06,10

Структура и влияние давления на низкотемпературные диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе мезопористых стекол, содержащих $K_{(1-x)}(NH_4)_xH_2PO_4$

© О.А. Алексеева[1], Е.В. Богданов[2], М.С. Молокеев[2], А.А. Набережнов[1], А.А. Сысоева[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: alekseeva.oa@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 24 апреля 2025 г.
Принята к публикации 30 апреля 2025 г.

Приведены результаты исследования структуры и влияния давления на диэлектрический отклик нанокомпозитных материалов на основе мезопористого стекла со средним диаметром пор 7(2) nm, содержащих введенные в поровое пространство твердые растворы $K_{(1-x)}(NH_4)_xH_2PO_4$ с $x = 0.05, 0.1$ и 0.15. Показано, что в нанокомпозитах с $x = 0.1$ и 0.15 сосуществуют тетрагональная и моноклинная фазы. Для состава с $x = 0.05$ получена фазовая диаграмма $T_C(P)$ и определен коэффициент $dT_C/dP \approx -2.5(2)$. В нанокомпозитах с $x = 0.05$ и 0.15 при $P = 0$ наблюдается повышение температуры перехода в сегнетоэлектрическую фазу (T_C) по сравнению с аналогичными объемными (массивными) материалами.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия аммония, нанокомпозитные материалы, дифракция рентгеновских лучей, диэлектрический отклик.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60749.67-25

1. Введение

Сегнетоэлектрики семейства KH_2PO_4 (KDP) привлекают к себе большой интерес с точки зрения практического применения в нелинейной оптике и для создания оптических модуляторов, при этом большие кристаллы хорошего оптического качества легко выращиваются из водного раствора. При комнатной температуре KDP является параэлектриком (ПЭ) с тетрагональной симметрией (пространственная группа $I42d$) и переходит в орторомбическую ($Fdd2$) сегнетоэлектрическую фазу (СЭ) при $T_C \approx 123$ K. Данный фазовый переход относится к типу порядок–беспорядок, спонтанная поляризация возникает в результате смещения ионов K^+ и $(PO_4)^{3-}$ в противоположных направлениях за счет перераспределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной оси смещения, основную роль в котором играет упорядочение расположения протонов на водородных связях O−H...O в СЭ-фазе [1]. $NH_4H_2PO_4$ (ADP) также принадлежит к семейству KDP, но является антисегнетоэлектриком. При комнатной температуре ADP также имеет тетрагональную кристаллическую решетку, а ниже точки фазового превращения ($T_N \approx 147$ K) кристаллическая структура становится ромбической. Считается, что антисегнетоэлектрический фазовый переход (АСЭ-ФП) связан с упорядочением протонов на связях O−H...O [2,3]. ADP образует непрерывный ряд твердых растворов с KDP; фазовые диаграммы [4–6] и свойства [2,3,7] соединений $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) хорошо исследованы. В твердых растворах KADP эти фазовые переходы подавляются в результате случайного замещения ионов K^+ группами $(NH_4)^+$, и в результате в этих соединениях при охлаждении в довольно широком интервале концентраций ($x = 0.22-0.67$) возникает фаза дипольного стекла из-за конкуренции сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического упорядочения [4,5,8]. При низких температурах и при концентрациях аммония $0.22 < x < 0.67$ наблюдаются аномалии физических свойств, появление которых связывается с замораживанием дипольных моментов при переходе в фазу протонного стекла (ПС). Из анализа данных структурных исследований составов с промежуточными концентрациями аммония было установлено существование ближнего порядка в расположении атомов при низких температурах. В работах [4–6,8] показано, что границы между СЭ-, ПЭ- и АСЭ-областями на фазовой диаграмме не резкие, а представляют собой протяженные области концентраций, в пределах которых сосуществуют ПЭ-, СЭ- и ПС-фазы (левая граница фазовой диаграммы) и ПЭ-, ПС- и АСЭ-фазы (правая граница). Также было установлено, что в области малых концентраций аммония наблюдается резкое понижение температуры СЭ-перехода при увеличении доли ADP, а сам переход становится сильно размытым [9]. Ещё одной отличительной чертой KDP и ADP является довольно сильное понижение температур ФП при

приложении внешнего давления: на начальном этапе (при малых давлениях) хорошо выполняется линейный закон с наклонами $dT_C/dP \approx -4.5$ K/kbar для KDP и $dT_N/dP \approx -3.4$ K/kbar для ADP [10]. При повышении давления зависимости dT_C/dP и dT_N/dP отклоняются от линейного закона и становятся более резкими. В KDP фазовый переход ПЭ–СЭ исчезает при давлении выше 17 kbar, а в ADP фазовый переход ПЭ–АСЭ уже не наблюдается при $P \geq 34$ kbar.

