

На правах рукописи



Поречная Надежда Ивановна

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦ И
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 01.04.04 — физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2013

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

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Набережнов Александр Алексеевич

Официальные оппоненты:

АФАНАСЬЕВ Валентин Петрович

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой квантовой
электроники и оптико-электронных приборов

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

СМИРНОВ Олег Павлович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
НИЦ «Курчатовский институт» ФГБУ «Петербургский институт
ядерной физики им. Б.П. Константинова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «12» сентября 2013 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан « » _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук, профессор



Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время наблюдается устойчивый рост интереса к наноструктурированным и нанокомпозитным материалам различной природы (диэлектрическим, сегнетоэлектрическим, магнитным и пр.), в частности к многофункциональным материалам, совмещающим несколько типов упорядочения, например, магнитоэлектрикам. Сосуществование в таких материалах двух подсистем (магнитной и электрической) предполагают возможность намагничивания под воздействием электрического поля и, наоборот, поляризации под воздействием магнитного поля. Поиск новых объектов, подходящих для создания подобных структур (многофункциональных материалов) является весьма актуальной задачей, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Приступая к работе с новыми объектами, в первую очередь необходимо всестороннее изучить их структуру и свойства. В качестве таких объектов, подходящих для создания многофункциональных материалов, в настоящей работе предлагается использовать активные (магнитные) матрицы на базе двухфазных щелочно-боросиликатных стекол, содержащих оксид железа (III). Оригинальные технологии изготовления этих стекол и пористых образцов на их основе разработаны в ИХС РАН, сотрудниками ИХС РАН также проведена первичная аттестация предоставленных образцов [1-3].

Целью диссертационной работы является определение физических характеристик и особенностей структуры двухфазных железосодержащих щелочно-боросиликатных стекол (ЩБС) и пористых магнитных матриц на их основе, пригодных для создания многофункциональных нанокомпозитных материалов с пространственно разделенными магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями.

Основные задачи работы:

1. Получение информации о морфологии двухфазных (непористых) железосодержащих ЩБС с различными концентрациями Fe_2O_3 в исходной шихте и пористых магнитных матриц на их основе методами атомно-силовой микроскопии.

2. Определение кристаллической структуры и характерных размеров частиц оксида железа в непористых железосодержащих ЩБС с различными концентрациями Fe_2O_3 в исходной шихте и в пористых магнитных матрицах из анализа дифракционных спектров, полученных методом порошковой рентгеновской дифракции высокого разрешения и проведение фазового анализа

3. Исследование диэлектрического отклика непористых железосодержащих ЩБС с различными концентрациями Fe_2O_3 в исходной шихте и пористых магнитных матриц на их основе.

4. Получение данных о магнитных характеристиках двухфазных железосодержащих ЩБС и пористых магнитных матриц на основе анализа результатов магнитно-силовой микроскопии, вибрационной магнитометрии и при помощи сверхпроводящего квантового интерферометра (СКВИД).

5. Исследование диэлектрического отклика нанокompозитных материалов на основе пористых магнитных матриц, в том числе и во внешних магнитных полях.

6. Изучение влияния магнитного поля на температурную зависимость параметра порядка в нанокompозитах с внедренным нитритом натрия.

Все эти данные необходимы для разработки эффективных технологий создания на основе подобных пористых матриц мультифункциональных нанокompозитных материалов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые методами атомно-силовой микроскопии исследована морфология двухфазных железосодержащих стекол $\text{Fe}_{25} - 50\% \text{SiO}_2 - 20\% \text{B}_2\text{O}_3 - 5\% \text{Na}_2\text{O} - 25\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{20} - 60\% \text{SiO}_2 - 15\% \text{B}_2\text{O}_3 - 5\% \text{Na}_2\text{O} - 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{15} - 60\% \text{SiO}_2 - 20\% \text{B}_2\text{O}_3 - 5\% \text{Na}_2\text{O} - 15\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ и пористых магнитных матриц на основе стекла Fe_{20} . Доказано, что в исследуемых образцах железосодержащих стекол образуются агломераты магнитной фазы, размер которых зависит от концентрации оксида железа в исходной шихте стекла.

