

На правах рукописи



Набережнов Александр Алексеевич

**Физические явления в диэлектрических и проводящих
функциональных наноструктурах на основе пористых матриц.**

01.04.04 физическая электроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный консультант: профессор кафедры «Физическая электроника» ИФНиТ СПбПУ д.ф.-м.н. **Вахрушев Сергей Борисович**

Официальные оппоненты:

Сигов Александр Сергеевич, академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, Президент Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики (г. Москва)

Белушкин Александр Владиславович, д.ф.-м.н., Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, директор Отделения нейтронных исследований и разработок в области конденсированных сред (г. Дубна)

Алексеев Павел Александрович, д.ф.-м.н., доцент, начальник отдела ОЭИКС Отделения Физики конденсированных сред центра фундаментальных исследований НИЦ "Курчатовский институт" (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)

Защита состоится «19» февраля 2015 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, к.4, ауд. 305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан « » _____ 201_ года

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор



Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Изучение нанокompозитных материалов (НКМ) в последние годы стимулируется обнаружением у них целого ряда 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.

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. Такой подход дает возможность шаг за шагом проследить влияние размера частицы на наблюдаемые макроскопические свойства и 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 подобных исследований свидетельствует также и предоставление экспериментального времени для проведения измерений в ведущих российских и международных научных центрах

коллективного пользования, в которых заявки проходят квалифицированную международную экспертизу.

Цели и задачи диссертационной работы

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.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 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 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.

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 –O-H групп в хризотиле асбестах.

2 – Значения коэффициентов объемной и линейной магнитострикции для магнитных пористых стекол Fe₂₀-MIP.

3 – Получение температурных зависимостей параметра порядка для НКМ на основе диэлектрических пористых матриц с внедренными в поры твердыми растворами Na_(1-x)K_(x)NO₂ (x=0, 0.05 и 0.1).

4 – Определение критического размера, при котором происходит изменение рода ФП для наночастиц сегнетоэлектрика NaNO₂

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_{α1} линий для наночастиц In (11±2 meV) и Pd (19±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 (H_g) 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.

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.

Научная и практическая значимость

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 нанoeлектроника».

Апробация работы

Основные результаты докладывались на 53 российских и международных конференциях, на которых 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 им. Б.П. Константинова (Гатчина); Воронежский Государственный Политехнический Университет (Воронеж); Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта (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 «Кристаллическая структура, динамика решетки и сверхпроводящие свойства легкоплавких металлов в условиях ограниченной геометрии» получил премию Отделения Физики Диэлектриков и Полупроводников ФТИ в 2012 году.

Публикации

Основное содержание работы изложено в 45 [1-45] оригинальных статьях и Патенте РФ 75784, (2008) [48], в 2 учебных пособиях [46, 47], в препринтах, в материалах конференций и сборниках [49 - 59], список которых приведен в конце автореферата, а также в 74 тезисах докладов на 53 международных и российских конференциях.

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, НИЦ «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 был и 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» и проекта СПбНЦ РАН 2008 года «Разработка методов создания и исследование физических свойств нанокompозитных материалов на основе высококремнеземных пористых стекол с контролируемым размером пор» (соруководитель).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 213 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность проблемы, кратко излагается современное положение в данной области исследований, формулируется цель работы, указывается научная новизна полученных результатов, приводятся сведения об экспериментальных методах, приборах и установках, использованных при проведении измерений, обсуждается практическая значимость работы, а также приводятся данные об апробации работы на российских и международных конференциях и о проведении семинаров по теме диссертации в российских и международных научных центрах, институтах и университетах.

В **Главе 1** изложены основные характеристики использованных пористых матриц и сделан краткий обзор их свойств, обосновывается выбор объектов исследования, приводится описание их свойств, кратко описываются методы приготовления образцов и использованные экспериментальные методики.

Пористые матрицы. В качестве матриц для изготовления нанокompозитных материалов использовались пористые щелочно-боросиликатные стекла (ЩБС) (Рис. 1а) со средними диаметрами пор 3 ± 0.5 (PG3), 7 ± 2 (PG7), 20 ± 2 (PG20), 46 ± 5 (PG46) и 320 ± 20 (PG320) нм, хризотилловые асбесты со

средним диаметром каналов 6(1) нм (Рис. 1б) и искусственные опалы с характерными диаметрами полостей 100, 58 и 20 нм (Рис 1в). Поры в пористых стеклах образуют сквозную случайную трехмерную многосвязную дендритную систему, в опалах эта система пор является трехмерной упорядоченной иерархической структурой, а в хризотиловых асбестах благодаря исключительно большому аспектному отношению (отношение длины канала к его диаметру), достигающему 1.6×10^6 (для сравнения для углеродных нанотрубок это отношение ~ 2000), мы имеем дело с системой практически параллельных (разориентация не превышает $1-2^\circ$) одномерных нанонитей



а

б

в

Рис. 1 а – поперечное сечение щелочно-боросиликатного стекла, средний диаметр пор – 7 нм, данные просвечивающей электронной микроскопии; б – поперечное сечение хризотилового асбеста, диаметр канала 6 нм, данные просвечивающей электронной микроскопии; в – структура искусственного опала, данные сканирующей электронной микроскопии, диаметр сфер $\text{SiO}_2 \sim 250$ нм

или нанопроволок. Число этих нанонитей достигает $10^8 - 10^{10}$ на см^3 . Матрицы были предварительно оттестированы, средний диаметр пор для ЩБС определялся по данным ртутной порометрии и сорбции-десорбции азота. Было показано, что для ЩБС диаметр пор практически не меняется в диапазоне температур от комнатной до 480 К [1], а каркас матриц состоит в основном из аморфного SiO_2 . Для хризотиловых асбестов обнаружено существование анизотропии колебаний групп $-\text{O}-\text{H}$, являющихся структурным элементом асбеста.

Исследованы морфология, диэлектрические, магнитные и структурные особенности железосодержащих двухфазных (непористых) и пористых щелочно-боросиликатных стекол Fe25 (50% SiO_2 –20 % B_2O_3 –5 % Na_2O –25 % Fe_2O_3), Fe20 (60 % SiO_2 –15 % B_2O_3 –5 % Na_2O –20 % Fe_2O_3) и Fe15 (60% SiO_2 –20 % B_2O_3 –5 % Na_2O –15 % Fe_2O_3), а также двух типов пористых магнитных матриц на основе стекол Fe20 - Fe20-MIP (микропористые со средним диаметром пор 5(1) нм) и Fe20-MAP (макропористые с бимодальным распределением пор по диаметрам - 5 и 50 нм), получены зависимости коэффициентов объемной и линейной магнитострикции от приложенного поля для микропористых стекол, содержащих в исходной шихте 20 %

гематита (Fe₂O₃-MIP). Показано, что в полях до 1 Тл эти коэффициенты малы, но при дальнейшем увеличении поля линейно растут и достигают значений $8.8 \cdot 10^{-6}$ для линейной и $2 \cdot 10^{-5}$ для объемной магнитострикции в поле 14 Тл.

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 (NaNO₂) состава Na_(1-x)K_(x)NO₂ с x=0, 0.05 и 0.1,

2 - высокодегидрированный сегнетоэлектрик KD₂PO₄ (DKDP),

3 - сегнетоэлектрики KNO₃, KH₂PO₄ (KDP), антисегнетоэлектрик (NH₄)H₂PO₄ (ADP),

4 – металлы Hg, In, Pb, Sn и Pd,

5 – CuO, синтезированный непосредственно в порах пористого стекла.