Влияние условий ограниченной геометрии на фазовый переход в KDP, ADP и KADP было исследовано ранее для нанокомпозитных материалов (НКМ), изготовленных на основе мезопористых стекол с различным средним диаметром пор [11–20], искусственных опалов [11], хризотиловых асбестов [21] и мезопористых молекулярных сит типа MCM-41 [20,22]. Несмотря на некоторую противоречивость имеющихся количественных данных, особенно при сравнении с более ранними результатами, можно утверждать, что условия ограниченной геометрии ведут к повышению температур ФП в НКМ с KDP, но регулярной зависимости от среднего диаметра пор матриц не наблюдалось. Что касается НКМ с ADP, то для нанокомпозитов на основе пористых стекол наблюдалось [13] понижение температуры АСЭ-ФП при уменьшении радиуса пор от 160 до 23 nm. Диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе пористых стекол со средним диаметром пор 45(5) nm, содержащих введенные в поровое пространство твердые растворы $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) с $x = 0.05, 0.1$ и 0.15 (указаны молярные проценты), были изучены при нагреве и охлаждении в работах [16,17], в которых было показано, что примесь ADP в этих НКМ приводит к существенному повышению температуры перехода ПЭ–СЭ по сравнению с аналогичными массивными твердыми растворами KADP. Наблюдаемые аномалии в поведении температур фазового перехода для НКМ с KDP, ADP и KADP достаточно логично связываются с влиянием упругих напряжений на границе „матрица–внедренный материал“ [12,16–18,20], появляющихся из-за большой разницы в коэффициентах теплового расширения (КТР) самой матрицы и внедренного вещества. Действительно, для ADP $\alpha_1 \approx (34.0-39.3) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ и $\alpha_3 \approx (1.9-5.3) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ в интервале температур 203–407 K, а для KDP в интервале 123–363 K $\alpha_1 \approx \approx (20-6.6) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ и $\alpha_3 \approx (34.3-44.6) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [23], тогда как для мезопористого стекла типа Vicor® КТР равен $\sim 7.5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{K}^{-1}$ в диапазоне температур 273–573 K [24,25], т. е. в разы меньше, чем для внедренных в поровое пространство материалов. Таким образом, можно ожидать, что приложение внешнего давления окажет существенное влияние на фазовый переход ПЭ–СЭ в НКМ, содержащих внедренные твердые растворы KADP; но ранее такие исследования не проводились. Также не исследовались особенности кристаллической структуры НКМ на основе мезопористых стекол с малыми средними диаметрами пор (в нашем случае — 7 nm), содержащих приведенные выше твердые растворы KADP. Целью настоящей работы являлось восполнить вышеуказанные пробелы, используя дифракцию рентгеновского излучения и исследование температурного поведения диэлектрического отклика KADP при приложении внешнего давления к образцу.

2. Образцы и экспериментальные методики

Для изготовления образцов использовались щелочно-боросиликатные стекла со средним диаметром пор 7(2) nm (далее PG7), изготовленные в ФТИ по стандартной технологии [26]. Средний диаметр пор был определен из данных ртутной порометрии. Объем пустого порового пространства в образцах составлял 25.5 % от общего объема образцов. Поры в этих стеклах образуют многосвязную (дендритную) трехмерную систему сквозных каналов. Для заполнения использовались тонкие (0.6–0.7 mm) прямоугольные пластины PG7, которые погружались в горячий ($\sim 70^\circ$C) насыщенный водный раствор $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ и выдерживались в нем в течение ~ 1 h. Отметим, что температура Кюри T_C в твердых растворах $(1-x)$KDP-(x)ADP в области малых концентраций ADP сильно зависит от молярной концентрации (x) ADP: $dT_C/dx \approx -250$ K [27]. В нашем случае точность определения молярного содержания компонент в растворе была не хуже 1 %; таким образом, возможный сдвиг температуры ФП вследствие неточности определения состава твердых растворов не превышал 2–3 K. Было изготовлено 3 типа образцов: PG7+KADP5, PG7+KADP10 и PG7+KADP15, с 5, 10 и 15 молярными процентами примеси ADP соответственно. Процедура заполнения повторялась трижды для увеличения объема введенного в поры материала. Далее образцы высушивались при $\sim 100^\circ$C в течение 4–6 h, после чего их поверхность тщательно очищалась от возможных остатков массивного материала. Процент заполнения порового пространства определялся из результатов взвешивания образцов до и после введения KADP и составлял около 50 % для PG7+KADP5, 25.5 % для PG7+KADP10 и 36 % для PG7+KADP15. По этой же процедуре был изготовлен и референсный образец PG7+KDP.