2. Выявлено, что допирование двухфазных щелочно-боросиликатных стекол оксидом железа (III) приводит к формированию наночастиц магнетита, которое в случае образцов с 15 % и 25 % содержанием Fe_2O_3 сопровождается образованием метастабильной при обычных условиях фазы – $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Определены дифракционные размеры наночастиц магнетита и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3. Впервые исследованы магнитные свойства двухфазных и пористых железосодержащих стекол, определены значения и коэффициенты магнитострикции для стекол Fe_{20} МПР, поры которых заполнены KNO_3 .

4. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной проводимости двухфазных и пористых железосодержащих стекол, изучено влияние концентрации Fe_2O_3 на диэлектрические свойства двухфазных стекол.

5. Показано, что *DC*-проводимость двухфазного стекла, содержащего 20 % оксида железа (III) и двух пористых магнитных матриц на его основе описывается законом Аррениуса с энергиями активации $1,2 \pm 0,1$ эВ для макропористого, $1,1 \pm 0,1$ эВ для микропористого и $1,0 \pm 0,1$ эВ для двухфазного стекла.

6. Исследованы первые образцы нанокompозитных материалов с сосуществующими магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями и получены первые данные об их диэлектрическом отклике, в том числе и в магнитных полях.

7. Впервые получены данные о влиянии магнитного поля на температурную зависимость параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в магнитные пористые стекла.

Научная и практическая значимость работы. Изложенные в диссертации результаты представляют интерес с точки зрения физики нанокompозитных материалов и могут быть использованы при разработке новых материалов, сочетающих в себе взаимодействующие пространственно разделенные сегнетоэлектрическую и магнитную подсистемы.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Рост концентрации оксида железа (III) (Fe_2O_3) в исходной шихте стекла приводит к увеличению размера железосодержащих агломератов (кластеров).

2. Нелинейная зависимость дифракционного размера наночастиц магнетита от процентного содержания Fe_2O_3 во всех исследованных образцах двухфазных железосодержащих стеклах.

3. Дефектность тетраэдрических позиций железа в наночастицах магнетита в пористых стеклах Fe20 MIP и Fe20 MAP.

4. Существование магнитных свойств в двухфазных и пористых железосодержащих стеклах и определение величин соответствующих коэрцитивных полей.

5. Самоорганизация наночастиц магнетита в железосодержащие магнитные агломераты.

6. Термоактивационная природа проводимости в железосодержащих стеклах.

7. Установление экспериментальных фактов влияния магнитного поля на температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка в магнитных нанокompозитах с нитритом натрия и влияния магнетита на диэлектрическую проницаемость нанокompозитов с внедренными сегнетоэлектриками при низких температурах.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием различных экспериментальных методик, включая атомно-силовую микроскопию, диэлектрическую спектроскопию, дифракцию рентгеновских лучей, исследование магнитных свойств с помощью СКВИД и вибрационного магнитометра, и дифференциальную сканирующую калориметрию, самосогласованностью результатов, полученных различными методами, и использованием современных средств анализа экспериментальных данных. Полученные результаты соответствуют существующим теоретическим представлениям и экспериментальным результатам, известным для обычных ЦБС.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах, всероссийских и международных конференциях, в том числе: на 39 Международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ», 2010г., на 45-ой Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2011), на 10-ом Международном семинаре «Пористые стекла – специальные стекла» PGL'2011, на Международной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2011), 2011 г., на 11-ом Международном симпозиуме по сегнетоэлектрикам и наноструктурам (International Symposia on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures – ISFD-11-RCBJSF), 2012 г., на 7-ом Международном Семинаре по физике сегнетоэлектриков (The Seventh Seminar on Ferroelastic Physics), 2012 г., на Международной конференции «Широкополосная диэлектрическая спектроскопия и ее применения» (BDS 2012), 2012 г., на Международной конференции по анализу дифракционных данных (International Conference "Analysis of Diffraction Data in Real Space" (ADD2013)), 2013

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 12 печатных работах, из них 5 - статьи в рецензируемых журналах [1–5] и 7 тезисов докладов [6–12].

