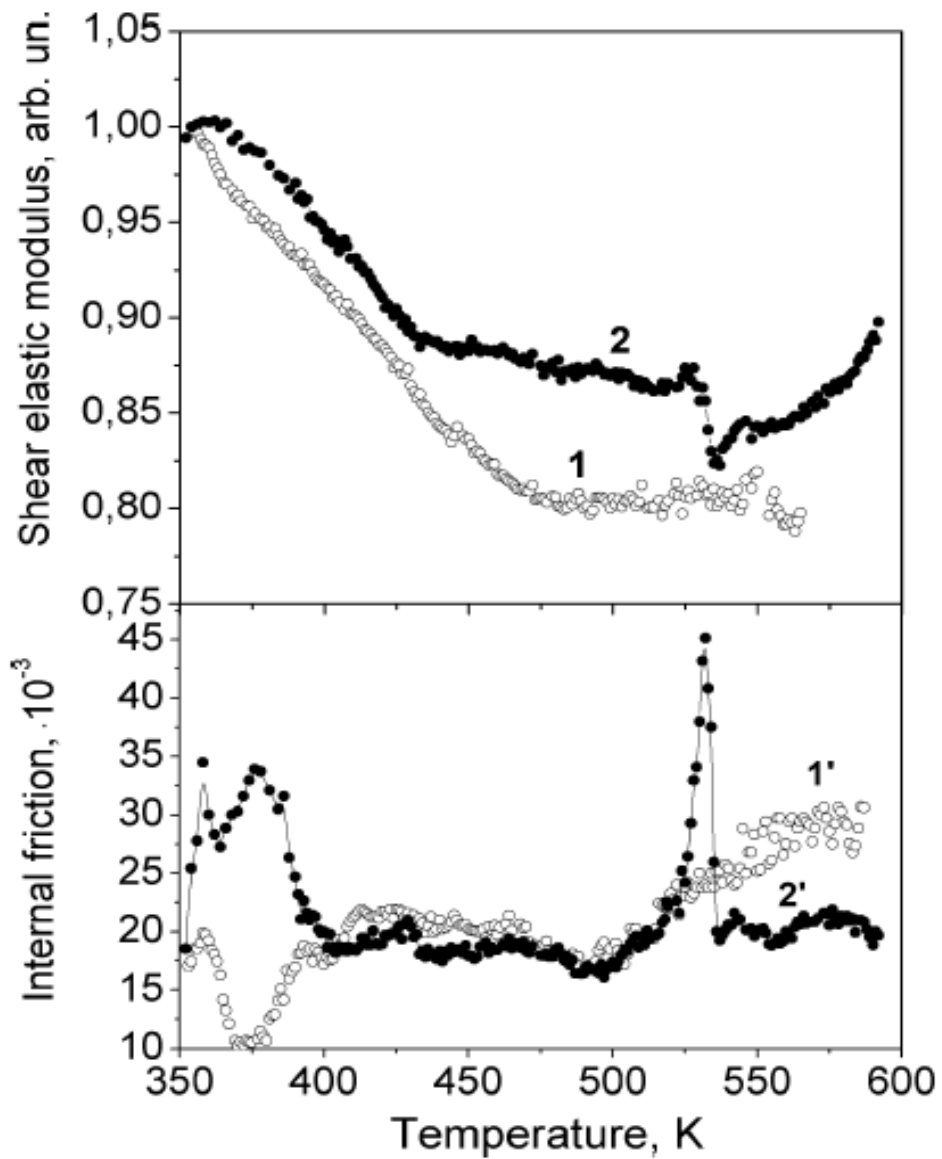


Рисунок 2.13 Температурные зависимости модуля сдвига (кривые 1 и 2) и внутреннего трения (кривые 1' и 2') для пустого пористого стекла (1 и 1') и нанокompозита  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  (2 и 2').

Максимум  $Q^{-1}$  вблизи  $T_C \approx 427$  К, имеющий специфическую форму, можно однозначно связать со структурными трансформациями при ФП. Третий, самый резкий, максимум вблизи 530 К, сопровождаемый

аномалией в зависимости модуля сдвига  $G$ , наиболее вероятно связан с плавлением наночастиц  $\text{NaNO}_2$ . Также показано, что многократное термоциклирование (повторение измерений в режимах нагрев-охлаждение) ведет к модификации упругих свойств скорее всего из-за диффузии атомов внедренного материала (в первую очередь натрия) в структуру самой матрицы и из-за «высачивания» внедренного материала из пор на поверхность [165].

Таким образом проведенные исследования температурных зависимостей модуля сдвига ( $G$ ) и внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) в НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  и пустого PG7 показали, что существуют несколько аномалий на зависимостях  $G(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  при температурах  $\sim 375$  К, 425 К и 525 К, свойственные только НКМ. Как показано в Главах 3 и 4 эти температуры соответствуют началу формирования предплавительного состояния, сегнетоэлектрическому ФП и плавлению нитрита натрия в порах, соответственно.

### ***Основные результаты и выводы***

Исследования диэлектрических и упругих свойств нанокомпозитов на основе пористых стекол показали следующее:

- для всех исследованных НКМ наблюдается резкое увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости в высокотемпературной фазе на низких частотах, причем впервые показано, что при уменьшении диаметра пор этот рост становится еще более значимым. Эти результаты соответствуют данным, известным из литературы и полученным для других подобных материалов, находящихся в условиях искусственно ограниченной геометрии,
- проводимость в данных НКМ носит термоактивационный характер,

- при уменьшении диаметра пор температуры сегнетоэлектрического ФП для НКМ с  $\text{NaNO}_2$  и  $\gamma \rightarrow \alpha$  ФП для НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG320}$  и  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$  понижаются,
- впервые показано, что ФП в НКМ  $\text{PG46} + \text{KNO}_3$  и  $\text{PG7} + \text{KNO}_3$  становятся «размытыми»,
- впервые экспериментально обнаружено, что введение (и увеличение концентрации) ионов калия приводит к уменьшению значений диэлектрической проницаемости и проводимости нанокompозитов состава  $(1-x)\text{NaNO}_2 - (x)\text{KNO}_2$  на основе PG7,
- в НКМ  $\text{PG7} + \text{DKDP}$  резких аномалий, соответствующих сегнетоэлектрическому ФП, не наблюдается,
- данные исследования упругих свойств НКМ  $\text{PG7} + \text{NaNO}_2$  указывают на присутствие аномалий, соответствующих особым температурным точкам в диэлектрическом отклике и, как будет показано в Главе 3, в температурной эволюции структуры для этого композита.



### Глава 3 Структура и фазовые переходы в материалах, находящихся в условиях ограниченной геометрии.

Глава 3 посвящена исследованию влияния ограниченной геометрии на кристаллическую структуру НКМ с внедренными диэлектриками и на фазовые переходы в этих материалах. В ней также рассматриваются вопросы, связанные с влиянием предистории и методов приготовления образцов на структуру и свойства НКМ.

#### 3.1. Кристаллическая структура НКМ с внедренными диэлектриками

На Рис. 3.1 приведены нейтронограммы для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  при трех

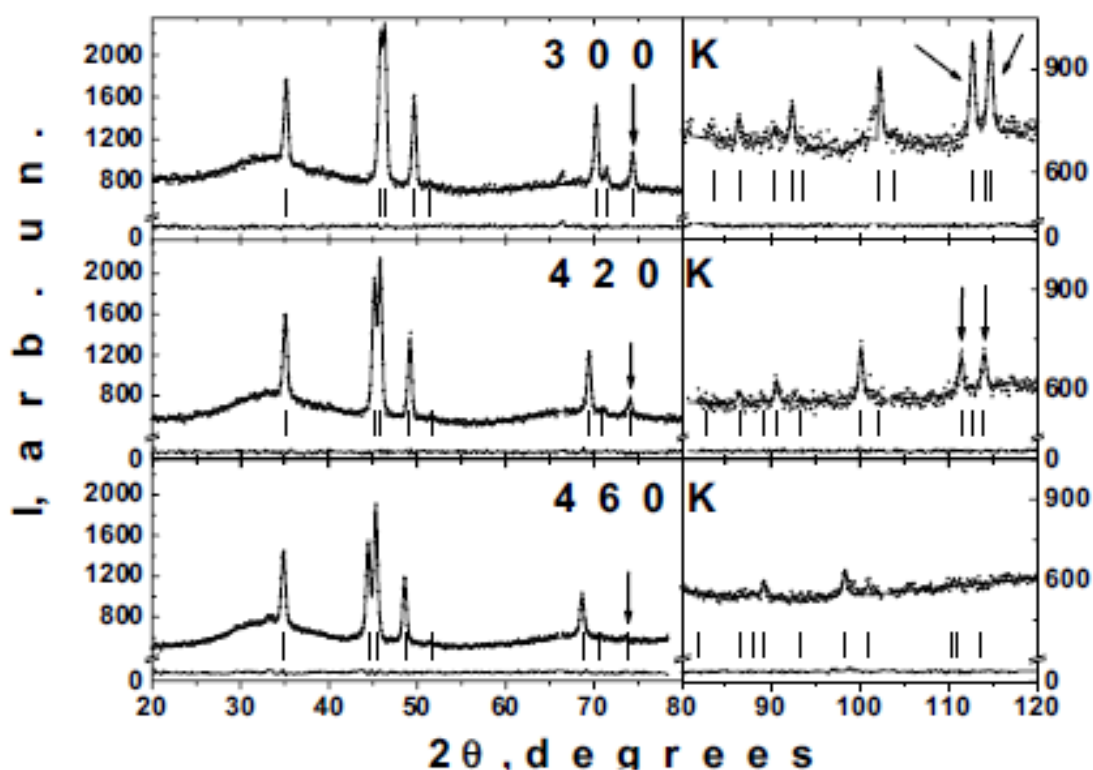


Рисунок 3.1 Дифрактограммы для нитрита натрия в PG7 при 300 K, 420 K и 460 K. Левые части спектров представлены в увеличенном масштабе. Стрелки указывают положение Брэгговских пиков, интенсивность которых практически пропорциональна квадрату

температурах. Диффузный фон обусловлен рассеянием на аморфном  $\text{SiO}_2$ , составляющим основу пористых стекол. Положения пиков соответствуют структуре нитрита натрия, но пики уширены из-за размерного эффекта. Из профильного анализа дифрактограмм получены средние размеры наночастиц нитрита натрия, внедренного в стекла с разным диаметром пор (Рис. 3.2), которые составляют при комнатной температуре 18(2), 45(3) и 56(3) нм для пористых стекол PG3, PG7 и PG20 соответственно и практически не зависят от температуры вплоть до  $\sim 480$  К.

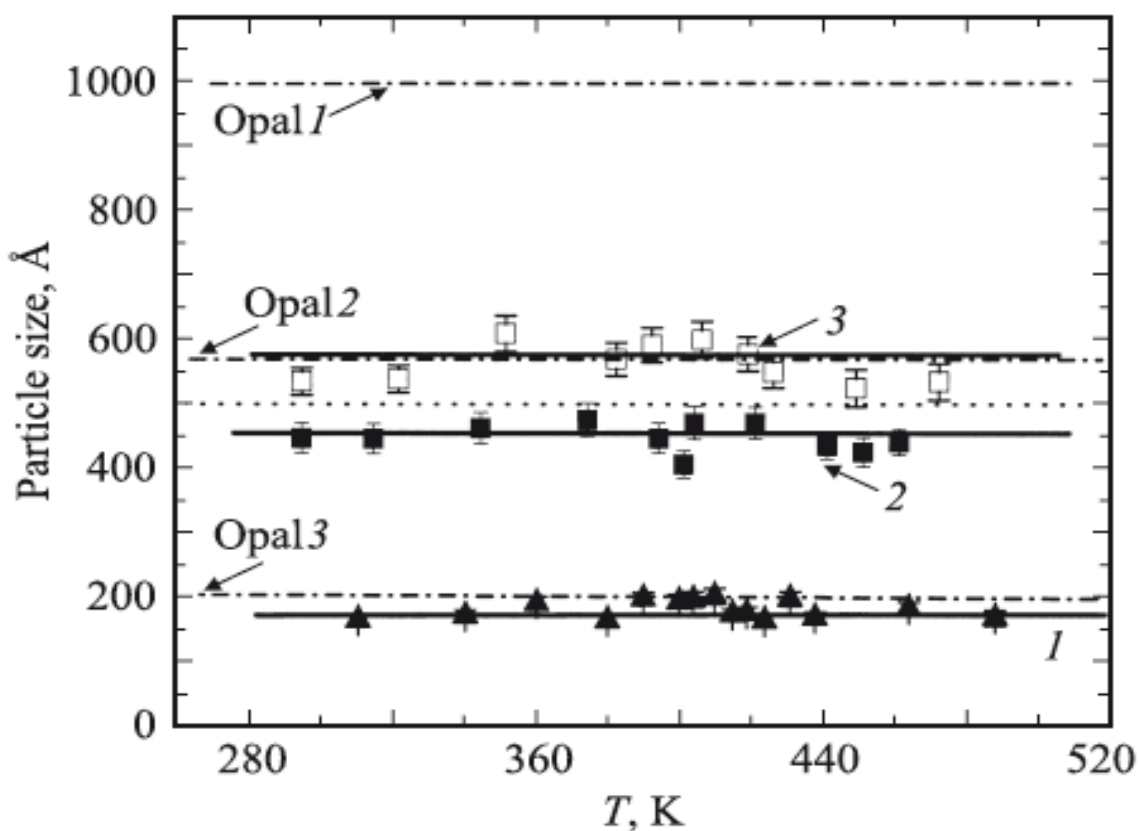
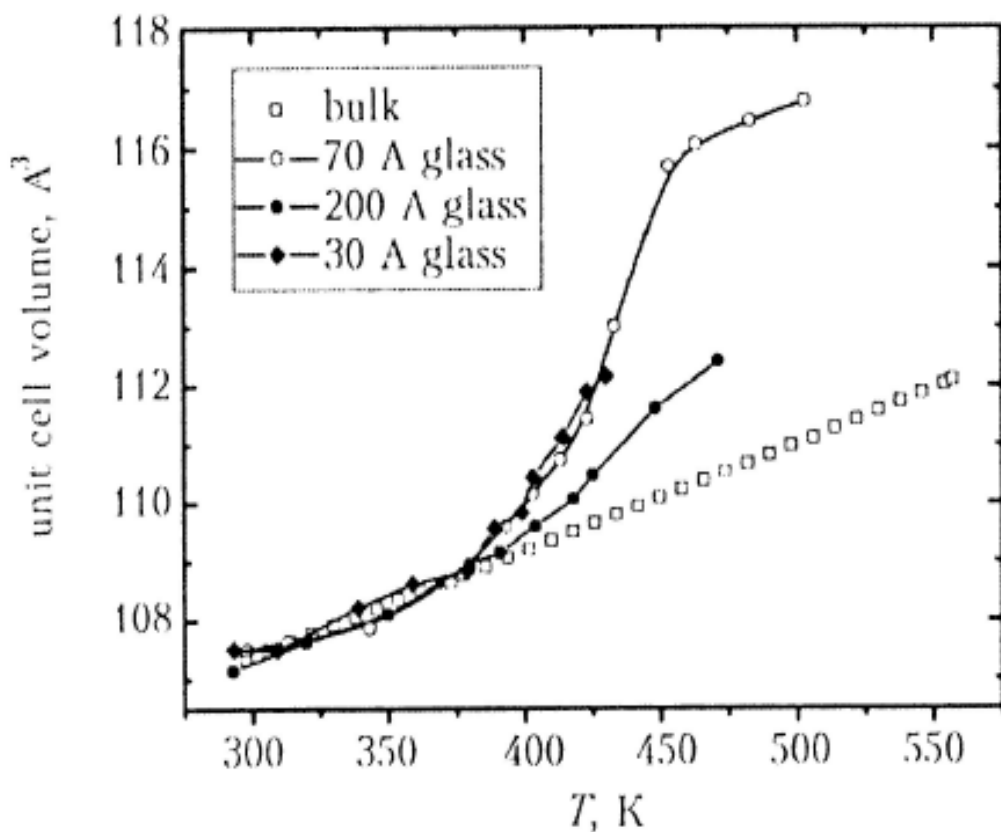


Рисунок 3.2 Температурные зависимости размера частиц  $\text{NaNO}_2$  внедренного PG3(1), PG7(2) и PG20(3). Штрих-пунктирными линиями показаны размеры пор в искусственном опале. Пунктирная линия – критический размер 50 нм

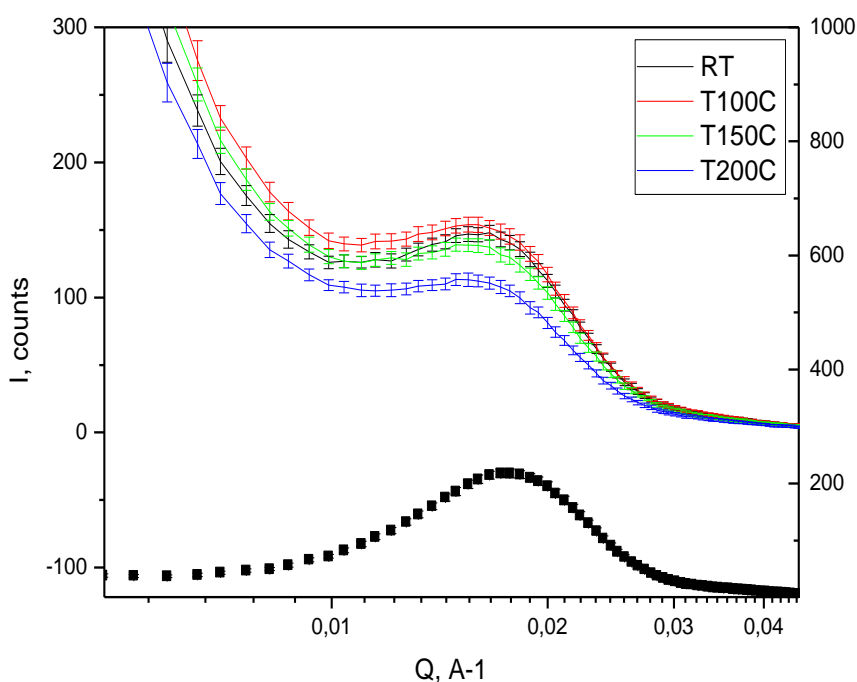
Кроме того анализ формы линии упругих отражений показал отсутствие упругих напряжений вплоть до  $\sim 480$  К в данных НКМ. Размер наночастиц нитрита натрия значительно превосходит средний диаметр пор (т.е.  $\text{NaNO}_2$  в порах формирует дендритную структуру, охватывающую несколько каналов), но при увеличении диаметра пор наночастицы становятся более компактными. Проведенные исследования методом малоуглового рассеяния нейтронов на образцах  $\text{PG7}+\text{NaNO}_2$  дали оценку радиуса гирации для нанокластеров нитрита натрия  $37(3)$  нм (при комнатной температуре), что хорошо совпадает с дифракционными данными.



*Рисунок 3.3 Температурные зависимости объема элементарной ячейки для  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в PG3, PG7 PG20, и массивного нитрита натрия*

Получены температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки  $V_{el}$  (Рис. 3.3): для всех НКМ при температурах выше 380 К наблюдается резкий рост  $V_{el}$ , причем для нитрита натрия в PG7 объем ячейки при 500 К превышает соответствующую величину для массивного материала вблизи плавления (551 К) примерно на 4.5 %. Следует отметить, что чем больше средний диаметр пор пористого стекла, тем меньше рост  $V_{el}$

Очевидно, что такое изменение плотности внедренного материала должно приводить к видимому изменению контраста при исследовании таких НКМ методом SANS. На Рис. 3.4 приведены результаты для композита PG7+ $\text{NaNO}_2$ . Хорошо видно, что кривые при комнатной температуре (черная линия) и при  $T=100^\circ\text{C}$  (393 К) – красная линия, практически совпадают, однако при более высоких температурах (зеленая –  $150^\circ\text{C}$  и синяя –  $200^\circ\text{C}$  кривые) наблюдается значительное уменьшение



*Рисунок 3.4 Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния для НКМ PG7+ $\text{NaNO}_2$  при указанных температурах. Черные квадраты внизу – рассеяние на пустом пористом стекле PG7*

интенсивности рассеяния, т.е. уменьшение контраста, как и следовало бы ожидать, исходя из данных о температурной зависимости объема решетки для этого композита (Рис. 3.3).

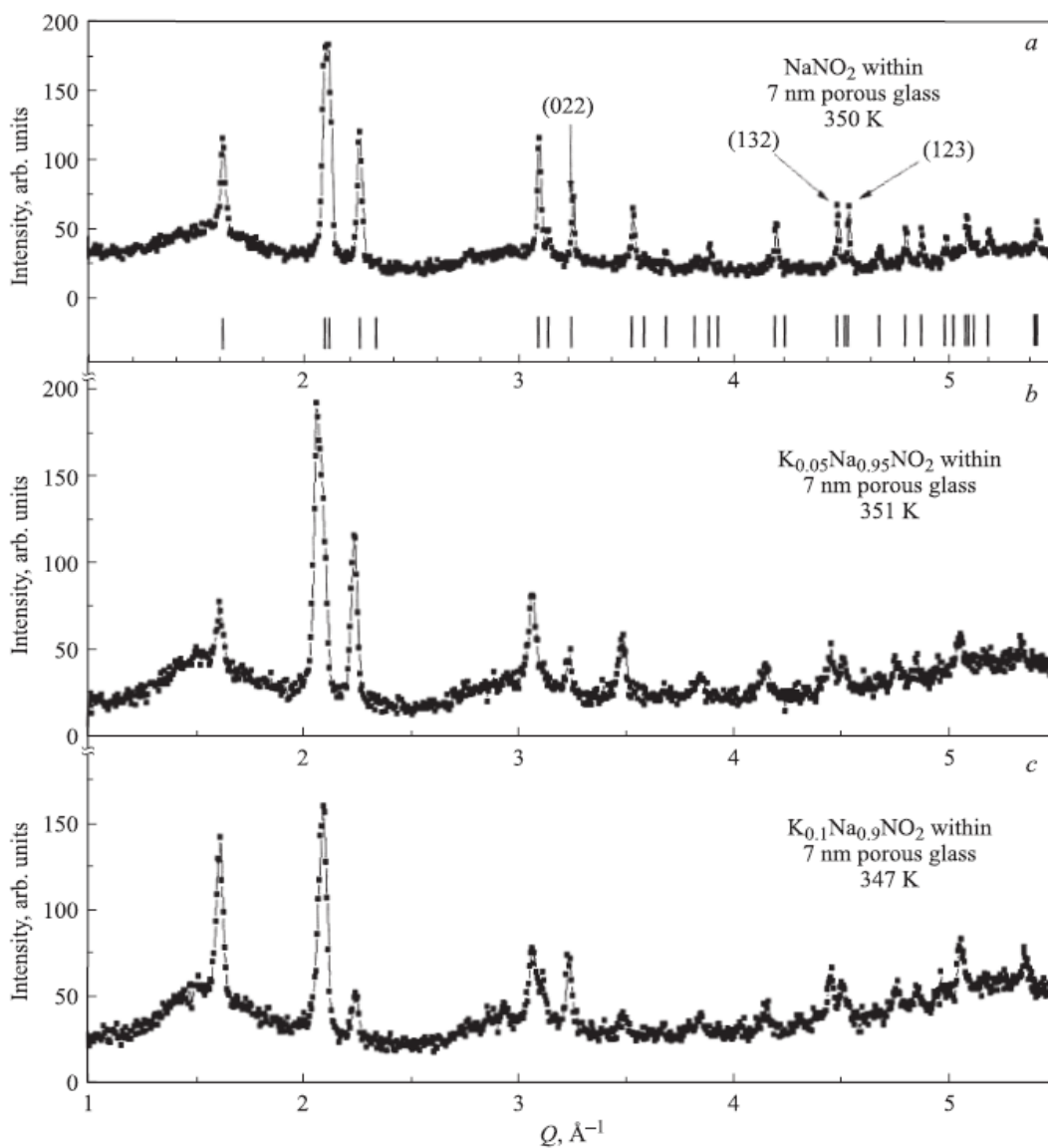


Рисунок 3.5 Дифракционные спектры рассеяния нейтронов на НКМ, содержащих твердые растворы  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  при  $x=0.05$  (b) и  $0.1$  (c). Рисунок (a) для  $x=0$  приведен для сравнения. Стрелками на рисунке (a) отмечены положения пиков, интенсивность которых пропорциональна квадрату параметра порядка, а вертикальные штрихи соответствуют положению упругих пиков для нитрита натрия.

Как для массивных твердых растворов  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  при  $x=0.05$  и  $0.1$ , так и для НКМ на основе PG7, содержащих эти растворы с  $x = 0.05$  (Рис. 3.5b) и  $0.1$  (Рис. 3.5c), дополнительных пиков, соответствующих структуре  $\text{KNO}_2$ , не наблюдалось, так что следует полагать, что ионы калия встраиваются в структуру нитрита натрия и замещают его в соответствующих позициях. Параметры элементарной ячейки для НКМ с  $x=0.05$  и  $0.1$  (и, соответственно, объем решетки) несколько больше, чем для композита  $\text{PG7}+\text{NaNO}_2$  (Рис. 3.6), но характер температурной зависимости объема ячейки существенно не изменяется.

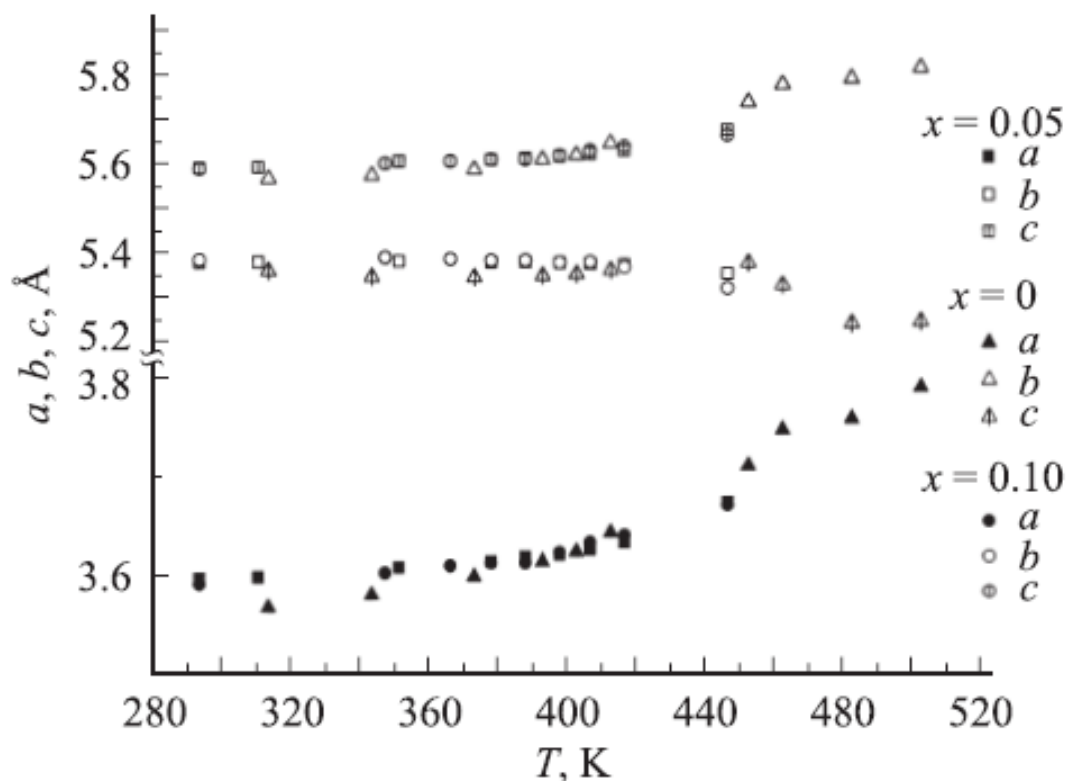
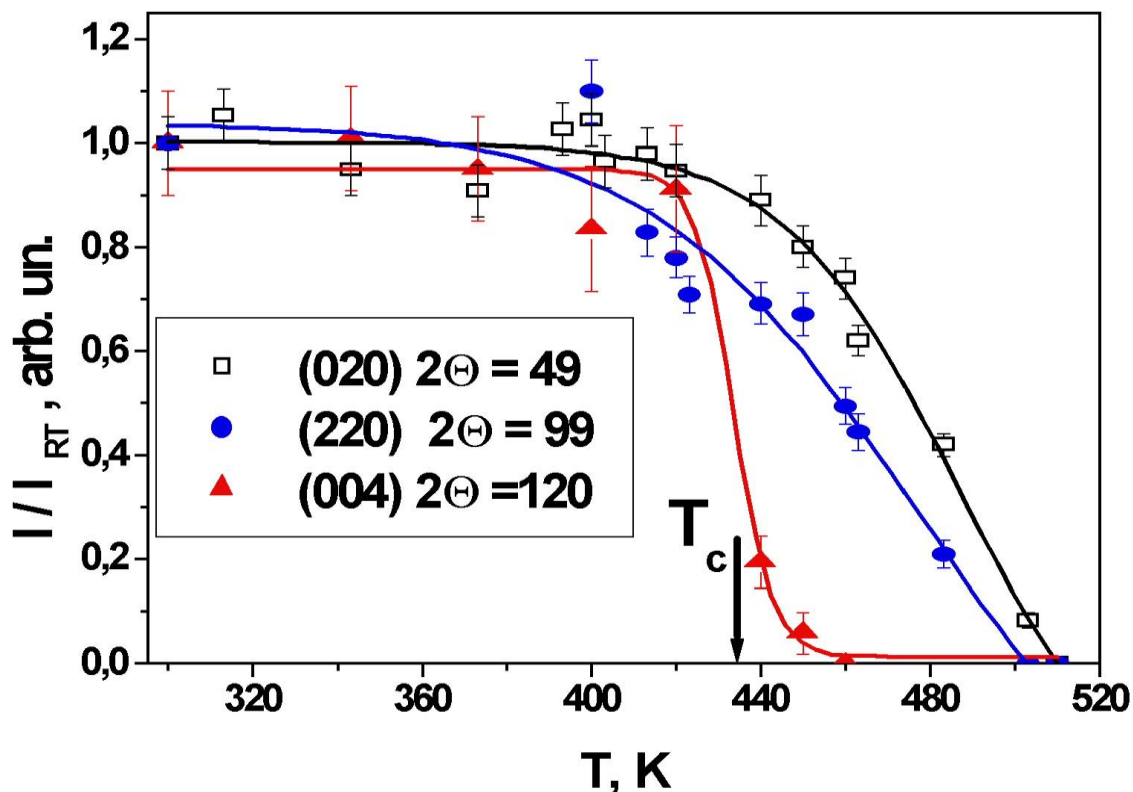


Рисунок 3.6 Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для НКМ  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2 + \text{PG7}$  при  $x = 0, 0.05$  и  $0.1$ .

На Рис. 3.7 приведена температурная эволюция нормированных на значения при комнатной температуре интегральных интенсивностей отражений  $(020)$ ,  $(220)$  и  $(004)$ , структурный фактор которых не зависит от величины параметра порядка, для НКМ  $\text{PG7}+\text{NaNO}_2$ . Хорошо видно, что в

интервале температур 400 – 520 К наблюдается быстрое уменьшение интенсивностей для всех отражений, выше 523 К дифракционных пиков для данного НКМ не наблюдалось. Такое уменьшение нельзя связать с плавлением материала на поверхности наночастиц, так как в этом случае



*Рисунок 3.7 Температурные зависимости интегральных интенсивностей упругих отражений (020), (220) и (004), нормированных на соответствующие значения при комнатной температуре для НКМ PG7+NaNO<sub>2</sub>. T<sub>c</sub> – температура фазового перехода в массивном нитрите натрия. На рисунке приведены также соответствующие этим отражениям брэгговские углы 2 $\Theta$*

температурные зависимости интенсивностей были бы подобны и совпадали, а сами интенсивности пропорциональны количеству еще нерасплавленного нитрита натрия. В эксперименте наблюдается совершенно другая картина: сначала резко уменьшается интенсивность

пиков, соответствующих малым межплоскостным расстояниям (например (004)), а пики, соответствующие большим межплоскостным расстояниям, «выживают» вплоть до  $\sim 520$  К, и только при этой температуре нитрит натрия переходит полностью в расплавленное состояние. При охлаждении дифракционная картина восстанавливается ниже 508 К [166], т.е. существует характерный для ФП «плавление–кристаллизация» температурный гистерезис. Такое поведение является необычным и позволяет высказать предположение о возникновении в НКМ PG7+NaNO<sub>2</sub> специфического объемного состояния предплавления в диапазоне температур 400 – 520 К, т.е. существенно ниже температуры плавления. Подобное состояние ранее наблюдалось для метасиликатов (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) [167,168] и некоторых других минералов [169] (диоксида – CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], анортита – Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] и др), для которых было показано, что состояние «предплавления» возникает на 100 – 200 К ниже реальной температуры плавления  $T_{\text{melt}}$  и представляет собой непрерывное конфигурационное изменение фаз, остающихся кристаллическими вплоть до температуры истинного плавления [169]. Для нитрита натрия, внедренного в матрицы с большими порами (PG320 и PG46), такого эффекта не наблюдалось.

Что касается размера и формы частиц других сегнетоэлектриков (KNO<sub>3</sub> и DKDP), внедренных в пористые стекла, то и для них оказывается характерным формирование дендритных структур со средним размером, превосходящим средний диаметр пор и становящимися более компактными с увеличением диаметра пор: так для наночастиц нитрата калия в НКМ PG7+KNO<sub>3</sub> был получен размер 20(2) нм [170,171], а для DKDP в нанокompозите PG7+DKDP – 18(0.5) нм [160]. Для НКМ PG46+KNO<sub>3</sub>, полученного при введении нитрата калия из водного раствора, размер наночастиц уже составляет 36(4) нм, что меньше среднего диаметра пор в данном стекле [171].



## 3.2. Фазовые переходы в нанокompозитах, содержащих внедренные диэлектрики

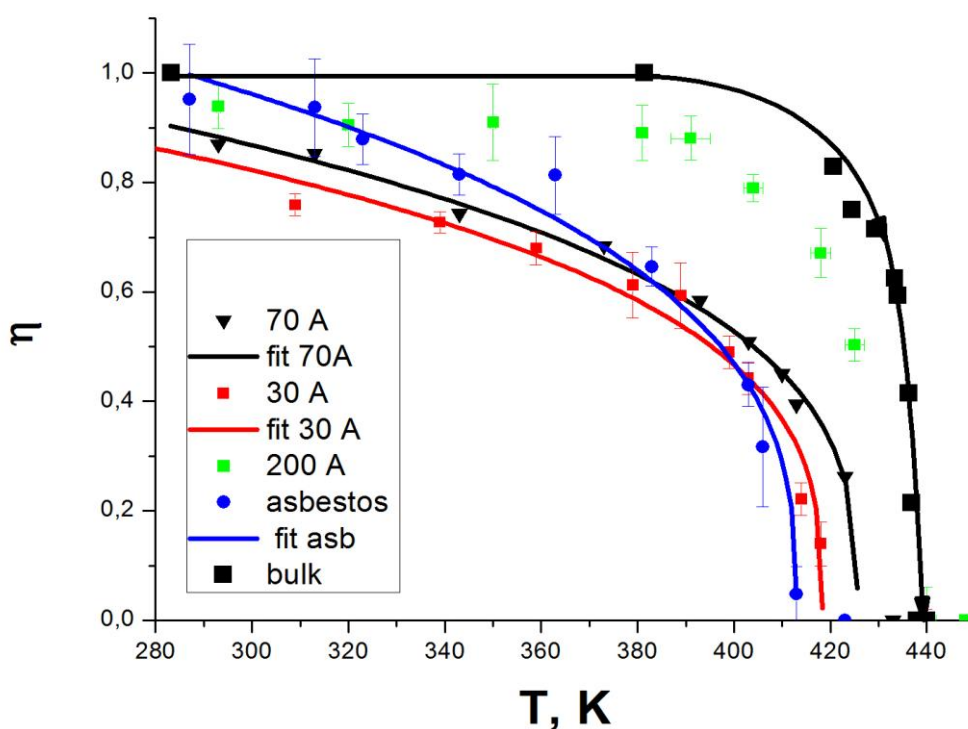
### 3.2.1 $\text{NaNO}_2$ и твердые растворы $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$

В массивном нитрите натрия существует фазовый переход первого рода из высокотемпературной параэлектрической фазы в низкотемпературную сегнетоэлектрическую при  $T=437$  К. Физической реализацией сегнетоэлектрического параметра порядка является разность заселенностей кристаллографически эквивалентных позиций группами  $\text{NO}_2$ . Для интенсивности упругих отражений для нитрита натрия справедливо следующее соотношение [172]:  $I \sim |F|^2 = F_{re}^2 + \eta^2(T) \cdot F_{im}^2$ , где  $F_{re}$  – действительная,  $F_{im}$  – мнимая части структурного фактора, а  $\eta$  – параметр порядка. Таким образом для нитрита натрия существуют 2 семейства отражений с принципиально различными зависимостями интенсивности от параметра порядка (Таблица 3.1). Так для отражений (101) и (020)  $F_{re}^2 \gg F_{im}^2$  и их интенсивности не зависят от параметра порядка, а для отражений (022), (132), (123)  $F_{re}^2 \ll F_{im}^2$  и интенсивность этих пиков в основном зависит от квадрата параметра порядка  $\eta^2$ . Это дает уникальную возможность получить информацию о поведении параметра порядка не только из результатов профильного анализа, но и непосредственно из температурных зависимостей интенсивностей этих пиков. На Рис. 3.8 приведены температурные зависимости параметра порядка для  $\text{NaNO}_2$ , введенного в пористые стекла PG3, PG7, PG20, в хризотилловый асбест со средним диаметром канала 6 нм и для массивного нитрита натрия.

Легко видеть, что для наночастиц  $\text{NaNO}_2$  в PG3, PG7 и в хризотилловом асбесте зависимости  $\eta(T)$  значительно отличаются от наблюдаемой в массивном материале; для нанокompозитов  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  и  $\text{NaNO}_2+\text{PG320}$  (Рис. 3.9) зависимости  $\eta(T)$  приближаются к характерной

*Таблица 3.1 Значения  $F_{re}$  и  $F_{im}$  в нитрите натрия для разных отражений*

hkl	<u>011</u>	<u>110</u>	<u>101</u>	<u>020</u>	<u>200</u>	<u>220</u>	<u>004</u>	022	132	123
$F_{re}$	1.676	2.62	2.87	3.31	2.86	1.94	1.75	0.46	-0.307	0.57
$F_{im}$	0.18	-0.23	0	0.006	0	0.28	0	2.04	1.72	1.73



*Рисунок 3.8 Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, введенного в PG3, PG7, PG20 и в асбесты. Черные квадраты и линия – массивный нитрит натрия, цветные линии – подгонка*

для массивного нитрита натрия, при этом температуры ФП становятся близки к 437 К. Хотелось бы отметить, что для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG20}$  параметр порядка даже при комнатной температуре не достигает единицы.