Структурная аттестация всех изготовленных образцов была проведена с использованием дифракции рентгеновского излучения на порошковом дифрактометре Haoyuan DX-2700BH Федерального исследовательского центра ≪Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center „Krasnoyarsk Science Center SB RAS“)≫ на линии Cu$K\alpha$. Инструментальная функция разрешения дифрактометра была получена из данных по рассеянию на порошковом образце кремния. Все структурные исследования проводились при комнатной температуре. Для обработки результатов использовалось специализированное

ПО „Топаз“, реализованное на дифрактометре, и пакет профильного анализа FullProf [28].

Изучение диэлектрического отклика при приложении внешнего гидростатического давления проводилось с помощью измерителя иммиттанса E7-20 на частоте 1 kHz при нагреве со скоростью около 0.5–2 K/min. На подготовленные образцы напылялись серебряные электроды, к которым электропроводящим клеем прикреплялись медные провода диаметром 0.1 mm. Величина давления измерялась с помощью манометра сопротивления, представляющего собой катушку из состаренной манганиновой проволоки диаметром 0.05–0.1 mm. Выбор манганинового манометра обусловлен тем, что его сопротивление линейно увеличивается с ростом давления до ~ 1.5 GPa (15 kbar), и он обладает незначительным температурным коэффициентом электрического сопротивления. Градуировка манометра осуществлялась путем измерения сопротивления при атмосферном давлении. Воспроизводимость результатов проверялась в режимах увеличения и снижения гидростатического давления. Давление до 0.5 GPa создавалось в камере типа цилиндр–поршень, соединенной с мультипликатором; в качестве среды, передающей давление, применялись либо трансформаторное масло, либо пентан (или их смеси) в зависимости от исследуемой области температур. Температура образца определялась с помощью термопары медь–константан, которая в интервале измерений 100–400 K дает погрешность ~ 0.3 K. Сбор данных осуществлялся при помощи аналого-цифрового преобразователя. Точность измерения составляла ± 1 K по температуре и ± 10 MPa по давлению.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Дифракция рентгеновского излучения

На рис. 1, *a* и *b* приведены полученные рентгеновские дифрактограммы для образцов PG7+KADP5 и PG7+KADP15.

Кристаллическая структура образцов PG7+KDP и PG7+KADP5 (рис. 1, *a*) хорошо описывается известной для KDP тетрагональной фазой с пространственной группой $I\bar{4}2d$, а ширина упругих пиков полностью определяется инструментальным разрешением дифрактометра. Также для всех образцов на дифрактограммах присутствует интенсивный фон от рассеяния на аморфном SiO_2, из которого состоит каркас самой матрицы. Как хорошо видно на рис. 1, *b*, увеличение содержания ADP приводит к искажению формы линии наиболее интенсивного пика (200) тетрагональной фазы и появлению дополнительных пиков, хорошо наблюдаемых, например, в области углов рассеяния $2\theta = 26.7–28^\circ$. Проведенное моделирование в режиме сопоставления профилей (profile-matching mode) показало, что эти дополнительные пики хорошо соответствуют наблюденной ранее [19,29] моноклинной фазе $P2_1$ (нижний ряд