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Описанные в диссертации экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором. Автор внес значительный вклад в написание статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации 124 страницы, включая 46 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 134 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, определена цель работы, обоснованы научные новизна и значимость, а также практическая ценность работы, достоверность результатов и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Содержатся сведения об апробации работы. Кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава - обзор литературы, в котором описываются современные подходы к созданию новых электронных устройств на основе магнитоэлектрических материалов. Обосновывается перспективность использования пористых магнитных матриц на основе двухфазных стекол для создания объемных нанокompозитных магнитоэлектрических материалов. Описываются факторы и процессы, приводящие к образованию двухкаркасной или капельной структуры в многофазных стеклах, методы изготовления пористых матриц (стекол) и структурные различия между микропористыми и макропористыми матрицами. Подробно рассматриваются способы заполнения пористых матриц в зависимости от свойств внедряемого вещества: заполнение из расплава, если вещество хорошо смачивает поверхность пор, заполнение из расплава под давлением для заполнения матрицы несмачивающим веществом и химический синтез вещества из раствора или газового соединения внутри порового пространства. Представлен обзор работ, посвященных влиянию условий ограниченной геометрии, создаваемых пористой структурой, на свойства магнетиков и сегнетоэлектриков, в частности на температуру и род фазовых переходов. Приведены данные исследований структурных особенностей и свойств различных многокомпонентных стекол, содержащих оксид железа (III) в исходной шихте.

Во второй главе представлены краткая характеристика исследуемых образцов двухфазных и пористых железосодержащих стекол, описание экспериментальных методик, используемых в работе и методов подготовки образцов к измерениям. Исследования морфологии проводились при помощи атомно-силовой микроскопии, для определения кристаллической фазы оксида железа в составе стекла использовался метод рентгеновской дифракции. Исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельной проводимости были получены при помощи широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS 80, возможности которого позволяют проводить измерения в температурном диапазоне

160 – 400 °С и при частотах от 3 мкГц до 20 МГц. Для исследования магнитных свойств двухфазных и пористых железосодержащих стекол применялись следующие методики:

- магнитно-силовая микроскопия. Измерения проводились в магнитных полях от -1000 Э до 4000 Э при температуре 4 К;
- вибрационная магнитометрия. В случае двухфазного железосодержащего стекла измерения проводились при температуре 4 К в магнитных полях -140000–140000 Э, для макропористого стекла - при комнатной температуре и в магнитных полях -10000–10000 Э;
- СКВИД. Температурная зависимость намагниченности микропористого магнитного стекла снималась в два прохода: первый проход – охлаждение в нулевом магнитном поле до 5 К с последующим нагревом до 300 К в измерительном поле 100 Э, второй проход – охлаждение в измерительном магнитном поле.
- Дифракция тепловых нейтронов. Исследованы температурная и полевая зависимости поведения параметра порядка для магнитных матриц Fe₂₀ MIP и Fe₂₀ MAP, содержащих внедренный сегнетоэлектрик NaNO₂.

Третья глава состоит из четырех разделов и посвящена результатам исследования **двухфазных непористых железосодержащих стекол** следующих составов: **Fe25** – 50 % SiO₂–20 % B₂O₃–5 % Na₂O–25 % Fe₂O₃, **Fe20** – 60 % SiO₂–15 % B₂O₃–5 % Na₂O–20 % Fe₂O₃, **Fe15** – 60 % SiO₂–20 % B₂O₃–5 % Na₂O–15 % Fe₂O₃.

Морфология двухфазных железосодержащих стекол

В разделе приводятся результаты исследования топографии (методом атомно-силовой микроскопии) двухфазных железосодержащих стекол с различным содержанием оксида железа (III). Полученные данные согласуются с данными исследования «объемной» структуры железосодержащих стекол, полученными в ИХС РАН методом просвечивающей электронной микроскопии [1,2].