Этот экспериментальный факт легко объяснить, предположив, что в поверхностном слое дальний порядок отсутствует. Тогда из экспериментального значения параметра порядка  $\eta$  при низких температурах можно оценить толщину этого слоя, которая оказалась около  $9 \text{ \AA}$ . Принимая во внимание значения параметров элементарной ячейки нитрита натрия, можно сделать вывод, что примерно в двух приповерхностных слоях внедренного материала сегнетоэлектрическое упорядочение при комнатной температуре отсутствует.

Полученные зависимости  $\eta(T)$  для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG3}$ ,  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  и  $\text{NaNO}_2+\text{асбест}$  хорошо описываются зависимостью  $(1-T/T_C)^\beta$  (кривые на Рис. 3.8), где  $T_C$  – температура фазового перехода, а  $\beta$  – критический индекс.

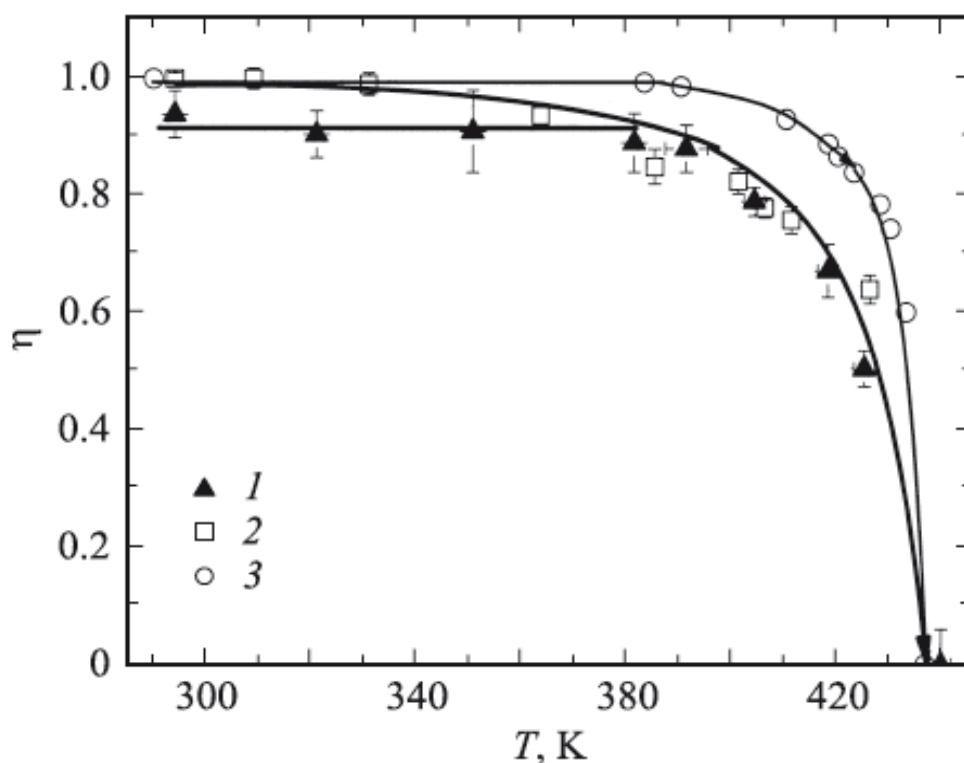


Рисунок 3.9 Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, введенного в PG20 и PG320. Белые точки – массивный нитрит натрия. Линии проведены для наглядности.

Такая зависимость характерна для фазового перехода 2-ого рода. Из подгонки были определены соответствующие температуры и значения  $\beta$ , приведенные в Таблице 3.2. Полученные значения критических индексов близки к вычисленному ( $0.325 \pm 0.001$ ) для трехмерной модели Изинга (3D-Ising) для фазового перехода второго рода [173]. Проведенные нами дополнительные исследования показали, что температурный гистерезис, характерный для ФП первого рода, для этих НКМ не наблюдается [174]. Таким образом можно полагать, что для наночастиц  $\text{NaNO}_2$  размером менее 50 нм (пунктирная линия на Рис. 3.2), находящихся в условиях ограниченной геометрии, происходит изменение перехода от скачкообразного к непрерывному.

**Таблица 3.2 Значения  $T_c$  и критического индекса  $\beta$  для НКМ с  $\text{NaNO}_2$**

Матрица	Диаметр пор. ангстремы	Температура фазового перехода $T_c$ , °К	Критический индекс $\beta$
PG3	30 (5) Å	$418.5 \pm 3.5$	$0.33 \pm 0.04$
PG7	70 (10) Å	$423.6 \pm 2.1$	$0.33 \pm 0.04$
асбест	60(10) Å	$413.5 \pm 2.1$	$0.34 \pm 0.06$

Проведенные позднее дополнительные исследования температурной зависимости теплоемкости НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  [175] показали, что скрытая теплота при сегнетоэлектрическом фазовом переходе отсутствует (Рис. 3.10), т.е. переход действительно становится ФП второго рода.

Измерения проводились в двух режимах: в релаксационном (тепловой поток линейно возрастал со временем - черные точки) и в АС режиме (светлые окружности), когда тепловой поток следовал закону  $P = P_{ac} e^{i\omega t}$  с частотой  $\omega = 0.0767$  Hz.

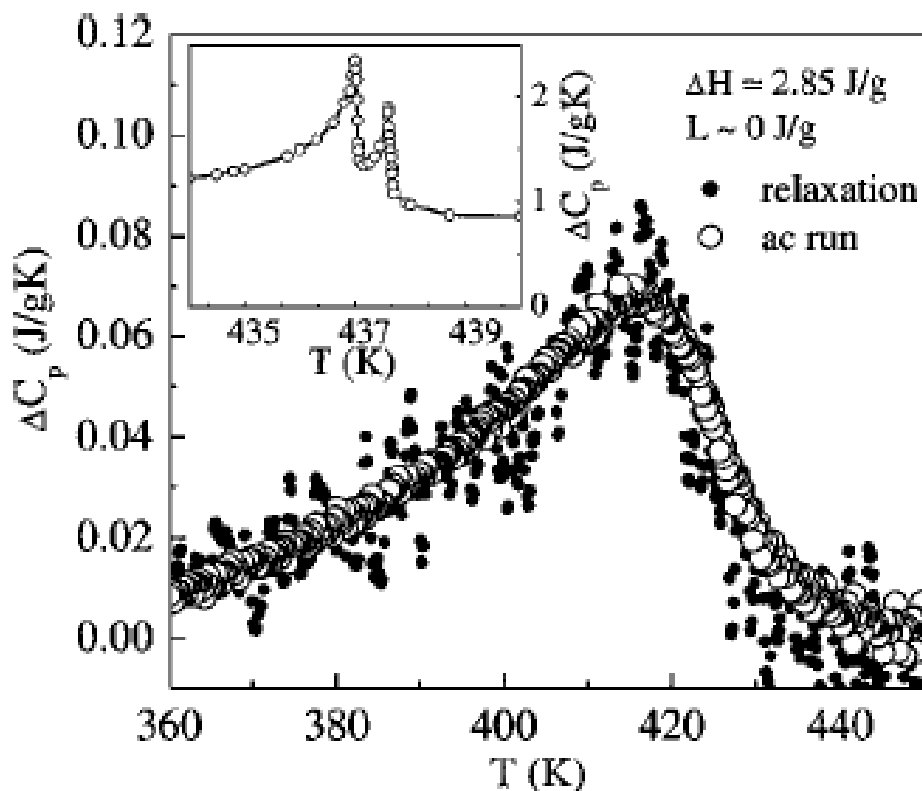
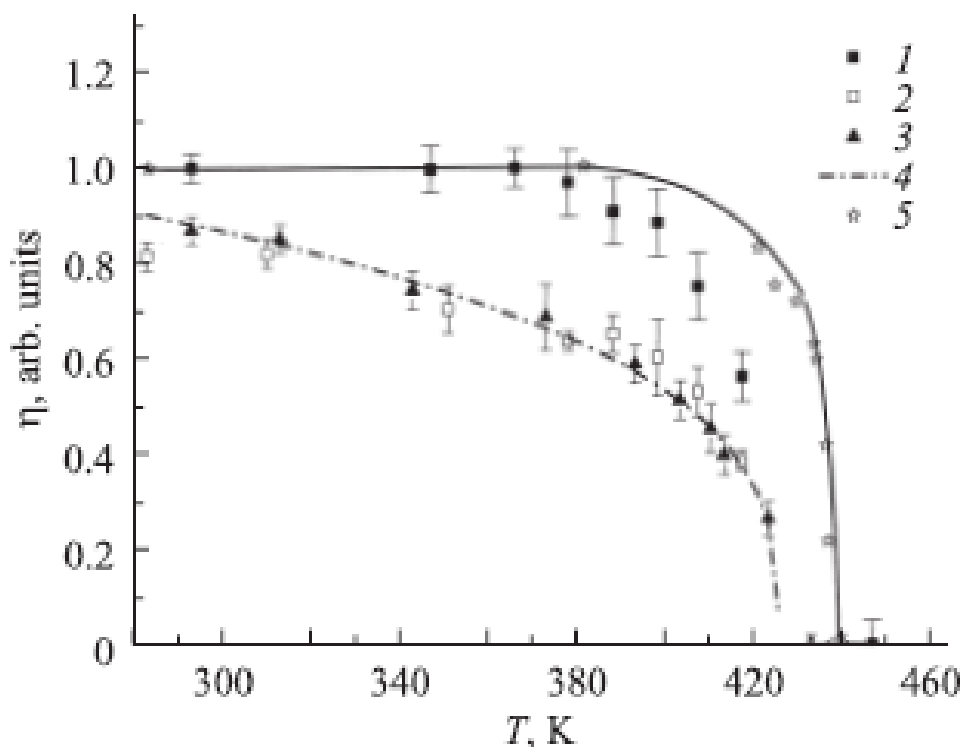


Рисунок 3.10 Температурные зависимости  $\Delta C_p$  для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ , полученные в АС и релаксационном режимах при охлаждении. На вставке – данные для массивного нитрита натрия. (Рисунок из работы [175]).

Эта частота была выбрана исходя из условия  $\omega \ll 1/\tau_{\text{int}}$ , где  $\tau_{\text{int}}$  – характеристическое время тепловой диффузии в измерительной ячейке. Совпадение полученных кривых однозначно указывает на то, что скрытая теплота плавления отсутствует ( $L=0$ ) и ФП становится ФП второго рода. Кроме того надо отметить, что, в отличие от массивного материала (вставка на Рис. 3.10), наблюдается только один пик, существенно ниже 437 К (температура ФП для массивного нитрита натрия).

Введение нитрита калия модифицирует фазовый переход. При малой концентрации (0.05)  $\text{KNO}_2$  в НКМ зависимость  $\eta(T)$  (Рис. 3.11) совпадает с наблюдающейся для НКМ с нитритом натрия, однако при увеличении концентрации  $\text{KNO}_2$  при температурах ниже 380 К  $\eta(T)$  практически соответствует зависимости параметра порядка для массивного материала и

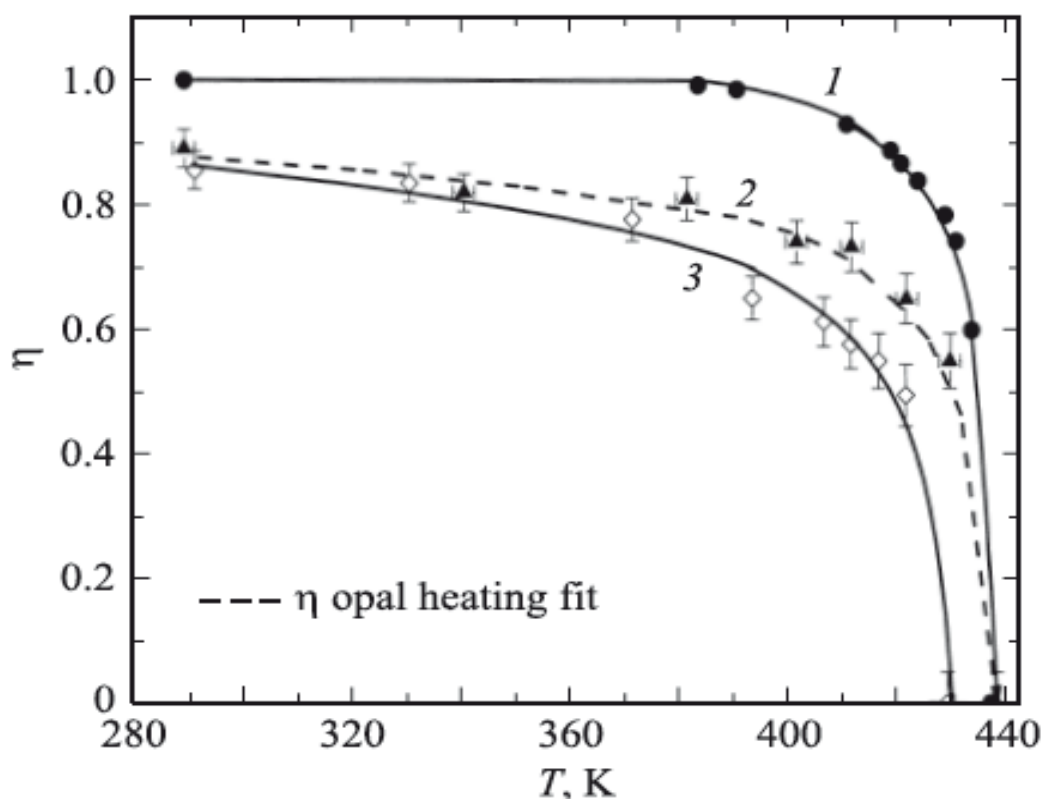


*Рисунок 3.11 Температурные зависимости, параметра порядка для НКМ с  $Na_1K_xNO_2$  при  $x=0$  (3), 0.05 (2) и 0.1 (1) в PG7. Линия 4 - подгонка зависимостью  $(1-T/T_C)^\beta$  с  $T_C=423.6$  К и  $\beta=0.33$ . Черная линия и точки (5) - массивный  $NaNO_2$*

только при более высоких температурах наблюдается некоторое отличие. Таким образом можно сделать вывод, что увеличение концентрации  $KNO_2$  приводит к тому, что ФП приближается к переходу первого рода. Были проведены исследования возможного влияния топологии пористых матриц на структурные свойства нитрита натрия. С этой целью исследовались образцы на основе искусственных опалов, в которых существует упорядоченная 3D структура взаимосвязанных каналов. Зависимости  $\eta(T)$  резко отличаются (Рис. 3.12) от полученных для пористых стекол, а также присутствует температурный гистерезис между нагревом и охлаждением

$8 \pm 2$  К, который совпадает с величиной гистерезиса, обнаруженного при исследовании диэлектрической проницаемости данного образца [18].

Описать зависимость  $\eta(T)$  при нагреве удается с помощью разработанной модели [154], в которой используются полученные зависимости  $\eta(T)$  для НКМ с  $\text{NaNO}_2$  на основе стекол PG3, PG7, PG20 и PG320, данные о распределении размеров пор в опале (Рис. 3.2) и об их относительном вкладе в общее поровое пространство опала [88].



*Рисунок 3.12 Температурные зависимости параметра порядка для массивного нитрита натрия (1) и для  $\text{NaNO}_2$  в опалах при нагреве (2) и охлаждении (3). Штриховая кривая — подгонка в рамках разработанной модели.*

Достоинством модели является то, что она не содержит подгоночных параметров. Таким образом можно утверждать, что для НКМ пористые матрицы на основе аморфного оксида кремния + внедренный нитрит

натрия топология и регулярность наноканалов не влияет на температурные зависимости параметра порядка: решающее влияние оказывает только характерный размер образующихся наночастиц внедренного материала

Зависимость  $\eta(T)$  для нанокompозитного материала на основе искусственного опала, заполненного с нитритом натрия, наблюдаемая при нагреве, хорошо описывается как суперпозиция трех зависимостей, первые две из которых относятся к частицам с размером более критического (в них наблюдается ФП первого рода), а последняя - к кластерам с размером меньше критического (в них ФП второго рода). Тогда наличие температурного гистерезиса получает вполне логическое объяснение. Что касается присутствия резкого роста  $\epsilon(T)$  при  $T > 520$  К [18], то здесь следует отметить, что для малых наночастиц в стеклах со средним диаметром пор 3 и 7 нм дифракционные пики исчезают выше этой температуры, т.е. нитрит натрия в этих матрицах выше 520 К переходит в жидкую фазу. Таким образом выше 520 К и вплоть до температуры плавления массивного нитрита натрия (554 К) в опалах с внедренным  $\text{NaNO}_2$  мы имеем сосуществование жидкой (в малых нанополостях) и твердой (в больших полостях) фаз. Действительно в эксперименте для НКМ на основе опалов упругие брэгговские пики наблюдаются и при температурах выше 520 К. Полученные результаты позволили качественно объяснить происхождение аномалий в диэлектрическом отклике, наблюдаемые ранее в работе [18].

### **3.2.2. KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и ADP ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ), введенные в PG320**

Ранее для KDP, введенного в PG7 и опалы, было показано [28,29], что при уменьшении размера пор  $T_C$  возрастает, а не уменьшается, как для большинства других исследованных сегнетоэлектриков. Физическая причина этого явления оставалась не до конца ясной. Мы предположили,



что возможной причиной такого роста является эффект «отрицательного давления» при нагреве образца, т.е. возникновение растяжения исследуемых объектов при повышении температуры из-за разницы в коэффициентах теплового расширения (КТР) матрицы и внедренного материала. Для проведения сравнительных исследований были выбраны НКМ на основе одной и той же матрицы (PG320), содержащие внедренные в поры KDP и ADP. Как уже указывалось ранее (Глава 1) для массивных KDP и ADP величины  $dT_C/dP$  и коэффициенты объемного (и линейного) расширения для ADP и KDP существенно отличаются.

Измерения диэлектрической проницаемости НКМ проводились на частоте 1 кГц в интервале температур 85 – 300 К, ошибка в определении температуры при измерениях была не хуже  $\pm 0.2$  К.

На Рис. 3.13 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для НКМ KDP+PG320, полученная при нагреве. На этой зависимости хорошо виден максимум при  $T=125(0.4)$  К, указывающий на происходящий сегнетоэлектрический ФП. Эта величина примерно на 3 °К выше, чем в массивном KDP и хорошо соответствует величине, ожидаемой для PG320 из кривой, приведенной в статье [29].

Для поликристаллического ADP в температурной зависимости  $\epsilon$  наблюдается явный гистерезис между нагревом и охлаждением  $\sim 5$  К [177] в области ФП (150 К), свидетельствующий о первородности ФП в соответствии с известными данными [128,176]. Для НКМ ADP+PG320 (Рис. 3.14) ситуация выглядит иначе: во-первых, резкой ступеньки в зависимости  $\epsilon(T)$  не наблюдается, а ФП становится размытым; во-вторых, практически нет гистерезиса между режимами нагрева и охлаждения.

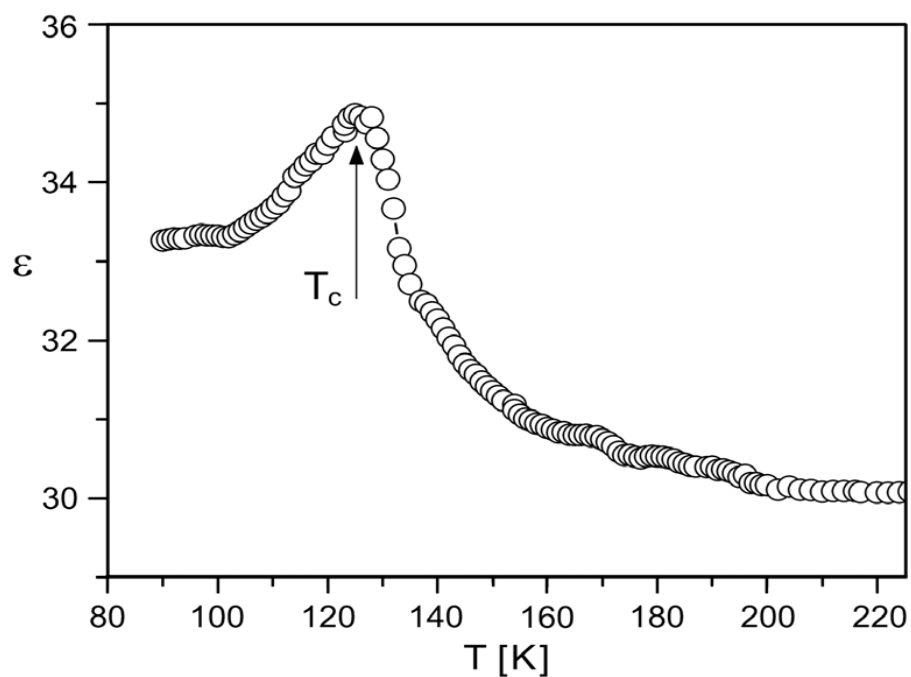


Рисунок 3.13 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для НКМ KDP+PG320, полученная при нагреве

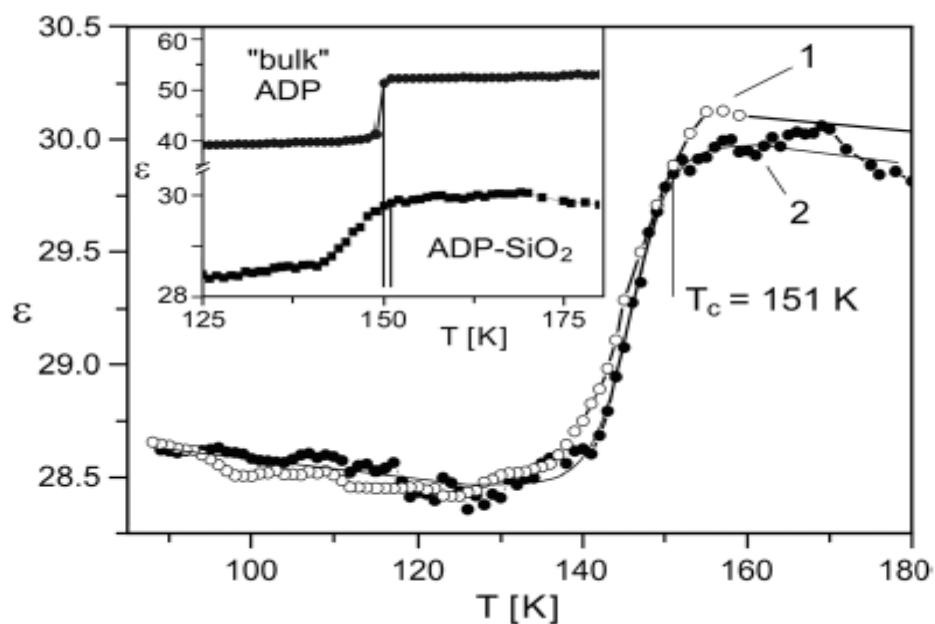


Рисунок 3.14 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для НКМ ADP+PG320 (1 – охлаждение, 2 – нагрев) и массивного ADP. На вставке для- сравнения приведены зависимости  $\epsilon(T)$  для массивного ADP и композита ADP+PG320, полученные при нагреве

Анализ результатов показывает, что в этих НКМ возможное повышение температуры ФП не превышает 1 градуса. Таким образом результаты, полученные для НКМ KDP+PG320 и ADP+PG320, свидетельствуют в пользу предположения о причине повышения  $T_C$  в НКМ с KDP из-за эффекта «отрицательного давления».

### 3.3. Ограниченная геометрия и метастабильные фазы

#### **3.3.1. НКМ с сегнетоэлектриком $KD_2PO_4$ (DKDP).**

В массивном DKDP при нормальном давлении ФП в сегнетоэлектрическое состояние происходит при 223 К из тетрагональной ( $I\bar{4}2d$ ) параэлектрической фазы в орторомбическую ( $Fdd2$ ) сегнетоэлектрическую фазу [178-180]. Мы провели в диапазоне температур 90 – 310 К нейтрон-дифракционные исследования [160] температурной эволюции структуры НКМ на основе PG7, в поры которого был внедрен высокодейтерированный DKDP, содержащий более 98 % дейтерия. Анализ результатов показал, что в этом случае ситуация резко меняется: во всем интервале температур структура не изменялась и не соответствовала ни тетрагональной, ни орторомбической. Полученные дифрактограммы при всех температурах соответствовали моноклинной  $P2_1$  структуре.

Кроме того оказалось, что во всем исследованном диапазоне температур в температурных зависимостях параметров ячейки и угла моноклинности никаких аномалий, указывающих на ФП, не наблюдается (Рис. 3.15). Размер частиц DKDP в порах -  $18\pm 0.5$  нм значительно превосходит средний диаметр пор, т.е. и в этом случае внедренный материал формирует дендритную систему, занимающую несколько соседних каналов.

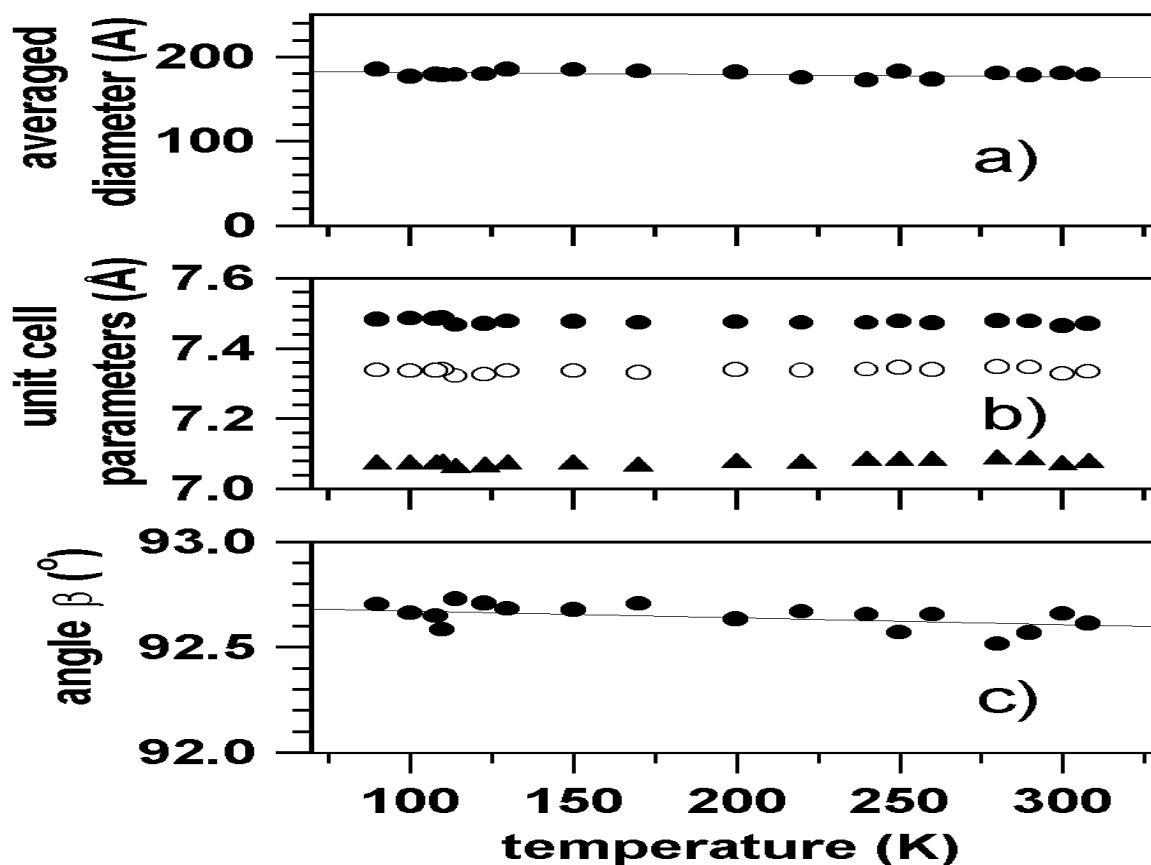


Рисунок 3.15 Температурные зависимости размера частиц (a), параметров элементарной ячейки (b) и угла моноклинности  $\beta$  (c) для HKM DKDP+PG7

Известно, что такая моноклинная модификация кристаллической структуры массивного сильно дейтерированного DKDP с пространственной группой  $P2_1$  может существовать при комнатной температуре и возникает только при кристаллизации из водного раствора [181]. Надо отметить, что при нормальных условиях такая фаза является метастабильной и через несколько дней спонтанно переходит в тетрагональную фазу.

В нашем случае образцы были приготовлены за несколько месяцев до проведения измерений, и все это время эта фаза оставалась стабильной.

Этот факт позволяет утверждать, что условия ограниченной геометрии приводят к значительному увеличению времени существования этой метастабильной моноклинной модификации.

### **3.3.2. Нанокomпозиты с нитратом калия**

В массивном нитрате калия ( $\text{KNO}_3$ ) при охлаждении из высокотемпературной параэлектрической фазы наблюдается промежуточная тригональная сегнетоэлектрическая  $\gamma$ -фаза, существующая при нормальных условиях только в интервале температур 378-397 К и переходящая в исходную параэлектрическую орторомбическую  $\alpha$ -фазу [182,183]. Стабильность  $\gamma$ -фазы зависит от термической предыстории и скорости охлаждения [184]. Было показано, что в тонких пленках  $\text{KNO}_3$  сегнетоэлектрическая фаза может существовать не только при комнатной температуре, но и значительно ниже [185]. Этот факт открывает возможность использования тонких пленок  $\text{KNO}_3$  для создания сегнетоэлектрической памяти (FeRAM) [186]. В работе [139] авторы показали, что такие пленки имеют переключающие поля от 2 до 6 В (в зависимости от толщины) и время переключения около 20 ns. Однако вопрос о том, является ли в этом случае сегнетоэлектрическая фаза действительно стабильной при низких температурах или же она остается метастабильной и существует благодаря наличию в пленке упругих напряжений, остается открытым.

Влияние размерного эффекта на область стабильности сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$ , внедренного в пористые стекла PG320 и PG46 и мезопористые матрицы MCM-41, было исследовано в работах [26,31,187,188] и показано, что уменьшением среднего диаметра пор происходит увеличение диапазона существования  $\gamma$ -фазы за счет понижения температуры перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$  при охлаждении. В то же время структурных исследований ранее не проводилось.

Мы исследовали температурную эволюцию кристаллической структуры НКМ с  $\text{KNO}_3$  на основе PG320, PG46 и PG7 методами дифракции нейтронов и рентгеновского излучения и получили следующие результаты [54,171]:

- в НКМ  $\text{KNO}_3$ +PG320 изменения температурного интервала существования  $\gamma$ -фазы не происходит.
- для НКМ  $\text{KNO}_3$ + PG46 (размер частиц нитрата калия 36(4) нм) и  $\text{KNO}_3$ + PG7 (размер частиц 20(2) нм) при уменьшении размера частиц область существования сегнетоэлектрической фазы значительно расширяется в сторону низких температур
- для НКМ  $\text{KNO}_3$ + PG46 появляется большая температурная область сосуществования всех трех известных кристаллических фаз нитрата калия (Рис. 3.16),
- в НКМ  $\text{KNO}_3$ + PG7 сегнетоэлектрическая фаза существует вплоть до 5 К.

Кроме того было показано, что стабилизация сегнетоэлектрической фазы в НКМ  $\text{KNO}_3$ +PG7 – это не только результат влияния ограниченной геометрии, но и предыстории приготовления образца. Для образцов, изготовленных из водного раствора, при комнатной температуре наблюдалось сосуществование  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз при условии, что при сушке образцы не нагревались выше 370 – 380 К. Для образцов, изготовленных из расплава, вклад в дифракционные спектры от низкотемпературной параэлектрической  $\alpha$  - фазы практически отсутствовал [171].

Таким образом показано, что для полного перевода нитрата калия, внедренного в малые поры, в сегнетоэлектрическое состояние, стабильное вплоть до низких температур, необходим нагрев композита выше 400 К до возникновения высокотемпературной параэлектрической  $\beta$ -фазы и последующее охлаждение НКМ с проходом через область формирования сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы.

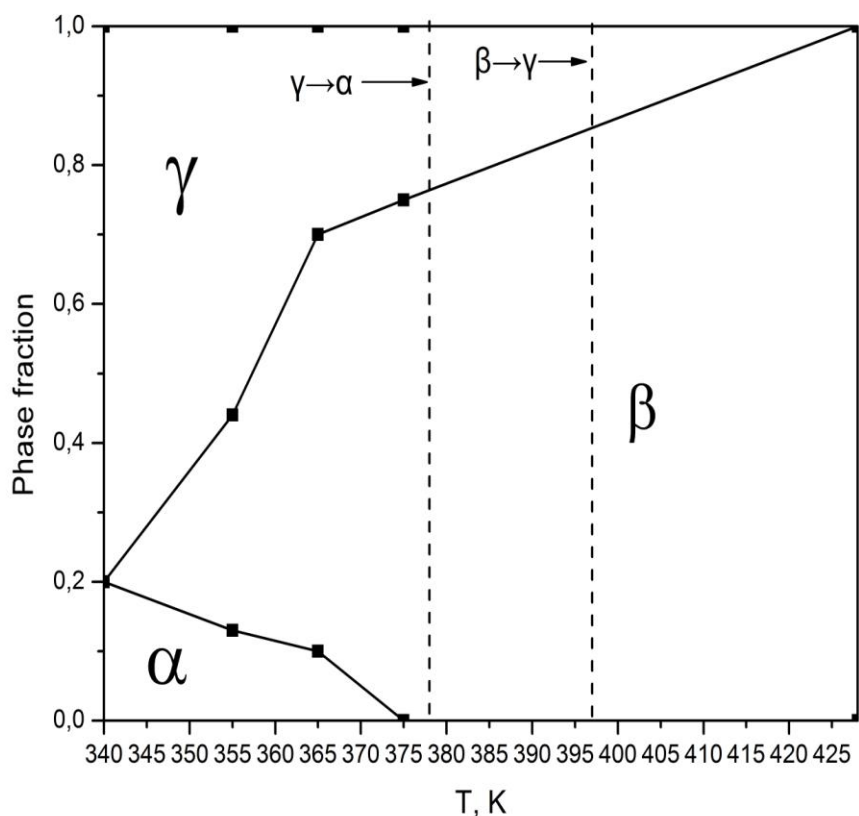


Рисунок 3.16 Диаграмма соотношения фаз в НКМ  $KNO_3+PG46$  при охлаждении

### 3.3.3. Наночастицы $CuO$ , синтезированные в пористом стекле

В работе [6] для наночастиц  $CuO$  (пространственная группа симметрии №15  $C2/c$ ) со средним размером 5 нм, приготовленных методом механического перемалывания, был обнаружен гигантский отрицательный объемный коэффициент теплового расширения  $\beta = -1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  при температурах ниже 213 К в области существования антиферромагнитного упорядочения. В области высоких температур поведение коэффициента  $\beta$  соответствовало зависимости  $\beta(T)$ , наблюдаемой для массивного материала. Авторы высказали

предположение, что это явление связано с появлением магнитного упорядочения и аномально большой магнитострикции. С целью проверки этого предположения мы провели исследования температурной эволюции кристаллической структуры наночастиц CuO методом дифракции нейтронов [189]. Оксид меди был синтезирован непосредственно в порах стекла PG7, заполнение составляло 35% от общего порового пространства по данным гравиметрического анализа.

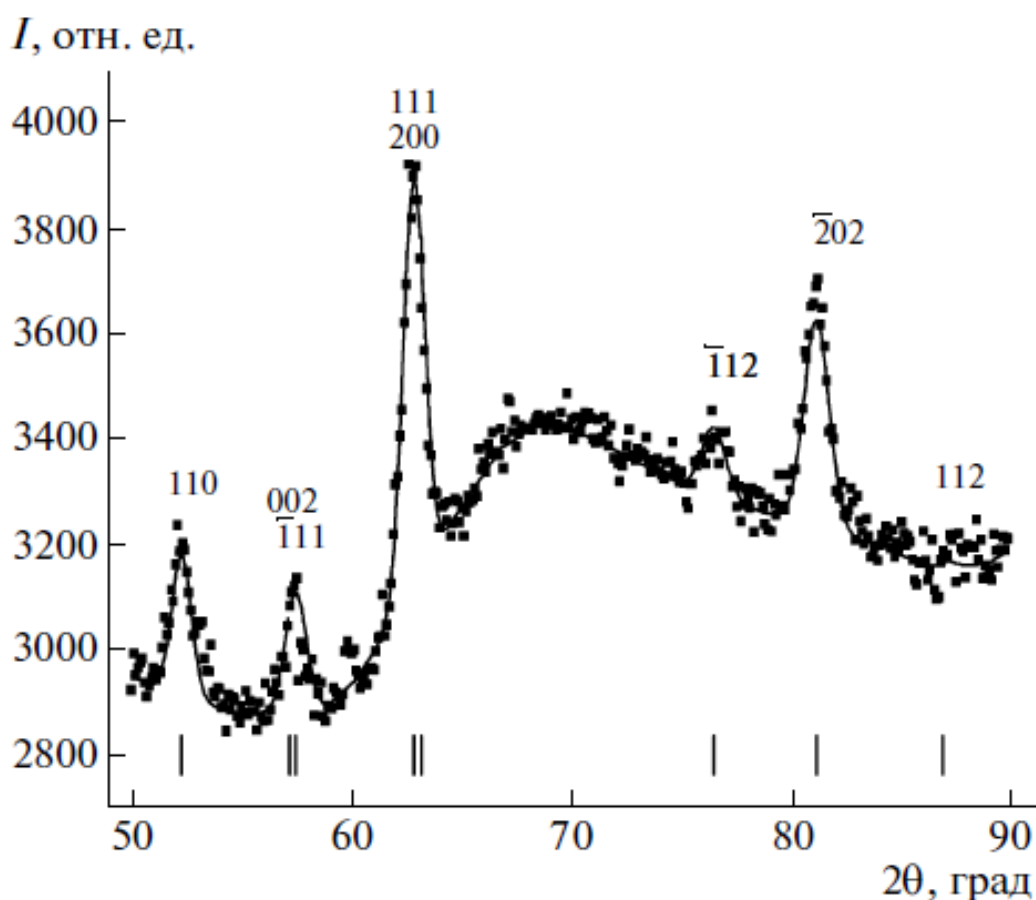


Рисунок 3.17 Нейтронограмма композита CuO + пористое стекло при 150 К. Вертикальные линии внизу – положения упругих пиков, черные точки – результат подгонки по методу профильного анализа, черные точки – эксперимент. Длина волны падающих нейтронов  $\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$

Нейтронографические исследования проводились на порошковом дифрактометре G4-1 ( $\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$ ) при  $T = 1.4$  и 150 К и дифрактометре



G6-1 ( $\lambda = 4.74 \text{ \AA}$ ) в диапазоне температур от 40–250 К в Лаборатории Леона Бриллюэна (Центр исследований Сакле, Франция).