Выбор объектов исследования обусловлен несколькими причинами:

- именно в сегнетоэлектрических нанокompозитах наблюдался гигантский рост диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе вплоть до плавления,

- свойства и структура этих материалов в массивном состоянии хорошо изучены, что облегчает проведение сравнения с их свойствами в наноструктурированном виде,

- температуры фазовых переходов достаточно близки к комнатной температуре, что расширяет область возможных применений, особенно в случае, если эти температуры удастся понизить за счет размерного эффекта или допирования,

- исследуемые сегнетоэлектрики являются водорастворимыми материалами, что позволяет вводить их в поры не только из расплава, но и из водного раствора и, таким образом, исследовать влияние предыстории приготовления образцов на их свойства,

- свойства, кристаллическая структура и динамика решетки олова, свинца, индия и ртути в массивном состоянии хорошо изучены, что позволяет выявить влияние ограниченной геометрии, сравнивая свойства наноструктурированных и массивных металлов,

- палладий является одним из самых распространенных катализаторов, поэтому выяснение особенностей свойств его электронной системы в наноструктурированном состоянии представляет несомненный интерес,

- для наночастиц CuO ранее был обнаружен гигантский отрицательный коэффициент теплового расширения при температурах ниже 213 К, микроскопическая природа которого требовала выяснения.

Методы приготовления образцов

Из пористых стекол изготавливались тонкие (~ 1 мм) пластины. Твердые растворы состава Na_(1-x)K_(x)NO₂ вводились из расплава в вакууме,

KD_2PO_4 (DKDP) изготавливался методом многократной перекристаллизации в тяжелой воде и вводился в поры из тяжеловодного раствора, KNO_3 – из водного раствора и из расплава под давлением, KDP и ADP – из водного раствора. После заполнения образцов их поверхность тщательно очищалась от остатков массивного материала, в случае приготовления из водных растворов образцы высушивались в вакуумной печи для как можно более тщательного удаления остатков воды. Металлы Hg, In, Pb и Sn вводились в поры пористых стекол из расплава под давлением с последующей очисткой поверхности извлеченных пластин от массивного материала. Палладий синтезировался непосредственно в порах из раствора $PdCl_2$ в соляной кислоте с последующей сушкой и восстановлением хлористого палладия в атмосфере водорода. Для синтеза CuO в порах использовался насыщенный водный раствор нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Образцы многократно пропитывались раствором при нормальных условиях и высушивались при $100^\circ C$, после чего проводилось термическое разложение нитрата меди до оксида при температуре $350^\circ C$.

В **Главе 2** приводятся результаты исследования диэлектрических и упругих свойств нанокompозитов на основе пористых стекол, содержащих внедренные диэлектрики.

Диэлектрические свойства исследованы для нанокompозитов на основе пористых стекол, содержащих внедренные твердые растворы $Na_{(1-x)}K_{(x)}NO_2$ с $x=0, 0.05$ и 0.1 , высокодейтерированный KD_2PO_4 , KNO_3 , KDP и ADP.

На Рис. 2 приведены температурные зависимости (для разных частот) вещественной ϵ' и мнимой частей ϵ'' диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрика - нитрита натрия, внедренного в пористые матрицы со средним диаметром пор 7 нм (PG7). Хорошо видно, что эти зависимости существенно отличаются от наблюдаемых для массивного $NaNO_2$ (Рис. 3):

- в массивном материале максимальное значение диэлектрической константы ~ 1100 наблюдается при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода ($\sim 162^\circ C$), в то время как для НКМ ϵ' и ϵ'' растут с повышением температуры и в высокотемпературной параэлектрической фазе;
- на низких частотах ϵ'' значительно (~ 10 раз) больше ϵ' ;
- с уменьшением измерительной частоты ϵ' и ϵ'' увеличиваются;
- вместо резко выраженного максимума диэлектрической проницаемости при T_C в НКМ наблюдается аномалия при $T \sim 422 K$ (стрелка на Рис. 2 вверху).

Такое поведение ϵ' и ϵ'' оказывается характерным 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 (KH_2PO_4 – KDP, сегнетова соль, KNO_3 и др.). Исследование НКМ на основе PG7, содержащих твердые растворы $Na_{(1-x)}K_{(x)}NO_2$ с $x=0, 0.05$ и 0.1 , показало, что увеличение содержания калия приводит к уменьшению параметра $tg\delta = \epsilon'' / \epsilon'$, характеризующего потери примерно в 3 раза при увеличении x до 0.1.

Из анализа данных получены температурные зависимости проводимости на постоянном (DC – проводимость) токе и показано, что механизм проводимости имеет термоактивационный характер, причем для NaNO_2 в PG7 при $T \sim 422$ К происходит изменение величины энергии активации.

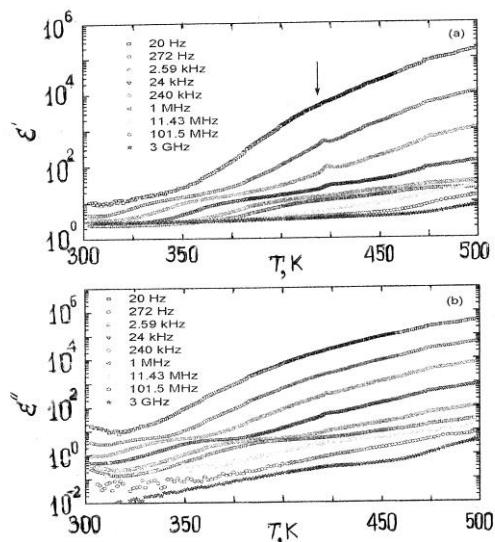


Рис. 2 Температурные зависимости действительной ϵ' и мнимой частей ϵ'' НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$

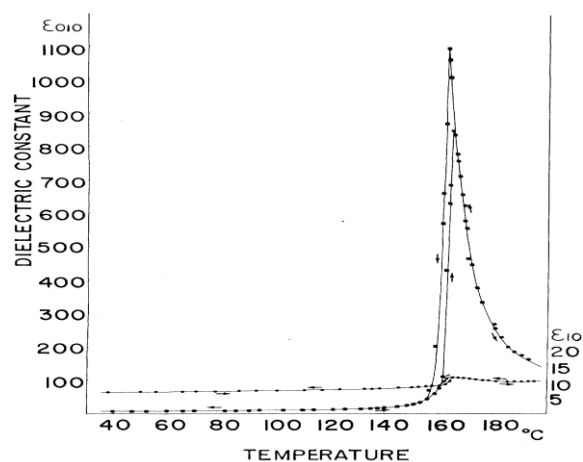


Рис. 3 Температурные зависимости диэлектрических постоянных ϵ_{010} и ϵ_{101} для монокристалла NaNO_2 при нагреве и охлаждении [2] на 100 кГц.

Упругие свойства НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$

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 ~ 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.

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 предыстории и методов приготовления образцов на структуру НКМ и на свойства внедренных материалов. Рассмотрение особенностей атомных колебаний в нанокompозитах, содержащих внедренный нитрит натрия, вынесено в отдельную главу (Глава 4), так как эти данные играют существенную роль в понимании макроскопических свойств этих НКМ.

Кристаллическая структура НКМ с внедренными диэлектриками.