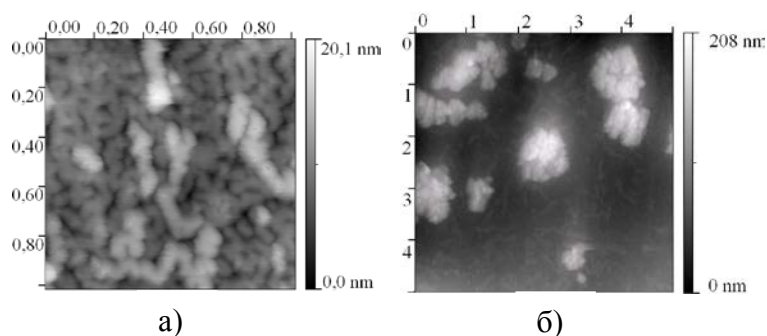


Рисунок 1. Структура двухфазных щелочно-боросиликатных железосодержащих стекол Fe₂₅ размер кадра: а) 1 × 1 мкм; б) 5 × 5 мкм

Исследования показали, что в результате допирования оксидом железа (III) в двухфазных щелочно-боросиликатных стеклах наряду с двухкаркасной структурой

(Рисунок 1 а) образуются агломераты железосодержащей фазы (Рисунок 1 б), размер и плотность которых зависят от концентрации Fe_2O_3 в исходной шихте. Анализ данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) показал, что в стекле Fe25 (25 % Fe_2O_3) образуются агломераты средним размером 940 ± 10 нм и 500 ± 10 нм, в стеклах Fe20 (20 % Fe_2O_3) – 450 ± 10 нм, в стеклах Fe15 (15 % Fe_2O_3) – 230 ± 10 нм. Таким образом можно сделать вывод, что в исследуемых двухфазных стеклах сосуществуют агломераты железосодержащей фазы и двухкаркасная структура, необходимая для изготовления пористых матриц.

Магнитные свойства

Анализ данных магнитно-силовой микроскопии показал, что все железосодержащие агломераты обладают магнитными свойствами. В отсутствие внешнего магнитного поля каждому агломерату соответствует несколько нанобластей с разнонаправленными магнитными моментами.

При приложении магнитного поля 4000 Э магнитные моменты всех нанобластей сориентировались по направлению поля (образец Fe25). Для оценки коэрцитивного поля стекла Fe25 была проведена серия измерений распределения намагниченности участка образца, содержащего три агломерата в магнитных полях 0 - 4000 Э и от 4000 Э до -1000 Э. Определенное таким образом значение коэрцитивного поля составило 750–900 Э. Измерения во внешнем магнитном поле проводились при температуре 4 К.

Полевая зависимость намагниченности двухфазного стекла, допированного 20 % Fe_2O_3 (Fe20) была получена при помощи вибрационного магнитометра при температуре 4 К (Рисунок 2). На рисунке явно виден гистерезис, т.е. образец Fe20 обладает остаточной намагниченностью и коэрцитивным полем 870 Э. Таким образом, оценки коэрцитивных полей двух образцов, полученные разными методами, практически совпадают, т.е. их значения для двухфазных железосодержащих стекол не зависят от концентрации оксида железа (III) в исходной шихте.

Полевая зависимость намагниченности двухфазного стекла, допированного 20 % Fe_2O_3 (Fe20) была получена при помощи вибрационного магнитометра при температуре 4 К (Рисунок 2). На рисунке явно виден гистерезис, т.е. образец Fe20 обладает остаточной намагниченностью и коэрцитивным полем 870 Э. Таким образом, оценки коэрцитивных полей двух образцов, полученные разными методами, практически совпадают, т.е. их значения для двухфазных железосодержащих стекол не зависят от концентрации оксида железа (III) в исходной шихте.

Анализ кристаллической структуры

Профильный анализ данных рентгеновской дифракции показал, что во всех образцах двухфазных железосодержащих стекол преобладает кристаллическая фаза

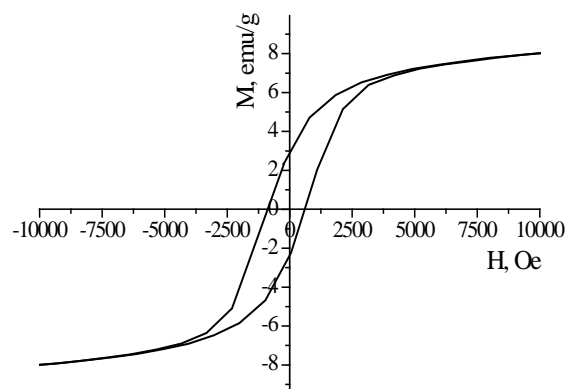


Рисунок 2. Зависимость намагниченности Fe20 от приложенного магнитного поля при температуре 4,2 К