На Рис. 3.17 приведена нейтронограмма для НКМ CuO + пористое стекло PG7, полученная при 150 К на длине волны падающих нейтронов 2.4266  $\text{\AA}$ . Как видно из рисунка, положения Брэгговских пиков на нейтронограмме соответствуют расчетным, которые показаны на рисунке вертикальными штрихами внизу. Никаких дополнительных пиков, например от Cu<sub>2</sub>O, мы не обнаружили. При проведении профильного анализа варьировалась заселенность позиции кислорода, которая оказалась равной 1.05(18), таким образом можно утверждать, что в порах исходной матрицы синтезирован именно оксид меди. Объемно усредненный размер частиц в данном НКМ оказался 146(5)  $\text{\AA}$ , причем этот размер практически не зависит от температуры в диапазоне 1.5 К – 250 К. При 1.5 К вид нейтронограммы, полученной на длине волны падающих нейтронов 2.4266  $\text{\AA}$ , практически не изменялся, и сверхструктурных пиков мы не обнаружили. Так как интегральная интенсивность рассеяния примерно пропорциональна  $\lambda^2$ , то дальнейшие измерения проводились на длине волны  $\lambda = 4.74 \text{ \AA}$ . Действительно в этом случае наблюдалось появление слабых сверхструктурных отражений, по-видимому, магнитной природы, однако имеющейся статистики было недостаточно, чтобы определить магнитную структуру и величину магнитного момента. Это связано с большим фоном, малым количеством наноструктурированного оксида меди и малым моментом иона Cu<sup>2+</sup> (~1  $\mu_B$ ) для свободного иона.

На Рис. 3.18б приведены температурные зависимости (белые квадраты) межплоскостных расстояний  $d_{(-111)}$ , рассчитанных на основании данных статьи [6], и полученных из наших данных. Легко видеть, что  $d_{(-111)}$  при понижении температуры незначительно уменьшается и не имеет каких-либо особенностей при 213 К. Была также получена и температурная зависимость для величины  $d_{(110)}$ , которая слабо возрастает с понижением

температуры (Рис. 3.18а). Результаты подгонки этих зависимостей линейной функцией дали следующие значения линейного коэффициента теплового расширения: вдоль направления (-111) –  $1.4(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ((соответствует прямой на Рис. 3.18б) и вдоль направления (110) –  $-7.0(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (линия на Рис. 3.18а).

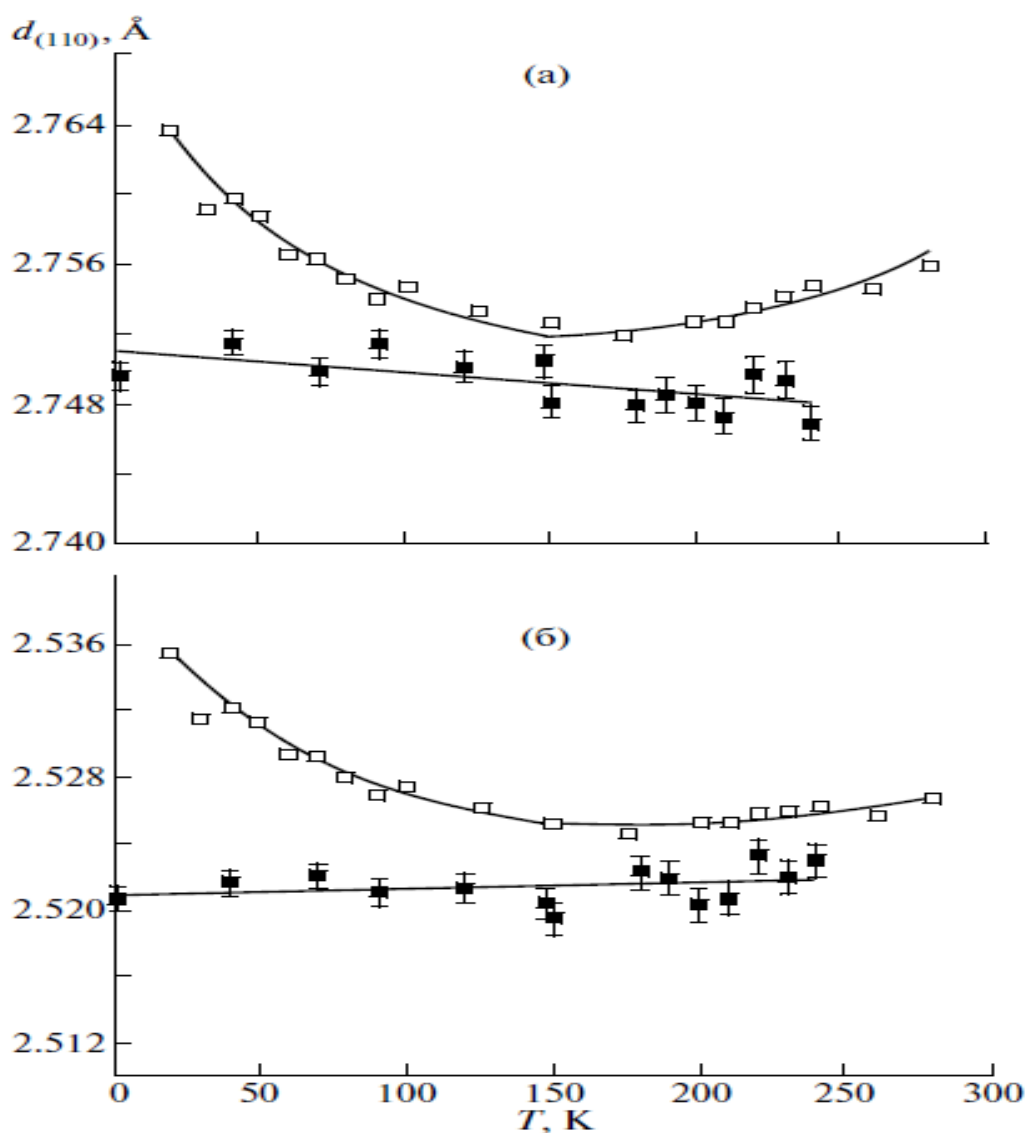


Рисунок 3.18 Температурные зависимости межплоскостных расстояний  $d_{(110)}$  (а) и  $d_{(-111)}$  (б) для наночастиц SiO из данных работы [6] (белые квадраты) и для наночастиц, синтезированных в порах стекол PG7 (черные квадраты). Линии – см. текст

Эти величины не позволяют говорить о наличии какой-либо заметной температурной зависимости коэффициента теплового расширения для CuO, полученного методом непосредственного синтеза в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм. В то же время в работе [190] было показано, что характер температурной зависимости коэффициента теплового расширения в диапазоне 4.7 К – 267 К, его величина и знак для монокристаллов оксида меди зависят от предыстории, т.е. от термической или термомеханической обработки образцов. В этой же работе показано, что в целом коэффициент теплового расширения состоит из двух вкладов: теплового расширения собственно монокристалла CuO, и теплового расширения, обусловленного наличием упругих деформаций, причем последний вклад отрицателен при всех температурах. Таким образом, можно полагать, что наблюдаемый в работе [6] гигантский отрицательный объемный коэффициент теплового расширения связан, в первую очередь, с приготовлением образцов, т.е. обусловлен процедурой механического перемалывания, которая ведет к появлению значительных упругих деформаций в полученных наночастицах.

### ***Основные результаты и выводы***

- Во всех исследованных НКМ внедренные материалы образуют дендритные структуры - наночастицы со средним размером, превосходящим средний диаметр пор. При увеличении диаметра пор эти частицы становятся более компактными: их размер приближается к среднему диаметру пор.
- Впервые обнаружено, что для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG3}$  и  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  при нагреве наблюдается резкий рост объема элементарной ячейки в области перехода в высокотемпературную параэлектрическую фазу.

- Впервые показано, что для НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  характерно появление специфического объемного состояния предплавления в области температур 400 – 520 К.
- Впервые определен критический размер (~50 nm) наночастиц нитрита натрия, при котором происходит смена режима ФП от скачкообразного, характерного для массивного материала, к непрерывному, наблюдающемуся только для малых наночастиц.
- Определены температуры ФП и величина критического индекса  $\beta$  для сегнетоэлектрического ФП в композитах  $\text{NaNO}_2 + \text{PG3}$ ,  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  и  $\text{NaNO}_2 + \text{асбест}$ . Показано, что уменьшение размера частиц приводит к понижению температуры ФП.
- Для НКМ с DKDP и  $\text{KNO}_3$  впервые показано, что условия ограниченной геометрии могут приводить к стабилизации кристаллических фаз, метастабильных при обычных условиях.
- Продемонстрировано, что процедура (или предыстория) приготовления нанокompозитов может оказывать существенное влияние на структуру и наблюдаемые макроскопические свойства нанокompозитных материалов.

## **Глава 4 Особенности атомных колебаний в наноструктурированном нитрите натрия**

В **Главе 4** рассмотрены вопросы, связанные с особенностями тепловых колебаний атомов в нанокompозитных материалах на основе пористого стекла со средним диаметром пор 7(1) нм, содержащих внедренный в поры нитрит натрия.

Исследование особенностей тепловых колебаний в этих НКМ принципиально важно для понимания микроскопических механизмов, приводящих к появлению аномально высоких значений диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе и к модификации самого сегнетоэлектрического фазового перехода в НКМ нитрит натрия + пористое стекло.

Из проведенного профильного анализа дифракционных данных, полученных для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ , были получены не только позиционные параметры атомов **Y** и **Z**, но и величины анизотропных тепловых параметров  $\beta_{ij}$ , приведенные в Табл. 4.1 для температур 300, 420 и 460 К [174].

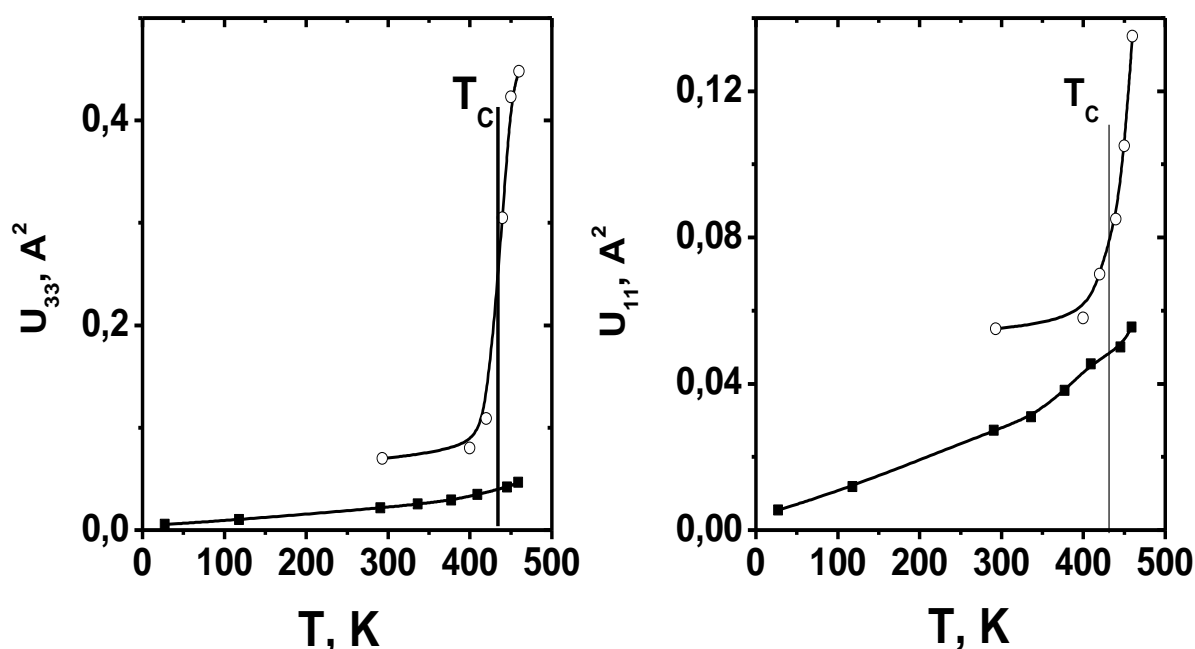
Отличительной чертой температурных зависимостей параметров  $\beta_{ij}$  для нанокompозитного материала является их резкий рост выше  $T_C$  (437 К для массивного материала), что, совместно с данными по температурному поведению интенсивности брэгговских пиков при температурах 400 – 520 К, указывает на «смягчение» структуры в области объемного состояния предплавления. Обращает на себя внимание и тот факт, что параметр  $\beta_{23}$  для кислорода изменяет свой знак при проходе через  $T_C$ , т.е. изменяется наклон эллипсоидов тепловых колебаний для ионов кислорода. Зная величины  $\beta_{ij}$ , не представляет трудности построить температурные зависимости среднеквадратичных смещений ионов в наноструктурированном нитрите натрия.

Таблица 4.1 Результаты профильного анализа дифрактограмм для образца  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ . В скобках приведены ошибки определения параметров. Величины  $\beta^1_{ij}$  для массива взяты из работы [125].

T, K	ион	Y	Z	$\beta_{11}$	$\beta^1_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta^1_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta^1_{33}$	$\beta_{23}$	$\beta^1_{23}$
300	Na	0.534 (4)	0	0.085 (19)		0.020 (11)		0.116 (21)			
	N	0.060 (4)	0	0.101 (9)		0.026 (4)		0.017 (5)			
	O	-0.061 (4)	0.196 (2)	0.188 (20)		0.030 (4)		0.053 (8)		0.0203 (3)	
420	Na	0.521 (12)	0	0.099 (27)	0.055	0.037 (9)	0.014	0.107 (47)	0.027		
	N	0.063 (5)	0	0.174 (18)	0.078	0.042 (6)	0.029	0.042 (9)	0.025		
	O	-0.071 (6)	0.193 (4)	0.196 (28)	0.082	0.036 (14)	0.032	0.071 (17)	0.020	0.024 (10)	0.003
460	Na	0.541 (4)	0	0.195 (10)	0.069	0.032 (5)	0.031	0.305 (12)	0.028		
	N	0.076 (2)	0	0.043 (5)	0.117	0.179 (9)	0.032	0.697 (16)	0.030		
	O	-0.063 (4)	0.189 (3)	1.250 (33)	0.116	0.328 (12)	0.045	0.762 (66)	0.031	-0.428 (33)	0.004

На Рис. 4.1 представлены полученные нами среднеквадратичные смещения для натрия вдоль осей  $x$  и  $z$  в сравнении с величинами соответствующих смещений для массивного нитрита натрия, взятыми из работы [191], а на Рис. 4.2 - среднеквадратичные смещения (RMS displacements) для всех ионов нитрита натрия, внедренного в PG7. Хорошо видно, что начиная с температур 380 - 400 K и по мере приближения к ФП амплитуды тепловых колебаний в наноструктурированном нитрите натрия резко возрастают и достигают значений порядка 1 Å выше ФП, т.е. составляют ~ 25% от параметров элементарной ячейки. На следующем

этапе были построены трехмерные эллипсоиды этих колебаний при температурах ниже (Рис. 4.3) и выше (Рис. 4.4) сегнетоэлектрического ФП. В низкотемпературной фазе амплитуды колебаний и форма эллипсоидов незначительно отличаются от таковых в массивном материале, но выше  $T_C$  картина существенно изменяется: колебания натрия образуют практически плоские диски, перпендикулярные направлению  $[010]$ , смещения кислорода сильно вытянуты вдоль направлений  $[100]$  и  $[001]$ , а смещения азота образуют вытянутые эллипсоиды с наибольшей осью вдоль направления  $[001]$ .



*Рисунок 4.1 Температурные зависимости среднеквадратичных смещений для ионов натрия в НКМ  $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$  (белые точки) и в массивном материале [191] (черные точки). Вертикальная линия – температура ФП в массивном материале.*

В частности при 460 К смещения ионов азота вдоль направления  $[001]$  превышают  $1 \text{ \AA}$ , а для кислорода составляют  $0.93 \text{ \AA}$  и  $1.22 \text{ \AA}$  вдоль направлений  $[100]$  и  $[001]$  соответственно, т.е. превышают 25%

расстояния между ионами кислорода из соседних групп  $\text{NO}_2$  ( $\approx 3.34 \text{ \AA}$  вдоль оси  $c$  и  $\approx 3.68 \text{ \AA}$  вдоль оси  $a$ ).

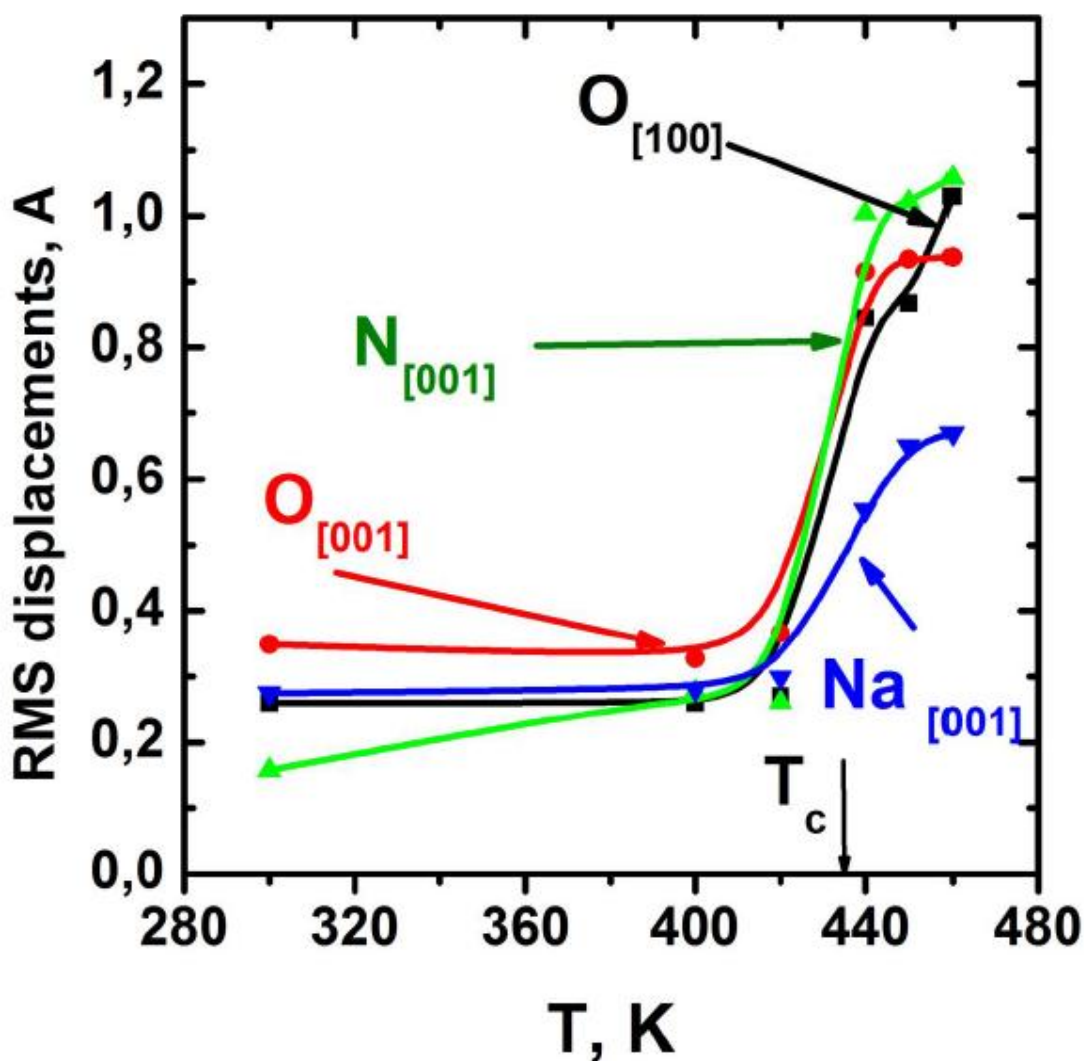
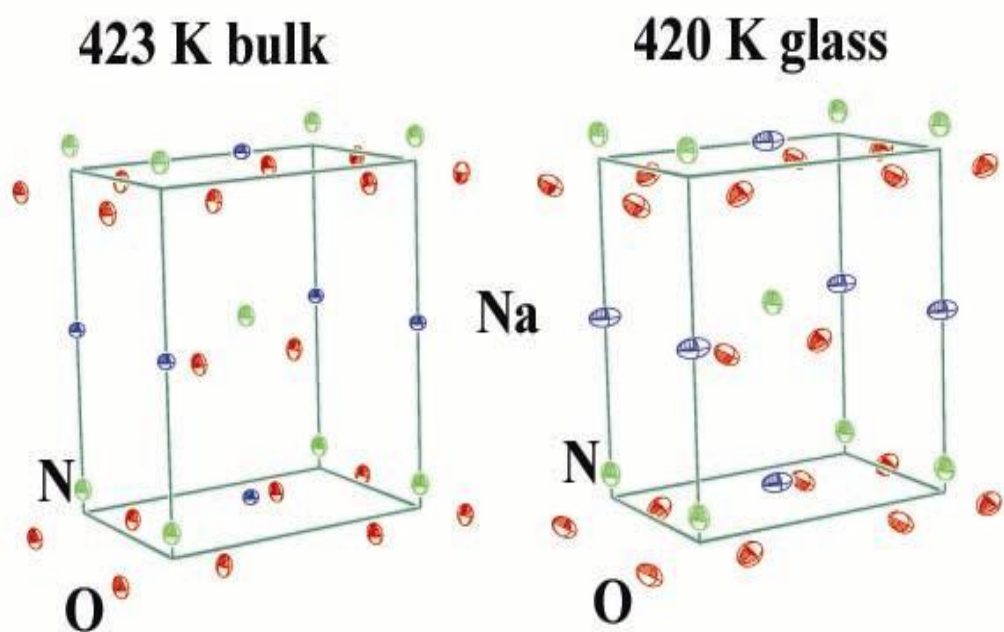


Рисунок 4.2 Температурные зависимости среднеквадратичных смещений для ионов в НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  в указанных на рисунке направлениях. Вертикальная стрелка – температура ФП в массивном материале.

Эти величины значительно превышают эмпирический критерий Линдемана для плавления, который утверждает, что плавление массивного материала начинается, когда средняя величина амплитуд тепловых колебаний превышает 10 – 15 % межатомных расстояний [192 -194].





*Рисунок 4.3 Эллипсоиды тепловых колебаний ионов в массивном (слева)[125] и в наноструктурированном (справа) нитрите натрия ниже  $T_c$ . Ионы кислорода – красные, ионы натрия – синие, ионы азота – зеленые эллипсы. Ось  $b$  направлена вертикально.*

Таким образом эти данные свидетельствуют в пользу формирования объемного состояния предплавления, о котором говорилось в Главе 3. Имея картину смещений ионов в наноструктурированном нитрите натрия, уместно вернуться к вопросу о природе ФП в  $\text{NaNO}_2$ . Как уже ранее говорилось, ФП в нитрите натрия является переходом первого рода и хорошо описывается моделью Изинга [128], и одним из фундаментальных вопросов, связанных с ФП в этом материале, является вопрос о механизме переключения ориентации групп  $\text{NO}_2$ . Таких механизмов предложено 3 (Рис. 4.5):

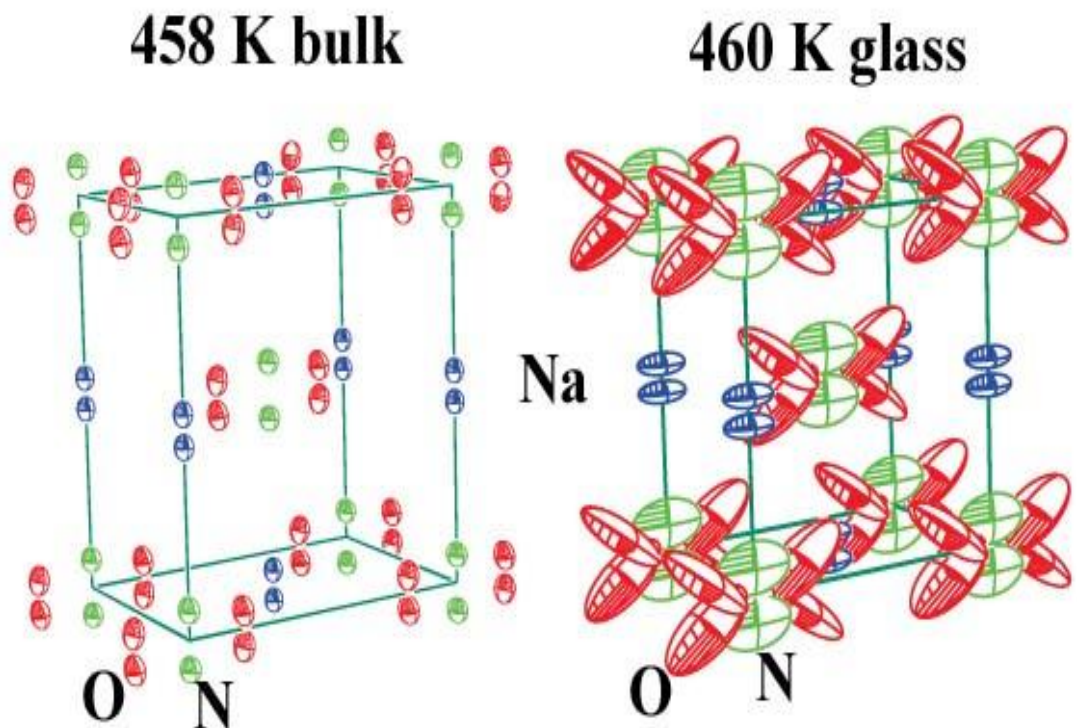
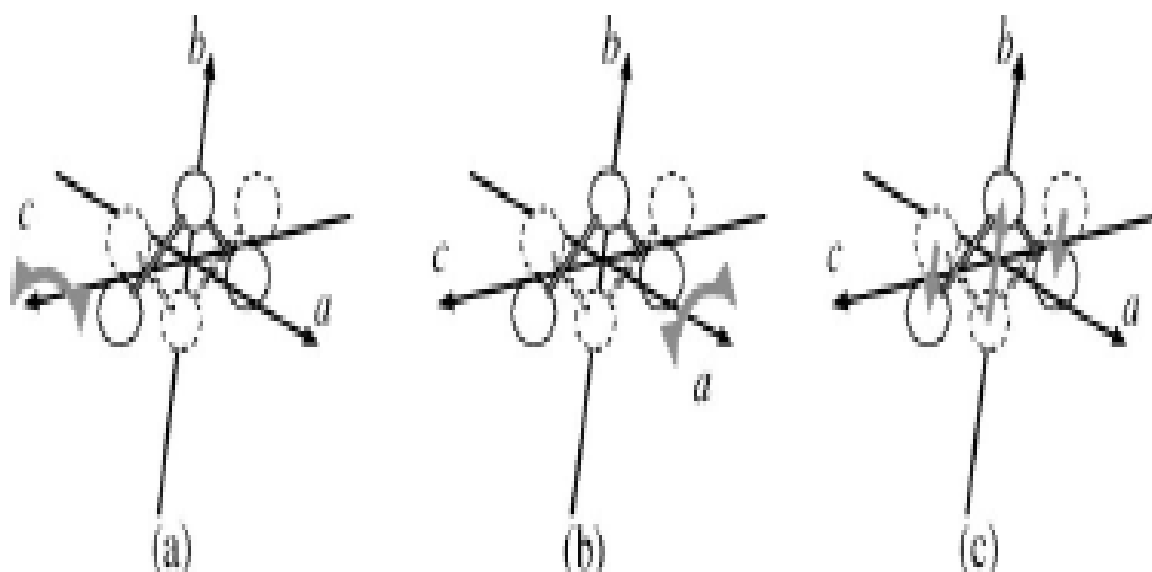


Рисунок 4.4 Эллипсоиды тепловых колебаний ионов в массивном (слева) [125] и наноструктурированном (справа) нитрите натрия выше  $T_C$ . Ионы кислорода – красные, ионы натрия – синие, ионы азота – зеленые эллипсы. Ось  $b$  направлена вертикально.

(a) - вращение групп  $\text{NO}_2$  вокруг оси  $c$ , (b) - вращение групп  $\text{NO}_2$  вокруг оси  $a$ , (c) – туннелирование атомов N через потенциальный барьер между двумя атомами кислорода [195,196]. Большинство существующих результатов поддерживают модель вращения вокруг оси  $c$  [125, 197-202], однако есть работы, свидетельствующие (в первую очередь результаты ИК и рамановской спектроскопии [195, 203-205] в пользу гипотезы о вращении групп  $\text{NO}_2$  вокруг оси  $a$ .



*Рисунок 4.5 Модели изменения ориентации групп  $\text{NO}_2$ . (a) – вращение вокруг оси c. (b) вращение вокруг оси a. (c) – туннелирование азота через барьер между атомами кислорода [196].*

В случае орторомбической симметрии среднеквадратичные смещения  $\langle \mathbf{u}_i^2 \rangle = U_{ii}$  и в работе [206] были сформулированы следующие ограничения на параметры  $U_{ii}$  для ионов азота (N) и кислорода (O) для различных моделей:

- для модели (a)  $U_{22}(\text{N})$  и  $U_{33}(\text{N}) < U_{11}(\text{N})$  и  $U_{22}(\text{O})$ ,  $U_{33}(\text{O}) < U_{11}(\text{O})$ ,
- для модели (b)  $U_{11}(\text{N})$  и  $U_{22}(\text{N}) < U_{33}(\text{N})$  и  $U_{11}(\text{O})$ ,  $U_{33}(\text{O}) < U_{22}(\text{O})$ ,
- для модели (c)  $U_{11}(\text{N})$  и  $U_{33}(\text{N}) < U_{22}(\text{N})$  и  $U_{11}(\text{O})$ ,  $U_{33}(\text{O}) < U_{22}(\text{O})$ .

В работах [191,196] результаты исследования температурной эволюции структуры монокристалла  $\text{NaNO}_2$  методом дифракции рентгеновского излучения были проанализированы с привлечением указанных выше ограничений, и показано, что наиболее адекватной является модель (a).

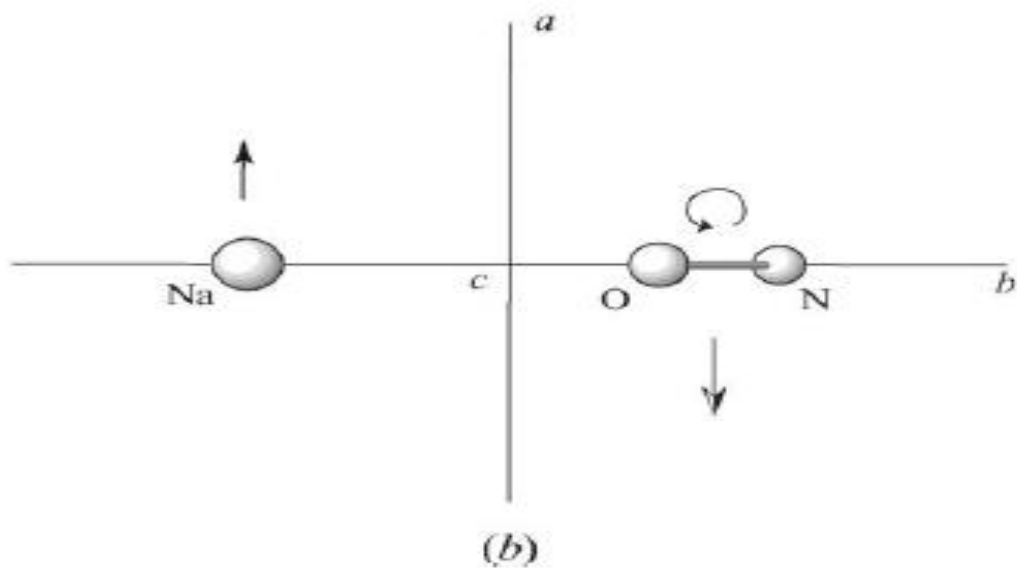
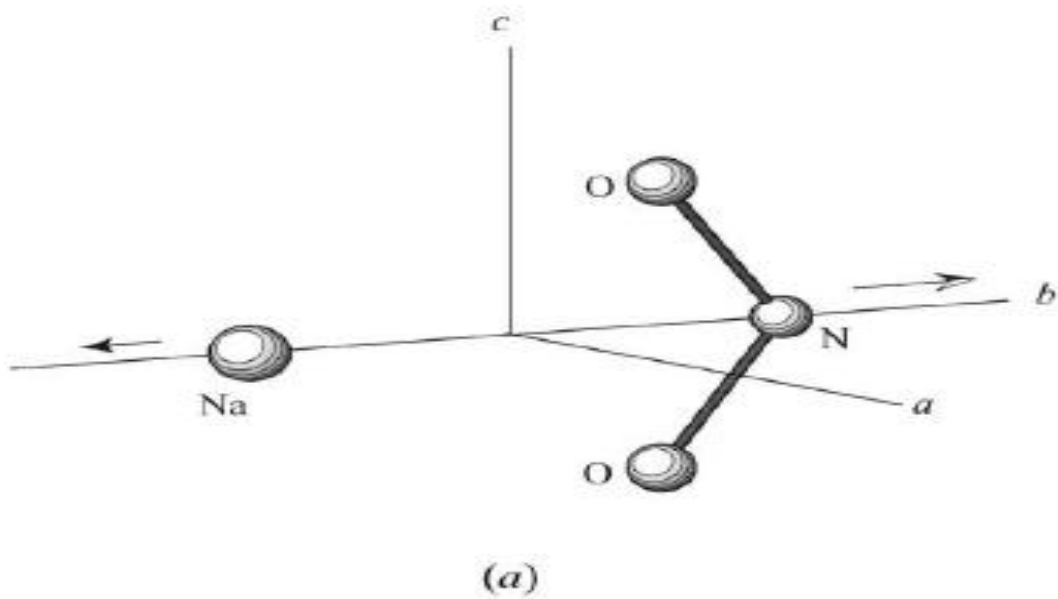


Рисунок 4.6 Схема, иллюстрирующая коррелированные движения ионов  $\text{Na}$  и групп  $\text{NO}_2$ , (a) – противофазные трансляционные смещения вдоль оси  $\mathbf{b}$ ; (b) - противофазные трансляционные смещения вдоль оси  $\mathbf{a}$  и вращательное движение групп  $\text{NO}_2$  вокруг оси  $\mathbf{c}$  (из работы [191]).

Кроме того было также обнаружено, что по мере приближения к температуре ФП появляется не только сильная взаимосвязь между трансляционным сдвигом вдоль оси **b** и вращением вокруг оси **c** для групп  $\text{NO}_2$ , но и взаимосвязь между трансляционными смещениями иона натрия вдоль осей **b** и **c**. Эти данные позволили авторам выдвинуть следующий механизм ФП в нитрите натрия (Рис. 4.6), состоящий из трех сосуществующих этапов:

1 – относительные смещения иона Na и группы  $\text{NO}_2$  вдоль полярной оси **b** увеличиваются при повышении температуры, при этом Na и группа  $\text{NO}_2$  движутся в противофазе (Рис. 4.6а);

2 – в то же время противофазные смещения иона Na и группы  $\text{NO}_2$  вдоль оси **a** и вращательное движение группы  $\text{NO}_2$  вокруг оси **c** также увеличиваются и становятся взаимосвязанными (коррелированными);

3 – кроме того движения 1 и 2 становятся скоррелированными чтобы избежать взаимного отталкивания Na и  $\text{NO}_2$ , и это усиливает вращение группы  $\text{NO}_2$ , приводя к ФП «порядок-беспорядок» в системе групп  $\text{NO}_2$ .

Авторы работы [191] показали, что такая картина хорошо сочетается и с образованием несоизмерной фазы, которая существует в узком температурном интервале ( $\sim 1$  К) между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами.

Таким образом оказывается, что смещения натрия играют важную роль в осуществлении ФП в нитрите натрия. При этом сам ФП является не чистым переходом «порядок-беспорядок», а переходом смешанного типа.

Очевидно, что в случае НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ , в котором эти смещения в области возникновения состояния предплавления становятся существенно больше, можно ожидать перехода от скачкообразного ФП к непрерывному, что и наблюдалось в экспериментах, результаты которых приведены в Главе 3. Кроме того приведенная картина тепловых колебаний ионов позволяет предположить появление прыжковой проводимости в

высокотемпературной фазе, в первую очередь за счет ионов натрия. Для проверки этого предположения мы провели дополнительные измерения времени спин-решеточной релаксации для  $^{23}\text{Na}$  с использованием метода ЯМР [207]. На Рис. 4.7 приведены температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $(T_1)^{-1}$  для массивного нитрита натрия и НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ . Хорошо виден ряд принципиальных отличий:

- для НКМ  $(T_1)^{-1}$  всегда больше, чем для массивного материала;
- в сегнетоэлектрической низкотемпературной фазе обратное время релаксации увеличивается как для НКМ, так и для массива, но в

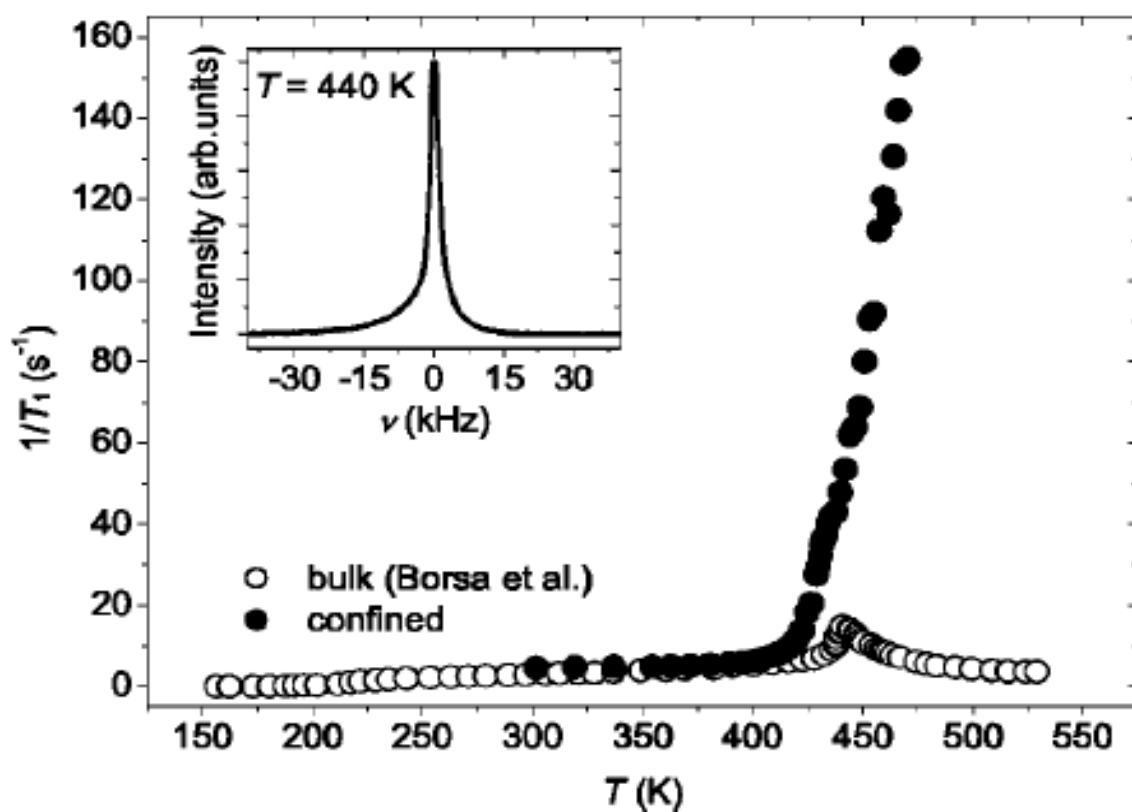


Рисунок 4.7 Температурная зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  для массивного (белые точки из работы [208]) и наноструктурированного (черные точки) нитрита натрия. На вставке – форма линии перехода  $1/2 \rightarrow -1/2$  для  $^{23}\text{Na}$

параэлектрической фазе  $(T_1)^{-1}$  для НКМ продолжает возрастать с повышением температуры, в то время как для массива уменьшается;

- аномалия в зависимости  $(T_1)^{-1}(T)$ , имеющаяся при  $T_C$  для массивного материала, исчезает для нанокompозита на основе PG7, содержащего внедренный в поры нитрит натрия.