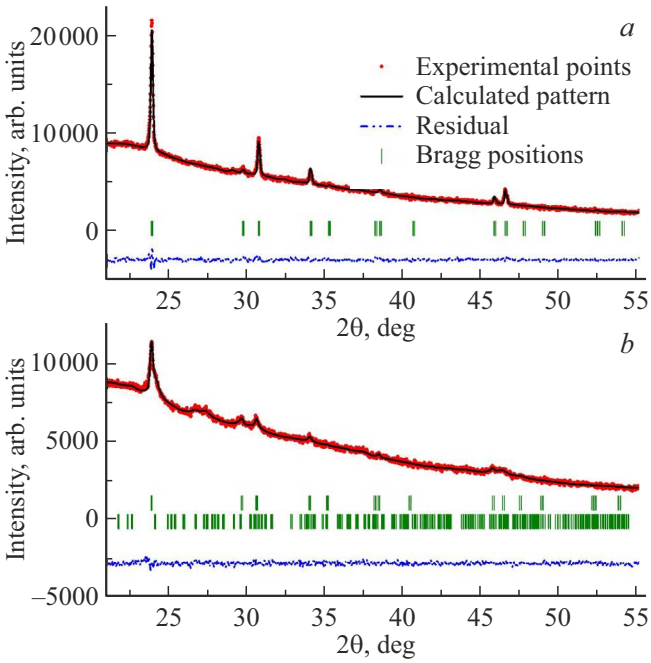


Рис. 1. Дифрактограммы для образцов PG7+KADP5 (*a*) и PG7+KADP15 (*b*). Красные точки — эксперимент, сплошная черная линия — подгонка, вертикальные зеленые штрихи — положения упругих пиков, сплошные синие линии внизу (*a*) и (*b*) — невязка „эксперимент–подгонка“.

вертикальных штрихов на рис. 1, *b*), а присутствующее искажение (уширение) отражения (200) тетрагональной фазы, наблюдаемое для НКМ PG7+KADP10 и PG7+KADP15, вызвано появлением при близком 2θ пика (200) от моноклинной фазы.

Детальное сравнение искажения формы линии этого упругого пика тетрагональной фазы приведено на рис. 2, *a* и *b*. На рисунке хорошо видно, что ширина пика (200) этой фазы полностью соответствует функции разрешения (пунктирная линия), как и было указано ранее. Также следует отметить, что относительный вклад моноклинной фазы возрастает при увеличении концентрации ADP. К сожалению, недостаточная статистика не позволила нам провести полномасштабный профильный анализ, учитывающий двухфазность НКМ PG7+KADP10 и PG7+KADP15, но процедура „profile-matching mode“ позволила оценить параметры элементарной ячейки моноклинной фазы.

На рис. 3 приведены зависимости параметров элементарной ячейки *a* и *c* для тетрагональной фазы для всех НКМ. Наблюдаемый рост этих параметров при увеличении концентрации ADP хорошо соответствует известной тенденции для массивного KADP [4]. В таблице приведены достаточно грубые (из-за малой статистики) оценки величин постоянных решетки, полученных для моноклинной фазы, наблюдаемой в PG7+KADP10 и PG7+KADP15, в сравнении с литературными данными.

Сравнение полученных в данной работе параметров элементарных ячеек с известными для KDP(DKDP) моноклинных структур с пространственной группой $P2_1$

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	β, deg	Комментарий
PG7+KADP10	7.37(3)	14.24(3)	7.16(3)	92.5(2)	Настоящая работа
PG7+KADP15	7.41(2)	14.20(3)	7.11(2)	92.7(1)	Настоящая работа
PG7+KDP	7.335(2)	14.551(4)	7.009(2)	92.98(2)	Из работы [30]
PG7+DKDP	7.464(3)	14.656(6)	7.068(4)	92.66(3)	Высокодейтерированный KDP [31]
Монокристалл KDP	7.44(8)	14.518(1)	7.602(5)	103.107(7)	Из работы [32]
Монокристалл DKDP	7.45(1)	14.71(2)	7.14(1)	92.31(1)	Высокодейтерированный KDP [29]