магнетита (Fe_3O_4), однако в случае образцов с 15 % и 25 % содержанием Fe_2O_3 в исходной шихте (Fe15 и Fe25 соответственно) наблюдается образование дополнительной кристаллической фазы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для образца Fe15 содержание $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составило 23 ± 6 масс. %, а Fe_3O_4 – 77 ± 6 масс. %. При помощи формулы Холла-Вильямса, учитывающей влияние размерного эффекта и упругих напряжений на уширение дифракционного пика, были определены дифракционные размеры частиц магнетита для каждого образца и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для образца Fe15. В случае стекла Fe15 размер кристаллитов Fe_3O_4 составил 161 ± 9 Å, β -фазы оксида железа (III) – 208 ± 10 Å, для Fe20 размер частиц магнетита составил 150 ± 5 Å, а для Fe25 – 454 ± 6 Å.

Диэлектрический отклик

В разделе представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ') и удельной проводимости ($\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon''$) исследованных двухфазных железосодержащих стекол на частотах 5 Гц и 1,2 кГц. Приводится сравнение диэлектрических характеристик исследуемых образцов с щелочно-боросиликатным стеклом без добавления оксида железа (III): 70 % SiO_2 –23 % B_2O_3 –7 % Na_2O (сплошная красная линия на рисунке 3). Значения диэлектрической проницаемости всех образцов при комнатной температуре (300 К) превышают значение ϵ' стекла без Fe_2O_3 почти в 10 раз. В случае образца Fe15 наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости во всем диапазоне температур. В то же время для образцов Fe20 и Fe25 на частоте 5 Гц зависимость ϵ' в интервале температур 425 – 450 К имеет температурную аномалию, и величина ϵ' для этих образцов возрастает приблизительно в 100 раз при повышении температуры до 550 К (Рисунок 3). При увеличении измерительной частоты положение аномалии на кривых сдвигается в сторону более высоких температур.

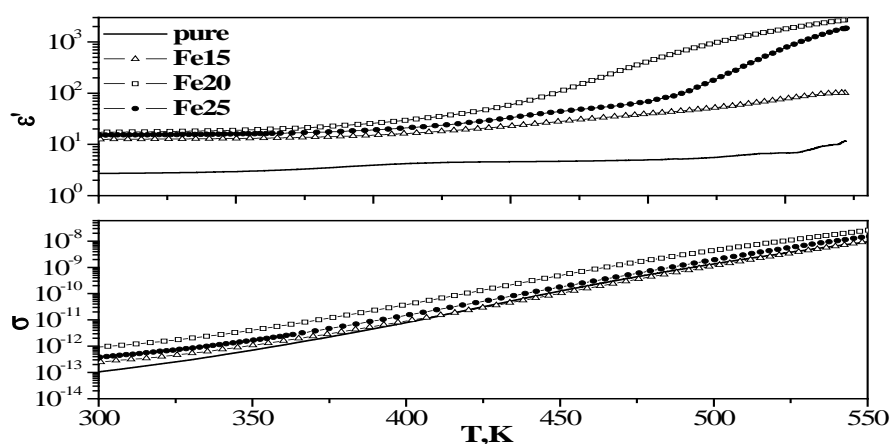


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ') и удельной проводимости (σ) двухфазных железосодержащих ЩБС. Pure – двухфазное ЩБС без добавления Fe_2O_3 . Измерительная частота 5 Гц

Температурные зависимости удельной проводимости всех стекол демонстрируют экспоненциальный рост с увеличением температуры. С добавлением

оксида железа (III) величина проводимости увеличивается, особенно это заметно при температурах ниже 400 К. Наибольшие значения проводимости, как и диэлектрической проницаемости, демонстрирует образец Fe20, содержащий 20 % Fe_2O_3 в исходной шихте.

На основании полученных данных о свойствах и структуре двухфазных щелочно-боросиликатных стекол для изготовления пористых матриц был выбран образец Fe20, т.к. он обладает наибольшими значениями ϵ и проводимости, кроме того, в отличие от других образцов Fe20 содержит только одну кристаллическую фазу (магнетит).