Анализ различных релаксационных механизмов, которые могут приводить к росту  $(T_1)^{-1}$  для нанокompозита, проведенный в работе [207], показал, что наиболее подходящим механизмом является самодиффузия ионов натрия между соседними позициями, резко возрастающая при формировании предплавительного состояния. Таким образом выше температуры ФП в НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  возникает прыжковая ионная проводимость благодаря высокой подвижности ионов натрия.

### ***Основные результаты и выводы***

- полученная картина изменения амплитуд тепловых колебаний ионов в наноструктурированном нитрите натрия подтверждает формирование объемного состояния предплавления, характеризуемого большими амплитудами колебаний ионов и «смягчением» решетки, при температурах выше  $T_C$ ,

- анализ данных ЯМР, полученных для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ , подтверждает появление большой подвижности ионов натрия, приводящей к появлению ионной проводимости в НКМ при высоких температурах. Эти результаты хорошо согласуются с данными диэлектрической спектроскопии, указывающей на термоактивационный характер проводимости, наблюдается и совпадение соответствующих температур, при которых эти механизмы реализуются,

- полученные результаты и резкое изменение наблюдаемой картины колебаний ионов в наноструктурированном нитрите натрия в области ФП позволяют прояснить микроскопические процессы, приводящие к

переходу от скачкообразного фазового перехода, характерного для массивного материала, к непрерывному, наблюдающемуся в нанокompозитном материале  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ .

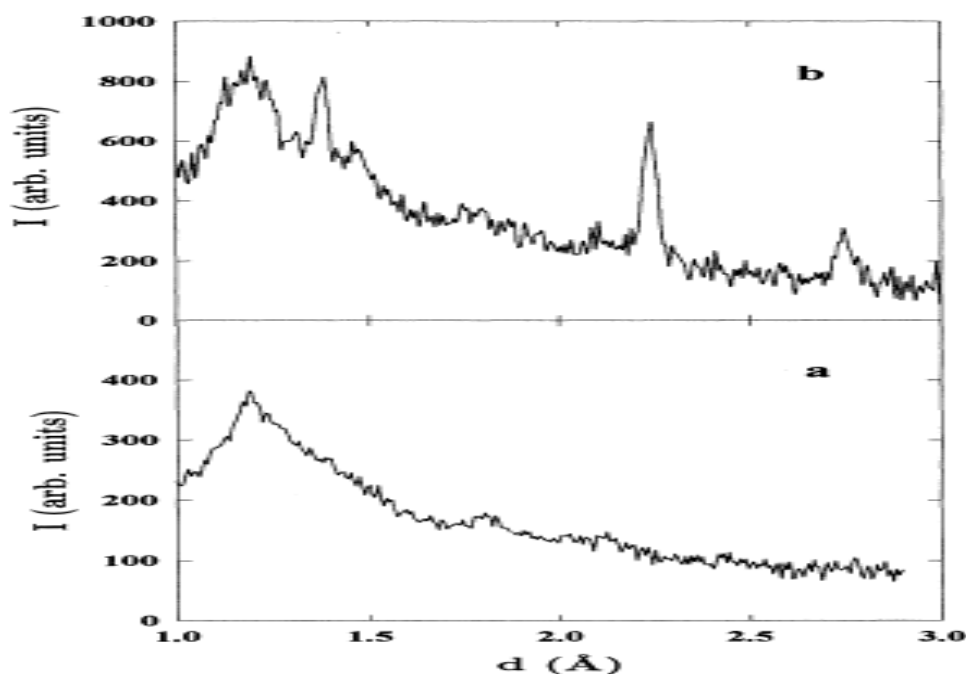


## Глава 5 **Металлы в условиях искусственно ограниченной геометрии.**

В Главе 5 рассматриваются вопросы, связанные с кристаллической структурой металлов в условиях искусственно ограниченной геометрии, приводятся характерные размеры наночастиц, результаты исследования динамики решетки в таких НКМ (на примере свинца и олова в PG7), процессов «плавления-кристаллизации» наноструктурированных легкоплавких металлов и сдвига рентгеновских рентгеновских  $K_{\alpha 1}$  линий для НКМ с внедренными металлами.

### 5.1 Кристаллическая структура легкоплавких металлов, внедренных в пористые стекла, и размеры частиц

Во всех случаях для получения НКМ использовались пористые стекла PG7. На Рис. 5.1 представлены дифрактограммы для композита Hg+PG7 [209] при



*Рисунок 5.1 Нейтронограммы для НКМ Hg+PG7 при комнатной температуре (a) и при 80 К (b)*

комнатной температуре (Рис. 5.1 а) и при 80 К (Рис. 5.1 б). Стабильность поддержания температуры была не хуже  $\pm 1$  °К. Так как общее содержание ртути в образце невелико, то при высоких температурах (выше температуры плавления ртути) наблюдается только фоновый вклад, связанный с рассеянием на окружении образца и аморфном SiO<sub>2</sub>.

При низкой температуре появляются (Рис. 5.1 б) дифракционные пики, соответствующие тригональной структуре массивной ртути. Как видно из Рис. 5.2, на котором приведена температурная зависимость ширины пика (210) с межплоскостным  $d_{hkl}=1.37$  Å при нагреве (белые точки) и при охлаждении (черные точки), ширина дифракционного пика практически не зависит от температуры. Пунктирная линия на рисунке – инструментальная ширина линии при этом  $d$ , полученная из рассеяния на стандартном образце. Размер наночастиц ртути в PG7 после учета разрешения оказался равен 7(0.5) нм и совпадает со средним диаметром пор в PG7. Это не удивительно, так как ртуть не смачивает стекло и можно ожидать формирования сферических частиц.

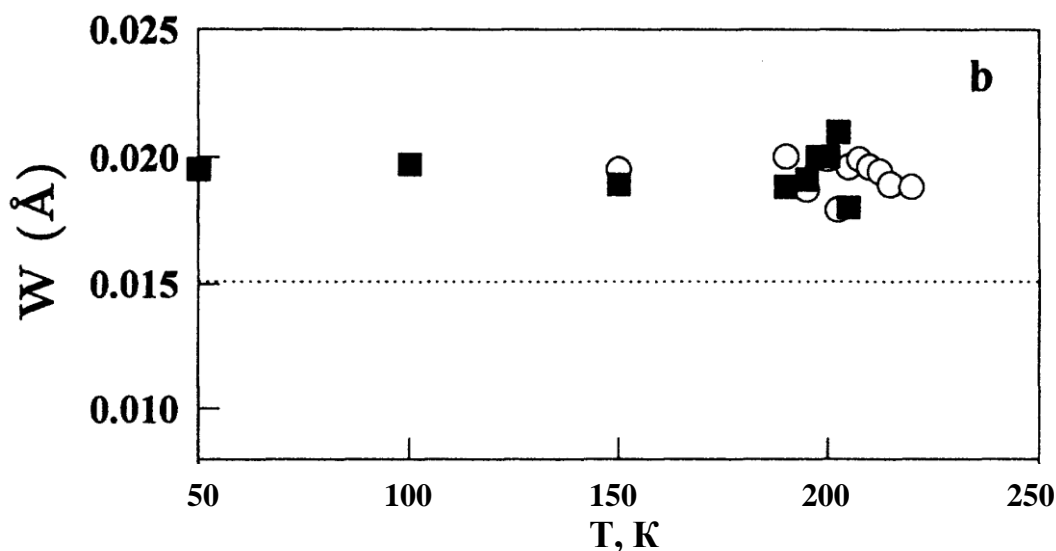
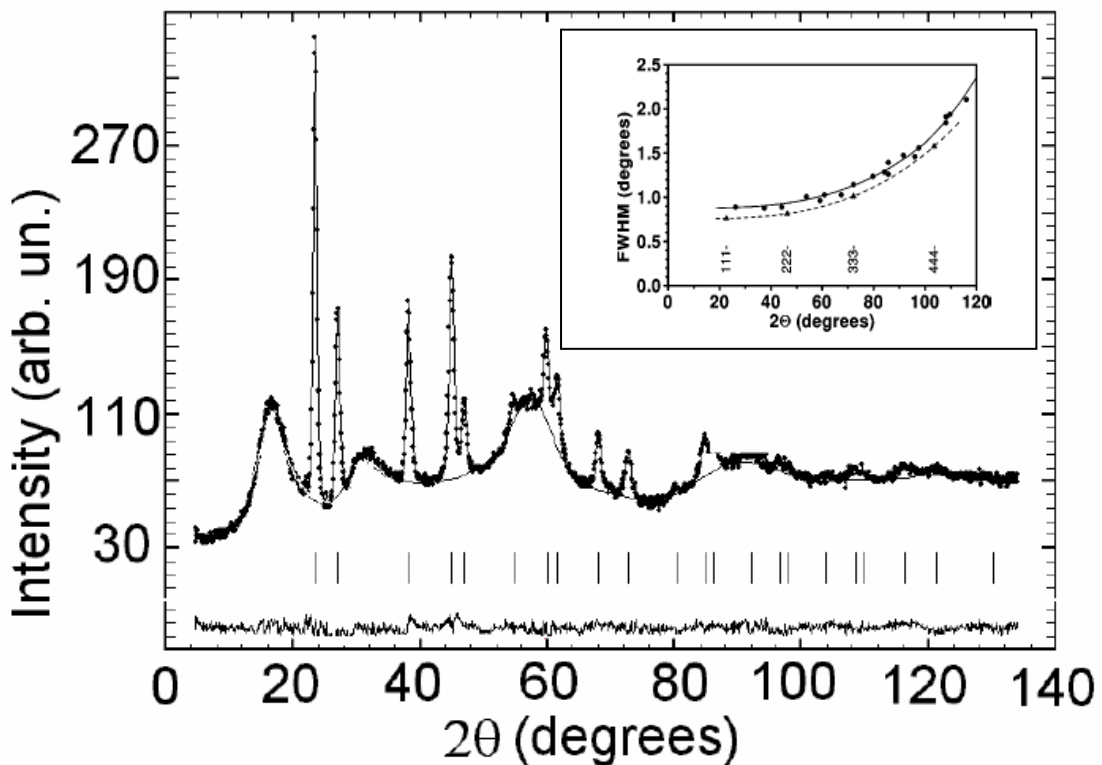


Рисунок 5.2 Температурная зависимость ширины дифракционного пика (210) для НКМ Hg+PG7 при нагреве (белые точки) и охлаждении (черные точки). Пунктирная линия – инструментальная ширина линии при  $d_{hkl}=1.37$  Å

Дифрактограммы для НКМ Pb+PG7 приведены на Рис. 5.3 (дифракция нейтронов при  $\lambda=1.118 \text{ \AA}$  из работы [210]) и Рис. 5.4 (дифракция рентгеновских лучей на излучении  $\text{CuK}\alpha= 1.54 \text{ \AA}$  [211]). Профильный анализ, проведенный в работе [210], показал, что наблюдаемое уширение линий связано с размерным эффектом, а внутренние напряжения малы практически вплоть до температуры плавления. Следует обратить внимание на угловые зависимости ширин отражений для различных семейств упругих пиков,



*Рисунок 5.3 Нейтронограмма для НКМ Pb+PG7 при 300 К. Точки – эксперимент, линия – результат подгонки, вертикальные штрихи – положения упругих пиков для свинца. Внизу – невязка между расчетным и экспериментальным спектрами. На вставке - зависимость ширин отражений от угла рассеяния. Из работы [210]*

приведенных на вставках Рис. 5.3 и Рис. 5.4. Хорошо видно, что в обоих случаях для отражений типа (hhh) эти ширины явно меньше, в то время как

для массивного металла никаких подобных аномалий не наблюдается (вставка на Рис. 5.4). Это означает, что наночастицы свинца имеют анизотропную форму с размером вдоль направления  $[111]$  несколько большим, чем во всех остальных направлениях. В работе [210] показано, что эта анизотропия сохраняется при нагреве практически вплоть до плавления, при этом в направлении  $[111]$  наночастица имеет резкую границу (профиль

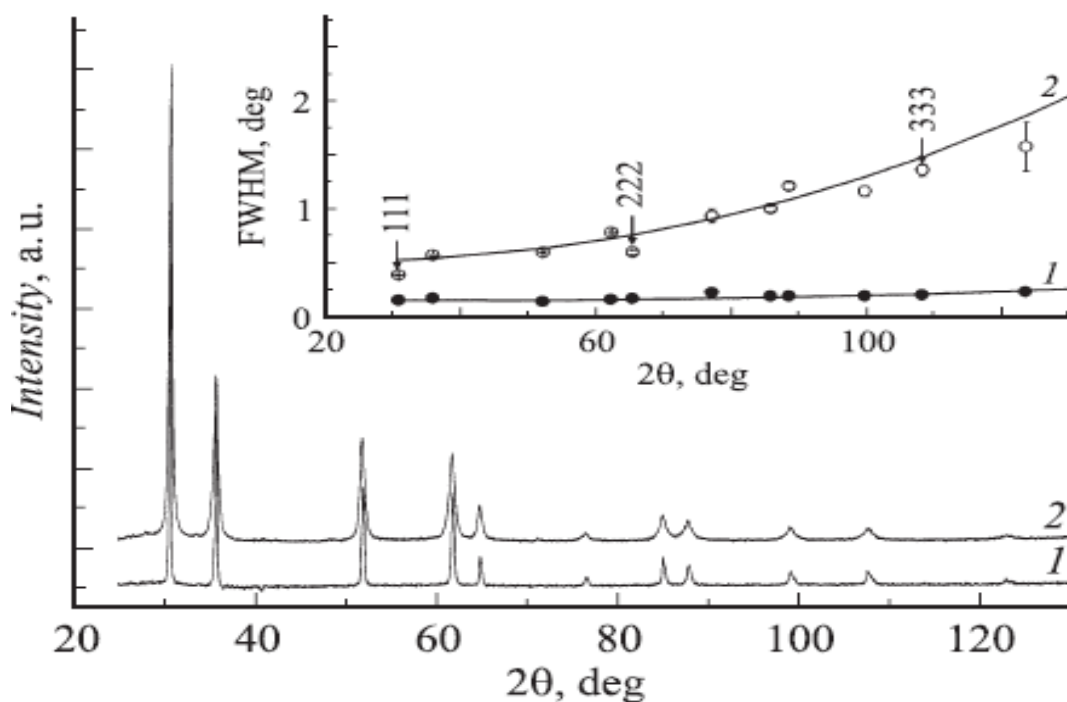
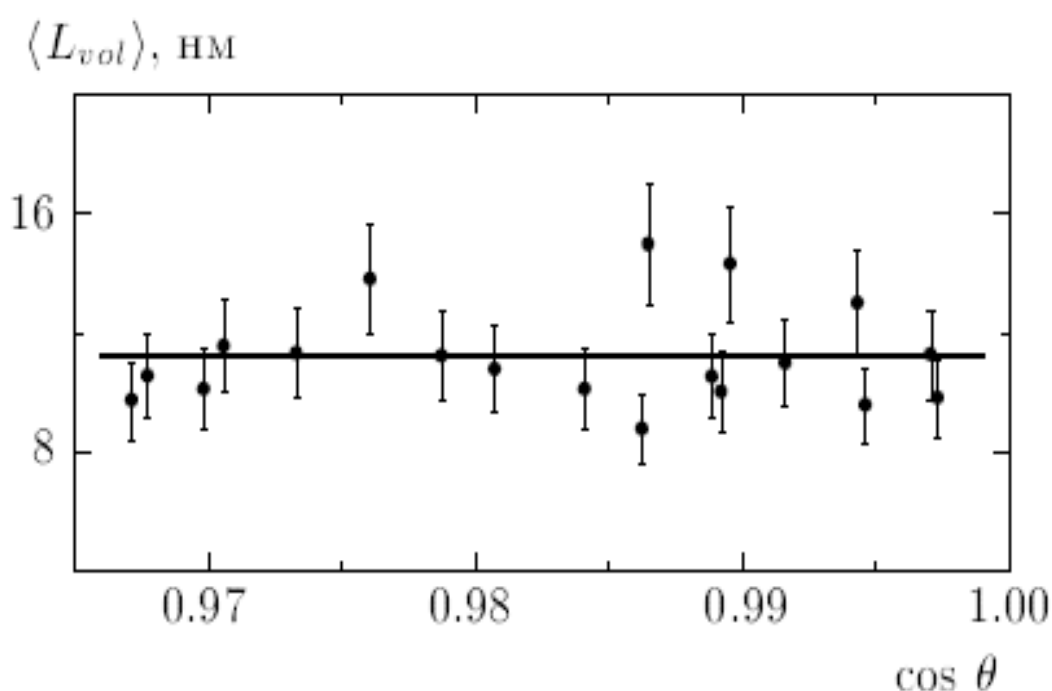


Рисунок 5.4 Рентгеновские дифрактограммы для массивного (1) и наноструктурированного (2) свинца при комнатной температуре. На вставке угловые зависимости FWHM рефлексов для массивного (1) и наноструктурированного (2) свинца.

этих отражений описывается гауссианом), а форма линии для прочих направлений близка к лоренциану, т.е. в этих направлениях граница наночастицы размыта. Оценки размера наночастиц свинца, сделанные и данных рентгеновской дифракции, составляют 15(1) нм вдоль  $[111]$  и

11(0.5) нм для остальных направлений и хорошо совпадают с ранее полученными из рассеяния нейтронов [210] (~15 нм и 10 нм при комнатной температуре, соответственно). Такая форма связана с особенностями кристаллизации нанометровых частиц свинца в равновесном состоянии, описанными в работе [212].

Исследования кристаллической структуры и определение размеров наночастиц олова [213] проводились нами на дифрактометре, установленном на станции ID09 синхротронного источника ESRF. Измерения выполнены



*Рисунок 5.5 Дифракционные размеры наночастиц олова в НКМ Sn+PG7, вычисленные из ширин различных брэгговских пиков.*

на длине волны  $\lambda = 0.41458 \text{ \AA}$ . Как видно из Рис. 5.5 для олова в PG7 никакой регулярной зависимости ширин упругих пиков от угла рассеяния не наблюдалось. Средний размер наночастиц олова составил  $11.2 \pm 1.7 \text{ нм}$ .

На Рис. 5.6 представлены рентгеновские дифрактограммы для композита Pd+PG7, полученные на излучении  $\text{CuK}_\alpha = 1.54 \text{ \AA}$  [214].

Растретая монокристаллическая пластина кремния использовалась в данном случае для определения приборной ширины упругих отражений. Как видно из вставки на рисунке для наночастиц палладия тоже характерна некоторая анизотропия формы с характерными размерами 14(1.5) нм и 10(1) нм.

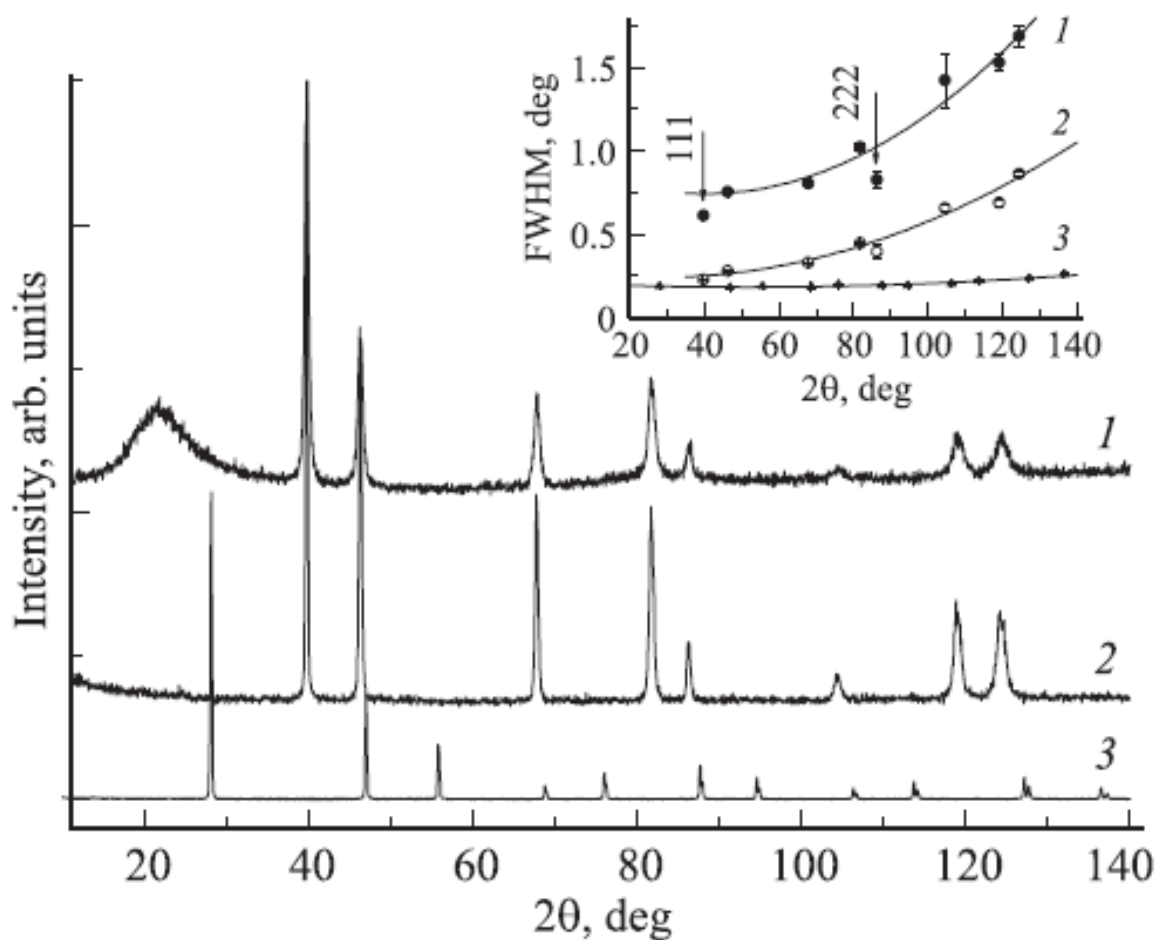


Рисунок 5.6 Дифрактограммы металлического палладия, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм (1), массивного металлического палладия (опилки) (2) и кремния (порошок растретой монокристаллической пластины) (3). На вставке — полные ширины на полувысоте рефлексов этих дифрактограмм (FWHM).

Во всех этих исследованных НКМ кристаллическая структура наночастиц соответствовала структуре соответствующего массивного металла. При анализе зависимости ширины пика от угла рассеяния вклада, связанные с размерным эффектом и с возможным наличием внутренних напряжений в частицах, разделялись по методу Холла-Вильямса [215] благодаря их разной угловой зависимости, либо непосредственно из профильного анализа

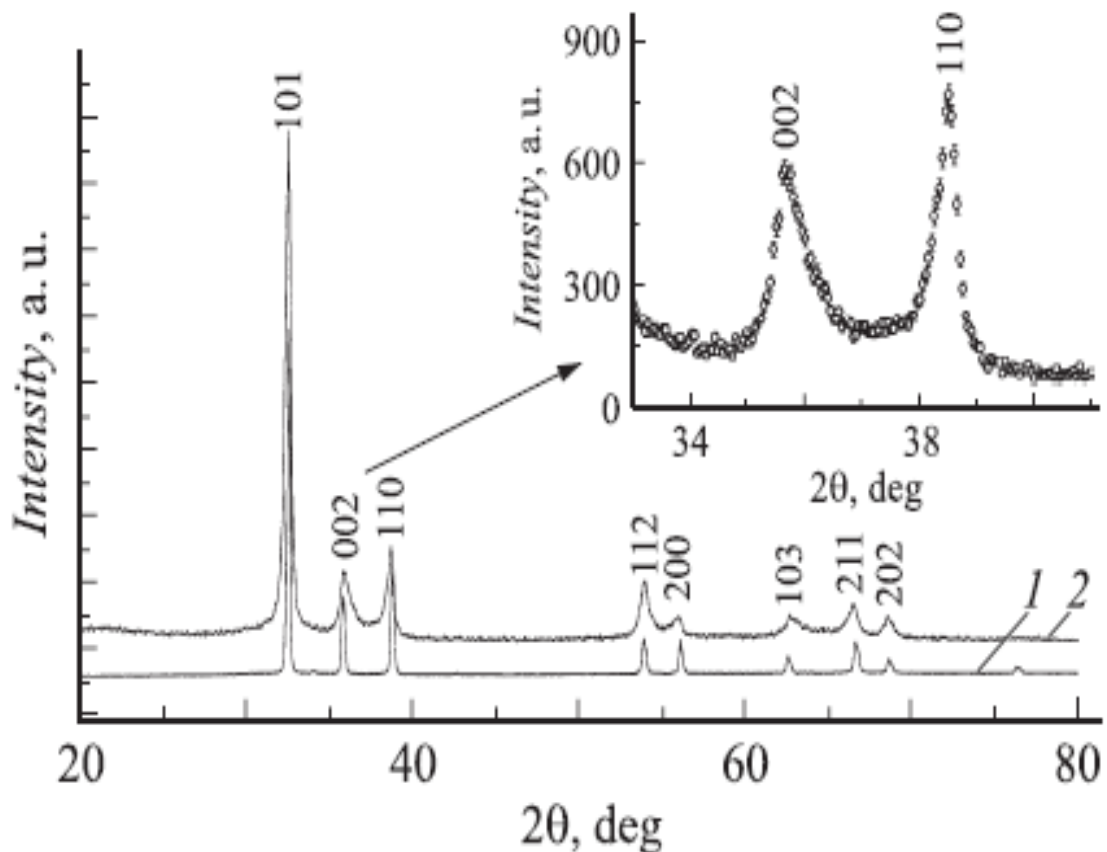
Более интересная ситуация наблюдалась для наночастиц индия в PG7. На Рис. 5.7 приведены дифрактограммы для массивного и наноструктурированного индия. Несмотря на то, что оба спектра похожи и соответствуют объемцентрированной тетрагональной решетке с симметрией  $I4/mmm$ , тем не менее виден ряд отличий, которые ранее не наблюдались:

- положения максимумов для НКМ немного отличаются от положений максимумов для массива,
- большинство пиков для НКМ асимметричны (вставка на Рис. 5.7),
- полная ширина пиков на полувысоте не имеет монотонной зависимости от угла рассеяния как для наночастиц палладия и/или свинца, представленных ранее на вставках Рис. 5.4 и 5.6.

Как показал детальный анализ, наблюдаемая асимметрия пиков не может быть вызвана расщеплением  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ -линий меди [215], которое мало по сравнению с размерным уширением отражений для наноструктурированных металлов и «тонет» в экспериментальной точности. Кроме того такой эффект не наблюдался для наночастиц других металлов, внедренных в PG7, исследование структуры которых проводилось в тех же экспериментальных условиях.

Подобные искажения формы линии («зуб пилы») могут наблюдаться при дифракции на двумерных объектах [81]. Однако, во-первых, в случае практически полного заполнения пор при введении из расплава под

давлением ожидать появления двумерных агломератов индия вряд ли следует; во-вторых, для НКМ с индием для разных отражений «зуб пилы» оказывается уширен (а сдвиг пика направлен) как в сторону больших, так и в сторону малых углов рассеяния, что для двумерных объектов ранее не наблюдалось.



*Рисунок 5.7 Дифракционные спектры для массивного (1) и наночастиц (2) индия. На вставке – область отражений (002) и (110) в увеличенном масштабе*

Таким образом возможное проявление двумерности исследуемых объектов к наблюдаемому в эксперименте явлению отношения не имеет. Последней известной нам причиной наблюдаемых искажений может быть отличие кристаллической структуры внутри и на поверхности (или в поверхностном слое) наночастицы. Действительно в работах [55, 216]



наблюдался переход от обычной для массивного материала тетрагональной  $I4/mmm$  структуры к ГЦК  $Fm3m$  структуре для наночастиц индия размером менее 7 нм. Была разработана качественная модель строения наночастицы In, состоящая из «ядра» частицы с сохраняющейся тетрагональной структурой и достаточно развитого поверхностного слоя, в котором происходит искажение тетрагональной симметрии в процессе плавного перехода к кубической  $Fm3m$  структуре, характерной для ультрамалых свободных частиц индия [55]. В рамках такой модели мы смогли качественно смоделировать экспериментальный дифракционный спектр [211] и оценить форму и размеры наночастиц, которые, как и в случае свинца, оказались анизотропными с двумя характерными размерами:  $\sim 15$  нм вдоль направления [111] и  $\sim 11$  нм в других направлениях.

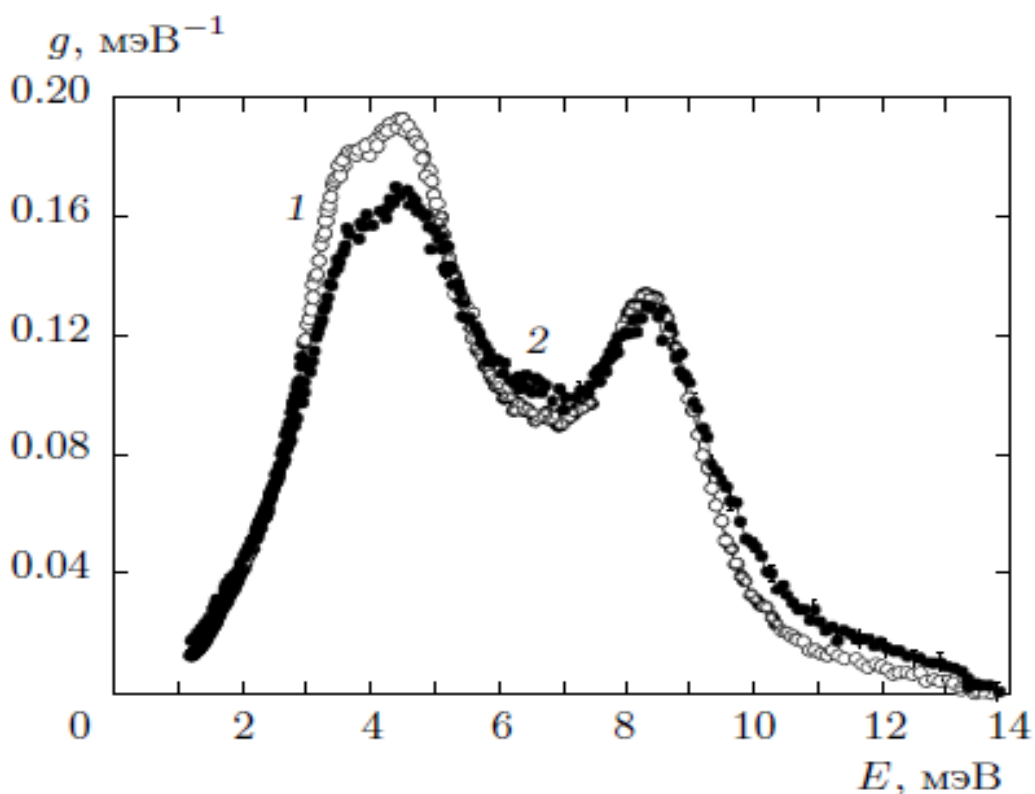
## **5.2. Динамика решетки в наночастицах свинца и олова**

### **5.2.1. Фононные спектры частиц свинца в PG7.**

Особенности динамики решетки наночастиц свинца в НКМ на основе PG7 и массивного материала при температуре 300 К исследовались методом неупругого рассеяния нейтронов на времяпролетном спектрометре IN6 в институте Лауэ-Ланжевена. Так как основные изменения в спектре тепловых колебаний наноструктурированного свинца ожидалось в области малых энергий ( $E < 4$  мэВ) и именно в этой области требовалось максимальное разрешение по энергии, то измерения проводились на длине волны падающих нейтронов  $\lambda = 5.42$  Å (энергия нейтронов  $E_0 = 3.1$  мэВ). При этой энергии удалось реализовать разумный компромисс между разрешением по энергии (70  $\mu$ эВ) и интенсивностью падающего пучка. Детальное описание процедуры проведения измерений представлено в работе [217]. Обработка результатов проводилась в

некогерентном приближении [218] с помощью самосогласованной итерационной процедуры, приведенной в работе [219].

На Рис. 5.8 и 5.9 приведены полученные спектры для массивного материала и наночастиц свинца в PG7. Фононный спектр массивного материала при 300 К (Рис. 5.8) хорошо согласуется с известными результатами [220], если учесть, что в данной работе представлен спектр, рассчитанный на основе данных о дисперсии фононов при  $T=80$  К. Из Рис. 5.9 хорошо видно, что плотность фононных состояний в наночастицах Pb при  $E < 2.5$  meV заметно превышает плотность состояний в массивном материале, т.е. для наночастиц свинца происходит «смягчение» спектра колебаний.



*Рисунок 5.8 Спектры тепловых колебаний массивного Pb (1) и наночастиц (2) свинца*

Это подтверждается и данными по измерению низкотемпературной теплоемкости данного НКМ, проведенными в работе [221], в которой, в частности, показано, что температура Дебая для НКМ Pb+PG7 составляет  $\Theta_D(0) = 84$  К (для массива  $\Theta_D(0) = 105$  К). В области энергий  $E > 9$  meV спектр колебаний в наночастицах свинца лежит существенно выше соответствующего спектра для массивного материала (Рис. 5.8).

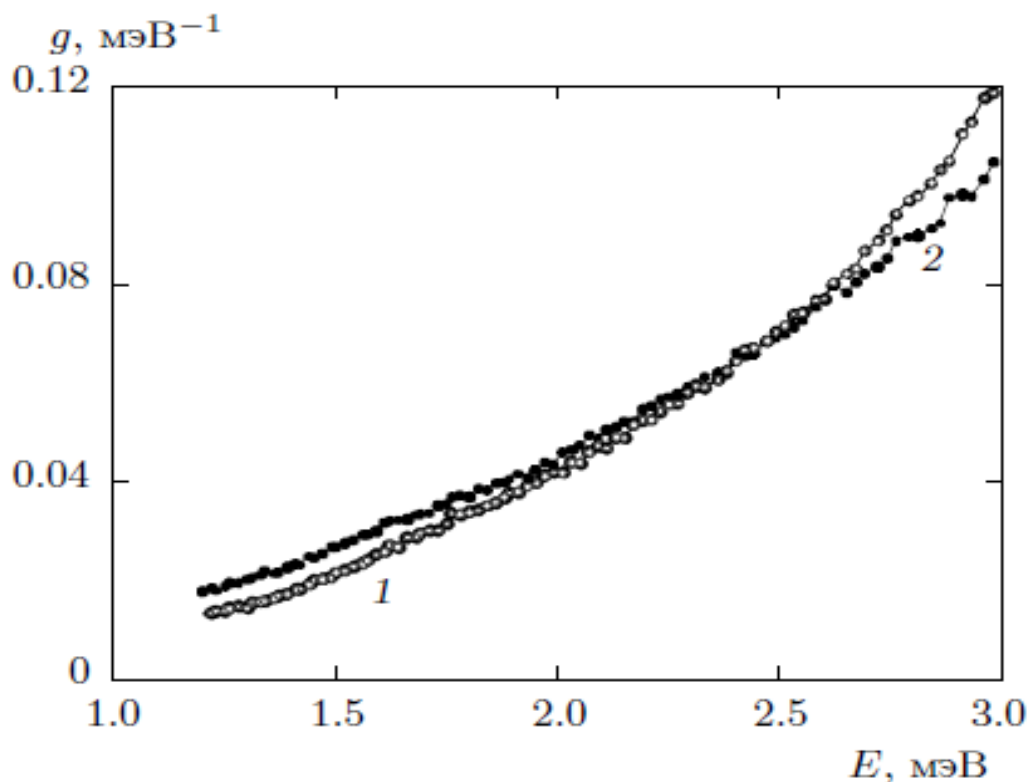


Рисунок 5.9 Спектры тепловых колебаний массивного Pb (1) и наночастиц (2) свинца при  $E < 3$  meV

Таким образом можно утверждать, что для ультрадисперсных частиц свинца характерно общее уширение спектра тепловых колебаний как при низких, так и при высоких энергиях. Кроме того имеет место размытие особенностей спектра, отвечающих спектральной плотности поперечных и продольных акустических колебаний вблизи границы зоны Бриллюэна. По

полученным спектрам вычислены средние термодинамические параметры (Табл. 5.1), характеризующие атомную динамику массивного и наноструктурированного свинца. Из таблицы следует, что среднеквадратичные тепловые смещения атомов при RT для массива и наночастиц практически не отличаются (в пределах ошибок), но спектр колебаний наночастиц в среднем несколько более жесткий по сравнению с массивным материалом. Эти данные хорошо согласуются с результатами, изложенными в работе [210], в которой атомные колебания исследовались методом структурной нейтронографии.