На Рис. 4 приведены дифрактограммы для НКМ $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$ при трех температурах. Диффузный фон - это рассеяние на аморфном SiO_2 , составляющим основу пористых стекол. Положения пиков соответствуют структуре нитрита натрия, но несколько уширены из-за размерного эффекта. Из профильного анализа дифрактограмм получены размеры наночастиц

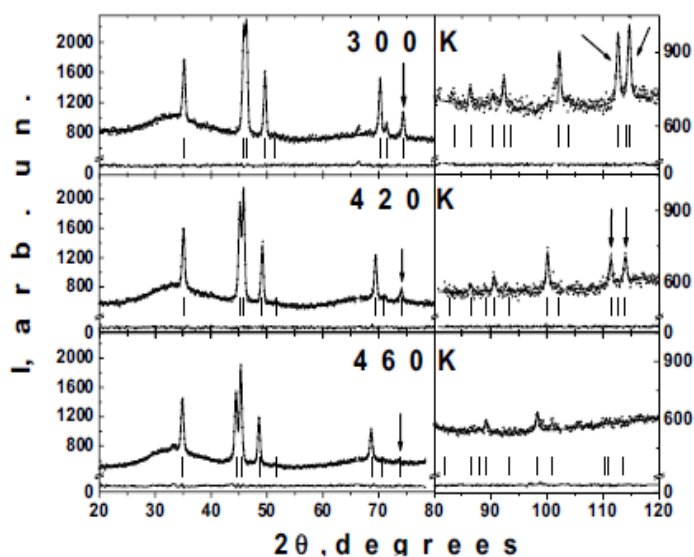


Рис. 4 Дифрактограммы для нитрита натрия в PG7 при 300 К, 420 К и 460 К. Левые части спектров представлены в увеличенном масштабе. Стрелки указывают положение Брэгговских пиков, интенсивность которых пропорциональна квадрату параметра порядка.

нитрита натрия, внедренного в стекла с разным диаметром пор (Рис. 5), и показано отсутствие упругих напряжений вплоть до ~ 480 К в данных НКМ. Размер наночастиц нитрита натрия значительно превосходит средний диаметр пор (т.е. NaNO_2 в порах формирует дендритную структуру, охватывающую несколько каналов), но с увеличением диаметра пор частицы становятся более компактными. Получены температурные зависимости объема элементарной ячейки V_{el}

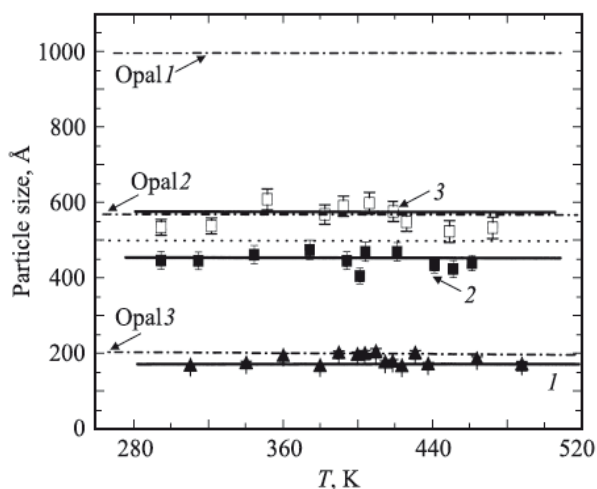


Рис. 5 Температурные зависимости размера частиц NaNO_2 внедренного PG3(1), PG7(2) и PG20(3). Штрих-пунктирными линиями показаны размеры пор в искусственном опале. Пунктирная линия – критический размер 50 нм

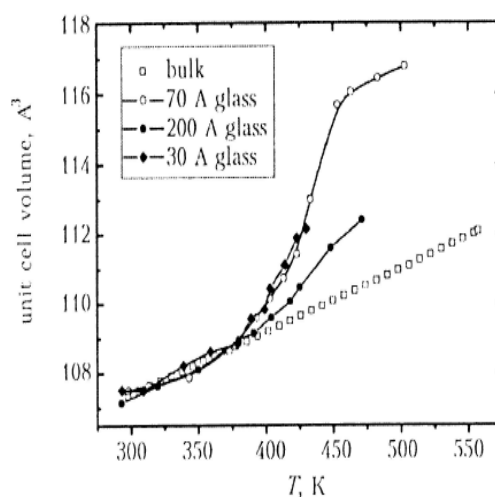


Рис. 6 Температурные зависимости объема элементарной ячейки для NaNO_2 , внедренного в PG3, PG7 PG20, и массивного нитрита натрия

(Рис. 6): 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 %.

Данные о размере частиц и изменении плотности подтверждаются результатами исследования малоуглового рассеяния нейтронов на образцах $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$. С увеличением диаметра пор рост V_{el} уменьшается. Для НКМ с $\text{Na}_{(1-x)}\text{K}_{(x)}\text{NO}_2$ при $x = 0.05$ и 0.1 , введенных в PG7, дополнительных пиков, соответствующих структуре KNO_2 , не наблюдалось, так что следует полагать, что ионы калия встраиваются в структуру нитрита натрия и замещают его в соответствующих позициях, а температурная зависимость объема ячейки существенно не меняется.

Для DKDP и KNO_3 , внедренного в пористые стекла показано, что наночастицы в пористых стеклах образуют, подобно NaNO_2 , дендритные структуры со средним размером, превосходящим средний диаметр пор и становящимися более компактными с увеличением диаметра пор.

Фазовые переходы в нанокompозитах, содержащих внедренные диэлектрики

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. В высокотемпературной фазе существуют две кристаллографически эквивалентных позиции для групп NO_2 . В низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе преимущественно заселена только одна из них, и физической реализацией сегнетоэлектрического параметра порядка является разность этих заселенностей. Для интенсивности упругих отражений для нитрита натрия справедливо следующее соотношение [3]: $I \sim |F|^2 = F_{re}^2 + \eta^2(T) \cdot F_{im}^2$, где F_{re} – действительная, F_{im} – мнимая части структурного фактора, а η – параметр порядка. Таким образом для нитрита натрия существуют 2 семейства отражений с принципиально различными зависимостями интенсивности от параметра порядка (Таблица 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 η^2 .

Таблица 1 Значения F_{re} и F_{im} в нитрите натрия для разных отражений

hkl	011	110	101	020	200	220	004	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

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. 7 приведены температурные зависимости параметра порядка для NaNO_2 , введенного в пористые стекла PG3, PG7, PG20, в хризотилковый асбест со средним диаметром

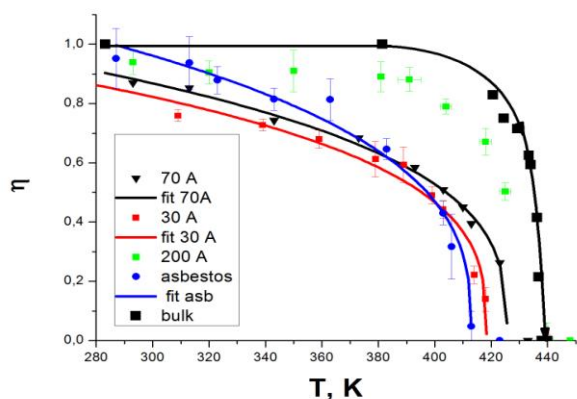


Рис. 7 Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, введенного в PG3, PG7, PG20 и в асбесты. Черные квадраты и линия – массивный нитрит натрия, цветные линии – подгонка (см. текст)