В четвертой главе представлены результаты исследования структуры и свойств пористых железосодержащих матриц на основе стекла Fe20. Глава состоит из трех разделов.

Морфология и особенности кристаллической структуры

Рассматриваются топография и «объемная» структура микропористого (Fe20 MIP) и макропористого (Fe20 MAP) стекол. На рисунке 4 представлены изображения,

полученные при помощи атомно-силового микроскопа. Здесь видно, что в результате травления двухфазного железосодержащего стекла Fe20 (т.е. при изготовлении пористых матриц) происходит частичное (Fe20

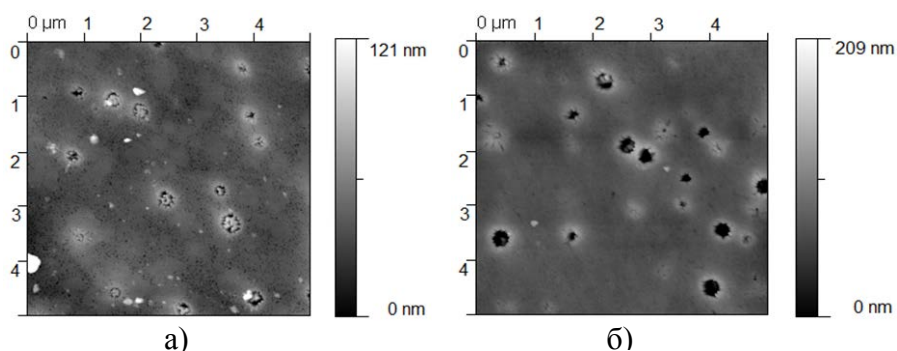


Рисунок 4. Топография микропористого а) и макропористого б) железосодержащих стекол

MIP) или полное (Fe20 MAP) вытравливание поверхностных агломератов железосодержащей фазы. Результаты химического анализа [4] показали, что даже после одностадийного травления двухфазного стекла и получения стекол Fe20 MIP процентное содержание оксида железа (III) резко уменьшается: вместо 20% остается 8,6 масс. % Fe_2O_3 . Это дает основания предположить, что значительная часть железосодержащей фазы находилась в каналах химически нестойкой фазы, обогащенной натрием и бором, которая в процессе травления частично (Fe20 MIP) или большей частью (Fe20 MAP) "вымывается".

Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что в обеих пористых матрицах присутствует только кристаллическая фаза магнетита с сильно дефектными тетраэдрическими позициями железа (их заселенность составила $0,80 \pm 0,01$ для Fe20

МІР и $0,76 \pm 0.01$ для Fe₂₀ МАР). Дифракционный размер кристаллитов магнетита составляет 168 ± 7 Å для микропористого и 180 ± 5 Å для макропористого железосодержащего стекла.

Магнитные свойства

Несмотря на резкое уменьшение количества оксида железа в пористых матрицах, каждая из них проявляет магнитные свойства. На рисунке 5 представлена зависимость намагниченности макропористого железосодержащего стекла от приложенного поля, из которой следует, что Fe₂₀ МАР, которое содержит 5,9 масс. % оксида железа (в пересчете на Fe₂O₃) [3] также как и двухфазное стекло Fe₂₀ обладает магнитными свойствами. Исследования магнитного отклика образца Fe₂₀ МІР проводились при помощи СКВИД, полученные температурные зависимости намагниченности при охлаждении в нулевом магнитном поле и в измерительном поле 100 Э показали, что образец Fe₂₀ МІР ведет себя как набор магнитных частиц с дисперсией по размерам. Таким образом показано, что пористые железосодержащие стекла обладают магнитными свойствами и могут использоваться для создания нанокompозитных материалов с одновременным магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями.