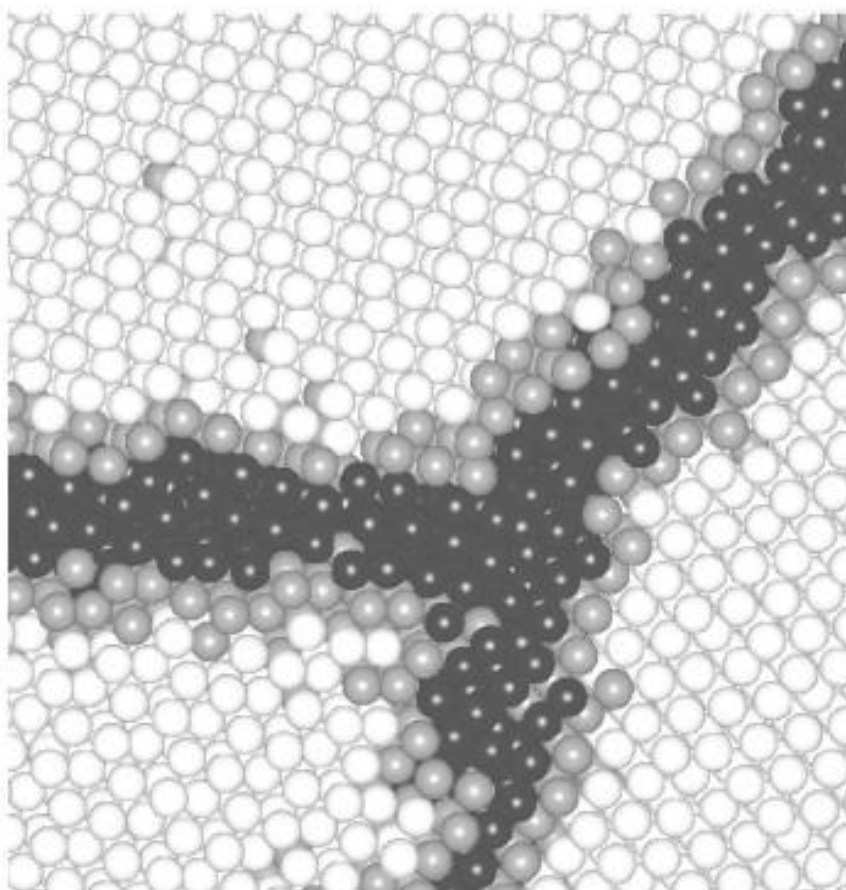
*Таблица 5.1 Средние термодинамические параметры массивного и наноструктурированного свинца при T=300 K, вычисленные из полученных спектров тепловых колебаний.*

Образец	$\langle u^2 \rangle, 10^{-2} \text{ \AA}^2$	$\langle E_{sp} \rangle, \text{ meV}$	$\langle B \rangle, \text{ н/м}$
Массивный свинец	2.740±0.003	5.82±0.03	31.5±0.2
Наночастицы свинца	2.76±0.01	6.1±0.1	35.1±0.8

*Примечание:  $\langle u^2 \rangle$  - среднеквадратичные тепловые смещения атомов,  $\langle E_{sp} \rangle$  - средняя по спектру энергия колебаний,  $\langle B \rangle = M \langle E^2 \rangle / \hbar^2$  – средняя константа связи.*

В настоящее время существует довольно много работ, посвященных моделированию спектров возбуждений в ультрамалых частицах FCC (ГЦК) металлов [222-225], в которых показано, что подобные материалы надо рассматривать как состоящие из трех групп атомов с разным

ближним порядком: группа, в которой исходная симметрия материала сохраняется, по меньшей мере, до четвертой координационной сферы (белые шарики на Рис. 5.10, PFCC – perfect FCC для наночастиц Ni на Рис. 5.11), вторая группа – это та, в которой исходная симметрия сохраняется вплоть до 3-ей координационной сферы (серые шарики Рис. 5.10, GFCC – good FCC структура на Рис. 5.11), и последняя группа – атомы с другой структурой (черные шарики Рис. 5.10, grain boundary – GB на Рис. 5.11) на границе зерен.



*Рисунок 5.10 Схема устройства интерфейса между атомами никеля из трех соседних наночастиц. Размер схемы  $12 \times 12$  нм. Белые шарики – PFCC, серые – GFCC, черные – GB (см. текст), из работы [222].*

На Рис. 5.11 приведено сравнение расчетных спектров для наночастиц никеля с размерами 5 и 12 нм и массивным материалом, а на Рис. 5.12 – приведены экспериментальные данные (в сравнении с массивным Ni), полученные в работе [225] для наночастиц никеля методом неупругого рассеяния нейтронов. В первую очередь обращает на себя внимание подобие спектров, полученных для никеля, и спектров, полученных для наночастиц свинца в нашей работе: и там, и там наблюдается уширение спектра возбуждений как в сторону низких, так и в сторону высоких энергий.

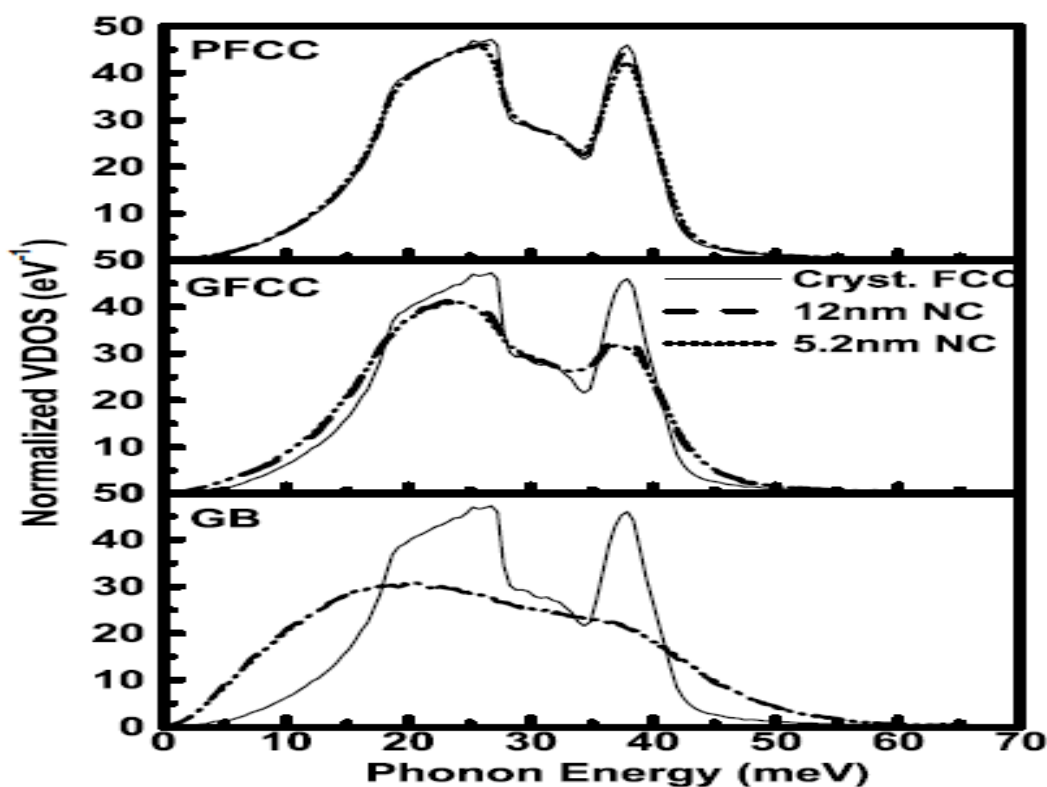


Рисунок 5.11 Отнормированные парциальные VDOS для наночастиц Ni со средними размерами зерен 5 и 12 нм: PFCC—perfect fcc; GFCC—good fcc и GB—grain boundary атомы в сравнении с массивным Ni, из работы [222].

Причем, как видно из сравнения Рис. 5.11 и 5.12 это уширение связано с атомами, находящимися в приповерхностном слое (слоях) и на интерфейсе между зернами. При этом следует отметить, что именно атомы на границе зерен (на интерфейсе) вносят наибольший вклад в общее уширение спектра возбуждений. Методы молекулярной динамики показали [226], что уширение спектра в область высоких энергий связано с пространственно ограниченными модами, возникающими на границе зерен (в области атомов типа GB). Это связано с тем, что на границе возникает корреляция: чем меньше соседей, тем короче для связи между соседними атомами [226], т.е. тем больше константа связи.

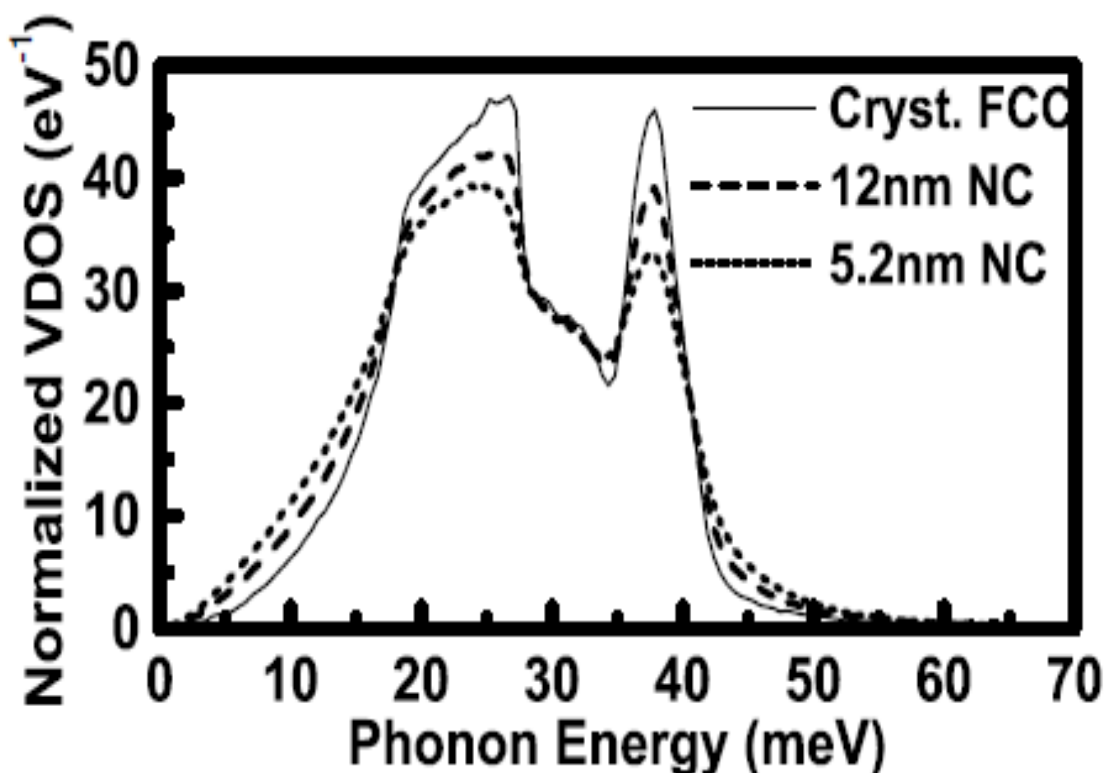
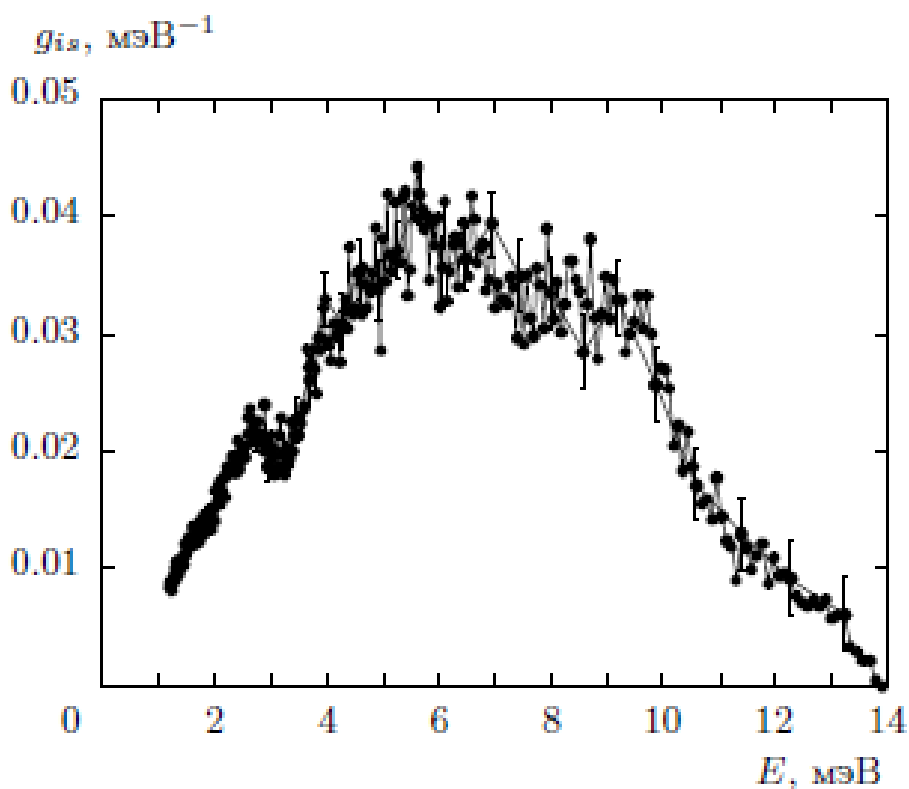


Рисунок 5.12 Отнормированные полные экспериментальные VDOS для наночастиц Ni со средними размерами зерен 5 и 12 нм в сравнении с массивным Ni, из работ [222,225].

Проведенные расчеты показали, на границе длина связи димера (группы из двух соседних атомов) для Ag (2.53 Å), Cu (2.22 Å), Ni (2.15 Å) и Fe (2.02 Å) [227] оказывается короче, чем для массивных металлов на 12.5 % для Ag, 13.2 % для Cu, 13.6 % для Ni и 18.6 % для Fe. Экспериментально эффект уширения спектра наблюдался для наночастиц Fe [228,229], Ni<sub>3</sub>Fe [230], Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub> [231].

Воспользовавшись этими представлениями и имея информацию о размере и форме наночастиц свинца, полученными из дифракционных исследований, на следующем этапе мы построили спектр тепловых колебаний атомов свинца, локализованных на поверхности и в интерфейсном слое, представленный на Рис. 5.13.



*Рисунок 5.13 Спектр тепловых колебаний атомов свинца, локализованных на поверхности наночастиц и в интерфейсном слое.*



Хорошо видно, что в области высоких энергий спектр колебаний простирается существенно дальше, чем граничная энергия колебаний в массивном свинце ( $\sim 10$  мэВ). Это уширение спектра связано, в первую очередь со взаимодействием атомов олова со стенками матрицы.

Спектр тепловых колебаний для аморфного стекла (а, следовательно, и межатомное взаимодействие) в целом заметно жестче, чем для олова: максимальная энергия колебаний в стекле достигает 160 meV, а плотность состояний при малых энергиях невелика [232,233]. На границе наночастица-матрица для атомов олова образуются силовые связи с атомами кремния и кислорода. Это приводит к тому, что тяжелым атомам олова «навязываются» нехарактерные для них более высокие частоты колебаний.

Возможен и второй вклад в эту область энергий, связанный с появлением пространственно-ограниченных мод колебаний, возникающих в пределах самих границ соседствующих наночастиц, возможное появление которых указано в работе [226].

### 5.2.2. Фононные спектры частиц олова в PG7

Принципиальным отличием  $\beta$ -Sn от Pb является то, что в элементарной ячейке 2 атома, а не один, как в свинце, т.е. помимо 3 акустических фононных ветвей существуют и 3 оптические. Для исследования динамики решетки НКМ на основе PG7, содержащем природную смесь изотопов Sn, и массивного олова, обогащенного изотопом  $^{119}\text{Sn}$ , использовался метод ядерного неупругого рассеяния (ЯНР) синхротронного излучения [234-239]. Метод ЯНР основан на резонансном поглощении рентгеновского излучения низкоэнергетическими ядерными уровнями. Чрезвычайно малая энергетическая ширина ядерного резонанса позволяет использовать его как встроенный анализатор энергии. Ядра с мёссбауровским изотопом могут возбуждаться рентгеновским фононом с

энергией, отличающейся от точной энергии ядерного резонанса на некоторую величину  $\pm\Delta E$ , только если одновременно в кристалле рождается или поглощается фонон с именно этой энергией  $\Delta E$ . Таким образом при сканировании по энергии падающего излучения вблизи энергии ядерного резонанса обеспечивается измерение парциальной плотности колебательных состояний атомов, содержащих ядра с выбранным ядерным уровнем. В данном эксперименте [213] для измерения фононного спектра олова использовался ядерный уровень изотопа  $^{119}\text{Sn}$  (его в природной смеси около 8 %), энергия возбуждения которого составляет 23.879 кэВ. При этом измеряется парциальный спектр тепловых колебаний именно атомов олова независимо от того, в каком окружении они находятся.

Для уменьшения вклада многофононных процессов измерения проводились при  $T=32$  К. На Рис. 5.14 вверху представлены плотности колебательных состояний для массивного и наноструктурированного олова. На этом рисунке отчетливо выделяются пики, связанные с акустическими ( $E \approx 5$  meV) и оптическими ( $E \approx 15$  meV) колебаниями. Положение этих особенностей, их взаимная интенсивность и величина граничной энергии для массивного олова хорошо согласуются с результатами работ [240-243].

Обнаружено небольшое «ужесточение» спектра и увеличение максимальной энергии ( $E_{\text{max}} \sim 18$  мэВ) по сравнению с энергией 17.5 мэВ, полученной в работах [240,243] при  $T$  100 - 110 К.

Это «ужесточение», по-видимому, связано с тем, что при понижении температуры в «белом» олове происходит уменьшение параметров решетки и увеличение упругих модулей [244].

Для наночастиц олова также, как и для наночастиц свинца, плотность состояний в области низких энергий (вставка на Рис. 5.14 вверху)

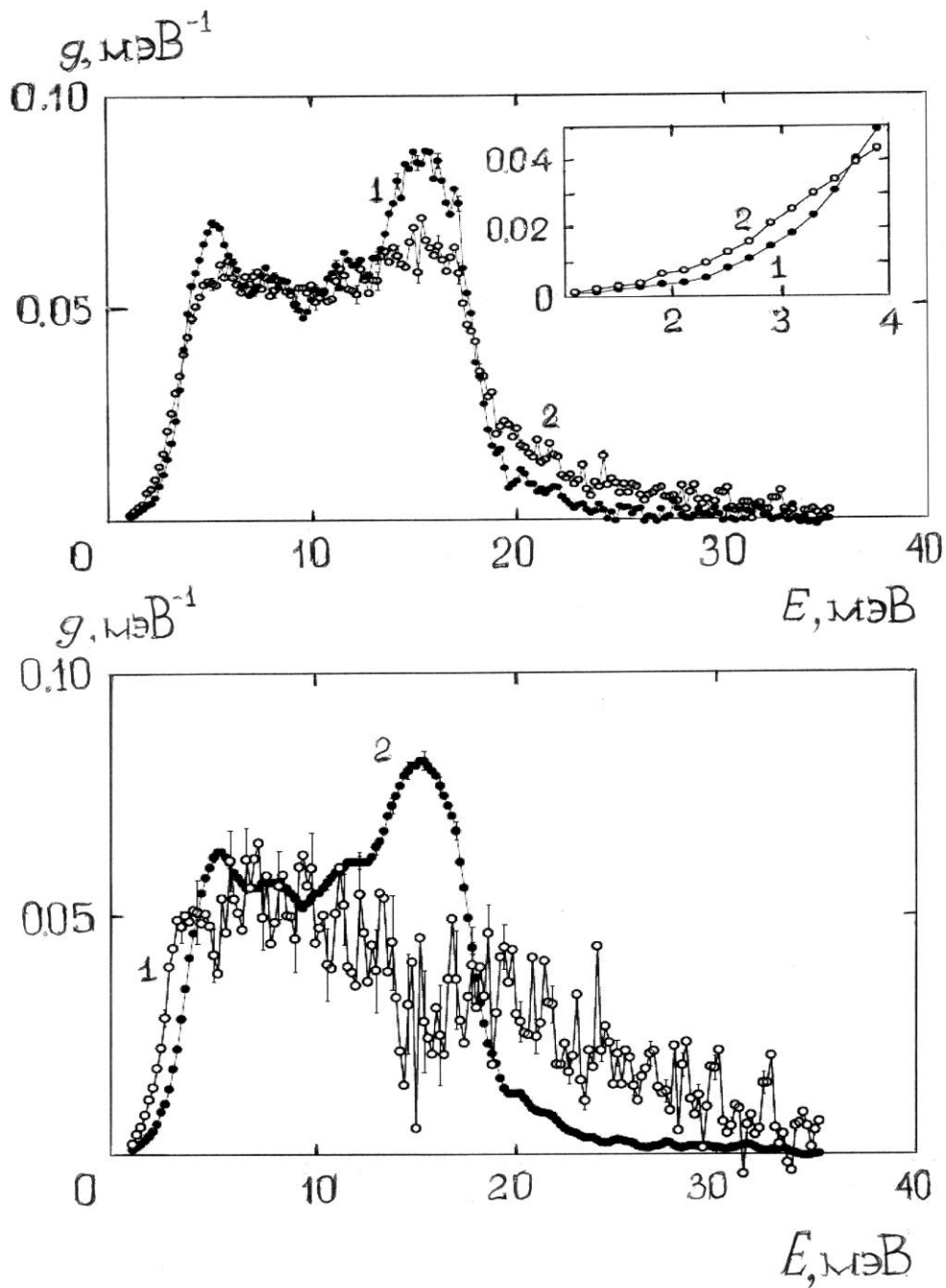
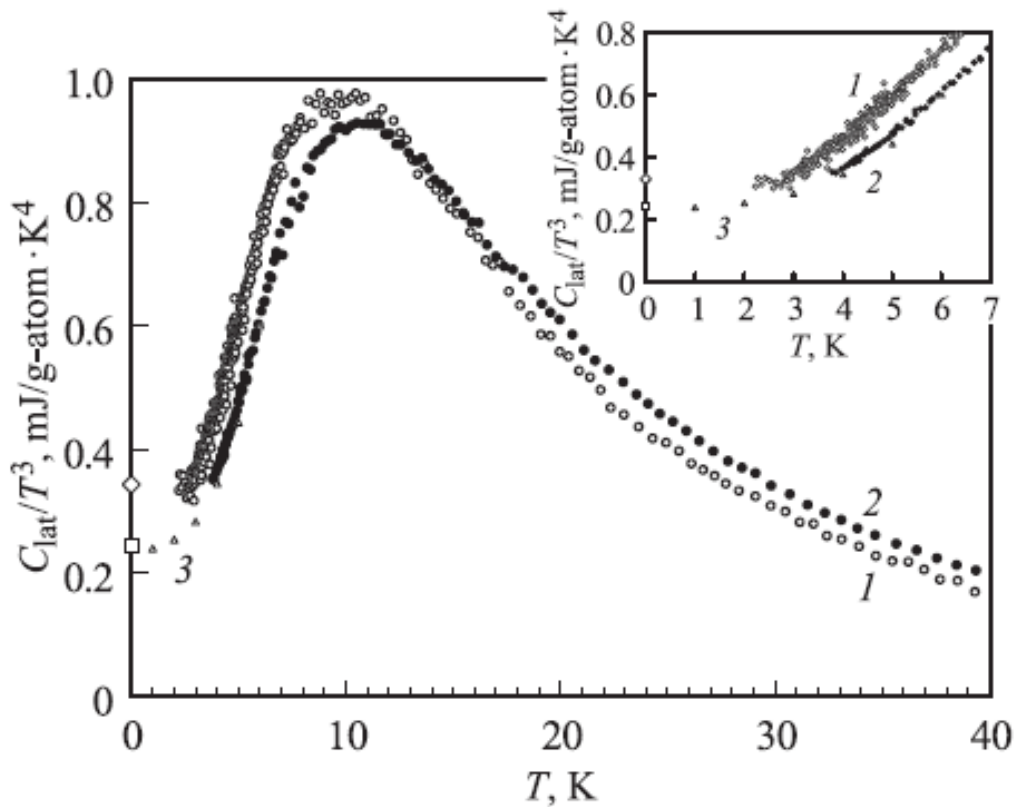


Рисунок 5.14. Вверху - плотность колебательных состояний для массивного олова (1) и для НКМ Sn+PG7(2). На вставке – низкоэнергетическая часть ( $E < 4 \text{ meV}$ ) спектра. Внизу - спектры тепловых колебаний атомов Sn в поверхностном и интерфейсном слоях (1 – белые точки) и внутренних атомов ядра наночастицы (2 – черные точки)

превышает соответствующую величину для массивного Sn, т.е. и в этом случае происходит «смягчение» спектра колебаний. Эти результаты подтверждаются и данными проведенного нами исследования низкотемпературной теплоемкости (Рис. 5.15) [245], в частности температура Дебая для наночастиц  $\Theta_D(0) = 178$  К, в то время как для массивного материала  $\Theta_D(0) = 199$  К.



*Рисунок 5.15 Решеточные теплоемкости для наночастиц олова в стекле PG7 (светлые точки - 1) и для массивного металла (черные точки - 2). Черные треугольники (3) взяты из работы [246]. На вставке представлены температурные зависимости  $C_{lat}(T)/T^3$  в области самых низких температур.*

В области высоких энергий (Рис. 5.14 вверху) спектр для наночастиц также проходит выше спектра массивного материала и имеется

протяженный «хвост» вплоть до энергии  $\sim 30$  мэВ. Таким образом и в наночастицах олова происходит общее уширение спектра возбуждений.

В Табл. 5.2 приведены термодинамические параметры, вычисленные из полученных данных.

Зная размер наночастиц (и их форму) из данных по дифракции и используя модель строения НКМ, опробованную для наночастиц свинца, мы получили спектр тепловых колебаний для атомов поверхностного и интерфейсного слоев и сравнили его со спектром от атомов внутреннего ядра наночастицы с ненарушенной симметрией ближайшего окружения (Рис. 5.14 внизу). Отчетливо видны две особенности спектра колебаний атомов олова в поверхностном и интерфейсном слоях:

1 – увеличение плотности фононных состояний в области низких энергий. Как уже было показано для наночастиц свинца, этот эффект связан с поверхностными атомами, для которых координационное число значительно отличается от внутренних атомов наночастицы

2 – уменьшение плотности колебаний при  $\sim 15$  meV, т.е. в области оптических колебаний массивного белого олова. Таким образом оказывается, что в поверхностном и интерфейсном слоях оптические колебания подавлены, в первую очередь из-за отличия локальной симметрии в этих слоях от симметрии массивного металла (и внутренних атомов наночастицы).

В принципе такое явление наблюдалось в работе [242] для  $\gamma$ -модификации олова с простой гексагональной решеткой и с одним атомом в элементарной ячейке: было экспериментально показано, что в фононном спектре  $\gamma$ -Sn из-за отсутствия оптических фононов в области энергий  $\sim 15$  meV наблюдается существенное уменьшение плотности состояний по сравнению с двухатомным  $\beta$ -Sn. В этой же работе показано, что переход от  $\beta$ -Sn к  $\gamma$ -Sn осуществляется при относительно небольших смещениях некоторых атомов.

Таблица 5.2 Средние термодинамические параметры массивного и наноструктурированного олова при  $T=32.7$  К, вычисленные из полученных спектров тепловых колебаний.

Образец	$\langle u^2 \rangle, 10^{-2} \text{ \AA}^2$	$\langle E_{sp} \rangle, \text{ meV}$	$\langle B \rangle, \text{ н/м}$
Массивное олово	$2.45 \pm 0.01$	$18.48 \pm 0.06$	$73.7 \pm 0.7$
Наночастицы олова	$2.46 \pm 0.01$	$19.77 \pm 0.12$	$80.6 \pm 1.6$

Примечание:  $\langle u^2 \rangle$  - среднеквадратичные тепловые смещения атомов,  $\langle E_{sp} \rangle$  - средняя по спектру энергия колебаний,  $\langle B \rangle = M \langle E^2 \rangle / \hbar^2$  – средняя константа связи.

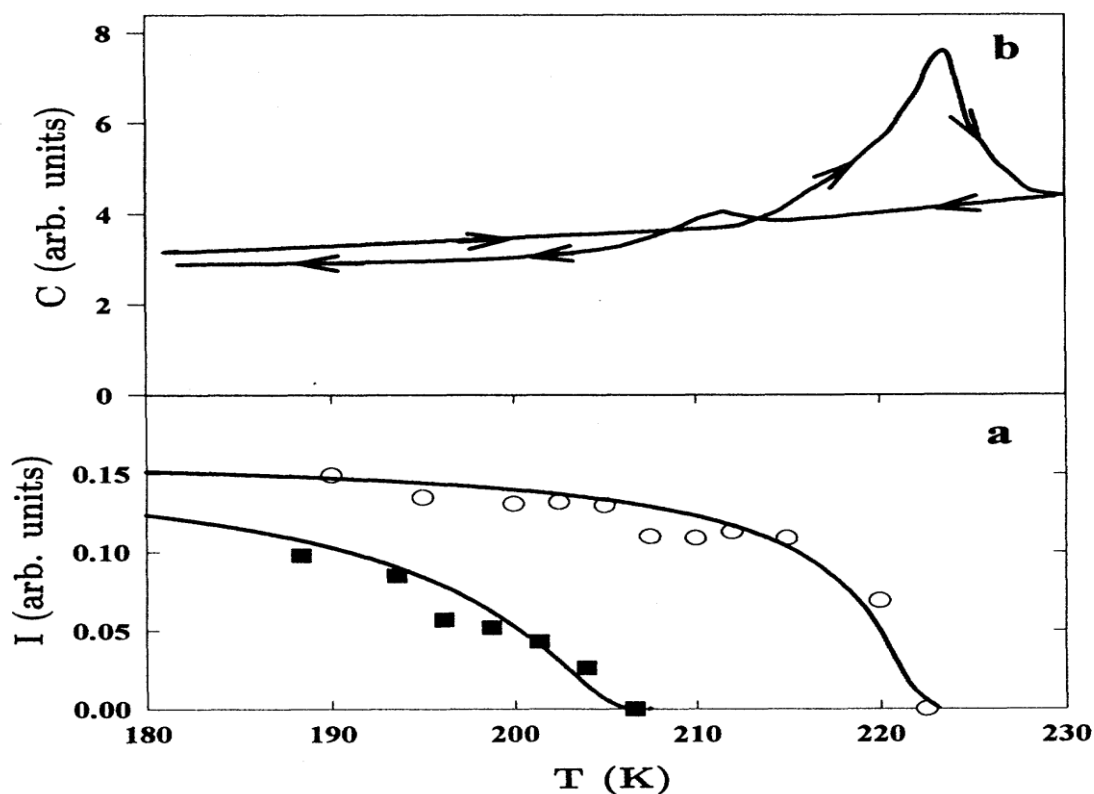
Появление затянутого хвоста при  $E > 18 \text{ meV}$ , далеко выходящего за пределы спектра массивного металла, связано, в первую очередь, как и в случае с наночастицами свинца, со взаимодействием атомов олова со стенками матрицы. На границе наночастица-матрица для атомов олова образуются силовые связи с атомами кремния и кислорода. Это приводит к тому, что тяжелым атомам олова «навязываются» нехарактерные для них более высокие частоты колебаний. Также, как и для наночастиц чвинца, возможен и второй вклад в эту область энергий, связанный с появлением пространственно-ограниченных мод колебаний, возникающих в пределах самих границ соседствующих наночастиц. К сожалению, в настоящее время нет экспериментальной возможности определить какой из источников вносит основной вклад в наблюдаемое уширение энергетического спектра в область высоких энергий.

### 5.3 Фазовые переходы «плавление-кристаллизация» в наночастицах легкоплавких металлов

Среди фазовых переходов переход "плавление - отвердевание" представляет особый интерес, поскольку он является чистым переходом 1-го рода и хорошо изучен для массивных объектов, что позволяет проводить последовательный количественный и качественный анализ влияния размерного эффекта на свойства нанокompозитов. Этот переход хорошо исследован для ряда материалов в ограниченной геометрии и существует обширная библиография, посвященная таким исследованиям (см., например, обзор [4]. За последние годы обнаружен ряд общих закономерностей (понижение температуры ФП, увеличение области температурного гистерезиса), но количественные характеристики существенно отличаются для различных материалов и зависят от размеров и топологии пор. Ряд аномалий удалось описать с привлечением различных моделей (термодинамических [247-250], учитывающих влияние размерных эффектов на когезионные связи [251], молекулярной динамики [252,253], и двухстадийного плавления «ядро-оболочка» [253], приближения среднего поля [254]). Получены оценки на критический размер  $r_c$  частиц [254], при котором плавление становится чисто поверхностным: для большинства (Cu, Ag, Au, Ni, Pb, Sn, Hg, Fe и др.)  $r_c$  находится в диапазоне 3 – 5 нм, в частности критический размер для частиц ртути составляет 3.85 нм, для галлия – 3.27 нм, для олова – 3.83 нм. Методами моделирования в работе [251] исследовано влияние на плавление формы и размерности наночастицы. Однако, несмотря на достаточно обширный экспериментальный материал, многие микроскопические механизмы наблюдаемых аномалий до сих пор окончательно не выяснены, особенно влияние интерфейса наночастица-матрица.

Для несмачивающего материала (Hg) в стекле с порами 7 нм характерно образование независимых частиц (кластеров) с размером, соответствующим величине пор, в то время как для смачивающих веществ наблюдается образование областей с характерным размером зачастую существенно превышающим размер пор.

На Рис. 5.16 приведены результаты, полученные для наночастиц ртути, введенной в PG7 [209]. Ртуть не смачивает стекло и, согласно данным дифракции нейтронов, формирует наночастицы с характерным размером 7 нм, равным среднему диаметру пор в стекле.



*Рисунок 5.16 Температурные зависимости интегральной интенсивности упругого пика (210) (a): белые точки – нагрев, черные точки – охлаждение, и относительного изменения теплоемкости (b) при нагреве и охлаждении (указаны стрелками) НКМ Hg+PG7*



Из рисунка хорошо видно, что: во-первых, ФП становится размытым; во-вторых, Hg в ограниченной геометрии плавится при  $T_m \sim 222$  К, а кристаллизуется при  $T_f \sim 206$  К. Эти температуры отличаются от  $T_m = 234.4$  К для массивной ртути и от данных для тонких пленок [255]. Наблюдаемый эффект не может быть связан и с влиянием давления, так  $T_m$  как при повышении давления  $T_m$  растет [256]. Уменьшение  $T_m$  наблюдалось для островков ртути при нагреве пучком электронов, но в этом случае не наблюдался ни гистерезис для 7 нм частиц, ни размытие перехода [255].

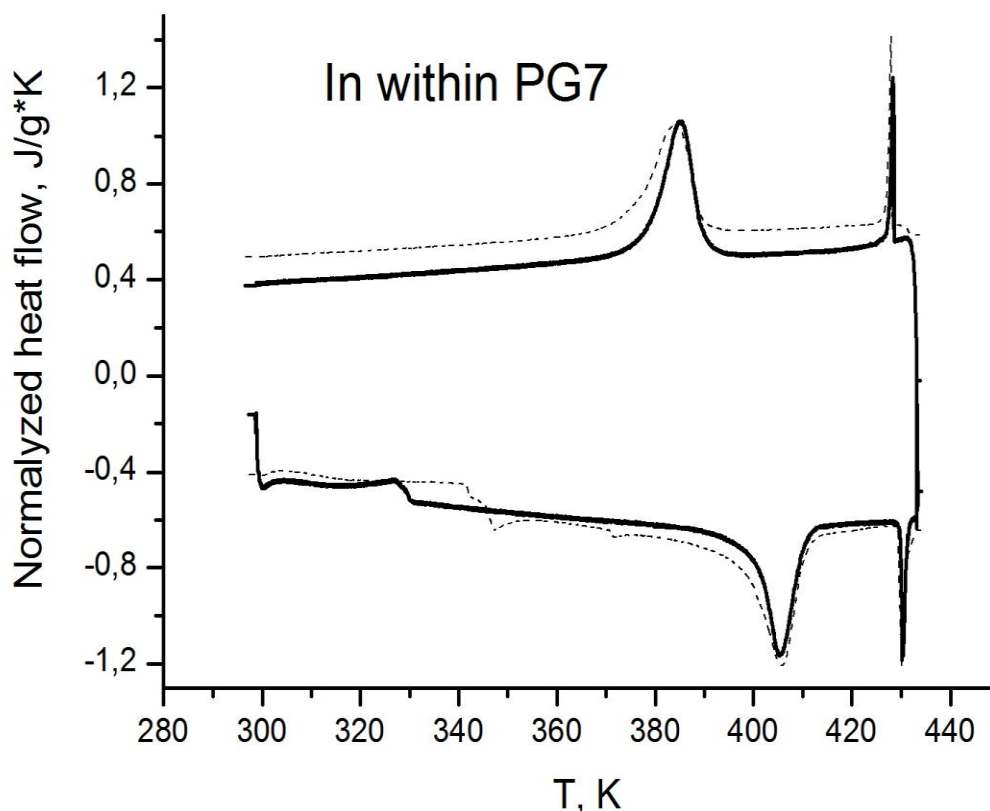
Данные, полученные из рассеяния нейтронов (Рис. 5.16а), хорошо совпадают с результатами измерения теплоемкости (Рис. 5.16 б), при этом пики при нагреве и охлаждении существенно отличаются. Такое поведение наблюдалось, например, и для плавления-отвердевания жидких Ne, Ar и O<sub>2</sub> в пористых стеклах [257], однако в нашем случае имеется принципиально другое взаимодействие с исходной матрицей: ртуть не смачивает пористое стекло, в то время как Ne, Ar и O<sub>2</sub> - смачивают.

Известно, что гистерезис между плавлением и отвердеванием для массивной ртути мал. Появление такого большого гистерезиса для НКМ Hg+PG7 нельзя объяснить ни наличием частиц разного размера (размер наночастиц составляет 7 нм), ни возможным слиянием соседних частиц с формированием общего когерентного кластера (как наблюдалось для частиц кислорода и дейтерия в работе [258]) или постепенным развитием процесса поверхностного плавления (размер частиц Hg практически не зависит от температуры вплоть до плавления – Рис. 5.2), ни флуктуационным механизмом (оценка такого вклада для частиц размером 7 нм дает величину уширения  $\sim 0.1$  К [259]).

В заключение следует отметить, что интегральная интенсивность брэгговского пика (и, соответственно, количество кристаллической фазы (Рис. 5.16а)) растет при охлаждении по закону  $(T_f - T)^{0.5}$  с  $T_f = 206$  К, а при

нагреве уменьшается по закону  $(T_m - T)^{0.25}$  с  $T_m = 222$  К, т.е. выглядят как типичные зависимости для параметра порядка.

Понижение температуры плавления и кристаллизации, а также уширение области гистерезиса, с уменьшением среднего диаметра пор мы наблюдали и для НКМ In+PG2, Sn+PG7, In+PG7 и Ga+PG7 [260]. На Рис. 5.17 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные для индия, внедренного в пористые стекла со средним диаметром пор 7 нм.



*Рисунок 5.17 Температурная зависимость нормализованного теплового потока для НКМ In+PG7 при нагреве и охлаждении. Пунктирная линия – первое измерение, сплошная линия – второе измерение.*

На рисунке хорошо видно присутствие двух пиков при нагреве (нижние кривые) и охлаждении (верхние кривые). Острый пик при  $\sim 430$  К

соответствует плавлению массивного материала, остатки которого присутствуют в крупных дефектах пористого стекла и служат хорошим репером для проверки калибровки температурной шкалы.

Из рисунка также следует, что оба перехода в наноструктурированном металле сильно размыты, как и в случае наночастиц ртути, причем это размытие нельзя объяснить разбросом частиц (или пор) по средним размерам. В Таблице 5.3 приведены полные результаты для всех исследованных металл-содержащих НКМ. Температуры плавления и кристаллизации усреднены по двум сериям измерений. Во всех случаях для НКМ наблюдалось понижение температуры плавления и кристаллизации, а также увеличение области температурного гистерезиса между этими двумя процессами для наночастиц по сравнению с массивным материалом.