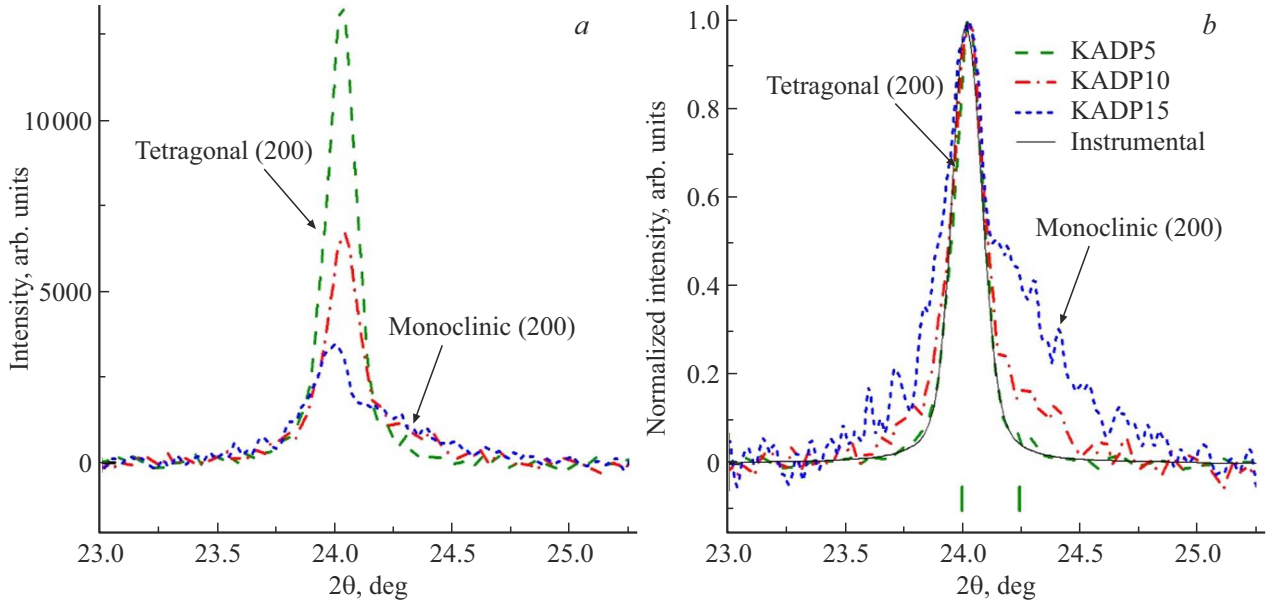


Рис. 2. Эволюция формы линии отражения (200) тетрагональной фазы при увеличении концентрации ADP: a — исходные данные, b — нормированные на максимум. Зеленая штриховая — PG7+KADP5, красная штрих-пунктирная — PG7+KADP10, синяя пунктирная — PG7+KADP15. Сплошная черная линия на рисунке (b) — инструментальное разрешение. Фон от аморфного диоксида кремния вычтен. Зеленые вертикальные штрихи внизу рисунков (a) и (b) — положения упругих пиков (200) для тетрагональной и моноклинной фаз.

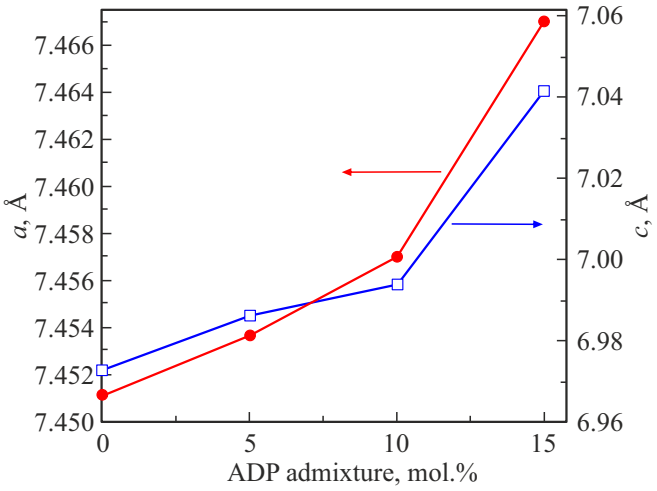


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки тетрагональной фазы от концентрации примеси ADP в НКМ PG7+KADP. Ошибки не превышают размера символов.

Исходя из известной функции разрешения использованного дифрактометра и используя алгоритм анализа искажений формы линии упругих пиков при наличии двухфазности исследуемых образцов [30], мы оценили нижний предел размера когерентной области рассеяния (ОКР) для областей тетрагональной фазы, который оказался около 100–130 nm. Кроме того, была получена оценка размера ОКР для моноклинной фазы в PG7+KADP15: $\langle D \rangle \approx 15$ nm. Для PG7+KADP10 из-за малой интенсивности соответствующих пиков получить надежную оценку размера ОКР для этой фазы не удалось.