канала 6 нм и для массивного нитрита натрия. Легко видеть, что для наночастиц NaNO_2 в PG3, PG7 и в хризотилловом асбесте зависимости $\eta(T)$ значительно отличаются от наблюдаемой в массивном материале; для нанокompозита $\text{NaNO}_2+\text{PG20}$ зависимость $\eta(T)$ приближается к характерной для массивного нитрита натрия, а для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG320}$ практически с ней совпадает. 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.7), где T_C – температура фазового перехода, а β – критический индекс. Такая зависимость характерна для фазового перехода 2-ого рода. Из подгонки были определены соответствующие температуры и значения β , приведенные в Таблице 2. Полученные значения критических индексов близки к величине (0.325 ± 0.001) , вычисленной для трехмерной модели Изинга (3D-Ising) для фазового перехода второго рода [4]. Проведенные дополнительные исследования показали, что температурный гистерезис, характерный для ФП первого рода, для этих НКМ не наблюдается. Таким образом можно полагать, что для наночастиц NaNO_2 размером менее 50 нм

Таблица 2 Значения T_C и критического индекса β для НКМ с NaNO_2

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

(пунктирная линия на Рис. 5), находящихся в условиях ограниченной геометрии, происходит изменение перехода от скачкообразного к непрерывному. Исследования температурной зависимости теплоемкости

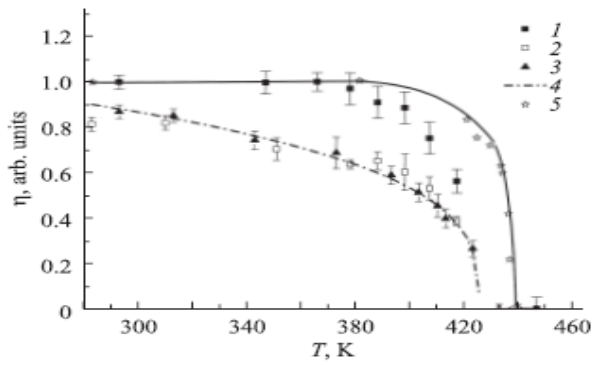


Рис. 8 Температурные зависимости, параметра порядка для НКМ с $Na_{1-K_x}NO_2$ при $x=0$ (3), 0.05 (2) и 0.1 (1) в PG7. Линия 4 - подгонка зависимостью $(1-T/T_C)^\beta$ с $T_C=423.6$ К и $\beta=0.33$. Черная линия и точки (5) - массивный $NaNO_2$.

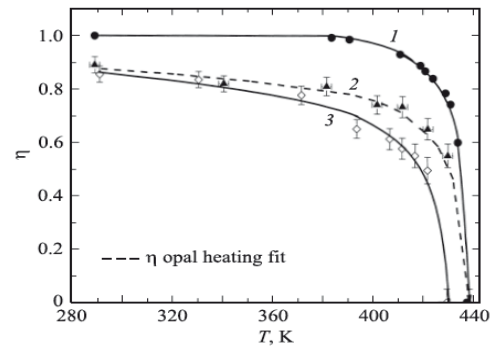


Рис. 9 Температурные зависимости параметра порядка для массивного нитрита натрия (1) и для $NaNO_2$ в опалах при нагреве (2) и охлаждении (3). Штриховая кривая — подгонка в рамках разработанной модели.

НКМ $NaNO_2+PG7$ [5] показали, что скрытая теплота при сегнетоэлектрическом фазовом переходе отсутствует, т.е. переход действительно становится ФП второго рода. При малой концентрации (0.05) KNO_2 в НКМ зависимость $\eta(T)$ (Рис. 8) совпадает с наблюдающейся для НКМ с чистым нитритом натрия, однако при увеличении концентрации KNO_2 при температурах ниже 380 К $\eta(T)$ практически соответствует зависимости параметра порядка для массивного материала и только при более высоких температурах наблюдается отличие. Можно, следовательно, сделать вывод, что увеличение концентрации KNO_2 приводит к тому, что ФП приближается к переходу первого рода.

Были проведены исследования влияния топологии пористых матриц на структурные свойства нитрита натрия. Для этих измерений использовались образцы на основе искусственных опалов. Зависимости $\eta(T)$ резко отличаются (Рис. 9) от полученных для пористых стекол, а также демонстрируют существование температурного гистерезиса между нагревом и охлаждением 8 ± 2 К, который совпадает с величиной гистерезиса, обнаруженного при исследовании диэлектрической проницаемости данного образца [6]. Описать зависимость $\eta(T)$ (Рис. 9) при нагреве удалось с помощью разработанной модели, в которой используются полученные зависимости $\eta(T)$ для НКМ с $NaNO_2$ на основе стекол PG3, PG7, PG20 и PG320, данные о распределении размеров пор в опале и об их относительном вкладе в общее поровое пространство опала. Полученные результаты помогли качественно объяснить происхождение аномалий в диэлектрическом отклике, наблюдаемые ранее в работе [6].

KDP (KH_2PO_4) и ADP ($(NH_4)H_2PO_4$), введенные в PG320.

Ранее для KDP, введенного в PG7 и опалы, было показано, 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. Коэффициенты линейного термического расширения α_i в случае кристалла KDP больше, чем в случае дигидрофосфата аммония, при этом и барический эффект в дигидрофосфате калия выражен сильнее, чем в ADP ($dT_c/dP \approx -4,5$ и $-3,4$ К/кбар, соответственно). Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости показало, что для НКМ с KDP наблюдается повышение T_c (по сравнению с массивным материалом) примерно на 3 градуса, а для НКМ с ADP возможное повышение не превышает 1 градуса. Таким образом предположение о причине повышения T_c в НКМ с KDP из-за эффекта «отрицательного давления» выглядит вполне логичным. Следует также отметить, что в НКМ с ADP температурный гистерезис в зависимости $\epsilon(T)$ практически отсутствует. Это обстоятельство позволяет предположить, что фазовый переход в частицах ADP в условиях «ограниченной геометрии» либо трансформируется в фазовый переход второго рода, либо становится сильно размытым.

Ограниченная геометрия и метастабильные фазы.

НКМ с сегнетоэлектриком KD_2PO_4 (DKDP).

В массивном DKDP ФП в сегнетоэлектрическое состояние происходит при 223 К из тетрагональной ($I42d$) параэлектрической фазы в орторомбическую ($Fdd2$) сегнетоэлектрическую фазу.

Для НКМ с сильнодейтерированным (более 98 % дейтерия) DKDP ситуация резко меняется:

- в условиях ограниченной геометрии кристаллизация происходит в моноклинную ($P2_1$) фазу

- во всем исследованном диапазоне температур от 90 К до 310 К в температурных зависимостях параметров ячейки и угла моноклинности никаких аномалий, указывающих на ФП, не наблюдается (Рис. 10). Размер частиц DKDP в порах $- 18 \pm 0.5$ нм значительно превосходит средний диаметр пор, т.е. и в этом случае

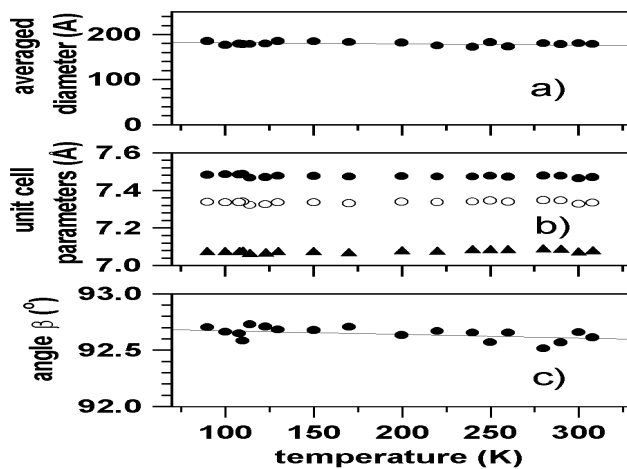


Рис. 10 Температурные зависимости размера частиц (a), параметров элементарной ячейки (b) и угла моноклинности β (c) для НКМ DKDP+PG7

внедренный материал формирует дендритную систему, занимающую несколько соседних каналов. 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.