*Таблица 5.3 Температуры плавления и кристаллизации для НКМ на основе пористых стекол, содержащих легкоплавкие металлы*

НКМ	Температура плавления $T_m$ , °К	Температура кристаллизации $T_f$ , °К	Гистерезис $\Delta = T_m - T_f$ , °К	Температура плавления массивного материала $T_m^{bulk}$ , °К
In+PG2	403 (2.5)	357(1)	46	430
In+PG7	406 (1)	385 (1)	21	430
Ga+PG7	283 (2)	248 (1)	35	302.8
Hg+PG7	222 (1.5)	206(2)	16	234.4
Sn+PG7	491(2)	456(1.5)	35	505

#### **5.4 Смещение рентгеновских $K_{\alpha 1}$ линий для НКМ с внедренными металлами**

Известно, что плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми и заселенность валентных орбиталей во многом определяют

макроскопические свойства вещества. Проведенные экспериментальные [261-263] исследования и теоретические расчеты [264] свойств электронной системы ультрадиспергированных металлов показали, что при уменьшении диаметров наночастиц до 1-2 nm ( ~ 300-400 атомов в такой частице) происходит размерно-индуцированный переход металл-диэлектрик.

Прямыми методами исследования внешних электронных состояний являются UPS(XPS) – ультрафиолетовая (рентгеновская) спектроскопия валентной зоны, сканирующие занятые состояния ниже уровня Ферми, BIS – изохроматическая инверсная рентгеновская спектроскопия, сканирующая незанятые состояния выше уровня Ферми, и, в ряде случаев, XANES (абсорбционная спектроскопия вблизи края поглощения). Однако эти методы, дающие очень наглядную и полезную качественную информацию о плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, оказываются малопродуктивными для количественных данных о заселенности валентных орбиталей. Это обусловлено специфическими сложностями корректного учета фона и нормировки таких спектров (некоторые аспекты этих проблем для металлического Ni, электронного аналога Pd, рассмотрены в работе [265] и в ее ссылках). Более эффективными оказываются методы, позволяющие измерить энергии внутренних уровней атомов (энергии связи или энергии края поглощения в случаях XPS или XANES соответственно) или переходов между ними в рентгеновской эмиссионной спектроскопии (XES). В спектрах, полученных этими методами, наблюдаются эффекты, обусловленные изменениями внутреннего экранирования и количественно связанные с изменением заселенности валентных орбиталей.

Однако ситуация и в XANES(XAS), XPS и EELS (спектроскопия потерь энергии электронов) не проста: экспериментально измеренные эффекты (энергии краев поглощения или связи) для электронов разного

типа (s, p, d, f) - одного знака и отличаются только по величине. Например, согласно XPS-исследованиям энергии связи  $3d_{5/2}$ -уровня Pd равны  $E(3d_{5/2})=335.1$  eV, 336.3 eV и 337.8 eV для металлического палладия, PdO и PdO<sub>2</sub> соответственно [266,267], т.е. их отличие не превосходит приборной ширины линии. Кроме того экспериментальные спектры имеют сложный характер, что существенно затрудняет изучение малых эффектов, характерных для наносистем. Еще сложнее ситуация в XANES (см., напр. [268,269]), где К-края широки, имеют сложную структуру и поэтому малоинформативны. Поэтому в данной работе было проведено исследование особенностей электронной структуры наночастиц палладия, свинца и индия методом смещений рентгеновских линий, который универсален и позволяет селективно исследовать отдельные компоненты соединения, так как используемые специальные кристалл-дифракционные спектрометры имеют высокое разрешение (приборная ширина линии составляет 1.5-2 естественной ширины – 2-5 eV). Особенности электронной структуры образцов изучались методом смещения рентгеновских линий (фактически методом дифференциальной рентгеновской эмиссионной спектроскопии, XES), принципиальные аспекты которой, примеры экспериментального оборудования и первичной обработки накопленной информации описаны в обзоре О.И. Сумбаева [270], разработавшего этот метод. Экспериментальная установка, двухметровый кристалл-дифракционный спектрометр по Кошуа – это модернизированный спектрометр, описанный в работе [270], с увеличенной светосилой в области больших энергий и с возможностью проведения измерений не только в широком интервале температур, но и при приложении давления к образцу, а также с более корректным вычислением сдвигов рентгеновских линий в первом приближении разложения экспериментальных профилей линий в ряд Фурье. Уникальной особенностью метода является способность определять тип (s, p, d, f)

электрона, участвующего в образовании кристаллохимической связи, т.к. эффекты от электронов разного типа отличаются (в общем случае) по величине, знаку и зависимости от типа рентгеновской линии ( $K_{\alpha 1,2}$ ,  $K_{\beta 1,3}$  и  $K_{\beta 2,4}$ , например). Как показано в [270], эти зависимости (т.н. s-, p-, d- и f-“факсимиле”) с удовлетворительной точностью могут быть определены в эксперименте и вычислены в моделях типа Дирака-Фока. С помощью этих "факсимиле" можно определять изменение (отличие) заселенности валентных орбиталей, причем чувствительность  $\sim 0.01$  e/atom достигается при ординарной точности измерения сдвига рентгеновской линии порядка нескольких единиц миллиэлектронвольт (meV). Все измерения сдвигов линий  $K_{\alpha 1}$  проводились относительно репера (массивного металла) таким образом, что в эксперименте измерялась разность  $\Delta E_{\alpha 1} = E(K_{\alpha 1})_{\text{nano}} - E(K_{\alpha 1})_{\text{bulk}}$ .

В результате проведенных исследований [214] было обнаружено, что рентгеновские  $K_{\alpha 1}$ -линии палладия, синтезированного в пористом стекле, сдвинуты относительно этих же линий в массивном металле на  $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$  meV. Экспериментально доказано, что наблюдаемый эффект не является химическим сдвигом, обусловленным остатками исходного  $\text{PdCl}_2$  или окисления палладия в процессе его восстановления в порах. Для подтверждения отсутствия таких химических эффектов были измерены смещения  $\Delta E_{\alpha 1}(\text{Pd})$  для массивных образцов  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{PdO}$ , результаты которых –  $\Delta E_{\alpha 1}(\text{PdCl}_2) = 10 \pm 3$  meV и  $\Delta E_{\alpha 1}(\text{PdO}) = 14 \pm 2$  meV. Несложно видеть, что окисление палладия и остатки неразложившегося  $\text{PdCl}_2$  не могут значимо исказить результаты основных измерений, поскольку даже для получения паразитного сдвига в одну экспериментальную ошибку (2 meV) в рабочем образце должно быть около 15%  $\text{PdCl}_2$  и/или  $\text{PdO}$ , что не наблюдается в рентген-дифракционных исследованиях [214]. Небольшие величины  $\Delta E_{\alpha 1}$  для  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{PdO}$  обусловлены тем, что эффекты сдвига рентгеновских линий для 4d-элементов от удаления (вступления в

химическую связь) 4d- и 5s-электронов близки по абсолютной величине и противоположны по знаку [270]. Вследствие этого в двухвалентных соединениях палладия суммарный эффект от одновременного участия в химической связи 4d- и 5s-электронов мал.

Таким образом, можно утверждать, что при уменьшении размеров кристаллитов палладия до  $\approx 10$  nm статистически достоверно наблюдаются сдвиги его  $K_{\alpha 1}$ -линии, по абсолютной величине почти на порядок меньшие, чем при удалении из атома (уход на химическую связь) одного 4d- или 5s-электрона, которые следуют из систематики [270]. Поскольку в одноэлектронном приближении энергия рентгеновских линий есть разность энергий соответствующих уровней ( $E(K_{\alpha 1})=E(1s)-E(2p_{3/2})$ , например), то из наблюдения сдвига (изменения энергии) рентгеновской линии однозначно следует ожидать сдвиг (изменения энергии) внутренних электронных уровней. Действительно, в работе [263] показано, что по мере уменьшения размеров наночастиц энергии связи уровней остова Pd, Au, Cu и Ni увеличиваются, причем изменение достигает  $\approx 1$  eV для частиц размером  $\approx 1$  nm. В работе [55] обнаружено, что разность энергии связи  $3d_{5/2}$  индия для частиц размером 8 и 30 nm составляет 0.3 eV. При сравнении обнаруженных величин смещений  $K_{\alpha}$ -линий палладия со смещениями остовных уровней, указанных в [55,263], следует иметь в виду следующее:

- Во-первых, согласно [263,271 3,13] энергии внутренних уровней очень сильно (по гиперболическому закону) зависят от размера наночастиц. Из работы [263] можно получить оценку (экстраполированное значение) изменения энергии связи  $3d_{5/2}$  уровня палладия при уменьшении размера частиц до 11 nm (как в нашем случае), которое составляет  $\approx 0.1$  eV.

- Во-вторых, по абсолютной величине смещение рентгеновских линий на порядок меньше, чем смещение уровней. В качестве примера можно

привести литературные данные для пары  $\text{In}_2\text{O}_3$ -In металл –  $\Delta E_{\alpha 1} = 112 \pm 8$  meV [270] и  $\Delta E_{3d} = 1.3$  eV [55]. С учетом такого соотношения величин сдвигов рентгеновских линий и внутренних уровней согласие полученного нами для наноструктурированного Pd  $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$  meV и экстраполированного  $\Delta E_{3d} \approx 0.1$  eV [263] и  $\Delta E_{3d} = 0.3$  eV для In [55] представляется достаточно хорошим.

В качестве основной причины изменения энергии связи электронных уровней атома при уменьшении размеров частиц до нескольких нанометров в литературе прежде всего указывается тот факт, что в случае наночастиц значительная часть атомов ( $\approx 25\%$  для кластеров размером  $\sim 11$  nm) находятся на поверхности. В отличие от атомов в массиве образца, атомы поверхности имеют иные граничные условия для волновой функции, иную координацию, не исключено даже, что иные межатомные расстояния и иное взаимное положение валентных зон. Во всех этих случаях энергии уровней “поверхностных” и “объемных” атомов, несомненно, будут несколько отличаться, а вот насколько – и есть величина искомая. Особенно важно, что при изменении взаимного положения зон возможно перераспределение зарядов между ними. Модификация электронной структуры элементов крайне интересна с фундаментальной точки зрения и является многообещающей для возможных практических применений. Поэтому рассмотрим случай наночастиц палладия подробнее.

При заполнении валентных орбиталей палладия имеется “конкуренция” между 4d- и 5s-зонами, которые, в конечном счете, в массивном металле обе оказываются незаполненными. Начиная с классических работ Мотта [272] и Юма-Розери [273], за электронную конфигурацию Pd в металле принимается  $[\text{Kr}]4d^{9.4}5s^{0.6}$ , где [Kr] – замкнутая оболочка криптона. При условиях, отличных от нормальных по давлению, температуре, или, например, в сплаве и т.п. распределения



электронов между 4d- и 5s-зонами может быть и иным. В работе [265] было, например, показано, что при замещении никеля (электронного аналога палладия) медью или цинком имеет место “перетекание”  $\sim 0.1$  4s-электрона Ni в его 3d-зону. Предположим, что и наблюдаемый нами сдвиг  $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$  meV для палладия, внедренного в нанопоры, обусловлен (причем целиком в предельном случае) перераспределением электронов между 4d- и 5s-зонами. Согласно [270] положительный знак смещения  $K_{\alpha}$ -линии соответствует уменьшению заселенности s- или p-орбиталей (80 meV на один электрон) или увеличение заселенности d-орбитали (115 meV на один электрон). Таким образом, с учетом принципа локальной электронейтральности, «перетекание» одного электрона с 5s в 4d-зону должно приводить к сдвигу  $\Delta E_{\alpha 1}(5s \rightarrow 4d) = 195$  meV. Близкую величину для  $\Delta E_{\alpha 1}(5s \rightarrow 4d)$  можно получить и в результате самосогласованных расчетов типа Дирака-Фока [274] – 173 и 242 meV в предположении о замороженных орбиталях и полной релаксации электронных оболочек, соответственно. Отсюда несложно получить, что сдвиг  $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$  meV соответствует изменению заселенности  $\Delta n(5s \rightarrow 4d) \approx 0.1$  el./atom (со статистической точностью  $\sim 10\%$ ), т.е. в наноструктурированном палладии заселенность 5s-зоны на 0.1 el./atom меньше, чем в массивном металле, а 4d-зоны – больше.

Как видно, отличие заселенностей 4d- и 5s-зон наноструктурированного палладия от таковых в массивном металле получается небольшим. Тем не менее, весь наблюдаемый нами эффект  $\Delta E_{\alpha 1}$  отнести только к перераспределению электронов между зонами, по-видимому, не представляется возможным. Дело в том, что при электронном переходе  $5s \rightarrow 4d$  энергия связи  $3d_{5/2}$ -электрона палладия,  $E(3d_{5/2})$ , увеличится за счет уменьшения заселенности 5s-оболочки и уменьшится за счет увеличения заселенности 4d-оболочки. Оценку эффектов в  $E(3d_{5/2})$  при изменении заселенности 5s- и 4d-оболочек

палладия можно получить, исходя из данных в работе [266] –  $E(3d_{5/2})=335.1, 336.3$  и  $337.9$  eV для металлического палладия, PdO и PdO<sub>2</sub> соответственно. Предполагая для них электронные конфигурации Pd  $4d^{9.4}5s^{0.6}$ ,  $4d^8$  и  $4d^6$  (случай чисто ионной связи) несложно получить  $\Delta E_{5s}(3d_{5/2})\approx 0.1$  и  $\Delta E_{4d}(3d_{5/2})\approx 0.8$  eV при уменьшении заселенности 5s- и 4d-оболочки палладия соответственно. Учет реальной ионности палладия в окислах, очевидно, увеличит значения  $\Delta E(3d_{5/2})$ . Отсюда следует, что изменению заселенностей валентных орбиталей палладия  $\Delta n(5s\rightarrow 4d)=0.1$  el./atom, полученному из наших измерений смещения рентгеновских K<sub>α1</sub>-линий ( $\Delta E_{\alpha 1}=19 \pm 2$  meV), должно соответствовать смещение его 3d<sub>5/2</sub>-уровня  $\Delta E_{3d}=\Delta n(5s\rightarrow 4d)*(\Delta E_{5s}(3d_{5/2})-\Delta E_{4d}(3d_{5/2}))\approx -70$  meV. Однако в эксперименте [263] наблюдаются только положительные смещения 3d<sub>5/2</sub>-уровня палладия, причем зависимость  $\Delta E_{3d}$  от размера частиц качественно совпадает и для наночастиц Au, Cu и Ni, приведенных в этой же работе. Таким образом расчетная величина «перетекания»  $\Delta n(5s\rightarrow 4d)=0.1$  el./atom ( $\pm 10\%$ ), необходимая для объяснения экспериментально наблюдаемого смещения K<sub>α</sub>-линии наноструктурированного Pd  $\Delta E_{\alpha}=19 \pm 2$  meV, по-видимому, противоречит XPS измерениям [263] для наночастиц палладия со средними диаметрами от 1 до 6 nm. Здесь, правда, следует отметить, что все данные, приведенные в работе [263], получены для свободных наночастиц металлов, полученных при резистивном испарении в высоком вакууме. Тем не менее, видимо, маловероятно, что наблюдаемый сдвиг в наших измерениях связан с размерным эффектом, и для выяснения его природы необходимы дополнительные исследования, в том числе и в других матрицах, так как возможной альтернативой является влияние взаимодействия внедренного металла с самой матрицей и наличие развитого интерфейса.

Аналогичные измерения были проведены для НКМ In+PG7 и Pb+PG7. Для наночастиц индия величина сдвига составила  $11\pm 2$  meV. К сожалению

такого обширного экспериментального материала, как в случае наночастиц палладия, для индия в настоящее время не существует, и мы не смогли провести подробный анализ (как для палладия) возможных причин появления сдвига  $K_{\alpha 1}$ -линии. Кроме того сосуществование различных кристаллических фаз в наночастицах индия значительно осложняет подобный анализ и требует развития другого подхода.

В случае наночастиц свинца в PG7 статистически обеспеченного смещения рентгеновских линий не наблюдалось.

### ***Основные результаты и выводы***

- В пористых стеклах со средним диаметром пор 7 нм ртуть образует наночастицы со средним диаметром, соответствующим диаметру пор матрицы. Свинец, индий и палладий формирует анизотропные наночастицы с двумя характерными размерами, один из которых соответствует диаметру канала, а второй несколько больше. Для наночастиц олова анизотропии формы не обнаружено.

- Кристаллическая структура наночастиц свинца, олова, ртути и палладия соответствует структуре массивных металлов. Для индия обнаружено сосуществование тетрагональной, характерной для массива, кристаллической структуры и переходной к кубической, которая ранее наблюдалась только для малых (менее 7 нм) наночастиц In, приготовленных в ультравысоком вакууме.

- Впервые исследованы фононные спектры наночастиц свинца и олова, полученных при введении из расплава под давлением в пористое стекло PG7. Показано, что эти спектры уширены как в сторону низких, так и высоких энергий. Апробирована качественная модель строения данных НКМ и оценен вклад в спектр возбуждений от атомов на поверхности и в интерфейсном слое. Установлено, что для олова в интерфейсном слое наблюдается сильное подавление вклада оптических фононов.

- Определены температуры плавления и кристаллизации наночастиц ртути, индия, олова и галлия, полученных при введении в PG7. Показано существование значительного гистерезиса между плавлением и кристаллизацией в данных НКМ.

- Впервые получена информация о величинах сдвига рентгеновских  $K_{\alpha 1}$  линий для НКМ с введенными металлами PG7+Pd ( $19 \pm 2$  meV) PG7+In ( $11 \pm 2$  meV) с помощью кристалл-дифракционного спектрометра. Для НКМ PG7+Pb статистически обеспеченного сдвига  $K_{\alpha 1}$  линии не наблюдалось.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Заключении сформулированы основные результаты:

Разработан и апробирован комплексный метод исследования макроскопических физических свойств, кристаллической структуры и динамики решетки диэлектрических и проводящих нанокompозитных материалов на основе природных и искусственных пористых матриц с ультрамалыми средними диаметрами пор (каналов). Полученные результаты можно объединить в следующие группы:

### Характеризация исходных матриц:

- В хризотиловых асбестах обнаружена анизотропия колебаний групп –О–Н, являющихся структурным элементом асбеста;
- Исследованы морфология, структура и диэлектрические свойства двухфазных (Fe15, Fe20 и Fe25) и пористых (Fe20-MIP, Fe20-MAP) железосодержащих щелочно-боросиликатных стекол. Показано, что в каркасе матрицы существуют агломераты с магнитными свойствами, получены полевые зависимости намагниченности этих стекол и определены величины коэрцитивных полей;
- Показано, что магнитные агломераты состоят, в основном, из наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$  с характерными размерами  $161 \pm 9 \text{ \AA}$  (для Fe15),  $150 \pm 5 \text{ \AA}$  (для Fe20) и  $454 \pm 6 \text{ \AA}$  (для Fe25);
- Установлены заселенности тетраэдрических ( $Fe^{3+}$ ) и октаэдрических ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) позиций железа в магнетите в пористых стеклах Fe20-MIP и Fe20-MAP: для Fe20-MIP –  $Fe_{0,80(1)}(Fe_{0,95(1)})_2O_4$ , а для Fe20-MAP –  $Fe_{0,76(1)}(Fe_{0,94(1)})_2O_4$ ;
- Определены значения коэффициентов объемной и линейной магнитострикции для железосодержащих магнитных микропористых стекол Fe20-MIP +  $KNO_3$ ;

- для НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$  определены температурные зависимости упругих свойств - модуля сдвига  $G$  и внутреннего трения  $Q^{-1}$ .

**Кристаллическая структура, фазовые переходы и особенности атомных колебаний в сегнетоэлектрических НКМ:**

– Получены температурные зависимости параметра порядка для НКМ на основе пористых стекол со средними диаметрами пор 3, 7, 20, 46 и 320 нм, хризотилowych асбестов и опалов, содержащих внедренные в поры нитрит натрия и твердые растворы  $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$  ( $x=0, 0.05$  и  $0.1$ ) и показано, что для частиц с размером менее 50 нм наблюдается переход от скачкообразного к непрерывному сегнетоэлектрическому фазовому переходу;

– Для НКМ, содержащих ультрамалые наночастицы нитрита натрия, обнаружено существование объемного состояния «предплавления», характеризуемого резким ростом объема элементарной ячейки и амплитуд тепловых колебаний атомов, при температурах выше сегнетоэлектрического фазового перехода и вплоть до 523 К;

– Показано, что уменьшение дифракционного размера частиц нитрита натрия ведет к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода;

– Обнаружено влияние ограниченной геометрии и предыстории приготовления образцов на стабилизацию метастабильных (при нормальных условиях) кристаллических фаз внедренных сегнетоэлектриков;

- Показано, что возможной причиной роста температуры ФП при уменьшении среднего диаметра пор в НКМ «пористые стела +  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP)» может быть эффект «отрицательного давления», т.е. возникновение растяжения исследуемых объектов при повышении

температуры из-за разницы в коэффициентах теплового расширения (КТР) матрицы и внедренного материала;

- Установлено, что уменьшение характерного размера сегнетоэлектрических наночастиц ведет к резкому росту диэлектрической проницаемости и проводимости в параэлектрической высокотемпературной фазе.

### **Свойства и структура НКМ, содержащих внедренные металлы**

– Для всех исследованных НКМ с внедренными металлами температуры плавления понижаются, а гистерезис «плавление-кристаллизация» увеличивается при уменьшении среднего диаметра пор в матрице, при этом сами переходы становятся размытыми;

– Обнаружено, что для наночастиц индия в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм характерно сосуществование тетрагональной (обычной для индия) фазы и искаженной, переходной к кубической, характерной только для свободных наночастиц с размером менее 7 нм;

- Установлено, что плотность фононных состояний для наночастиц олова и свинца увеличивается (по сравнению с массивными материалами) как в области низких, так и высоких энергий, а оптические колебания в наночастицах олова существенно подавляются. На основании полученных результатов разработана качественная модель строения НКМ с внедренными металлами;

- Определены величины сдвига рентгеновских  $K_{\alpha 1}$ -линий для наночастиц палладия ( $19 \pm 2$  meV) и индия ( $11 \pm 2$  meV).

### **Результаты, связанные с пространственной организацией НКМ и процедурой приготовления образцов**

– Экспериментально установлено, что для смачивающих материалов в матрицах с малыми диаметрами пор характерно образование дендритных

структур со средним размером значительно больше, чем средний диаметр пор в пористом стекле. При увеличении диаметра пор в матрице характерный размер наночастиц приближается к среднему диаметру пор, т.е. они становятся более компактными. В случае несмачивающих материалов размер наночастиц ( $H_g$ ) практически соответствует среднему диаметру пор;

– На основании анализа температурной зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка в НКМ  $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$  показано, что в приповерхностном слое в этом НКМ ( $\sim 9 \text{ \AA}$ ) сегнетоэлектрическое упорядочение отсутствует;

- Оценено влияние интерфейса «матрица - внедренный металл» и интерфейса между соседними наночастицами металла на фононные спектры;

- Показано, что гигантский отрицательный коэффициент теплового расширения для наночастиц  $\text{CuO}$ , полученных методом механического перемалывания в работе [7], связан, по-видимому, с процессом приготовления образца, а не с влиянием размерного эффекта;

- Установлено, что стабильность сегнетоэлектрической фазы в НКМ  $\text{KNO}_3+\text{PG7}$  при низких температурах связана не только с размерным эффектом, но и с методом приготовления образцов.



### Список публикаций по теме диссертации

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

#### *Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:*

1. **Kumzerov, Yu.A.** Freezing and melting of mercury in porous glass [Text] / Yu.A. Kumzerov, A.A. Naberezhnov, B.N. Savenko, and S.B. Vakhrushev // *Physical Review B* – 1995 – Vol. 52, № 7 - pp.4772 - 4774
2. **Fokin, A.V.** Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry [Text] / Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Naberezhnov A.A., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B., Golosovsky I.V, Kurbakov A.I. // *Physical Review Letters* – 2002 – Vol. 89 – pp. 175503-1 – 175503-4
3. **Beskrovny, A.** Structure evolution and formation of a pre-melted state in  $\text{NaNO}_2$  confined within porous glass [Text] / A. Beskrovny, I. Golosovsky, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Kurbakov, A. Naberezhnov, S. Vakhrushev // *Applied Physics A* – 2002 – Vol. 74 (Suppl.) – pp. s1001-s1003
4. **Dorner, B.** Structure of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  embedded in a porous glass [Text] / B. Dorner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev // *Ferroelectrics* – 2003 – Vol. 286 - pp. 213-219
5. **Naberezhnov, A.** Structure and properties of confined sodium nitrite [Text] / A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, and B. Dorner // *European Physical Journal E* – 2003 – Vol. 12 – pp. s21-s24
6. **Vakhrushev, S.B.**  $^{23}\text{Na}$  spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry [Text] / S.B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc // *Physical Review B* – 2004 – Vol. 70 – pp. 132102-1 – 132102-3
7. **Borisov, S.** Neutron diffraction study of  $\text{NaNO}_2$  ferroelectric nanowires [Text] / S. Borisov, T. Hansen, Yu. Kumzerov, A. Naberezhnov, V. Simkin, O.

- Smirnov, A. Sotnikov, M. Tovar, S. Vakhrushev // *Physica B* - 2004 – Vol. 350/1-3S - pp. E1119-1121
8. **Golosovsky, I.V.** Thermal motions in lead confined within porous glass [Text] / I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov // *Physical Review B* - 2004 – Vol. 69 – pp. 132301-1 – 132301-4
9. **Golosovsky, I.** Structure and Conductivity of Nanostructured Sodium Nitrite [Text] / I. Golosovsky, V. Dvornikov, T. Hansen, A. Fokin, E. Koroleva, L. Korotkov, A. Naberezhnov and M. Tovar // *Solid State Phenomena* – 2006 – Vol. 115 – pp. 221-228
10. **Вахрушев, С.Б.** Структура и свойства нитрита натрия в условиях искусственно ограниченной геометрии [Текст] / С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.В. Фокин, Л.Н. Коротков, М. Tovar, E.V. Colla // *Нанотехника* – 2006 – Т. 1(5) – С. 18 – 24
11. **Коротков, Л.Н.** Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле [Текст] / Л.Н. Коротков, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева // *Известия РАН. серия физическая.* – 2007 – Т. 71, № 10 – С. 1440-1444
12. **Бурковский, Р.Г.** Монте-Карло моделирование и оптимизация трехосного нейтронного спектрометра для реактора ПИК [Текст] / Р.Г. Бурковский, С.Б. Вахрушев, О.И. Зворыкина, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, А.В. Филимонов // *Кристаллография* - 2007 – Т. 52, № 3 – С. 606-611
13. **Kinka, M.** Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass [Text] / Martinas Kinka, Juras Banys and Alexander Naberezhnov // *Ferroelectrics* – 2007 – Vol. 348 – pp. 67-74
14. **Панова, Г.Х.** Поверхностная и объемная сверхпроводимость Pb, внедренного в нанометровые поры [Текст] / Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин // *Физика Твердого Тела* – 2008 – Т. 50, № 7 – С. 1317-1320

15. **Dvornikov, V.** Electrical Conductivity and Elastic Properties of  $\text{NaNO}_2$  Confined within Porous Glass [Text] / Dvornikov V., Korotkov L., Naberezhnov A., and Fokin A. // *Ferroelectrics* – 2008 – Vol. 372 - pp. 162 – 166
16. **Dvornikov, V.** Dynamical heterogeneity of  $\text{NaNO}_2$  confined within porous glasses [Text] / V. Dvornikov, L. Korotkov, A. Naberezhnov, A. Fokin, T. Korotkova // *Optica Applicata* - 2008 – Vol. 38, № 1 – pp. 25-29
17. **Вахрушев, С.Б.** Структура и диэлектрический отклик нанокompозитных твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  [Текст] / С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, М. Tovar, М. Glazman // *Физика Твёрдого Тела* - Т. 50, № 8, С. 1489-1495
18. **Fokin, A.** Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites [Text] / A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman // *Journal of electroceramics* – 2009 - Vol. 22 (1-3), Special Issues – pp. 270-275
19. **Панова, Г.Х.** Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла [Текст] / Г.Х. Панова, А.А. Никонов, А.А. Набережнов, А.В. Фокин // *Физика Твёрдого Тела* – 2009 – Т. 51, № 11, С. 2098-2101
20. **Радиевский, А.В.** Влияние калия на фазовый переход в массивном и наноструктурированном  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  [Текст] / А.В. Радиевский, А.А. Набережнов, Н.М. Никулин, А.В. Фокин // *Вестник Российского государственного университета им. И. Канта, серия физико-математические науки* – 2009 – № 4 – С. 81-88
21. **Kinka, M.** Dielectric Properties of  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{NaNO}_3$  Confined in Porous Glass [Text] / Martinas Kinka, Juras Banys and Alexander Naberezhnov // *Ferroelectrics* – 2009 – Vol. 390 – pp. 160 - 167
22. **Караева, О.А.** Диэлектрические свойства композитов на основе дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония внедренных в пористые

матрицы [Текст] / О.А. Караева, Л.Н. Коротков, В.А. Тарнавич, А.А. Набережнов, Ewa Rysiakiewicz-Pasek // *Вестник Воронежского государственного технического университета* – 2009 - Т.5. №.5 - С.205 - 208.

23. **Бескровный, А.И.** Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы [Текст] / А.И. Бескровный, С.Г. Василевский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, Н.М. Окунева, М.Товар, E.Rysiakiewicz-Pasek, P.Jaguś // *Физика Твёрдого Тела* – 2010 – Т. 52, № 5 – С. 1021-1025

24. **Борисов С.А.** Фокусирующий нейтронный монохроматор с переменным фокусным расстоянием [Текст] / С.А. Борисов, С.Б. Вахрушев, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, А.В. Филимонов // *Научно-Технические Ведомости СПбГПУ, раздел - "Приборы и техника физического эксперимента* – 2010 - №4(109) – С. 118-127

25. **Поречная, Н. И.** Топография и магнитный отклик железосодержащего стекла по данным магнитно-силовой микроскопии [Текст] / Поречная Н. И., Плясов С. А., Набережнов А. А., Филимонов А. В. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия физико-математические науки.* — 2010. — Вып. 4. — С. 113-117.

26. **Tarnavich, V.** Effect of restricted geometry on structural phase transitions in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  crystals [Text] / V. Tarnavich, L. Korotkov, O. Karaeva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek // *Optica Applicata* – 2010 – Vol. 40, №2 – pp. 305 - 309

27. **Паршин, П.П.** Особенности атомной динамики свинца, внедренного в нанометровые поры стекла [Текст] / Паршин П.П, Землянов М.Г, Панова Г.Х., Шиков А.А., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А., Голосовский И.В., Иванов А.С. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* – 2010 – Т.138, № 6 – С. 1127-1134

28. **Вахрушев, С.Б.** Исследование продольных колебаний -О-Н групп в хризотиловом асбесте методами нейтронного рассеяния и поляризационной ИК- спектроскопии [Текст] / С.Б. Вахрушев, А. Иванов, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.А. Петров, В.Н. Семкин, А.В. Фокин // *Физика Твёрдого Тела* – 2011 – Т. 53, № 2 – С. 389-393
29. **Набережнов, А.А.** Особенности кристаллической структуры индия и свинца в условиях ограниченной геометрии [Текст] / А.А. Набережнов, А.Е. Совестьнов, А.В. Фокин // *Журнал Технической Физики* – 2011 – Т. 81, № 5 - С. 49-54
30. **Шиков, А.А.** Низкотемпературные колебательные свойства наночастиц олова в пористом стекле [Текст] / А.А. Шиков, Г.Х. Панова, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, Д.С. Шайтура // *Физика Твёрдого Тела* – 2011 – Т.53, № 12 – С. 2389-2392
31. **Голосовский, И.В.** Температурная эволюция структуры наночастиц оксида меди в пористых стеклах [Текст] / И.В. Голосовский, А.А. Набережнов, Д.А. Курдюков, I .Mirebeau, G. André // *Кристаллография* – 2011 – Т. 56, № 1 – С. 170-174
32. **Попов, I.I.** The generalized Jonscher's relationship for conductivity and its confirmation for porous structures [Text] / I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, E.Yu. Koroleva , A.A. Nabereznov // *Journal of Non-Crystalline Solids* - 2012 – Vol. 358 – pp. 1–7
33. **Антропова, Т. В.** Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах [Текст] / Т. В. Антропова И. Н. Анфимова, И. В. Голосовский, Ю.А. Кибалин, А.А. Набережнов, Н.И. Поречная, А.В. Филимонов // *Физика Твёрдого Тела.* — 2012. — Т. 54. — Вып. 10. — С. 1977-1982.
34. **Паршин, П.П.** Атомная динамика нанометровых частиц олова, внедренного в пористое стекло [Текст] / Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х., Шиков А.А., Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А., Сергеев И.,

Crichton W., Чумаков А.И., Ruffer R. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* - 2012 – Т. 141, № 3 – С. 502-514

35. **Поречная**, Н.И. Морфология железосодержащих стекол при различных концентрациях гематита [Текст] / Н.И. Поречная, А.А. Набережнов, И.А. Дроздова, И.Н. Анфимова, О.А. Пшенко // *Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия физико-математические науки*. — 2012. — Вып. 4. — С. 22-28

36. **Шиков**, А.А. Сверхпроводящие свойства олова, внедренного в нанометровые поры стекла [Текст] / А.А. Шиков, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров // *Физика Твёрдого Тела* - 2012 – Т. 54, № 12 – С. 2026 – 2031

37. **Koroleva**, E. Dielectric properties of sodium borosilicate glasses with magnetic atoms [Text] / Ekaterina Koroleva, Dmitrii Burdin, Tatyana Antropova, Nadezda Porechnaya, Alexander Naberezhnov, Irina Anfimova, Olga Pshenko // *Optica Applicata*. — 2012. — Vol. XLII. — №. 2. — P. 287-294.

38. **Совестнов**, А.Е. Исследование наночастиц палладия, синтезированных в порах щелочно-боросиликатных стекол, методом смещения рентгеновских линий [Текст] / А.Е. Совестнов, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, А.А. Сысоева, В.А. Ганжа, А. И. Егоров, Н.М. Окунева, В.И. Федоров, Э.В. Фомин // *Физика Твёрдого Тела* - 2013 – Т. 55, № 4 – С. 766-770

39. **Королева**, Е.Ю. Магнитострикция и намагниченность железосодержащих стекол [Текст] / Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, В.И. Нижанковский, Н.И. Поречная // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки* – 2013 - № 2(170) – С. 144 - 148

40. **Korotkov**, L. Electrical Conductivity of  $\text{NaNO}_2$  Confined within Porous Glass [Text] / L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A.

Naberezhnov and Ewa Rysiakiewicz-Pasek // *Ferroelectrics* – 2013 – Vol. 444, № 1 – pp. 100-106

41. **Filimonov**, A.V. Nanocomposite materials on the base of dielectric porous matrices [Text] / Filimonov A.V., Rudskoy A.I., Naberezhnov A.A., Vakhrushev S.B., Fotiadi A.E., Koroleva E.Yu., Golosovsky I.V., Kumzerov Yu.A., Nacke B. // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics* - 2013 - №4 - 2 (182) - pp. 9 -29

42. **Алексеева**, О.А. Особенности плавления и кристаллизации наночастиц легкоплавких металлов [Текст] / Алексеева О.А., Набережнов А.А., Поправский Р. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2014 - № 2 (194) – С. 30 – 36

43. **Naberezhnov**, A. Morphology and Magnetic Properties of Ferriferous Two-Phase Sodium Borosilicate Glasses [Text] / Alexander Naberezhnov, Nadezda Porechnaya, Viktor Nizhankovskii, Alexey Filimonov, and Bernard Nacke // *The Scientific World Journal* – 2014 - Vol. 2014 - Article ID 320451 (7 pages)

44. **Naberezhnov**, A. Nanoporous Glasses with Magnetic Properties as a Base of High-frequency Multifunctional Device Making [Text] / Alexander Naberezhnov, Andrey Rudskoy, Igor Golosovsky, Viktor Nizhankovskii, Alexey Filimonov, and Bernard Nacke // *Lecture Notes in Computer Science* – 2014 – Vol. 8638 – pp. 459-466

*Другие публикации, не входящие в список ВАК*

45. **Filimonov**, A. New Nanocomposite materials on the Basis of Dielectric Porous Matrices [Text] / Alexey Filimonov, Andrey Rudskoy, Aleksandr Naberezhnov, Sergey Vakhrushev, Ekaterina Koroleva, Igor Golosovsky, Yury Kumzerov // *Material Sciences and Applied Chemistry* – 2013 – Vol. 28 – pp. 73-84

46. **Вахрушев, С.Б.** Физика наноразмерных структур. Методы создания и исследования нанокластерных материалов в пористых матрицах: *учебное пособие* [Текст]/ С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов, А.Э. Фотиади - Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2006 - 37 с.
47. **Вахрушев, С.Б.** Физика нанопористых структур: *учебное пособие* [Текст] / С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров - Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2010 - 177 с.
48. **Караваев, П.М.** Электрический конденсатор с высокой диэлектрической проницаемостью на основе сегнетоэлектрических нанокластеров [Текст] / Караваев П.М, Королева Е.Ю., Вахрушев С.Б., Филимонов А.В., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А. *Патент РФ 75784* - 2008 г.
49. **Kumzerov, Yu.A.** Freezing and melting of mercury in porous glass [Text] / Yu.A. Kumzerov, A.A. Naberezhnov, B.N. Savenko, S.B. Vakhrushev // *Communications of Joint Institute for Nuclear Researcher (Dubna)* P14-94-454, (1994), 6p
50. **Filimonov, A.** Structure and dielectric properties of confined solid solution  $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_2$  [Text] / A. Filimonov, A. Fokin, E. Koroleva, A. Naberezhnov, M. Tovar // *Abstracts of 4<sup>th</sup> Conference International Dielectric Society and 9<sup>th</sup> International Conference Dielectric and Related Phenomena IDS&DRP 2006 Poznan – 2006 – Poland, 3-7 September*, pp. 209-210
51. **Karaeva, O.A.** Restrictive geometry effect on structural phase transitions in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  crystals [Text] / O.A. Karaeva, L.N. Korotkov, V.V. Tarnavich, A.A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek // *Abstract of 9<sup>th</sup> Seminar “Porous glasses- Special glasses” PGL2009 Wroclaw/Szklarska Poreba – 2009 - September 1-5, Poland* - p. 25



52. **Naberezhnov, A.** Ferroelectrics in a restricted geometry: phase transitions and macroscopic properties [Text] / A. Naberezhnov, A. Fokin, P. Jagus, E. Koroleva, Yu. Kumzerov, L. Korotkov, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Tovar, S. Vakhrushev // *Proceedings of IV International Conference "Actual Problems of Solid State Physics"* – 2009 - Minsk, 20-23 Oct, pp. 275-277
53. **Naberezhnov, A.** Nanocomposites on base of dielectric porous matrices [Text] / A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, E.Yu. Koroleva, I.V. Golosovsky, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, B. Nacke // *Results of joint research activity of scientists from Saint-Petersburg State Polytechnical University and Leibniz University of Hannover*, pp. 66-90 (2010), Polytechnical University Publishing House - 2010
54. **Naberezhnov, A.** Dielectric response and crystal structure of nanocomposites KNO<sub>3</sub>-porous glasses [Text] / A. Naberezhnov, E. Koroleva, A. Sysoeva, S. Vakhrushev, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Tovar // *Abstracts of 6<sup>th</sup> International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its applications*, Madrid 7-10 September 2010, p. 126
55. **Набережнов, А.** Влияние размерного эффекта на динамику решетки и кристаллическую структуру наноструктурированных металлов [Текст] / А. Набережнов, П. Паршин, Г. Панова, А. Шиков, Ю. Кумзеров, А. Иванов, А. Совестьнов, А. Чумаков // *Сборник докладов V Международной конференции "Актуальные проблемы физики твердого тела"* Минск 18-21 Октября 2011 Т.1, С. 359-361
56. **Porechnaya N.I.** Combined Study of structure and properties of magnetic glasses [Text] / N.I. Porechnaya, S.A. Pliascov, I.V. Golosovsky, E.Yu. Koroleva, A.A. Naberezhnov // *Abstract Book of 10<sup>th</sup> Seminar on Porous Glasses and Special Glasses PGL2011*, Wroclaw, Poland, 30.08 - 3.09.2011, p.15
57. **Набережнов, А.А.** Сверхпроводимость в наночастицах легкоплавких металлов [Текст] / Набережнов А.А., Панова Г.Х., Никонов А.А., Паршин

П.П., Фокин А.В., Кумзеров Ю.А. // *Сборник докладов VI Международной конференции "Актуальные проблемы физики твердого тела"* Минск 15-18 Октября 2013, Т.1, С..290-292

58. **Naberezhnov**, A.A. Magnetic porous silicate glasses – a novel material for multiferroic nanostructures [Text] / A.A. Naberezhnov, E.Yu. Koroleva, I.V. Gololosoovsky, A.V. Filimonov, N.I. Porechnaya, A.I. Rudskoy, B. Nacke // *Result of joint research activity of scientists from Saint – Petersburg State Polytechnical University and Leibniz University of Hannover* - 2014 - Polytechnical University Publishing House , 2014, St. Petersburg - pp. 168-178

59. **Naberezhnov**, A.A. Two-phase ferriferous alkali boron-silicate magnetic glasses: morphology, properties, structure [Text] / A.A. Naberezhnov, E.Yu. Koroleva, I.V. Golosovsky, A.V. Filimonov, N.I. Porechnaya, B. Nacke // *Result of joint research activity of scientists from Saint – Petersburg State Polytechnical University and Leibniz University of Hannover* - 2014 - Polytechnical University Publishing House, 2014, St. Petersburg - pp. 179-193

## Благодарности

Автор выражает глубокую признательность:

- научному консультанту С.Б. Вахрушеву;
- за интерес к работе и помощь в проведении измерений, обсуждении результатов, оформлении публикаций, изготовлении образцов и дополнительного оборудования для проведения измерений, а также за общее содействие при работе над диссертацией своим коллегам и соавторам:
  - Фотиади А.Э., Гнучеву Н.М., Андронову А.Н., Филимонову А.В. (Кафедра "Физической электроники", ИФНиТ, СПбПУ);
  - Е.Ю. Королевой, Н.М. Окуневой, С.А. Борисову, В.В. Чижевскому, Ю.А. Кумзерову, А.А. Сысоевой, И.А. Измайловой, А.В. Фокину, Курдюкову Д.А. (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе);
  - Голосовскому И.В, Смирнову О.П., Курбакову А.И., Совестьнову А.Е. (НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ им. Б.П. Константинова);
  - Паршину П.П., Шикову А.А., Пановой Г.Х. (НИЦ «Курчатовский институт»);
  - А.И. Бескровному, В.Г. Симкину, С.Г. Василевскому, Б.Н. Савенко (ОИЯИ, ЛНФ, Дубна)
  - Л.Н. Короткову (Воронежский государственный технический университет)

Пористые стекла PG3, PG7 и PG20, асбесты и опалы предоставлены Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе. Заполнение подавляющего большинства использованных в работе матриц диэлектриками и металлами проводилось также ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Образцы пустых стекол типа PG320 и PG46 были предоставлены Е. Rysiakiewicz-Pasek (Институт Физики, Вроцлавский Технологический Университет, Польша).