3.2. Влияние давления на диэлектрический отклик нанокомпозитов

На рис. 4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε при нескольких приложенных давлениях для НКМ PG7+KADP5. На ри-

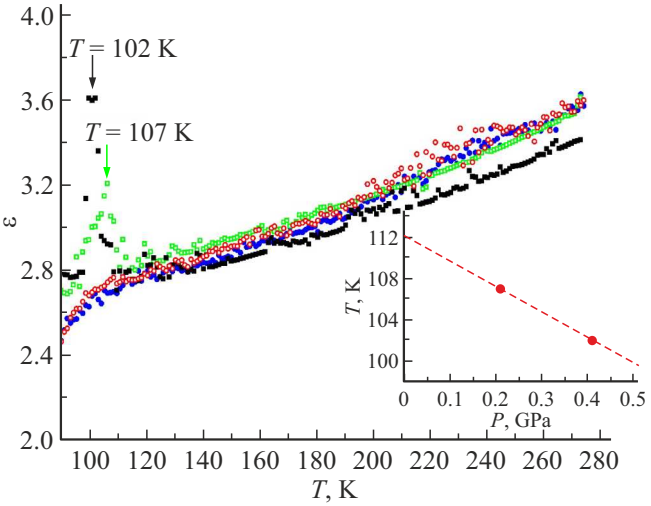


Рис. 4. Температурные зависимость диэлектрической проницаемости PG7+KADP5 при давлениях $P = 0$ GPa — синие и красные незаполненные точки, $P = 0.2$ GPa — зеленые незаполненные квадраты и $P = 0.41$ GPa — черные квадраты. На вставке — фазовая диаграмма $T(P)$.

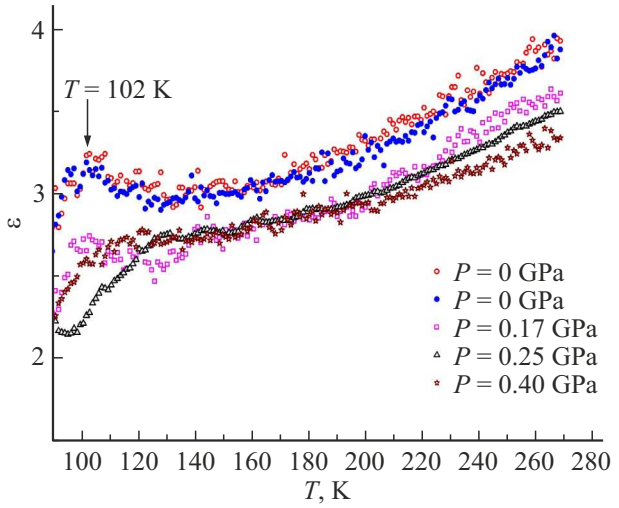


Рис. 5. Температурные зависимость диэлектрической проницаемости PG7+KADP15 при давлениях $P = 0$ GPa — синие и красные незаполненные точки, $P = 0.17$ GPa — розовые квадраты, $P = 0.25$ GPa — черные треугольники и $P = 0.4$ GPa — коричневые звездочки.

сунке хорошо видно, что увеличение давления приводит к появлению явно наблюдаемой аномалии (пика) в зависимости $\varepsilon(T)$, которая и может соответствовать фазовому переходу ПЭ–СЭ, так как проведенные ранее исследования диэлектрического отклика незаполненных мезопористых стекол данного типа [33] показали, что в данном диапазоне температур никаких аномалий в зависимостях $\varepsilon(T)$ не наблюдается ни при нагреве, ни при охлаждении.

Положение максимума для образца PG7+KADP5 сдвигается в сторону более низких температур с ростом давления (P), при этом ширина пика уменьшается, т. е. он становится более ярко выраженным. На вставке на рисунке приведена зависимость $T_C(P)$ для этого образца. Полагая, что при малых концентрациях ADP и невысоких давлениях эта зависимость линейна (как было показано для массивных KDP и ADP в работе [10]), можно получить оценки величин $T_C(P = 0) \approx 112(1)$ K и $dT_C/dP \approx -2.5(2)$ K/kbar для НКМ PG7+KADP5.

Что касается отсутствия наблюдения явного пика $\varepsilon(T)$ при $P = 0$ при 112 K, то на самом деле на рис. 4 видно, что в области температур ниже 140 K и вплоть до 100 K присутствует сильно размытая аномалия в зависимости $\varepsilon(T)$, которая, видимо, и соответствует фазовому переходу. Такое поведение $\varepsilon(T)$ (сильное расширение области, соответствующей реализации ФП) при $P = 0$ в области ФП для НКМ на основе стекол с большим средним диаметром пор, в которые были введены аналогичные твердые растворы KADP, наблюдалось в работах [16,17].