Она является метастабильной и при нормальных условиях 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.

Наноконпозиты с нитратом калия

В массивном нитрате калия (KNO_3) при охлаждении из высокотемпературной параэлектрической фазы наблюдается промежуточная сегнетоэлектрическая фаза, существующая при нормальных условиях только в интервале температур 378-397 К. Мы исследовали температурную эволюцию кристаллической структуры НКМ с KNO_3 на основе PG320, PG46 и PG7 и обнаружили, что при уменьшении среднего диаметра пор (и, соответственно, размера частиц):

- область существования сегнетоэлектрической фазы значительно расширяется в сторону низких температур,
- появляется большая температурная область сосуществования всех трех известных кристаллических фаз нитрата калия,
- для KNO_3 в PG7 сегнетоэлектрическая фаза существует вплоть до 5 К.

Кроме того показано, что стабилизация сегнетоэлектрической фазы в НКМ – это не только результат влияния ограниченной геометрии, но и предыстории приготовления образца.

Наночастицы CuO, синтезированные в пористом стекле

В работе [7] 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 массивном материале. В области высоких температур поведение коэффициента β соответствовало зависимости $\beta(T)$, наблюдаемой для массива. Авторы высказали предположение, что это явление связано с появлением магнитного упорядочения и аномально большой магнитострикции. Для наших экспериментов по дифракции нейтронов оксид меди был синтезирован непосредственно в порах стекла PG7, заполнение составляло ~ 35% от общего порового пространства по данным гравиметрического анализа. Анализ дифрактограмм показал отсутствие каких-либо примесей (кроме CuO) в данном НКМ, объемно усредненный размер частиц оказался равен 146(5) Å, причем этот размер практически не зависит от температуры в диапазоне 1.5 К – 250 К. На Рис. 11 приведены температурные зависимости (белые квадраты) межплоскостных расстояний $d_{(-111)}$, рассчитанных на основании данных статьи [7], 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. Результаты подгонки этих

зависимостей линейной функцией дали следующие значения линейного коэффициента теплового расширения:

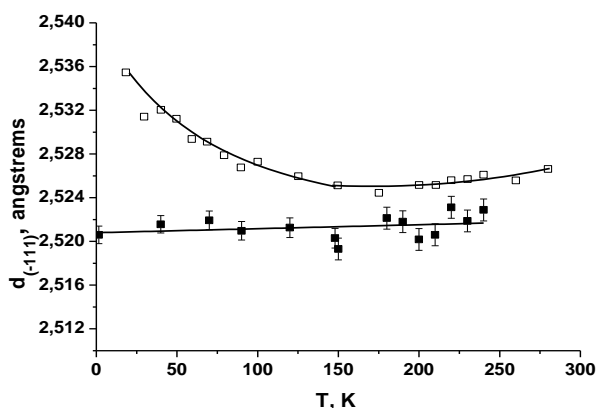


Рис. 11 Температурные зависимости межплоскостных расстояний $d_{(-111)}$ для наночастиц CuO из данных работы [7] (белые квадраты) и для наночастиц, синтезированных в порах стекол PG7 (черные квадраты). Линия – см. текст

вдоль направления (-111) – $1.4(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ((соответствует прямой на Рис. 11) и вдоль направления (110) – $-7.0(2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Эти

величины не позволяют говорить о наличии какой-либо заметной аномалии в 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 [8] 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 целом коэффициент теплового расширения состоит из двух вкладов: теплового расширения собственно монокристалла CuO , и теплового расширения, обусловленного упругими деформациями, причем последний вклад может быть отрицателен при всех температурах. Таким образом, можно полагать, что наблюдаемый в работе [7] 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.

В Главе 4 рассматриваются особенности атомных колебаний нитрита натрия в условиях ограниченной геометрии.

Из профильного анализа дифракционных данных, полученных для НКМ $\text{NaNO}_2 + \text{PG7}$, были получены температурные зависимости амплитуд тепловых колебаний атомов и построены эллипсоиды этих колебаний при температурах ниже (Рис. 12) и выше (Рис.13) сегнетоэлектрического ФП. В низкотемпературной фазе амплитуды колебаний и форма эллипсоидов незначительно отличаются от таковых в массивном материале. Наблюдаемая картина резко меняется в высокотемпературной фазе: по мере приближения к ФП амплитуды резко возрастают и достигают значений порядка 1 \AA выше ФП, т.е. составляют $\sim 25\%$ от параметров элементарной ячейки. Колебания натрия образуют практически плоские диски, перпендикулярные оси **b**, смещения кислорода сильно вытянуты вдоль осей **a** и **c**, а смещения азота образуют вытянутые эллипсоиды с наибольшей осью вдоль направления **c**.

Такие значения значительно превосходят критерий Линдемана для плавления, утверждающего, что плавление начинается при достижении отношения амплитуды тепловых колебаний к параметру ячейки примерно 10 %. Следовательно можно говорить о значительном «смягчении» решетки выше T_C и о формировании специфического объемного (а не поверхностного) состояния предплавления при температурах вплоть до 520 К. В области температур 440 – 523 К наблюдается достаточно отчетливые дифракционные пики, соответствующие рассеянию от плоскостей с большими межплоскостными расстояниями (малые hkl). Интенсивность этих пиков плавно уменьшается при нагреве, в то время как упругие пики с большими hkl непропорционально резко уменьшаются при повышении температуры от 440 до 523 К. Выше 523 К явно выраженных дифракционных пиков мы не наблюдали, т. е. весь внедренный нитрит натрия переходил в жидкую фазу.

Приведенная картина тепловых колебаний ионов позволяет предположить

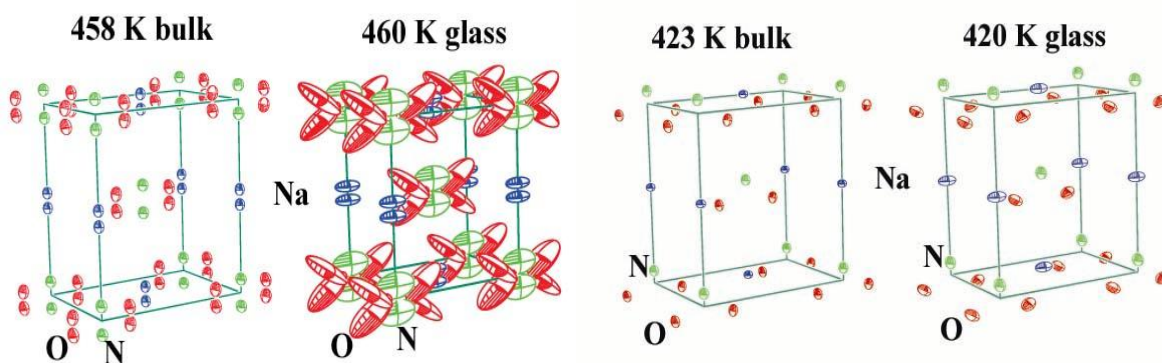


Рис. 13 Эллипсоиды тепловых колебаний ионов в массивном (слева) и наноструктурированном (справа) нитрите натрия выше T_C