Образцы стекол двухфазных стекол Fe15, Fe20, Fe25 и пустых пористых стекол Fe20-MIP и Fe20-MAP были любезно предоставлены коллегами из Института Химии Силикатов им. И.В. Гребенщикова для проведения исследований, их характеристики и заполнения сегнетоэлектриками в рамках совместных работ в рамках грантов РФФИ и СПбНЦ.

Автор благодарит своих зарубежных коллег и соавторов за активную помощь при проведении измерений на их установках и хотел бы также отметить, что ряд исследований в европейских и российских центрах коллективного пользования удалось провести благодаря финансовой поддержке РФФИ.

В заключение хочу высказать глубокую признательность своей жене, Набережной Ольге Петровне, за всемерное содействие и поддержку при написании диссертации.

## Список цитируемой литературы

- 1 **Kresge, C. T.** Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [Text] / C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck // *Letters to Nature*, Vol. 359, (1992), 710–712.
- 2 **Zhao, D.** Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores [Text] / D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky // *Science*, Vol. 279, (1998), 548–552.
- 3 **Kumzerov, Y.** Nanostructures within porous materials [Text] / Y. Kumzerov, S. Vakhrushev // in “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology” (H.S. Nalwa Ed.), 2003, American Scientific Publishers, Vol. X, pp.1-39
- 4 **Christenson, H. K.** Confinement effects on freezing and melting [Text] / H. K. Christenson // *Journal of Physics: Condensed Matter* - 2001 – Vol.13 - R95 -R133
- 5 **Aliev, A.E.** High-T(c) superconductivity in nanostructured Na(x)WO(3-y): sol-gel route / A.E. Aliev // *Supercond. Science & Technology* – 2008 – Vol. 21, № 11 – 115022 (9 pp.)
- 6 **Zheng, X. G.** Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals [Text] / X. G. Zheng H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata, and C.N. Xu // *Nature Nanotechnology* – 2008 – Vol. 3, pp. 724 -726
- 7 **Levitz, P.** Porous vycor glass – the microstructure as probed by electron-microscopy, direct energy-transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption [Text] / P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha and J. M. Drake // *Journal of Chemical Physics* – 1991 – Vol.95, № 8 – pp. 6151-6161
- 8 **Балакирев, В.Г.** Трехмерные сверхрешетки в опаловых матрицах [Текст]/ Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлев В.В., Кумзеров Ю.А., Петрановский В.П., Романов С.Г., Самойлович Л.А. // *Кристаллография* – 1993 – Т. 38 – С. 111 - 120

- 9 **Breck**, D.W. Zeolite molecular sieves [Text] / A Willey-Interscience Publication Jonh Willey&Sons, New-York, 1974
- 10 **Pundsack**, F.L. The pore structure of chrysotile asbestos [Text] / Pundsack, F.L. // *Journal of Physical Chemistry* – 1961 – Vol. 65 – pp. 30 - 33
- 11 J.C. Hulteen, C.R. Martin, In “Nanoparticles and Nanostructured Films”, Ed. J.H. Fendler, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998
- 12 **Mishina**, E.D. Ferroelectrics templated in nanoporous silicon membranes [Text] / Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Stadnuchyuk V.I., Vorotilov K.A., Vasil'ev V.A., Sigov A.S., Zhigalina O.M., Ohta N., Nakabayash S. // *Ferroelectrics* - 2003 – Vol. 286 – pp. 927 - 933 (2003)
- 13 **Narehood**, D. G. Diffusion of H<sub>2</sub> adsorbed on single-walled carbon nanotubes [Text] / D. G. Narehood, J. V. Pearce, P. C. Eklund, P. E. Sokol, R. E. Lechner, J. Pieper, J. R. D. Copley and J. C. Cook // *Physical Review B* – 2003 – Vol.67, № 20 - 205409 (5pp.)
- 14 **Golberg**, Filling boron nitride nanotubes with metals [Text] / D .D. Golberg, F.-F. Xu, Y. Bando // *Applied Physics A – Materials Science & Processing* – 2003 – Vol.76, № 4 – pp. 479 - 485
- 15 **Zhong**, W.L. Phase transitions in finite-size ferroelectrics [Text] / W.L. Zhong, Y.G. Wang, and P.L. Zhang // *Ferroelectris Review* – 1998 – Vol. 1, № 2-3 – pp. 131-262
- 16 **Yablonovitch**, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics [Text] / E. Yablonovitch // *Physical Review Letters* - 1987 - Vol. 58, № 20 - pp. 2059-2062
- 17 **John**, S. Strong localization of phonons in certain disordered dielectric superlattices [Text] / S. John // *Physical Review Letters* - 1987 – Vol.58, № 23 – pp. 2486 – 2489
- 18 **Pan`kova**, S.V. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles [Text] / S.V. Pan`kova, V V Poborchii, and V G Solov`evy // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1996 – Vol. 8 – pp. L203 – L206

- 19 **Murzina** T. V. Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite [Text] / Tatyana V. Murzina, Fedor Yu. Sychev, Irina A. Kolmychek, and Oleg A. Aktsipetrov // *Applied Physics Letters* – 2007 – Vol. 90, № 16 - 161120 (3pp)
- 20 **Tien**, Cheng Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves [Text] / Cheng Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, S. Y. Sun, D. Michel, and W. Böhlmann // *Phys. Rev B* – 2005 – Vol. 72 - 104105 (6pp.)
- 21 **Барышников**, С.В Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных  $\text{NaNO}_2$  [Текст] / С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, М.К. Le, W. Bohlmann, D. Michel // *Физика Твердого Тела* – 2007 – Т.49, № 4 – С. 751-755
- 22 **Барышников**, С.В. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия [Текст] / С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, М.К. Lee, W. Böhlmann, D. Michel // *Физика Твердого Тела* – 2006 – Т.48, №3 – С. 551-557
- 23 **Rysiakiewicz-Pasek**, E. Properties of porous glasses with embedded ferroelectric materials [Text] / E. Rysiakiewicz-Pasek , R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, A. Sieradzki // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2006 – Vol.352 – pp. 4309-4314
- 24 **Baryshnikov**, S.V. Dielectric properties of mesoporous sieves filled with  $\text{NaNO}_2$  [Text] / S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann // *Ferroelectrics* – 2008 – Vol. 363 – pp. 177-186
- 25 **Tien**, Cheng Nature of the  $^{23}\text{Na}$  Spin Relaxation Increase Near the Ferroelectric Phase Transition in Bulk and Confined Sodium Nitrite [Text] / Tien Cheng, Charnaya E. V. Lee M. K., Baryshnikov S. V., Michel D., Boehlmann, W. // *Ferroelectrics* - 2008 - Vol. 366 - pp. 74 – 83

- 26 **Poprawski, R.** Ferroelectric phase transitions in KNO<sub>3</sub> embedded into porous glasses [Text] / R. Poprawski E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2007 – Vol.353 – pp. 4457 – 4461
- 27 **Colla, E.V.** Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media [Text] / E.V.Colla, A.V.Fokin, E.Yu.Koroleva, Yu.A.Kumzerov, S.B.Vakhrushev, B.N.Savenko // *NanoStructured Materials* – 1999 - Vol. 12 - pp. 963-966
- 28 **Colla, E.V** Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media [Text] / Colla, E.V., Koroleva, E.Y., Kumzerov, Yu.A., Savenko, B.N. // *Ferroelectrics Letters* – 1996 – Vol.20, № 5-6, pp. 143-147
- 29 **Colla, E.V.** Ferroelectric properties of nanosize KDP particles [Text] / Colla E.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A. // *Solid State Communications* – 1997 - Vol. 103 - pp 127-130.
- 30 **Барышников, С.В.** Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков NaNO<sub>2</sub>-KNO<sub>3</sub> в нанопористых силикатных матрицах [Текст] / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, Cheng Tien, M.K.Lee, W.Böhlmann, D.Michel // *Физика Твёрдого Тела* – 2009 – Т.51, №6 – С. 1172-1176
- 31 **Барышников, С.В.** Диэлектрические и калориметрические исследования KNO<sub>3</sub> в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 [Текст] / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel // *Физика Твёрдого Тела* – 2012 – Т.54, № 3 – С. 594-599
- 32 **Randall, C. A.** Finite size effects in a BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric glass ceramic [Text] / Clive A. Randall, Daniel E. Mccauley & David P. Cann // *Ferroelectrics* -1998 – Vol. 206&207 – pp. 325 -335 (1998), и ссылки в ней
- 33 **Zhdanov, V. G.** Characteristic features of dielectric nonlinearity of strontium barium niobate films [Text] / V. G. Zhdanov, E. G. Kostsov, V. K.

- Malinovsky, L. D. Pokrovsky & L. N. Sterelyukhina // *Ferroelectrics* - 1981 – Vol. 29 – pp. 219-220
- 34 **Marquardt**, P. Ferroelectric phase transition in microcrystals [Text] / P. Marquardt P. and Gleiter H. // *Physical Review Letters* – 1982 – Vol.48, № 20 – pp. 1423- 1425
- 35 **Gleeson**, D. Structural and catalytic properties of Mn oxoclusters supported on mesoporous MCM-41[Text] / D. Gleeson, R. Burch, N. A. Cruise and S. C. Tsang. // *Nanostructured materials* – 1999 – Vol.12 – pp. 1007–1010.
- 36 **Burch**, R. Surface-grafted manganese-oxo species on the walls of MCM-41 channels - a novel oxidation catalyst [Text] / R. Burch, N. Cruise, D. Gleeson and S. C. Tsang // *Chemical Communication* - 1996 – Vol.8 – pp. 951–952.
- 37 **Golosovsky**, I.V. Magnetic Ordering and Phase Transition in MnO Embedded in a Porous Glass [Text] / I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. André, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev // *Physical Review Letters* – 2001 - Vol. 86 – pp. 5783-5786
- 38 **Golosovsky**, I.V. Structure of MnO nanoparticles embedded into channel-type matrices [Text] / I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, E. Elkaim, D.A. Kurdyukov, and Y.A. Kumzerov // *European Physical Journal B* – 2005 – Vol. 47 – pp. 55–62
- 39 **Golosovsky**, I.V. Evolution of the magnetic phase transition in MnO confined to channel type matrices: Neutron diffraction study [Text] / I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, V. P. Sakhnenko, D. A. Kurdyukov and Y. A. Kumzerov // *Physical Review B* – 2005 – Vol. 72 – pp. 144409 (5p)
- 40 **Голосовский**, И.В. Магнитный фазовый переход в антиферромагнетике CoO, наноструктурированном в пористом стекле [Текст] / И.В. Голосовский, И. Мирбо, Ж. Андре, М. Товар, Д.М. Тоббенс, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кумзеров // *Физика Твёрдого Тела* – 2006 – Т.48, № 11 – С. 2010-2013



- 41 **Голосовский**, И.В. Дифракционные исследования кристаллической и магнитной структуры оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наноструктурированного в пористом стекле [Текст] / И.В. Голосовский, М. Tovar, U. Hoffman, I. Mirebeau, F. Fauth, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кумзеров // *Письма в ЖЭТФ* – 2006 – Т.83, № 7 – С. 356–360.
- 42 **Chirita**, M.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications [Text] / M. Chirita, I. Grozescu // *Buletinul Stiințific al Universității “Politehnica” din Timisoara, ROMÂNIA Seria CHIMIE SI INGINERIA MEDIULUI* – 2009 – Vol. 54, № 68 – pp. 1-8
- 43 **Golosoovsky**, I.V. Magnetic structure of hematite nanostructured in a porous glass [Text] / I. V. Golosoovsky, I. Mirebeau, F. Fauth, D. A. Kurdyukov, Yu. A. Kumzerov. // *Solid State Communications* – 2007 – Vol. 141 – pp. 178–182.
- 44 **Петрова**, О.С. Синтез и характеристика мезопористых наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [Текст] / О.С. Петрова, А.Е. Чеканова, Е.А. Гудилин, Д.Д. Зайцев, Г.П. Муравьев, Ю.В. Максимов, Ю.Д. Третьяков // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ* – 2007 – Т. 1, № 45 - С. 70-73
- 45 **Woo**, Kyoungja Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles [Text] / Kyoungja Woo, Jangwon Hong, Sungmoon Choi, Hae-Weon Lee, Jae-Pyoung Ahn, Chul Sung Kim, and Sang Won Lee // *Chemical Materials* – 2004 – Vol.16 - pp, 2814-2818
- 46 **Thomas**, Senoy Spectroscopic and photoluminescence studies on optically transparent magnetic nanocomposites based on sol–gel glass:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [Text] / Senoy Thomas, D. Sakthikumar, Yasuhiko Yoshida and M. R. Anantharaman // *Journal of Nanoparticle Research* – 2008 – Vol.10 – pp. 203–206
- 47 **Chang**, Chung-Chieh Magnetodielectric study in  $\text{SiO}_2$ -coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle compacts [Text] / Chung-Chieh Chang, Li Zhao, and Maw-Kuen Wu // *Journal of Applied Physics* - 2010 – Vol. 108 – pp. 094105(5p)

- 48 **Granitzer**, P Magnetic behaviour of a magnetite/silicon nanocomposite [Text] / P. Granitzer , K. Rumpf, M. Venkatesan, L. Cabrera, A. G. Roca, M. P. Morales, P. Poelt, M. Albu, K. Ali, M. Reissner // *Journal of Nanoparticle Research* – 2011 - Vol.13, № 11 – pp. 5685-5690
- 49 **Lu**, Z. L. Large Low-Field Magnetoresistance in Nanocrystalline Magnetite Prepared by Sol-Gel Method [Text] / Z. L. Lu, W. Q. Zou, L. Y. Lv, X. C. Liu, S. D. Li, J. M. Zhu, F. M. Zhang, and Y. W. Du // *Journal of Physical Chemistry B* -2006 – Vol. 110 – pp. 23817-23820
- 50 **Кумзеров**, Ю.А. Определение температуры Нееля из измерений теплопроводности антиферромагнетика  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , наноструктурированного в каналах пористого стекла [Текст] / Кумзеров Ю.А., Картенко Н.Ф., Парфеньева Л.С., И.А.Смирнов И.А., Сысоева А.А., Misiolek H., Jezovski A // *Физика Твёрдого Тела* – 2012 – Т.54, № 5 – С. 1000-1003
- 51 **Lee**, Min Kai Structural variations in nanosized confined gallium [Text] / Min Kai Lee , Cheng Tien, E.V. Charnaya , Hwo-Shuenn Sheu, Yu.A. Kumzerov // *Physics Letters A* – 2010 – Vol. 374 – pp. 1570–1573
- 52 **Chattopadhyay**, P. P. Polymorphic bcc to fcc transformation of nanocrystalline niobium studied by positron annihilation [Text] / P. P. Chattopadhyay, P. M. G. Nambissan, S. K. Pabi and I. Manna // *Physical Review B* – 2001 - Vol. 63 – pp. 054107(7p)
- 53 **Zhao**, Y. A Novel Solution Route for Preparing Indium Nanoparticle [Text] / Y. Zhao, Z. Zhang and H. Dang // *Journal of Physical Chemistry B* – 2003 – Vol. 107 – pp. 7574-7576
- 54 **Soulantica**, K Synthesis of indium and indium oxides nanoparticles from indium cyclopentadienyl precursor and their application for gas sensing [Text] / K Soulantica, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, and B. Chaudret // *Advanced Functional Materials* – 2003 – Vol.13 – pp. 553 - 557
- 55 **Balamurugan**, B. Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles [Text] / B. Balamurugan, F.E. Kruis, S. M.

- Shivaprasad O. Dmitrieva and H. Zähres // *Applied Physics Letters* – 2005 – Vol. 86 – pp. 083102 (3p)
- 56 **Tandaechanurat**, Aniwat. Lasing oscillation in a three-dimensional photonic crystal nanocavity with a complete bandgap [Text] / Aniwat Tandaechanurat, Satomi Ishida, Denis Guimard, Masahiro Nomura, Satoshi Iwamoto & Yasuhiko Arakawa // *Nature Photonics* – 2011 – Vol.5– pp. 91–94
- 57 **Enke**, D. Porous glasses in the 21st century—a short review [Text] / D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger // *Microporous and Mesoporous Materials* - 2003 - Vol. 60 - pp. 19–30
- 58 **Мазурин**, О.В. Двухфазные стекла. Структура, свойства, применение [Текст] / под ред. Б.Г. Варшал. О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова // Л. Наука - 1991 - 276 с.
- 59 **Janowski**, F. Poröse Gläser [Text] / F. Janowski, W. Heyer // Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig - 1982 - 274 p.
- 60 **Janowski**, F. Handbook of Porous Solids [Text] / F. Janowski, D. Enke // in: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim - 2002 - 1432 p.
- 61 **Wu**, Chengtie Bioactive SrO–SiO<sub>2</sub> glass with well-ordered mesopores: Characterization, physiochemistry and biological properties [Text] / Chengtie Wu, Wei Fan, Michael Gelinsky, Yin Xiao, Paul Simon, Renate Schulze, Thomas Doert, Yongxiang Luo, Gianaurelio Cuniberti // *Acta Biomaterialia* - 2011 - Vol. 7 - pp. 1797–1806
- 62 **Qian**, Ken K Application of Mesoporous Silicon Dioxide and Silicate in Oral Amorphous Drug Delivery Systems [Text] / Ken K. Qian, Robin H. Bogner // *Journal of Pharmaceutical Sciences* - 2012 - Vol. 101, № 2 - pp. 444-463

- 63 **Dorosz**, Dominik Porous glasses for optical sensors [Text] / Dominik Dorosz, Bernadeta Procyk // *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments IV*, edited by Ryszard S. Romaniuk, Proc. of SPIE - 2006 - Vol. 6159 - article ID 615923 (6 pp)
- 64 **Evstrapov**, A. Porous glasses as a substrate for sensor elements [Text] / Evstrapov A., Esikova N., Rudnitskaya G., Antropova T.V. // *Optica Applicata* - 2010 - Vol. 40, № 2 - pp. 333-340.
- 65 **Raut**, Hemant Kumar Porous SiO<sub>2</sub> anti-reflective coating sun large-area substrates by electrospinning and their application to solar modules [Text] / Hemant Kumar Raut, Sreekumaran Nair, A. Saman Safari Dinachali, V. Anand Ganesh, Timothy Michael Walsh, Seeram Ramakrishna // *Solar Energy Materials & Solar Cells* - 2013 - Vol. 111 - pp. 9–15
- 66 **Bibes**, Manuel Nanoferronics is a winning combination [Text] / Manuel Bibes // *Nature Materials* - 2012 -Vol. 11 - pp. 354 - 357
- 67 **Василевская, Т.Н.** Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния [Текст] / Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова // *Физика Твёрдого Тела* — 2009. — Т. 51, №12. — С. 2386–2393.
- 68 **Жданов, С. П.** О строении стекла по данным исследования структуры пористых стекол и пленок [Текст] / С. П. Жданов // *Строение стекла: сб. науч. тр.* — М.–Л.: изд. Академии наук СССР, 1955. — С. 162-175.
- 69 **Жданов, С. П.** Генезис губчатых структур в пористых стеклах и возможности контроля их параметров [Текст] / С. П. Жданов // *Адсорбция и пористость: сб. науч. тр.* — М.: Наука, 1976. — Сс. 21–26.
- 70 **Memisevic**, Jasenka Characterization of a novel ultra-low refractive index material for biosensor application [Text] / Jasenka Memisevic, Venumadhav Korampally, Shubhra Gangopadhyay, Sheila A. Granta // *Sensors and Actuators B* - 2009 – Vol. 141 – pp. 227–232

- 71 **Li**, Xiaofeng Synthesis of hierarchically porous bioactive glasses using natural plants as template for bone tissue regeneration [Text] / Xiaofeng Li, Fengyu Qu, Wang Li, Huiming Lin, Yingxue Jin // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* – 2012 – Vol. 63 – pp. 416–424
- 72 **Jerónimo**, Paula C.A. Optical sensors and biosensors based on sol–gel films [Text] / Paula C.A. Jerónimo, Alberto N. Araújo, M. Conceição B.S.M. Montenegro // *Talanta* – 2007 – V.72 – pp. 13–27
- 73 **Ройзин**, Я.О. Электрохромный индикатор [Текст] / Ройзин Я.О.; Сафронский Е.Д., Марчук Кристина, Рысякевич-Пасэк Эва // *Патент Российской Федерации* № 2012024, 1994 год
- 74 **Плаченнов**, Т. Г. [Текст] / Плаченнов Т. Г., Колосенцев С.Д. // Порометрия. — Л.: Химия – 1988 - 175 с.
- 75 **Brunauer**, S. S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers [Text] / Brunauer, P.E. Emmett, and E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938 – Vol. 60, № 2 – pp. 309 -319
- 76 **Кумзеров**, Ю.А. Теплопроводность кристаллического хризотилового асбеста [Текст] / Ю.А. Кумзеров, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский // *Физика Твёрдого Тела* – 2003 – Т. 45, № 1 – С. 56-59
- 77 **Kumzerov**, Yu.A. Nanostructured coatings of inner surfaces in microporous matrixes [Text] / Yu.A. Kumzerov. // Nanostructured Films and Coatings Ed. Gan-Moog Chow, I.A. Ovid`ko, T. Tsakalakos. Nato Science Series 3. High Technology. Kluwer Academic Publ., Dordrecht-Boston-London – 2000 - Vol.78 – pp. 63-76.
- 78 **Bakhterev**, V.V. Pulsed cathodoluminescence of chrysotile asbestos [Text] / V.V. Bakhterev, V.V., Solomonov V.I. // *Inorganic materials* - 1995 - Vol.31, № 4 - pp. 526-530
- 79 **Брэгг**, У.Л. Кристаллическая структура минералов [Текст] / У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл // Изд. «Мир», М. – 1967 – 389 с.

- 80 **Богомолов, В.Н.** Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) [Текст] / В.Н. Богомолов // *Успехи Физических Наук* – 1978 – Т. 124, № 1 – С. 171 – 182
- 81 **Warren, В.Е.** X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices [Text] / В.Е. Warren // *Phys. Rev.* – 1941 - Vol. 59 – pp. 693-698
- 82 **Yada, Keiji** Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron microscope [Text] / Keiji Yada // *Acta Crystallography* – 1967 – Vol. 23 – pp. 704-707.
- 83 **Огнев, А.С.** Влияние выветривания на свойства хризотил-асбеста [Текст] / А.С. Огнев // Средне-уральское книжное издательство, Свердловск. – 1973 - С.11.
- 84 **Вахрушев,** Исследование продольных колебаний -О-Н групп в хризотиле асбесте методами нейтронного рассеяния и поляризационной ИК-спектроскопии [Текст] / С.Б. Вахрушев, А. Иванов, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.А. Петров, В.Н. Семкин, А.В. Фокин // *Физика Твёрдого Тела* – 2011 – Т. 53, № 2 – С. 389 – 393
- 85 **Изюмов, Ю.А.** Нейтронная спектроскопия [Текст] / Ю.А.Изюмов, Н.А.Черноплеков // Изд. «Энергоатомиздат», М., - 1982 - 327 с.
- 86 **Самусев, К.Б.** Структурные параметры синтетических опалов: статистический анализ данных электронной микроскопии [Текст] / К.Б. Самусев, Г.Н. Юшин, М.В. Рыбин, М.Ф. Лимонов // *Физика Твёрдого Тела* – 2008 – Т.50, № 7 – С. 1230-1236
- 87 **Богомолов, В.Н.** Трёхмерные кластерные решетки [Текст] / В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова // *Физика и Техника Полупроводников* – 1995 – Т. 29, № 5 – С. 826 – 841
- 88 **Богомолов, В.Н.** Особенности теплопроводности синтетических опалов [Текст]/ В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисирек // *Физика Твёрдого Тела* – 1997 – Т.39, № 2 – С. 392-398

- 89 **Bogomolov, V.N.** Josephson properties of the three-dimensional regular lattice of the weakly coupled nanoparticles [Text] / V.N. Bogomolov, Y.A. Kumzerov, S.G. Romanov, V.V. Zhuravlev // *Physica C* – 1993 – Vol. 208 – pp. 371-384
- 90 **Bogomolov, V.N.** Cluster Lattices and Thermoionic Energy Conversion [Text] / V.N. Bogomolov, D. A. Kurdyukov, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich // *Physics of Low-dimensional Structures* – 1994 – Vol.11/12, pp. 63-67
- 91 **Kumzerov, Y.** Three-Dimensional Regular Josephson Medium from Identical Nanoparticles [Text] / Y. Kumzerov, V. Bogomolov, E. Colla, S. Romanov // *Physics of Low-dimensional Structures* – 1994 – Vol.11/12, pp. 129 -134
- 92 **Богомолов, В.Н.** Нелинейная проводимость трехмерной решетки кластеров GaAs в опале [Текст] / В.Н. Богомолов, С.А. Ктиторов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, Д.В. Смирнов // *Письма в ЖЭТФ* – 1995 – Т. 61, № 9 – С. 738 - 742
- 93 **Holland, B. T.** Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids [Text] / Holland, B. T., Blanford, C. F., Stein, A. // *Science* - 1998 – Vol. 281 - pp. 538 -540
- 94 **Wijnhoven, J. E. G. J.** Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania [Text] / Wijnhoven, J. E. G. J. , Vos, W. L. // *Science* – 1998 – Vol.281- pp. 802 – 804 .
- 95 **Uchino, T.** Prediction of optical properties of commercial soda-lime-silicate glasses containing iron [Text] / T. Uchino, K. Nakaguchi, Yu. Nagashima, T. Kondo // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2000. — Vol. 261. — pp. 72–78.
- 96 **McMichael, R. D.** Magnetocaloric effect in superparamagnets [Text] / R. D. McMichael, R. D. Shull, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennet and R. E. Watson // *J. Magn. Magn. Mater.*, - 1992 – Vol. 111 – pp. 29 - 33

- 97 **Pilani, M. P.** Nanocrystal self-assemblies: Fabrication and collective properties [Text] / M. P. Pilani // *Journal of Physical Chemistry B* - 2001 - Vol. 105 - pp. 3358-3371
- 98 **Arruebo, M.** Development of magnetic nanostructured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery applications [Text] / M. Arruebo, M. Galan, N. Navascues, C. Tellez, C. Marquina, M. R. Ibarra and J. Santamaria // *Chemical Materials* - 2006 - Vol.18 - pp. 1911-1919.
- 99 **Geng L. N.** Study of the primary sensitivity of polypyrrole/r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to toxic gases [Text] / L. N. Geng, S. R. Wang, Y. Q. Zhao, P. Li, S. M. Zhang, W. P. Huang and S. H. Wu // *Materials Chemistry and Physics* - 2006 - Vol. 99 - pp. 15 -19.
- 100 **Noelio, O.** Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration on the structure of the SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system [Text] / O. Noelio // *Spectrochimica Acta Part A*. — 2011. — Vol. 81. — Pp. 140–143.
- 101 **Levitskii, I. A.** The effect of Iron oxides on the properties and structure of glazed glasses [Text] / I. A. Levitskii // *Glass and Ceramics*. — 2003. — Vol. 60, No. 3-4. — P. 111-114.
- 102 **Mekki, A.** Magnetic Properties of Fe Ions in a Silicate Glass and Ceramic [Text] / A. Mekki // *Physica Status Solidi (a)*. — 2001. — Vol. 184, No. 2. — Pp. 327–333.
- 103 **Ștefănescu, Oana** Preparation of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by thermal decomposition of some carboxylate precursors formed inside the silica matrix [Text] / Oana Ștefănescu, Corneliu Davidescu, Mircea Ștefănescu and Marcela Stoia // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – 2009 - Vol. 97, №1 – pp. 203–208
- 104 **Dejneka, Matthew J.** Transparent Magnetic Glass-Ceramics [Text] / Matthew J. Dejnek, Christy Powell, and Nick Borrelli // *Journal of American Ceramical Society* – 2005 – Vol.88, № 9 – pp. 2435–2441



- 105 **Zeleňakova, Adriana** Magnetic nanocomposites of periodic mesoporous silica: The influence of the silica substrate dimensionality on the inter-particle magnetic interactions [Text] / Adriana Zeleňakova , Vladimir Zeleňak, Jozef Bednarčík, Pavol Hrubovčák, Jozef Kovač // *Journal of Alloys and Compounds* – 2014 – Vol. 582 – pp. 483–490
- 106 **Столяр, С. В.** Новые двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами [Текст] / С. В. Столяр, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, Т. В. Антропова // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. — 2011. — Т. 9, №2. — С. 433–440.
- 107 **Поречная, Н. И.** Топография и магнитный отклик железосодержащего стекла по данным магнитно-силовой микроскопии [Текст] / Поречная Н. И., Плясцов С. А., Набережнов А. А., Филимонов А. В. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия физико-математические науки*. — 2010. — Вып. 4. — С. 113-117.
- 108 **Поречная, Н. И.** Морфология железосодержащих стекол при различных концентрациях гематита [Текст] / Н. И. Поречная, А. А. Набережнов, И. А. Дроздова, И.Н. Анфимова, О.А. Пшенко // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. — 2012. — № 4 (158). — С. 22–28.
- 109 **Поречная, Н.И.** Физические свойства железосодержащих матриц и нанокompозитных мультиферроидных материалов на их основе [Текст] / Н.И. Поречная // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук – 2013 – С.-Петербург – 124 с.
- 110 **Антропова, Т. В.** Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах [Текст] / Т. В. Антропова И. Н. Анфимова, И. В. Голосовский, Ю.А. Кибалин, А.А. Набережнов, Н.И. Поречная, О.А. Пшенко, А.В. Филимонов // *Физика Твёрдого Тела*. — 2012. — Т. 54. — Вып. 10. — С. 1977-1982.

- 111 **Naberezhnov, A.** Structure and properties of confined sodium nitrite [Text] / A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, [et al.] // *European Journal of Physics E*. — 2003. — Vol. 12. — pp. 21–24.
- 112 **Koroleva, E.** Dielectric properties of sodium borosilicate glasses with magnetic atoms [Text] / Ekaterina Koroleva, Dmitrii Burdin, Tatyana Antropova, Nadezda Porechnaya, Alexander Naberezhnov, Irina Anfimova, Olga Pschenko // *Optica Applicata*. — 2012. — Vol. XLII. — №. 2. — P. 287–294
- 113 **Salman, F. E.** Dielectric study and ac conductivity of iron sodium silicate glasses [Text] / F. E. Salman, A. Mekki // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2011. — Vol. 357. — pp. 2658–2662.
- 114 **Sayer, M.** Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses [Text] / M. Sayer, A. Mansingh // *Physical Review B*. — 1972. — Vol. 6. — pp. 4629–4643.
- 115 **Sayer, M.** Polaronic Hopping Conduction in Vanadium Phosphate Glasses [Text] / M. Sayer, A. Mansingh, J.M. Reyes, G. Rosenblit // *Journal of Applied Physics*. — 1971. — Vol. 42. — P. 2857.
- 116 **Moorjani, K.** Magnetic glasses [Text] / K. Moorjani, J. M. D. Coey. — Amsterdam: Elsevier, 1984. — 540 p.
- 117 **Mansingh, A.** Dielectric behavior in a vanadium phosphate glass [Text] / A. Mansingh, J. M. Reyes // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1972. — Vol. 7. — P. 12.
- 118 **Walz, F.** The Verwey transition—a topical review [Text] / Friedrich Walz // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2002 – Vol. 14 – pp. R285–R340
- 119 **Королева Е.Ю.** Магнестрикция и намагниченность железосодержащих стекол [Текст] / Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, В.И. Нижанковский, Н.И. Поречная // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2 (170), 144 - 148, (2013)

- 120 **Dantas, N.O.** Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration on the structure of the  $\text{SiO}_2$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  glass system [Text] / Dantas N.O., Ayta W.E.F., Silva A.C.A., Cano N.F., Silva S.W., Morais P.C. // *Spectrochimica Acta Part A* – 2011 – Vol. 81, № 1 - pp. 140–143.
- 121 **El-Desoky, M.M.** Magnetic and electrical properties of lithium borosilicate glasses containing nickel and iron oxides [Text] / El-Desoky M.M., Salem S.M., Kasif I. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 1999 – Vol.10, № 4 - pp. 279–283.
- 122 **Sato, Y.** Study of the Phase Transition in  $\text{NaNO}_2$  by Polarized Infrared Radiation [Text] / Y. Sato, K. Gesi, and Y. Takagi // *Journal of Physical Society of Japan* – 1961 – Vol. 16 – pp. 2172-2177
- 123 **Sawada, S.** Ferroelectricity in  $\text{NaNO}_2$  [Text] / Shozo Sawada, Shoichiro Nomura, Shin`ichi Fujii, and Ikushi Yoshida // *Physical Review Letters* – 1958 – Vol. 1, № 9 – pp. 320-321
- 124 **Suzuki, S.** Topographic studies on ferroelectric  $\text{NaNO}_2$  crystals structure of 180 degrees domain walls [Text] / S. Suzuki and M. Takagi // *Journal of Physical Society of Japan*. – 1971 – Vol. 30, № 1 – pp. 188 - 201
- 125 Kay, M.I. Structure of sodium nitrite at 150 °C, 185 °C, 225 °C [Text] / M.I. Kay // *Ferroelectrics* – 1973 – Vol. 4 – pp. 235 - 243
- 126 **Воскресенская Н. К.** Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей = Справочник по плавкости солевых систем [Текст] / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР; сост., ред. Н. К. Воскресенская, сост. Н. Н. Евсеева, сост. С. И. Беруль, сост. И. П. Верещетина // Изд-во АН СССР М.; Л. - 1961 – Т.1 - 845 с.
- 127 **Solbakk J.K.** On the Crystal Structure of the Trigonal (and Cubic) Phase of Potassium Nitrite [Text] /J.K. Solbakk and K.O. Strømme // *Acta Chem. Scand.*- 1969 – Vol. 23 – pp. 300-313
- 128 **Лайнс, М.** Сегнетоэлектрики и родственные им материалы [Текст] / Лайнс М., Гласс. А. // М.: Мир – 1980 - 736 с.