На рис. 5 представлены зависимости $\varepsilon(T)$ для НКМ PG7+KADP15 при $P = 0, 0.17, 0.25$ и 0.4 GPa. Здесь следует отметить наличие сильно размытой аномалии при отсутствии приложенного давления в интервале температур 95–120 K с максимумом около 102 K, причем форма и положение максимума практически не изменялось при двух последовательных проходах при проведении измерений. Можно полагать, что этот сильно уширенный пик при $P = 0$ относится к фазовому переходу СЭ–ПЭ, так как повышение давления приводит к подавлению этой аномалии, что и должно было бы наблюдаться при $dT_C/dP < 0$. Максимум аномалии в зависимости $\varepsilon(T)$ находится при $T_C \sim 102$ K. В случае НКМ PG7+KADP10 никакой явной аномалии в зависимости $\varepsilon(T)$ при приложении давления обнаружено не было, что, видимо, связано с недостаточным заполнением порового пространства внедренным материалом. Таким образом, данные диэлектрической спектроскопии указывают, что при отсутствии внешнего давления условия ограниченной геометрии приводят к резкому изменению наклона границы между ПЭ- и СЭ-фазами в НКМ PG7+$K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при малых концентрациях ADP по сравнению с массивными материалами.

Действительно, для массивного $K_{0.95}(NH_4)_{0.05}H_2PO_4$ T_C составляет ~ 104 K, а для $K_{0.85}(NH_4)_{0.15}H_2PO_4$ $T_C \approx 69$ K (исходя из данных в статьях [4,5,9]); в то же время для НКМ PG7+KADP5 $T_C \approx 112$ K, а для PG7+KADP15, по нашим оценкам, $T_C \approx 102$ K. Также следует отметить, что при $P = 0$ переход остается сильно размытым. Приложение давления приводит к понижению T_C в НКМ PG7+KADP5, при этом температурная область, в которой происходит ФП, сужается при увеличении давления. Коэффициент dT_C/dP остается отрицательным, как и в массивных KDP и ADP.

4. Заключение

Проведены комплексные исследования структуры и влияния давления на диэлектрические свойства НКМ на основе мезопористых стекол со средним диаметром пор 7 nm, содержащих введенные из насыщенного водного раствора соединения $K_{(1-x)}(NH_4)_xH_2PO_4$ с $x = 0.05, 0.1$ и 0.15. Установлено, что в нанокомпозитах PG7+KADP10 и PG7+KADP15 при комнатной температуре сосуществуют две фазы: основная тетрагональная (пространственная группа $I\bar{4}2d$) и небольшая примесь моноклинной фазы (наиболее вероятна группа $P2_1$). Увеличение концентрации ADP в этих НКМ приводит к росту как относительной доли моноклинной фазы, так и параметров элементарной ячейки тетрагональной фазы. Получены оценки параметров решетки моноклинной фазы для НКМ PG7+KADP10 и PG7+KADP15. Из анализа диэлектрического отклика построена зависимость температуры фазового перехода от давления для нанокомпозита PG7+KADP5 и построена фазовая диаграмма T_C vs P. Определена величина параметра $dT_C/dP \approx -2.5(2)$ K/kbar для этого НКМ, которая существенно меньше, чем для массивных KDP и ADP. Показано, что при отсутствии внешнего давления и при малых концентрациях ADP условия ограниченной геометрии приводят к повышению температур фазового перехода в НКМ с KADP по сравнению с аналогичными массивными (объемными) материалами.