Рис. 12 Эллипсоиды тепловых колебаний ионов в массивном (слева) и наноструктурированном (справа) нитрите натрия ниже T_C

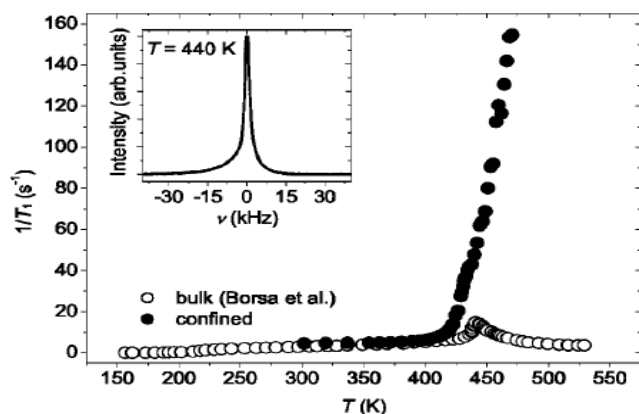


Рис. 14 Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ^{23}Na для массивного (белые точки) и наноструктурированного (черные точки) нитрита натрия. На вставке – форма линии перехода $1/2 \rightarrow -1/2$ для ^{23}Na

появление прыжковой проводимости в высокотемпературной фазе, в первую очередь за счет ионов натрия. Для проверки этого предположения были

проведены измерения скорости спин-решеточной релаксации натрия с использованием метода ЯМР. Температурные зависимости скорости релаксации для массивного нитрита натрия и для нанокompозита приведены на Рис. 14. Эти результаты однозначно свидетельствуют о резком увеличении диффузии ионов натрия в НКМ при температурах выше 420 К и подтверждают предположение о появлении прыжковой проводимости по натрию в этих НКМ. В этой главе также проводится анализ влияния атомных колебаний на ФП в НКМ, содержащих внедренный нитрит натрия.

В Главе 5 приводятся результаты изучения кристаллической структуры, динамики решетки, процессов плавления-отвердевания наноструктурированных легкоплавких металлов и сдвига рентгеновских $K_{\alpha 1}$ линий для НКМ с введенными металлами.

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

Во всех случаях кристаллическая структура металлов в ограниченной геометрии соответствовала структуре массивного материала. Размер частиц ртути в PG7 равен среднему диаметру пор (7 нм), это не удивительно, так как

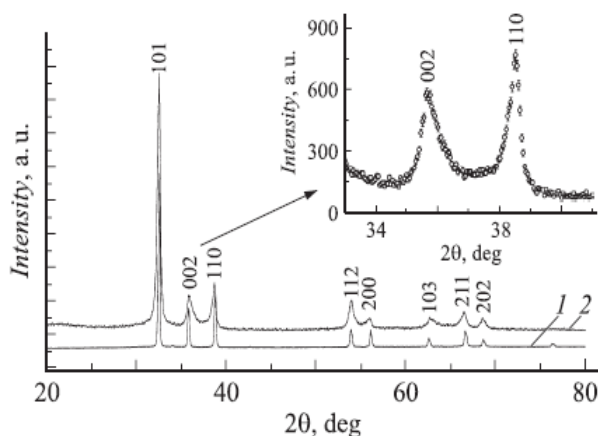


Рис. 15 Дифракционные спектры для массивного (1) и наночастиц (2) индия. На вставке – область отражений (002) и (110) в увеличенном масштабе

ртуть не смачивает стекло. Анализ рентгенодифракционных данных для НКМ Pb+PG7 показал, что размер, полученный из пиков типа [hhh] составляет ~ 15 нм, а из остальных пиков - ~ 11 нм. Эти результаты хорошо совпадают с данными по рассеянию нейтронов на этих же образцах [9], а разница в размерах свидетельствует об анизотропии формы наночастиц: они становятся вытянутыми вдоль направления [111]. Такая форма связана с особенностями кристаллизации нанометровых частиц свинца в равновесном состоянии, показанными в работе [10]. Для олова в PG7 никакой

систематики в угловой зависимости ширин упругих пиков не наблюдалось. При анализе зависимости ширины пика от угла рассеяния вклады, связанные с размерным эффектом и с возможным наличием внутренних напряжений в частицах, разделялись по методу Холла-Вильямса [11] благодаря их разной угловой зависимости, либо непосредственно из профильного анализа. Средний размер наночастиц олова составил 11.2 ± 1.7 нм. Для наночастиц палладия, синтезированных в порах стекол PG7, получена оценка размеров наночастиц 14 ± 1.5 нм и 10 ± 1 нм.

Более интересная ситуация наблюдалась для наночастиц индия в PG7. На Рис. 15 приведены дифрактограммы для массивного и наноструктурированного индия. Несмотря на то, что оба спектра похожи и соответствуют объемно центрированной 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. 15),
- полная ширина пиков на полувысоте не имеет монотонной зависимости от угла рассеяния.

Проведенный анализ показал, что наблюдаемые аномалии можно объяснить присутствием двух принципиально разных по структуре фаз индия в ограниченной геометрии: «ядра» частицы с сохраняющейся тетрагональной структурой и достаточно развитого поверхностного слоя, в котором происходит искажение тетрагональной симметрии в процессе плавного перехода к кубической $Fm\bar{3}m$ решетке, характерной для ультрамалых свободных частиц индия [12]. В рамках такого предположения мы смогли качественно смоделировать экспериментальный дифракционный спектр. Сами наночастицы индия, как и в случае свинца, имеют анизотропную форму и два характерных размера: 15 нм вдоль направления $[111]$ и 11 нм в других направлениях.

Динамика решетки в наночастицах свинца и олова 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 Рис. 16 приведены полные спектры для массивного материала и наночастиц. При обработке результатов использовалась самосогласованная итерационная процедура, описанная в работе [13]. Из Рис. 16 и Рис. 17 видно, что