- 129 **Kaminow, I. P.** Microwave Dielectric Properties of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and Partially Deuterated  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [Text] / Kaminow, I. P. // *Physical Review A* – 1965 – Vol. 138 – pp. 1539-43
- 130 **Isherwood, B. J.** Structure of deuterated KDP crystal: deuterium concentration determination [Text] / Isherwood B. J. and James J. A. // *Journal de Physique* – 1972 – Vol. 33 – pp. C2- 91 – C2-92
- 131 **Nelmes, R.J.** The Crystal Structure of Monoclinic  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  [Text] / R.J. Nelmes // *Physica Status Solidi (a)* – 1972 – Vol. 52, pp. K89 – K93
- 132 **Thopanley, F.R.** A neutron diffraction study of room-temperature monoclinic  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  [Text] / F.R. Thopanley, R.J. Nelmes and K.D. Rouse // *Chemical Physics Letters* – 1975 – Vol. 34, № 1 – pp. 175 -177
- 133 **Ono, Y.** Phase transitions in mixed crystals system  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x \text{H}_2\text{PO}_4$  [Text] / Ono Y., Hikita T., Ikeda T. // *Journal of Physical Society of Japan* – 1987 - Vol. 56, № 2 - pp. 577-588.
- 134 **Gridnev, S.A.** Dielectric properties and x-T phase diagram of mixed  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  crystals [Text] / S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, S.P. Rogova, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosyuk // *Ferroelectrics Letters* – 1991 - Vol. 13, № 3 – pp. 67-72.
- 135 **Kwon, Oh. J** Proton glass behavior and phase diagram of the  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  system [Text] / Kwon Oh. J., Kim J.-J. // *Physical Review B* – 1993 - Vol. 48, № 9 - pp. 6639-6642.
- 136 **Смоленский, Г.А.** Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики [Текст] / Г.А. Смоленский, В.А. Боков В.А. Исупов и др.; Под ред Г.А. Смоленского // Л.: Наука. – 1971 - 476 с.
- 137 **Блинц, Р.** Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки [Текст] / Блинц Р., Жекш Б. // М.: Мир – 1975 - 398 с.
- 138 **Aydinol, M.K.** A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in  $\text{KNO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  [Text] / Aydinol M.K., Mantese J.V., Alpay S.P. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2007 - Vol. 19, № 49 – pp. 496210 (23 p.)

- 139 **Araujo, C.** Analysis of switching transients in KNO<sub>3</sub> ferroelectric memories [Text] / Araujo C., Scott J.F., Godfrey R.B., McMillan L. // *Applied Physics Letters* – 1986 - Vol. 48 – pp. 1439-1440.
- 140 **Scott J.F.**, Raman spectroscopy of submicron KNO<sub>3</sub> films [Text] / Scott J.F., Zhang Ming-Sheng, Bruce Godfrey R., Araujo C., McMillan L. // *Physical Review B* – 1987 - Vol. 35, № 8 - pp. 4044-4051
- 141 **Esbrink, S.** A refinement of crystal structure of copper(2) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s [Text] / Esbrink S., Norrby L.-J. // *Acta Crystallographica. B.* – 1970 - Vol. 26 - pp. 8 - 15
- 142 **Palkar, V.R** Size-induced structural transitions in the Cu-O and Ce-O systems [Text] / Palkar V.R., Ayyub P., Chattopadhyay S., Multani M. // *Phys. Rev. B.* -1996 - Vol. 53 - pp. 2167-2170.
- 143 **Punnoose, A.** Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles [Text] / Punnoose A., Magnone H., Seehra M.S. // *Physical Review B* – 2001 - Vol. 64 - 174420 (8pp).
- 144 **Borgohaine, K.** Quantum size effects in CuO nanoparticles [Text] / Borgohaine K., Singh J. B., Rama Rao M.V. T. Shripathi Shailaja Mahamuni // *Physical Review B.* – 2000 - Vol. 61 - pp. 11093-11096.
- 145 **Rowlinson J.S.** Molecular Theory of Capillarity [Text] / J.S. Rowlinson and B. Wodom // Clarendon Press, Oxford, 1982, 352 p.
- [85 на 19] **Богомолов, В. Н.** Жидкости в ультратонких каналах [Текст] / Богомолов В. Н. // *Успехи Физических Наук* – 1978 – Т. 124, № 1 – С. 171 -182
- 146 **Богомолов, В. Н.** Структура и свойства межфазного слоя металл диэлектрик [Текст] / Богомолов В. Н. // *Физика Твердого Тела* – 1993 – Т. 35, № 4 – С. 911-920
- 147 **Bogomolov V. N.** Capillary phenomena in extremely thin zeolite channels and metal-dielectric interaction [Text] / V. N. Bogomolov // *Physical Review* – 1995 – Vol. 51 – pp. 17040-17045

- 148 **Napolskii, K.**, Magnetophotonic properties of inverse magnetic metal opals [Text] / K. Napolskii, N. Sapoletova, A. Eliseev, G. Tsirlina, A. Rubacheva, E. Gan'shina, M. Kuznetsov, M. Ivanov, V. Valdner, E. Mishina, A. van Etteger, Th. Rasing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - 2009 - Vol. 321 - pp. 833–835
- 149 **Pavlov, V.V.**, Optical study of three-dimensional magnetic photonic crystals opal/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [Text] / V.V. Pavlov, P.A. Usachev, R.V. Pisarev, D.A. Kurdyukov, S.F. Kaplan, A.V. Kimel, A. Kirilyuk, Th. Rasing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - 2009 - Vol. 321 - pp. 840–842
- 150 **Caicedo, J.M.**, Facile route to magnetophotonic crystals by infiltration of 3D inverse opals with magnetic nanoparticles [Text] / J.M. Caicedo, E. Taboada, D. Hrabovsky, M. Lo'pez-Garci'a, G. Herranz, A. Roig, A. Blanco, C. Lo'pez, J. Fontcuberta // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - 2010 - Vol. 322 - pp. 1494–1496
- 151 **Tandaechanurat, Aniwat**, Lasing oscillation in a three-dimensional photonic crystal nanocavity with a complete bandgap [Text] / Aniwat Tandaechanurat, Satomi Ishida, Denis Guimard, Masahiro Nomura, Satoshi Iwamoto and Yasuhiko Arakawa // *Nature Photonics* - 2011 - Vol. 5 - pp. 91-94
- 152 **Kinka, M.** Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass [Text] / Martinas Kinka, Juras Banys and Alexander Naberezhnov // *Ferroelectrics* – 2007 – Vol. 348 – pp. 67-74
- 153 **Kinka, M.** Dielectric Properties of NaNO<sub>2</sub> and NaNO<sub>3</sub> Confined in Porous Glass [Text] / Martinas Kinka, Juras Banys and Alexander Naberezhnov // *Ferroelectrics* – 2009 – Vol. 390 – pp. 160 - 167
- 154 **Бескровный, А.И.** Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы [Текст] / А.И. Бескровный, С.Г. Василовский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, Н.М. Окунева, М.Товар, Е. Rysiakiewicz-Pasek, P. Jaguś // *Физика Твёрдого Тела* – 2010 – Т. 52, № 5 – С. 1021-1025

- 155 **Petzelt, Jan**, Broadband dielectric and conductivity spectroscopy of inhomogeneous and composite conductors [Text] / Jan Petzelt, Dmitry Nuzhnyy, Viktor Bovtun, Maxim Savinov, Martin Kempa, and Ivan Rychetsky
- 156 **Korotkov, L.** Electrical Conductivity of  $\text{NaNO}_2$  Confined within Porous Glass [Text] / L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A. Naberezhnov and Ewa Rysiakiewicz-Pasek // *Ferroelectrics* – 2013 – Vol. 444, № 1 – pp. 100-106
- 157 **Вахрушев, С.Б.** Структура и диэлектрический отклик нанокompозитных твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  [Текст] / С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, М. Товар, М. Glazman // *Физика Твёрдого Тела* - 2008 - Т. 50, № 8, С. 1489-1495
- 158 **Рогазинская, О.В.** Сегнетоэлектричество в нанокompозитах на основе пористого стекла с включениями  $\text{NaNO}_2$  [Текст] /Рогазинская О.В., Сидоркин А.С., Миловидова С.Д., Набережнов А.А., Матвеев Н.Н., Поправко Н.Г., Фокин А.В. // *Известия РАН, серия физическая* - 2011 - Т.75, № 10 – С. 1410-1413
- 159 **Naberezhnov, A.** Dielectric response and crystal structure of nanocomposites  $\text{KNO}_3$ -porous glasses [Text] / A. Naberezhnov, E. Koroleva, A. Sysoeva, S. Vakhrushev, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Tovar // Abstracts of 6th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its applications, Madrid 7-10 September – 2010 - P. 126
- 160 **Dorner B.** Structure of  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  embedded in a porous glass [Text] / B. Dorner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev // *Ferroelectrics* – 2003 – Vol. 286 - pp. 213-219
- 161 **Dvornikov, V.** Electrical Conductivity and Elastic Properties of  $\text{NaNO}_2$  Confined within Porous Glass [Text] / Dvornikov V., Korotkov L., Naberezhnov A., and Fokin A. // *Ferroelectrics* – 2008 – Vol. 372 - pp. 162 – 166

- 162 **Гриднев С.А.** Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках: [Текст]/ Гриднев С.А // Дисс. докт. физ.-мат. наук – 1983 – Воронеж, 352 с.
- 163 **Мазурин, О.В.** Свойства стекол и стеклообразующих расплавов [Текст] / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина и Т.П. Швайко-Швайковская // Справочник – 1973 - Л., Наука – Т.1 - 444 с.
- 164 **Fokin, A.** Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites [Text] / A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman // *Journal of electroceramics* - 2009 – Vol. 22 (1-3), Sp. Iss. SI – pp. 270-275
- 165 **Никулин, Н. М.** Эффекты старения и морфология пористых стекол, содержащих внедренные материалы [Текст] / Н. М. Никулин, А. К. Овсянников, Н. И. Поречная, А.В. Фокин, Е. Рысякиевич-Пасек // *Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта.* — 2012. — Вып. 4. — С. 38–43.
- 166 **Borisov, S.** Neutron diffraction study of  $\text{NaNO}_2$  ferroelectric nanowires [Text] / S. Borisov, T. Hansen, Yu. Kumzerov, A. Naberezhnov, V. Simkin, O. Smirnov, A. Sotnikov, M. Tovar, S. Vakhrushev // *Physica B* - 2004 – Vol. 350/1-3S - pp. E1119-1121
- 167 **George A.M.** Cation dynamics and premelting in lithium metasilicate ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) and sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ): A high-temperature NMR study [Text] / A.M. George, P. Richet, and J. F. Stebbins // *American Mineralogist* - 1998 - Vol. 83 - № 11-12, pp. 1277-1284 (1998).
- 168 **Richet, P.** Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [Text] / P. Richet, B.O. Mysen, and D. Andrault // *Physics and Chemistry of Minerals* - 1996 - Vol. 23 - № 3 - pp. 157-172



- 169 **Richet, P.** Premelting effects in minerals - an experimental study [Text] / P. Richet, J. Ingrin, B.O. Mysen, P. Courtial, and P. Gillet // *Earth and Planetary Science Letters* - 1994 - Vol. 121 - № 3-4 - pp. 589 -600
- 170 **Naberezhnov, A.** Dielectric response and crystal structure of nanocomposites KNO<sub>3</sub>-porous glasses [Text] / A. Naberezhnov, E. Koroleva, A. Sysoeva, S. Vakhrushev, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Tovar // Abstracts of 6th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its applications, Madrid 7-10 September – 2010 - p. 126
- 171 **Seregin, M.** Neutron and x-ray diffraction studies of KNO<sub>3</sub> embedded into porous glasses [Text] / M. Seregin, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Tovar // *Ferroelectric Letters* – 2014 – Vol. 41 – pp. 1-8
- 172 **da Costa Lamas, A.** On the Use of Powder Diffractometry in the Study of Phase Transitions [Text] / A. da Costa Lamas, S.-L. Chang, S. Caticha-Ellis // *Physica Status Solidi (a)* – 1981 - Vol. 68 – pp. 173 -178
- 173 **Le Guillou, J.C.** Critical Exponents for the n-Vector Model in Three Dimensions from Field Theory [Text] / J.C. Le Guillou, J. Zinn-Justin // *Physical Review Letters* - 1977 - Vol. 39 - pp. 95 - 98
- 174 **Beskrovny, A.** Structure evolution and formation of a pre-melted state in NaNO<sub>2</sub> confined within porous glass [Text] / A. Beskrovny, I. Golosovsky, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Kurbakov, A. Naberezhnov, S. Vakhrushev // *Applied Physics A* – 2002 – Vol. 74 (Suppl.) – pp. s1001-s1003
- 175 **Kutnjak, Z.** Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix [Text] / Zdravko Kutnjak, Boris Vodopivec, Robert Blinc, Alexander V. Fokin, Yuri A. Kumzerov, and Sergey B. Vakhrushev // *Journal of Chemical Physics* – 2005 – Vol. 123 – pp. 084708-1 - 5
- 176 Шаскольская М.П. [Текст] / Акустические кристаллы // Шаскольская М.П., М. Наука, 1982, сс. 402–425

- 177 **Tarnavich V.** Effect of restricted geometry on structural phase transitions in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  crystals [Text] / V. Tarnavich, L. Korotkov, O. Karaeva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek // *Optica Applicata* - 2010 – Vol. 40, № 2 – pp. 305-309
- 178 **Fukami, T.** Refinement of the Crystal Structure of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - in the Ferroelectric Phase [Text] / T. Fukami // *Physica Status Solidi (a)* – 1990 - Vol.117 – pp. K93-K96
- 179 **Nelmes, R.** The crystal structure of tetragonal  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  as a function of temperature [Text] / R. Nelmes, G. Meyer, J. Tibballs // *Journal of Physics C: Solid State Phys.* - 1982 – Vol. 15 – pp. 59-75
- 180 **Nelmes, R.** Structural studies of the system  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  —  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  [Text] / R.J. Nelmes and V.R. Eiriksson // *Solid State Communications* – 1972 - Vol. 11 – pp. 1261 — 1264
- 181 **Itoh, K.** X-ray study of high-pressure phase transitions in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  [Text] / K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura and H. Motegi // *J. Phys. Soc. Japan* – 1975 – Vol. 39 – pp. 843-844.
- 182 **Rapaport, E.** The phase diagram of  $\text{KNO}_3$  to 40 Kbars [Text] / E. Rapaport, G.C. Kennedy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 1965 – Vol. 26 – pp. 1995-1999.
- 183 **Nimmo, J.K.** The crystal structures of  $\gamma$ - and  $\beta$ - $\text{KNO}_3$  and the phase transformations [Text] / J.K. Nimmo, B.W. Lucas // *Acta Crystallographica B* – 1976 – Vol. 32, № 7 – pp. 1968 -1974.
- 184 **Christensen, A.** Phase Transition of  $\text{KNO}_3$  Monitored by Synchrotron X-ray Powder Diffraction [Text] / A. Christensen, P. Norby, J. C. Hanson and S. Shimada // *Journal of Applied Crystallography* – 1996 – Vol. 29 – pp. 265 - 269.
- 185 **Nolta, J. P.** Ferroelectricity [Text] / J. P. Nolta, N. W. Schubring, and R. A. Dork // edited by E. F. Weller (Elsevier, Amsterdam) - 1967 – pp. 269 - 291.

- 186 **Godfrey, R. B.** Analysis of electrical switching in submicron  $\text{KNO}_3$  thin-films [Text] / R. B. Godfrey, J. F. Scott, C. A. Araujo, and L. D. McMillan // *Ferroelectric Letters* – 1986 – Vol. 5 – pp. 167-172
- 187 **Baryshnikov, S. V** Stabilization of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$  embedded into MCM-41 molecular sieves [Text] / S.V. Baryshnikov, E.V.Charnaya, A.Yu.Milinskiy, Yu.A.Shatskaya, ChengTien, D.Michel // *Physica B* – 2010 – Vol. 405 – pp. 3299–3302
- 188 **Sieradzki, A.** Investigations of Phase Transitions in  $\text{KNO}_3$  Embedded Into Porous Glasses [Text] / A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, and R. Poprawski. // *Ferroelectrics* – 2010 – Vol. 402, № 1 – pp. 60 - 65
- 189 **Голосовский, И.В.** Температурная эволюция структуры наночастиц оксида меди в пористых стеклах [Текст] / И.В. Голосовский, А.А. Набережнов, Д.А. Курдюков, I .Mirebeau, G. André // *Кристаллография* – 2011 – Т.56, № 1 – С. 170-174
- 190 **Москвин, А.С.** Неравновесное упругонеоднородное состояние и аномалии теплового расширения в монокристаллах  $\text{CuO}$  [Текст] / А. С. Москвин, И. Б. Крынецкий, Ю. Д. Панов // *Физика Твёрдого Тела* – 1996 - Том 38. № 9 - С. 2698-2703
- 191 **Ichikawa, M.** Is  $\text{NaNO}_2$  a pure order-disorder type ferroelectric? [Text] / Ichikawa, M; Gustafsson, T; Olovsson, I // *Solid State Communications* – 2002 – Vol. 123 – pp. 135-139
- 192 **Ubbelohde, A. R.** *Melting and Crystal Structure* [Text] / A. R. Ubbelohde // Clarendon, Oxford, UK – 1965, 325 p.
- 193 **Curtin, W. A.** Density-functional theory and freezing of simple liquids [Text] / W. A. Curtin and N.W. Ashcroft // *Phys. Rev. Lett.* – 1986 – Vol. 56 – pp. 2775-2778
- 194 **Brout, R** *Phase Transitions* [Text] / R. Brout // Benjamin, NewYork - 1965.

- 195 **Sato, Y.** Study of the Phase Transition in  $\text{NaNO}_2$  by Polarized Infrared Radiation [Text] / Y. Sato, K. Gesi, and Y. Takagi // *Journal of Physical Society of Japan* – 1961 – Vol. 16 – pp. 2172-2177
- 196 **Gohda, T.** X-ray study on the evolution of thermal motion in the ferroelectric phase of  $\text{NaNO}_2$  [Text] / T. Gohda and M. Ichikawa T. Gustafsson and I. Olovsson // *Physical Review B* – 2000 – Vol. 63 - 014101 (7 pp)
- 197 **Iwata, Y.** Neutron diffraction studies of anisotropic rotational motions of  $\text{NO}_2$  radicals in  $\text{NaNO}_2$  [Text] / Iwata Y., Tokunaga M., Mitani S., Fukui S., Koyano N., Shibuya I. // *Journal of Physical Society of Japan* – 1967 – Vol. 23 – p. 461
- 198 **Suzuki, S.** Topographic studies on ferroelectric  $\text{NaNO}_2$  crystals structure of 180 degrees domain walls [Text] / S. Suzuki and M. Takagi // *Journal of Physical Society of Japan*. – 1971 – Vol. 30, № 1 – pp. 188 - 201
- 199 **Izumi, T.** Study on process of polarization reversal in  $\text{NaNO}_2$  by time-resolved X-ray diffraction [Text] / T. Izumi, K. Inada, H. Nakajima, and K. Kohra // *Japanese Journal of Applied Physics* – 1977 - Vol. 16 – pp. 1063-1064
- 200 **Ahmed, S.A.** Electrical and thermal studies of  $\text{NaNO}_2$  [Text] / S.A. Ahmed and M.H. Ali // *Physica Status Solidi (b)* – 1996 – Vol. 194 – pp. 517-524
- 201 **Ehrhardt, K.D.** Microscopic model of  $\text{NaNO}_2$  based on reorientations and translations [Text] / K.D. Ehrhardt and K.H. Michel // *Physical Review Letters* - 1981 – Vol. 46 – pp. 291-294
- 202 **Kremer, J.W.** Molecular-dynamics of the  $\text{NO}_2$  groups in  $\text{NaNO}_2$  [Text] / J.W. Kremer and R. Siems // *Ferroelectrics* – 1988 – Vol. 79 – pp. 329-332
- 203 **Barnoski, M.K.** Temperature-dependent vibrational modes in sodium nitrite [Text] / M.K. Barnoski and J.M. Ballantyne // *Physical Review* – 1968 – Vol. 174 – pp. 946 - 952.

- 204 **Chisler, E.V.** Raman spectrum and phase transition on ferroelectric crystal  $\text{NaNO}_2$  [Text] / E.V. Chisler and M.S. Shur // *Physica Status Solidi (b)* – 1966 – Vol. 17, № 1 – pp. 173 - 176
- 205 **Hartwig, C.M.** Analysis of temperature-dependent phonon structure in sodium nitrite by Raman spectroscopy [Text] / Hartwig C.M., Wiener-Avneer E., Porto S.P.S. // *Physical Review B* – 1972 – Vol. 5, № 1 – pp. 79 - 91
- 206 **Komatsu, K.** Structural Study of Polarization Reversal in  $\text{NaNO}_2$  [Text] / Kenji Komatsu, Kazuyuki Itoh, and Eiji Nakamura // *Journal of Physical Society of Japan* – 1988 – Vol. 57 - pp. 2836-2840
- 207 **Vakhrushev, S.B.**  $^{23}\text{Na}$  spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry [Text] / S.B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc // *Physical Review B* – 2004 – Vol. 70 – 132102 (3 pp.)
- 208 **Bonera, G.** Nuclear quadrupole spin-lattice relaxation and critical dynamics of ferroelectric crystals [Text] / G. Bonera, F. Borsa, and A. Rigamonti // *Physical Review B* – 1970 – Vol. 2 – pp. 2784 - 2795
- 209 **Kumzerov, Yu.A.** Freezing and melting of mercury in porous glass [Text] / Yu.A. Kumzerov, A.A. Naberezhnov, B.N. Savenko, and S.B. Vakhrushev // *Physical Review B* - 1995 – Vol. 52, № 7 - pp. 4772-4774
- 210 **Golosovsky, I.V.** Thermal motions in lead confined within porous glass [Text] / I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov // *Physical Review B* – 2004 – Vol. 69 – pp. 132301-1 – 132301-4
- 211 **Набережнов, А.А.** Особенности кристаллической структуры индия и свинца в условиях ограниченной геометрии [Текст] / А.А. Набережнов А.Е. Совестьнов, А.В. Фокин // *Журнал Технической Физики* – 2011 – Т.81, № 5 – С. 49-54
- 212 **Rottman, C.** Equilibrium shapes of small lead crystals: observation of Pokrovsky-Talapov critical behavior [Text] / C. Rottman, M. Wortis, J. C.

Heyraud and J. J. Metois // *Physical Review Letters* – 1984 – Vol. 52 – pp. 1009–1012

213 **Паршин П.П.**, Атомная динамика нанометровых частиц олова, внедренного в пористое стекло [Текст] / Паршин П.П., Землянов М.Г., Панова Г.Х., Шиков А.А., Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А., Сергеев И., Crichton W., Чумаков А.И., Ruffer R. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* – 2012 – Т. 141, № 3 – С. 502-514

214 **Совестнов, А.Е.** Исследование наночастиц палладия, синтезированных в порах щелочно-боросиликатных стекол, методом смещения рентгеновских линий [Текст] / А.Е. Совестнов, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, А.А. Сысоева, В.А. Ганжа, А. И. Егоров, Н.М. Окунева, В.И. Федоров, Э.В. Фомин // *Физика Твердого Тела* - 2013 – Т. 55, № 4 – С. 766-770

215 **Dinnebier, R.E.** Powder Diffraction. Theory and Practice [Text] / R.E. Dinnerbier and S.J.L. Billinge // Cambridge, RSC Publishing – 2008 – 605 с.

216 **Tanaka, M.** In situ observation of indium nanoparticles deposited on Si thin films by ultrahigh vacuum field emission transmission electron microscope [Text] / Tanaka M., Takeguchi M., and Furuya K. // *Surface Science* – 1999 - Vol. 435 – pp. 491-495.

217 **Паршин, П.П.** Особенности атомной динамики свинца, внедренного в нанометровые поры стекла [Текст] / Паршин П.П, Землянов М.Г, Панова Г.Х., Шиков А.А., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А., Голосовский И.В., Иванов А.С. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* – 2010 – Т.138, № 6 – С. 1127-1134

218 **Бредов, М.М.** О возможности измерений спектров тепловых колебаний  $g(\omega)$  с помощью когерентного неупругого рассеяния нейтронов на поликристаллах [Текст] / М.М. Бредов, Б.А. Котов, Н.М. Окунева, В.С. Оскотский и А.Л. Шах-Буданов // *Физика Твердого Тела* – 1967 – Т. 9, №1 – С. 287 - 293

- 219 **Паршин, П.П.** Атомная динамика икосаэдрического квазикристалла  $Al_{0.62}Cu_{0.255}Fe_{0.125}$  [Текст] / П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Машков, Р.А. Бранд, А.-Ж. Диано, И. Калвайрак // *Физика Твёрдого Тела* – 2004 – Т. 46, № 3 – С. 510 – 514
- 220 **Stedman, R.** Phonon-frequency distributions and heat capacities of aluminum and lead [Text] / R. Stedman, L. Almqvist, and G. Nilson // *Physical Review* -1967 - Vol. 162 – pp. 549 - 557
- 221 **Панова, Г.Х.** Поверхностная и объёмная сверхпроводимость Pb, внедренного в нанометровые поры [Текст] / Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин // *Физика Твёрдого Тела* – 2008 – Т. 50, № 7 – С. 1317-1320
- 222 **Derlet, P.M.** Low-Frequency Vibrational Properties of Nanocrystalline Materials [Text] / P. M. Derlet, R. Meyer, L. J. Lewis, U. Stuhr, and H. Van Swygenhoven // *Physical Review Letters* – 2001- Vol.87, № 20 – pp. 205501-1 - 205501-4
- 223 **Kara, A.** Vibrational Properties of Metallic Nanocrystals [Text] / Abdelkader Kara and Talat S. Rahman // *Physical Review Letters* – 1998- Vol.81, № 7 – pp. 1453 - 1456
- 224 **Feichtinger, D.** Atomistic simulations of spherical indentations in nanocrystalline gold [Text] / D. Feichtinger, P. M. Derlet, and H. Van Swygenhoven // *Physical Review B* – 2003 – Vol. 67 – pp. 024113 (4 pp)
- 225 **Meyer, R.** Capillary pressure and phonons in Ag, Au, Cu and Ni nanoparticles [Text] / R. Meyer, S. Prakash and P. Entel // *Phase Transitions* – 2002 - Vol. 75, № 1–2, - pp. 51–58
- 226 **P.M. Derlet** High-Frequency Vibrational Properties of Metallic Nanocrystalline Grain Boundaries [Text] / P.M. Derlet and H. Van Swygenhoven // *Physical Review Letters*. – 2004 – Vol. 92, № 3 – pp. 035505 (4pp)

- 227 **Feibelman, P.J.** Relaxation of hcp(0001) surfaces: A chemical view [Text] / Feibelman, P.J. // *Physical Review B* - 1996 – Vol. 53, № 20 – pp. 13740-13746
- 228 **Bonetti, E.** Vibrational density of states of nanocrystalline iron and nickel [Text] / Ennio Bonetti, Luca Pasquini, Euro Sampaolesi, Antonio Deriu, Giovanna Cicognani // *Journal of Applied Physics* – 2000 – Vol. 88, № 8 – pp. 4571- 4575
- 229 **Fultz, B.** Phonons in Nanocrystalline  $^{57}\text{Fe}$  [Text] / B. Fultz, C. C. Ahn, E. E. Alp, W. Sturhahn, and T. S. Toellner // *Physical Review Letters*. – 1997 – Vol. 79, № 5 – pp. 937-940
- 230 **Frase, H. N.** Vibrational density of states of nanocrystalline  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  [Text] / H. N. Frase, L. J. Nagel, J. L. Robertson, B. Fultz // *Philosophical Magazine Part B* – 1997 – Vol. 75, № 3 - pp. 335-347
- 231 **S. Mentеше**, Grain-size-dependent atomic dynamics of nanocrystalline  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  [Text] / S. Mentеше, J.-B. Suck, V.Reát // *Applied Physics A* – 2002 – Vol. 74 [Suppl.] – pp. S969–S971
- 232 **Taraskin, S.N.** Connection between the true vibrational density of states and that derived from inelastic neutron scattering [Text] / S.N. Taraskin and S.R. Elliott // *Physical Review B* – 1997 – Vol. 55, № 1 – pp. 117-123
- 233 **Землянов, М.Г.** Универсальное поведение плотности колебательных состояний в стеклах [Текст] / М.Г. Землянов, В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, П.П. Паршин, А.П. Соколов // *Письма в ЖЭТФ* – 1989 – Т. 49, № 9, С. 521-523
- 234 **Seto, M.** Observation of nuclear resonant scattering accompanied by phonon excitation using synchrotron-radiation [Text] / Seto M., Yoda Y., Kikuta S., Zhang X.W., Ando M. // *Physical Review Letters* - 1995 – Vol. 74, № 19 – pp. 3828-3831
- 235 **Sturhanh, W.** Phonon density-of-states measured by inelastic nuclear resonant scattering [Text] / Stuhnahn W., Toellner T.S., Alp E.E., Zhang X.,



- Ando M., Yoda Y., Kikuta S., Seto M., Kimball C.W., Dabrowski B // *Physical Review Letters* – 1995 - Vol. 74, № 19 – pp. 3832-3835
- 236 **Chumakov, A** Energy-dependence of nuclear recoil measured with inherent nuclear-scattering of synchrotron-radiation [Text] / A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel, G. Grübel, J. Metge, O. Leupold and H. A. Goodwin // *Europhysics Letters* – 1995 - Vol.30, № 7 – pp. 427-432
- 237 **Chumakov, A.I.** Temperature dependence of nuclear inelastic absorption of synchrotron radiation in alpha-Fe-57 [Text] / Chumakov A.I., Ruffer R., Baron A.Q.R., Grunsteudel H., Grunsteudel H.F. // *Physical Review B* – 1996 – Vol. 54, № 14 – pp. R9596-R9599
- 238 **Chumakov, A.I.** Nuclear resonance energy analysis of inelastic x-ray scattering [Text] / Chumakov A.I., Baron A.Q.R., Ruffer R., Grunsteudel H., Grunsteudel H.F., Meyer A., // *Physical Review Letters* – 1996 – Vol. 76, № 22 – pp. 4258-4261
- 239 **Burkel, E.** Inelastic Scattering of X-Rays with Very High Energy Resolution [Text] / **E. Burkel**, // Springer-Verlag, New York, 1991
- 240 **Rowe, J.M.** Crystal dynamics of metal beta-Sn at 110 K [Text] / Rowe J.M. // *Physical Review* – 1967 – Vol. 163, № 3 – pp. 547-551
- 241 **Котов, Б.А.** Экспериментальное определение спектра тепловых колебаний решетки белого олова [Текст] / Б.А. Котов, Н.М. Окунева, Э.Л. Плаченова // *Физика Твёрдого Тела* – 1968 – Т. 10. № 2 – С. 513 - 517
- 242 **Иванов, А.С.** Динамика решетки и сверхпроводящие свойства  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций олова [Текст] / А.С. Иванов, Н.Л. Митрофанов, А.Ю. Румянцев, М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков // *Физика Твёрдого Тела* – 1987 – Т. 29, № 6 – С. 1698 - 1705
- 243 **Chumakov, A.I.** Nuclear inelastic scattering of synchrotron radiation by Sn-119 [Text] / Chumakov A.I., Barla A., Ruffer R., Metge J. Grunsteudel H.F., Grunsteudel H., Plessel J., Winkelmann H., Abd-Elmeguid M.M. // *Physical Review B* – 1998- Vol. 58, № 1 – pp. 254-257

- 244 **Rayne, J.A.** Elastic constants of beta-tin from 4.2 K to 300 K [Text] / Rayne, J.A., Chandrasekhar B.S. // *Physical Review* – 1960 – Vol. 120, № 5 – pp. 1658-1663
- 245 **Шиков, А.А** Низкотемпературные колебательные свойства наночастиц олова в пористом стекле [Текст] / А.А. Шиков, Г.Х. Панова, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, Д.С. Шайтура // *Физика Твёрдого Тела* – 2011 – Т.53, № 12 – С. 2389-2392
- 246 Григорьев, И.С. Физические величины. Справочник [Текст]/ Под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова // Энергоатомиздат, М., 1991, 1232 с.
- 247 **Zhu, Y. F.** Modeling of the Melting Point, Debye Temperature, Thermal Expansion Coefficient, and the Specific Heat of Nanostructured Materials [Text] / Y. F. Zhu, J. S. Lian, and Q. Jiang // *Journal of Physical Chemistry C* – 2009 – Vol. 113 – pp. 16896–16900
- 248 **Сдобняков, Н. Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов [Текст] / Н.Ю. Сдобняков, С.И. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* – 2011 – Т. 5 – С. 109 - 112
- 249 **Сао, L. F.** Thermal stability of Fe, Co, Ni metal nanoparticles [Text] / L. F. Cao, G. Y. Xu, D. Xie, M. X. Guo, L. Luo, Z. Li, and M. P. Wang // *Physica Status Solidi (b)* – Vol. 243, № 12 – pp. 2745–2755
- 250 **Сторожев, В. Б.** Численное моделирование плавления наночастиц в матрице [Текст] / В. Б. Сторожев В. // *Коллоидный журнал* – 2010 - Т. 72, № 6 – С. 830 - 836
- 251 **Qi, W.H.** Size effect on melting temperature of nanosolids [Text] / W.H. Qi // *Physica B* – 2005 - Vol. 368 – pp. 46–50

- 252 **Mei, Q.S.** Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals [Text] / Mei Q.S., Lu K // *Progress in Material Sciences* – 2007 – Vol.52 – pp. 1175–1262
- 253 **Huang, Rao** Two-Stage Melting in Core–Shell Nanoparticles: An Atomic-Scale Perspective [Text] / Rao Huang, Yu-Hua Wen, Zi-Zhong Zhu, and Shi-Gang Sun // *Journal of physical chemistry C* - 2012 – Vol. 116 – pp. 11837–11841
- 254 **Chernyshev, A.P.** Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting [Text] / A.P. Chernyshev // *Materials Letters* – 2009 – Vol. 63 – pp. 1525–1527
- 255 **Жданов, Г. С.** Кинетика фазовых переходов в тонких пленках ртути и олова [Текст]/ Г. С. Жданов // *Физика Твёрдого Тела* – 1976 - Т. 18 – С. 819 - 822
- 256 **Тонков, Е.Ю.** Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Справочник [Текст] / Е.Ю. Тонков // М.: Наука- 1979 - 192 с.
- 257 **Molz, E.** Freezing and melting of fluids in porous glasses [Text] / Molz E., Wong A.P.Y., Chan M.H.W., Beamish J.R. // *Physical Review B* – 1993- Vol 48, № 9 – pp. 5741-5750
- 258 **Sokol, P.E.** Freezing in confined geometries [Text] / P. E. Sokol, W. J. Ma, K. W. Herwig, W.W. Snow, Y. Wang, Joel Koplik, Jayanth R Banavar // *Applied Physics Letters* - 1992 - Vol. 61 - pp. 777 – 779
- 259 **Imry, Y.** Finite-size rounding of 1<sup>st</sup>-order phase-transition [Text] / Imry, Y // *Physical Review B* - 1980 – Vol. 21, № 5 – pp. 2042 - 2043
- 260 **Алексеева, О.А.** Особенности плавления и кристаллизации наночастиц легкоплавких металлов [Текст] / О.А. Алексеева, А.А. Набережнов, Р. Поправский // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки.* – 2014 – Т.2 (194) – С. 30 - 36

- 261 **Busani, R.** Direct observation of band-gap closure in mercury clusters [Text] / R. Busani, M. Folkers, O. Chesnovsky // *Physical Review Letters* - 1998 - Vol. 81 - pp. 3836 -3839
- 262 **Vinod, C.P** Size-dependent changes in the electronic structure of metal clusters as investigated by scanning tunneling spectroscopy [Text] / C.P. Vinod, G.U. Kulkarni, C.N.R . Rao. // *Chemical Physics Letters* - 1998 - Vol. 289 - pp. 329-333
- 263 **Rao, C. N. R.** Metal nanoparticles, nanowires, and carbon nanotubes [Text] / C. N. R. Rao, G.U. Kulkarni, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, P.J. Thomas // *Pure and Applied Chemistry* - 2000 - Vol. 72, № 1–2 - pp. 21-33
- 264 **Rosenblit M.** Excess electron surface-states on clusters [Text] / M. Rosenblit and J. Jortner. // *Journal of Physical Chemistry A* - 1994 - Vol. 98, № 37 - pp. 9365 - 9370
- 265 **Иванюта А.В.** Об электронном механизме подавления магнитного момента никеля в его сплавах с медью и цинком [Текст] / А.В. Иванюта, А.Е. Совестьнов, Э.В. Фомин // *Физика Твёрдого Тела* - 2012 - Т. 54, № 4 - С. 647 -651
- 266 **Lee, Kang Yeol** Photosynthesis of palladium nanoparticles at the water/oil interface [Text] / Kang Yeol Lee, Hee-Seop Byeon, Jae-Kyung Yang, Gang-Won Cheong, Sang Woo Han // *Bulletin of the Korean Chemical Society* - 2007 - Vol. 28, № 5 - pp 880-882
- 267 **Arroyo-Ramirez, L.** Nanostructural formation of Pd-Co nanoparticles on HOPG surfaces and high surface area carbon support [Text] / L. Arroyo-Ramirez, R. Montano-Serrano, R.G. Raptis, C.R. Cabrera. // *Research Letters in Nanotechnology* - 2009 - Vol. 2009 - 971423 (5 pp.)
- 268 **Shin, Ju Yeon** Palladium nanoparticles captured onto spherical silica particles using a urea cross-linked imidazolium molecular band [Text] / Ju Yeon Shin, Bang Sook Lee, Yeongri Jung, Sung Jin Kim, Sang-gi Lee // *Chemical Communications* - 2007 - Vol. 2007 - pp. 5238–5240

- 269 **Lin, Chih-Ming** Size-dependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy [Text] / Chih-Ming Lin, Tsu-Lien Hung, Yen-Heng Huang, Kung-Te Wu, Mau-Tsu Tang, Chih-Hao Lee, C. T. Chen, Y. Y. Chen. // *Physical Review B* - 2007 - Vol. 75 - 125426 (5pp.)
- 270 **Сумбаев, О.И.** Смещение рентгеновских К-линий при изменениях валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях [Текст] / О.И. Сумбаев // *Успехи Физических Наук* - 1978 - Т. **124**, № 2 - С. 281 – 306
- 271 **Sun, Chang Q** Surface and nanosolid core-level shift: Impact of atomic coordination-number imperfection [Text] / Chang Q. Sun. // *Physical Review B* 2004 - Vol. 69 - 045105 (5pp.)
- 272 **Mott, N.F.** A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics [Text] / N.F. Mott. // *Proceedings of the Physical Society* - 1935 - Vol. 47 - pp. 571-588
- 273 **Юм-Розери, В.** Атомная теория для металлургов [Текст] / В. Юм-Розери // *ГНТИЛЧЦМ*. Москва -1955 - 332 с.
- 274 **Банд, И.М.** Комплекс программ MRAIN [Текст] / И.М.Банд, М.Б. Тржасковская, В.И.Фомичев // *Препринт ЛИЯФ* - Ленинград - 1977 - № 299 - 46 с.
- 275 **Балабинская, А.С.** Наноразмерные частицы нитрита и нитрата натрия в регулярных пористых матрицах и исследование их электрических и оптических свойств [Текст] / Балабинская А.С., Иванова Е.Н., Иванова М.С., Кумзеров Ю.А., Панькова С.В., Поборчий В.В., Романов С.Г., Соловьев В.В., Ханин С.Д. // *Физика и химия стекла* - 2006 - Т.31, № 3 - С.440-444