Благодарности

Авторы благодарят Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“ за предоставленную возможность проведения структурных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D.S. Bystrov, E.A. Popova. Ferroelectrics **72**, *1*, 147 (1987).
[2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1980). 736 с. [M. Lines, A. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford Univ. Press (1977). 680 p.]
[3] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
[4] Y. Ono, T. Hikita, T. Ikeda. J. Phys. Soc. Jpn **56**, *2*, 577 (1987).
[5] S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, S.P. Rogova, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosjuk. Ferroelectr. Lett. Sect. **13**, *3*, 67 (1991).
[6] O.J. Kwon, J.-J. Kim. Phys. Rev. B **48**, *9*, 6639 (1993).
[7] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. Мир, М. (1975). 398 с. [R. Blinc, B. Žekš. Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics. North-Holland Publishing Company (1974). 317 p.]
[8] Т.Н. Короткова, Л.Н. Коротков, Л.А. Шувалов, Р.М. Федосюк. Кристаллография **41**, *3*, 505 (1996). [T.N. Korotkova, L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosyuk. Crystallogr. Rep. **41**, *3*, 477 (1996).]
[9] L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov, R.M. Fedosyuk. Ferroelectrics **265**, *1*, 99 (2002).
[10] G.A. Samara. Phys. Rev. Lett. **27**, *2*, 103 (1971).
[11] E.V. Colla, A.V. Fokin, E.Yu. Koroleva, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev, B.N. Savenko. NanoStructured Mater. **12**, *5–8*, 963 (1999).
[12] V. Tarnavich, L. Korotkov, O. Karaeva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek. Optica Applicata **40**, *2*, 305 (2010).
[13] T. Marciniszyn, R. Poprawski, J. Komar, A. Sieradzki. Phase Transitions **83**, *10–11*, 909 (2010).
[14] A. Cizman, T. Marciniszyn, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, T.V. Antropova, R. Poprawski. Phase Transitions **86**, *9*, 910 (2012).
[15] Е. Королева, А. Набережнов, V. Nizhankovskii, П. Ванина, А. Сысоева. Письма в ЖТФ **41**, *20*, 24 (2015). [E. Koroleva, A. Naberezhnov, A. Sysoeva, P. Vanina, V. Nizhankovskii. Tech. Phys. Lett. **41**, *10*, 981 (2015).]
[16] P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov, O.A. Alekseeva, A.A. Sysoeva, D.P. Danilovich, V.I. Nizhankovskii. Nanosystems: Phys., Chem., Math. **8**, *4*, 535 (2017).
[17] P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov, A.A. Sysoeva, V.I. Nizhankovskii, B. Nacke. Nanosystems: Phys., Chem., Math. **8**, *6*, 835 (2017).
[18] V.V. Tarnavich, A.S. Sidorkin, T.N. Korotkova, E. Rysiakiewicz-Pasek, L.N. Korotkov, N.G. Popravko. Crystals **9**, *11*, 593 (2019).
[19] О.А. Алексеева, М.О. Еникеева, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. Письма в ЖТФ **50**, *11*, 7 (2024). [O.A. Alekseeva, M.O. Enikeeva, A.A. Naberezhnov, A.A. Sysoeva. Tech. Phys. Lett. **50**, *6*, 5 (2024).]
[20] N.I. Uskova, D.Yu. Podorozhkin, E.V. Charnaya, S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, D.Yu. Nefedov, A.S. Bugaev, M.K. Lee, L.J. Chang. Ferroelectrics **514**, *1*, 50 (2017).
[21] Ю.А. Кумзеров, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski. ФТТ **53**, *5*, 1033 (2011). [Y.A. Kumzerov, N.F. Kartenko, L.S. Parfen'eva, I.A. Smirnov, A.V. Fokin, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski. Phys. Solid State **53**, *5*, 1099 (2011).]
[22] A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya. Ferroelectrics **501**, *1*, 109 (2016).
[23] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская. Акустические кристаллы. Наука, М. (1982). 632 с.
[24] Precision in Glass & Optics for over 25 Years, VYCOR® 7913 High-temperature glass with 96 % SiO_2 content, https:/www.pgo-online.com/intl/vycor.html (Accessed: 20 August 2024).
[25] M.E. Nordberg. J. Am. Ceram. Soc. **27**, *10*, 299 (1944).
[26] O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits. Phase Separation in Glass. North-Holland, Amsterdam (1984). 369 p.
[27] B.-K. Choi, J.-J. Kim. Phys. Rev. B **28**, *3*, 1623 (1983).
[28] FullProf suite. https://www.ill.eu/sites/fullprof/ (2024). (Accessed 4 August 2024)
[29] T. Fukami, R.-H. Chen. J. Phys. Soc. Jpn *75*, *7*, 074602 (2006).

[30] О.А. Алексеева, А.А. Набережнов, G.-I. Ekosse. ЖТФ **92**, *9*, 1460 (2022). [O.A. Alekseeva, A.A. Nabereznov, G.-I. Ekosse. Tech. Phys. **67**, *9*, 1265 (2022).]
[31] B. Dorner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev. Ferroelectrics **286**, *1*, 213 (2003).
[32] R. Nelmes. Physica Status Solidi B **52**, *2*, K89 (1972).
[33] Н.И. Поречная. Структурные особенности и свойства двухфазных железосодержащих композитных структур и пористых магнитных матриц на их основе. Канд. дисс. к.ф.-м.н. СПбГПУ, С.-Петербург (2013). 123 с.

Редактор Е.В. Толстякова