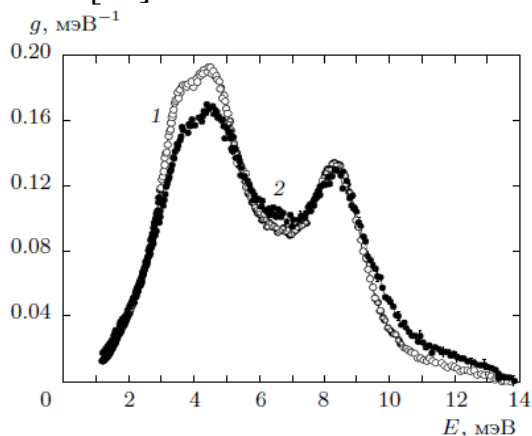


Рис. 16 Спектры тепловых колебаний массивного Pb (1) и наночастиц (2) свинца

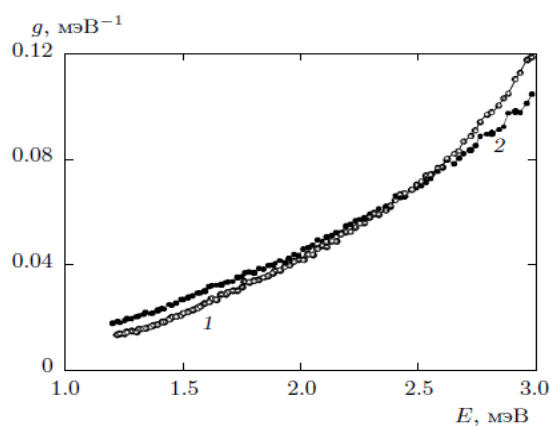


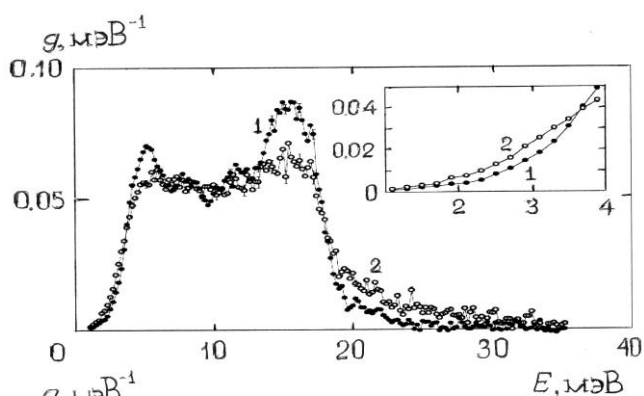
Рис. 17 Спектры тепловых колебаний массивного Pb (1) и наночастиц (2) свинца при $E < 3 \text{ meV}$

плотность фононных состояний в наночастицах Pb при $E < 2.5 \text{ meV}$ и $E > 9 \text{ meV}$ заметно превышает плотность состояний в массивном материале, т.е. для наночастиц свинца характерно общее уширение спектра тепловых колебаний как при низких, так и при высоких энергиях, а спектр в среднем для наночастиц оказывается несколько жестче ($E_{\text{ср}}^{\text{нано}} = 6.1 \pm 0.1 \text{ meV}$ и $E_{\text{ср}}^{\text{масс}} = 5.82 \pm 0.03 \text{ meV}$). Средняя константа силовой связи $\langle B \rangle = M \langle E_{\text{ср}}^2 \rangle / \hbar^2$ для наноструктурированного свинца также больше, чем в массивном материале: $\langle B_{\text{нано}} \rangle = 35.1 \pm 0.8 \text{ н/м}$, $\langle B_{\text{масс}} \rangle = 31.5 \pm 0.2 \text{ н/м}$.

Получен спектр тепловых колебаний атомов свинца, локализованных на поверхности и в интерфейсном слое. Предложена модель строения НКМ, в которой все атомы свинца разбиваются на три группы: внутренние атомы с нормальной симметрией окружения; атомы в поверхностном слое с нарушенной симметрией ближайшего окружения, но соседствующие только с атомами свинца; атомы в интерфейсном слое, взаимодействующие с молекулами SiO_2 на стенках поры. В первую очередь именно это взаимодействие с материалом матрицы приводит к появлению в спектре затянутого хвоста при $E > 10 \text{ meV}$.

Фононные спектры частиц олова в PG7

Принципиальным отличием $\beta\text{-Sn}$ 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}Sn , использовался метод неупругого ядерного рассеяния синхротронного излучения. Для уменьшения вклада многофононных процессов измерения проводились при $T=32 \text{ K}$. На Рис. 18 представлены плотности колебательных состояний для массивного и наноструктурированного олова.



наноструктурированного олова.

Рис. 18 Плотность колебательных состояний для массивного олова (1) и для НКМ Sn+PG7(2). На вставке – низкоэнергетическая часть ($E < 4 \text{ meV}$) спектра

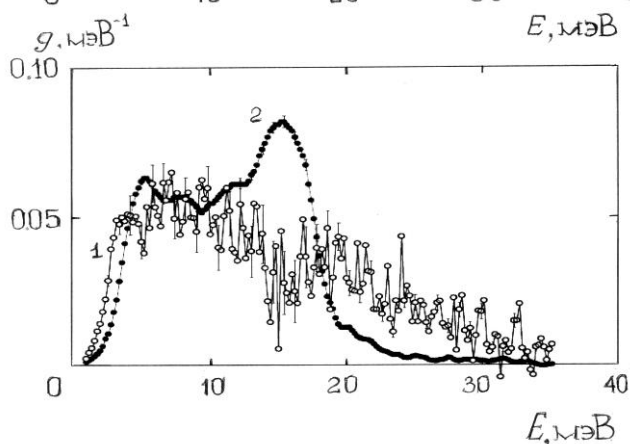


Рис. 19 Спектры тепловых колебаний атомов Sn в поверхностном и интерфейсном слоях (1 – белые точки) и внутренних атомов ядра наночастицы (2 – черные точки)

На этом рисунке отчетливо выделяются пики, связанные с акустическими ($E \approx 5 \text{ meV}$) и оптическими ($E \approx 15 \text{ meV}$) колебаниями. Также, как и в наночастицах свинца, наблюдается уширение спектра колебаний в низко- и высокоэнергетической областях, увеличение средней по спектру энергии колебаний ($E_{\text{cp}}^{\text{нано}} = 9.77 \pm 0.12 \text{ meV}$ и $E_{\text{cp}}^{\text{масс}} = 8.48 \pm 0.06 \text{ meV}$) и средней константы силовой связи $\langle B \rangle = M \langle E_{\text{cp}}^2 \rangle / \hbar^2$ ($\langle B_{\text{нано}} \rangle = 89.6 \pm 1.6 \text{ н/м}$, $\langle B_{\text{масс}} \rangle = 73.7 \pm 0.7 \text{ н/м}$). 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.19). Отчетливо видны две особенности спектра колебаний атомов олова в поверхностном и интерфейсном слоях:

1 – увеличение плотности фононных состояний в области низких энергий. Это смягчение спектра подтверждается и данными исследования низкотемпературной теплоемкости. В работах, посвященных моделированию спектров нанокластеров Ni, Cu [14], Ag [15], показано, что этот эффект связан с поверхностными атомами, для которых координационное число значительно отличается от внутренних атомов наночастицы. Аналогичный эффект наблюдался и экспериментально, например для наночастиц Fe, Ni [16] и Ni₃Fe [17]. Это соображение справедливо и для свинца в PG7.

2 – уменьшение плотности колебаний при $\sim 15 \text{ meV}$, 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 [18] для γ -модификации олова с простой гексагональной решеткой и с одним атомом в элементарной ячейке: было экспериментально показано, что в фононом спектре γ -Sn из-за отсутствия оптических фононов в области энергий $\sim 15 \text{ meV}$ наблюдается существенное уменьшение плотности состояний по сравнению с двухатомным β -Sn. В этой же работе показано, что переход от β -Sn к γ -Sn осуществляется при относительно небольших смещениях некоторых атомов.

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. Спектр тепловых колебаний для аморфного стекла (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 [19, 20]. 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. Расчеты, проведенные

методами молекулярной динамики, показали возможность существования подобных мод для наночастиц никеля [21]. К сожалению, в настоящее время нет экспериментальной возможности определить какой из источников вносит основной вклад в наблюдаемое уширение энергетического спектра в область высоких энергий.