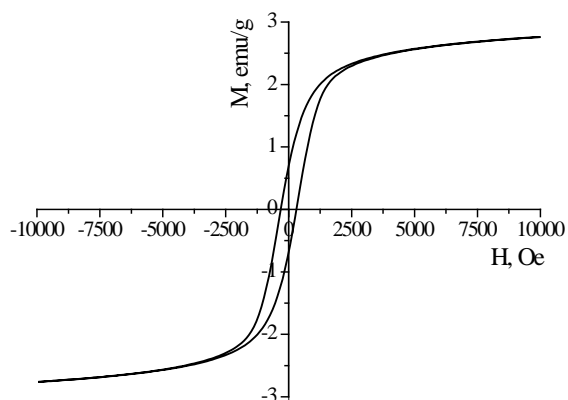


Рисунок 5. Зависимость намагниченности образца Fe₂₀ МАР от приложенного магнитного поля при комнатной температуре

Диэлектрический отклик

Показано, что после травления двухфазного железосодержащего стекла уменьшаются значения диэлектрической проницаемости и удельной проводимости, но на кривых диэлектрической проницаемости сохраняется температурная аномалия в районе 425 К для Fe₂₀ МІР и 475 К для Fe₂₀ МАР.

На основе экспериментальных данных (из годографов импеданса) были построены температурные зависимости проводимости на постоянном токе для Fe₂₀ МІР и Fe₂₀ МАР. При помощи аппроксимации законом Арениуса (1)

$$\sigma_{DC} T = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (1)$$

где σ_{DC} – проводимость образца на постоянном токе, E_a – энергия активации,

были вычислены значения энергии активации, которые составили $1,2 \pm 0,1$ эВ для макропористого (Fe20 MAP), $1,1 \pm 0,1$ эВ для микропористого (Fe20 MIP) и $1,0 \pm 0,1$ эВ для двухфазного железосодержащего стекла (Fe20).

В пятой главе приведены первые результаты исследования нанокомпозитных материалов на основе пористых магнитных стекол. Представлены результаты измерения теплоемкости микропористого и макропористого магнитных стекол, заполненных нитритом натрия и определены температуры фазовых переходов нитрита натрия в Fe20 MAP. Кроме того приведены результаты измерения диэлектрического отклика сегнетоэлектрических нанокомпозитных материалов в присутствии внешнего магнитного поля, а также первые результаты по исследованию влияния магнитного поля на температурную зависимость параметра порядка для нанокомпозитных материалов Fe20 MIP и Fe20 MAP, содержащих в порах внедренный сегнетоэлектрик NaNO_2 . Показано, что увеличение приложенного магнитного поля ведет к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Представлены результаты измерений полевых зависимостей коэффициентов продольной, поперечной и объемной магнитострикции для нанокомпозита на основе Fe20 MIP с введенным в поры KNO_3 .

В заключении сформулированы основные выводы и результаты работы:

1. Впервые методом атомно-силовой микроскопии показано, что в исследованных двухфазных железосодержащих стеклах сосуществуют двухкарасная структура и магнитные агломераты, размер и плотность которых зависят от концентрации Fe_2O_3 в исходной шихте стекла: 940 ± 10 нм и 500 ± 10 нм для Fe25, 450 ± 10 нм для Fe20 и 230 ± 10 нм – Fe15;

2. Показано, что в исследованных образцах формируются наночастицы магнетита с характерными размерами 454 ± 6 Å для Fe25, 150 ± 5 Å для Fe20 и 161 ± 9 Å для Fe15. Для образцов Fe15 и Fe25 наблюдалось образование дополнительной кристаллической фазы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с дифракционным размером 208 ± 10 Å для Fe15;

3. Для всех исследованных образцов двухфазных и пористых стекол, содержащих оксид железа, обнаружена самоорганизация наночастиц магнетита в магнитные агломераты и доказано наличие магнитных свойств. Определены значения коэрцитивных полей для образцов Fe20 и Fe25 (~ 870 Э);

4. Определены заселенности тетраэдрических и октаэдрических позиций железа в магнетите для пористых стекол Fe20 MIP и Fe20 MAP

5. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной проводимости непористых двухфазных и пористых железосодержащих стекол. Установлено влияние концентрации оксида железа на диэлектрические свойства двухфазных стекол;

6. Показано, что *DC*-проводимость стекла Fe₂₀ и двух пористых магнитных матриц на его основе описывается законом Аррениуса с энергиями активации $1,2 \pm 0,1$ эВ для Fe₂₀ MAP, $1,1 \pm 0,1$ эВ для Fe₂₀ MIP и $1,0 \pm 0,1$ эВ для Fe₂₀;

7. Исследованы первые образцы магнитных нанокомпозитных материалов с внедренными сегнетоэлектриками (NaNO₂ и KNO₃) и впервые продемонстрировано влияние магнетита на их диэлектрические свойства. Также впервые определены полевые зависимости коэффициентов магнитострикции для стекол Fe₂₀-MIP, заполненных сегнетоэлектриком KNO₃.

Автор хочет отметить полезные рекомендации сотрудников ИХС РАН при обсуждении результатов при подготовке совместных публикаций и благодарит д.х.н. Лапшина А.Е. за помощь в идентификации фазы β -Fe₂O₃ в двухфазных стеклах, а м.н.с. Пшенко О.А. - за изготовление всех предоставленных образцов.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **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.
2. **Antropova, T.** Structure of the magnetic phase-separated and nano-porous glasses [Текст] / Antropova T., Anfimova I., Drozdova I., Poljakova I., Pshenko O., Stolyar S., Kostyreva T. // Tenth Seminar «Porous Glasses-Special Glasses» PGL'2011. Abstracts and Program, Wroclaw: Wroclaw University of Technology, 2011. — P. 10.
3. **Пшенко, О.А.** Химическая устойчивость двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол в растворах HCl [Текст] / Пшенко О.А., Костырева Т.Г., Дикая Л.Ф., Антропова Т.В. // Физика и химия стекла. - 2012. - Т. 38. - № 6. - С. 858 – 860.
4. **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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **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.
2. **Никулин, Н. М.** Эффекты старения и морфология пористых стекол, содержащих внедренные материалы [Текст] / Н. М. Никулин, А. К. Овсянников, Н. И. Поречная, [и др.] // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. — 2012. — Вып. 4. — С. 38–43.
3. **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.
4. **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.
5. **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
6. **Плясцов, С. А.** Анализ железосодержащего стекла посредством магнитно-силовой микроскопии [Текст] / С. А. Плясцов, Н. И. Поречная // XXXIX НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ. Материалы международной научно-практической конференции, СПб.: Изд. Политех. ун-та, 2010. — С. 278.
7. **Поречная, Н. И.** Боросиликатные стекла с магнитными свойствами [Текст] / Н. И. Поречная, С. А. Плясцов // Сборник тезисов XLV школы ПИЯФ РАН, Секция ФКС, Гатчина: ПИЯФ РАН, 2011. — С. 83.
8. **Porechnaya, N. I.** Combined study of structure and properties of magnetic glasses [Text] / N. I. Porechnaya, S. A. Pliascov, I. V. Golosovsky, [et al] // Tenth Seminar «Porous

Glasses-Special Glasses» PGL'2011. Abstracts and Program, Wroclaw: Wroclaw University of Technology, 2011. — P. 15.

9. **Поречная, Н.** Структура и свойства двухфазных магнитных стекол и пористых матриц на их основе [Текст] / Поречная Н., Плясцов С., Королева Е., [и др.] // Сборник докладов V Международной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск: А.Н. Вараксин, 2011. — Т. 1. — С. 203-205.

10. **Porechnaya, N. I.** Structural study and magnetic properties of two-phase and porous ferriferous glasses [Text] / N. I. Porechnaya, S. A. Pliascov, I. V. Golosovsky, [et al] // Abstract book Joint International Symposium «11th International Symposium on ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures. 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity», Ekaterinburg: Ural Federal University, 2012. — P. 221.

11. **Поречная, Н.** Щелочно-боросиликатные стекла с магнитной фазой [Текст] / Поречная Н., Плясцов С., Королева Е., [и др.] // Сборник докладов 7-го Международного Семинара по Физике Сегнетоэлектриков (7th International Seminar on Ferroelastics Physics), Воронеж: ВГТУ. — 2012. — С. 108.

12. **Glavatskyy, I.** Neutron diffraction studies of ferroelectric ordering of NaNO_2 embedded into magnetic porous glasses [Text] / Illia Glavatskyy, A. Naberezhnov, N. Porechnaya. // Abstract Book of International Conference "Analysis of Diffraction Data in Real Space" (ADD2013), Grenoble, France, 2013 — P. 35