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

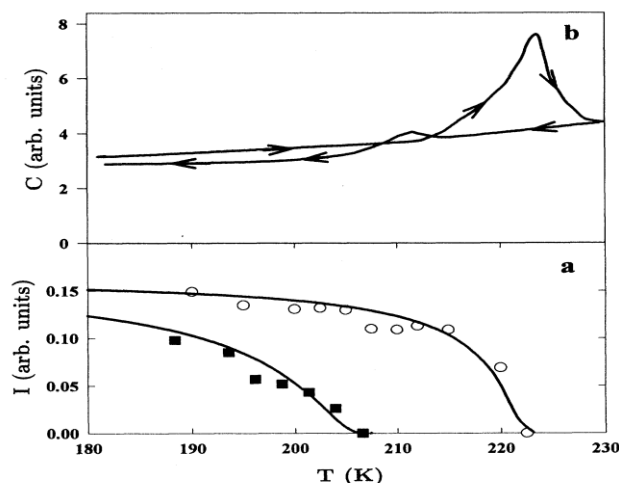


Рис. 20 Температурные зависимости интегральной интенсивности упругого пика (210) (a): белые точки – нагрев, черные точки – охлаждение, и относительного изменения теплоемкости (b) при нагреве и охлаждении (указаны стрелками) НКМ Hg+PG7

объектов, что позволяет проводить последовательный количественный и качественный анализ влияния

размерного эффекта на свойства нанокompозитов. На Рис. 20 приведены результаты, полученные для наночастиц ртути, введенной в PG7. Ртуть не смачивает стекло и, согласно данным дифракции нейтронов, формирует наночастицы с характерным размером 7 нм, равным среднему диаметру пор в стекле. Из Рис. 20 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, в то время, как для массивной ртути $T_m = 234.4$ К. Известно, что гистерезис между плавлением и отвердеванием для

Таблица 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

массивной ртути мал. Появление такого большого гистерезиса 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 [22] (размер частиц Hg практически не зависит от температуры вплоть до плавления), ни флуктуационным механизмом (оценка такого вклада для частиц размером 7 нм дает величину уширения ~ 0.1 К). Понижение температуры плавления и кристаллизации, а также уширение области гистерезиса, с уменьшением среднего диаметра пор наблюдались и для НКМ In+PG2, In+PG7 и Ga+PG7 (Таблица 3) по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Таким образом понижение температуры плавления и кристаллизации, а также увеличение области гистерезиса с уменьшением диаметра пор является общим явлением для исследованных НКМ с легкоплавкими металлами.

Смещение рентгеновских $K_{\alpha 1}$ линий для НКМ с введенными металлами.

Известно, что плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми и заселенность валентных орбиталей во многом определяют макроскопические свойства вещества. Один из методов, позволяющий провести подобные исследования – это метод смещения рентгеновских линий. Он позволяет выборочно исследовать даже отдельные компоненты соединения, так как используемые кристалл-дифракционные спектрометры имеют высокое разрешение – приборная ширина линии составляет 1.5 – 2 естественной ширины линии [23]. Этим методом были исследованы НКМ Pd+PG7, In+PG7 и Pb+PG7. Все измерения сдвигов линий $K_{\alpha 1}$ проводились относительно репера (массивного металла) таким образом, что в эксперименте измерялась разность $\Delta E_{\alpha 1} = E(K_{\alpha 1})_{\text{nano}} - E(K_{\alpha 1})_{\text{bulk}}$. Для НКМ Pd+PG7 величина сдвига составила 19 ± 2 meV. Для наночастиц индия величина сдвига составила 11 ± 2 meV, а в случае наночастиц свинца в PG7 статистически обеспеченного смещения рентгеновских линий не наблюдалось.

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 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) позиций железа в магнетите в пористых стеклах Fe20-MIP и Fe20-MAP: для Fe20-MIP – $\text{Fe}_{0,80(1)}(\text{Fe}_{0,95(1)})_2\text{O}_4$, а для Fe20-MAP – $\text{Fe}_{0,76(1)}(\text{Fe}_{0,94(1)})_2\text{O}_4$.

- Определены значения коэффициентов объемной и линейной магнитострикции для железосодержащих магнитных микропористых стекол Fe20-MIP + KNO_3 .

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, хризотиловых 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 стекла + KN_2PO_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 ± 2 meV) и индия (11 ± 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 (Hg) 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 (~ 9 Å) 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 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.

Цитируемая литература

1 **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

2 **Sawada, S.** Ferroelectricity in NaNO_2 [Text] / Shozo Sawada, Shoichiro Nomura, Shin'ichi Fujii, and Ikushi Yoshida // *Physical Review Letters* – 1958 – Vol. 1, № 9 – pp. 320-321

3 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** – P. 173 -178

4 **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** - P. 95 - 98

- 5 **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
- 6 **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'ev // *Journal of Physics: Condensed Matters* – 1996 – Vol. 8 – pp. L203–L206.
- 7 **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
- 8 **Москвин, А.С.** Неравновесное упругонеоднородное состояние и аномалии теплового расширения в монокристаллах CuO [Текст] / А. С. Москвин, И. Б. Крынецкий, Ю. Д. Панов // *Физика Твердого Тела* – 1996 - Том 38. № 9 - С. 2698-2703
- 9 **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
- 10 **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.
- 11 **Dinnebier, R.E.** Powder Diffraction. Theory and Practice [Text] / R.E. Dinnebier and S.J.L. Billinge // Cambridge, RSC Publishing – 2008
- 12 **Balamurugan, B.** Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles [Text] / Balamurugan B., Kruis F.E., Shivaprasad S.M., Dmitrieva O., Zähres H. // *Applied Physics Letters* – 2005 - Vol. 86 - pp. 083 102 - 1 - 3.
- 13 **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 Твердого Тела* – 2004 – Т. 46, № 3 – С. 510 – 514
- 14 **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
- 15 **Kara, A.** Vibrational Properties of Metallic Nanocrystals [Text] / Abdelkader Kara and Talat S. Rahman // *Physical Review Letters* – 1998- Vol.81, № 7 – pp. 1453 - 1456
- 16 **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
- 17 **Frase, H. N.** Vibrational density of states of nanocrystalline Ni₃Fe [Text] / H. N. Frase, L. J. Nagel, J. L. Robertson, B. Fultz // *Philosophical Magazine Part B* – 1997 – Vol. 75, № 3 - pp. 335-347
- 18 **Иванов, А.С.** Динамика решетки и сверхпроводящие свойства β- и γ-модификаций олова [Текст] / А.С. Иванов, Н.Л. Митрофанов, А.Ю. Румянцев, М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков // *Физика Твердого Тела* – 1987 – Т. 29, № 6 – С. 1698 - 1705
- 19 **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
- 20 **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
- 21 **Derlet, P.M.** 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. 035505-1 – 035505-4

22 **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

23 **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

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, Kurbaev 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 NaNO₂ confined within porous glass [Text] / A. Beskrovny, I. Golosovsky, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Kurbaev, A. Naberezhnov, S. Vakhrushev // *Applied Physics A* – 2002 – Vol. 74 (Suppl.) – pp. s1001-s1003
4. **Dorner, B.** Structure of KD₂PO₄ 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.** ²³Na 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 NaNO₂ 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. Товар, Е.В. 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 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 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 Твердого Тела* - 2008 - 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 Твердого 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 NaNO_2 and 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. Васильевский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, Н.М. Окунева, М. Tovar, E. Rysiakiewicz-Pasek, P. Jaguś // *Физика Твердого 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., Плясцов 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 KH_2PO_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 Твердого 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. Совестнов, 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 Твердого 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. **Роров, 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 Твердого 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 Твердого 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 Твердого 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 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 Research (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 4th Conference International Dielectric Society and 9th 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 KH_2PO_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 9th 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 Minsk 20-23 Oct 2009, 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 KNO₃-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

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 10th 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. Golosovsky, 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