04,10

Влияние модификации интерфейса на диэлектрические свойства нанокомпозитов „пористое стекло + нитрат натрия“

© О.А. Алексеева, М.О. Еникеева, Е.Ю. Королева, А.Ю. Молоков, А.А. Набережнов ¶, А.А. Сысоева

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2026 г.
В окончательной редакции 10 сентября 2026 г.
Принята к публикации 23 сентября 2026 г.

На основе мезопористых щелочно-боросиликатных стекол со средним диаметром пор 7 nm были изготовлены матрицы, на внутренней поверхности пор которых были созданы интерфейсы из углерода, TiO_2 и Al_2O_3. Эти матрицы были использованы для изготовления нанокомпозитных материалов (НКМ), содержащих внедренный в оставшееся поровое пространство нитрат натрия. Из анализа рентгеновских дифрактограмм определены характерные размеры наночастиц нитрата натрия в порах, которые существенно превосходят средний диаметр пор. Исследовано влияние модификации интерфейса на диэлектрический отклик полученных НКМ в частотном интервале $0.1-3.0 \cdot 10^6$ Hz и в диапазоне температур 300–470 K. Показано, что модификация интерфейса приводит к заметному изменению диэлектрического отклика. Установлено существование во всех НКМ двух принципиально разных релаксационных процессов, определены температурные зависимости параметров этих процессов.

Ключевые слова: мезопористые матрицы, дифракция рентгеновского излучения, диэлектрический отклик, нанокомпозитные материалы, релаксационные процессы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64093.10437

1. Введение

В последние годы экспериментально и теоретически показано, что нанокомпозитные материалы (НКМ), в том числе и полученные при введении различных веществ в мезопористые матрицы, имеют необычные электронные, термические, структурные, оптические и другие свойства. Подобного рода НКМ уже достаточно широко востребованы в современной индустрии: они используются для создания новых приборов электроники и/или расширения функциональных характеристик уже существующих, в биологии, медицине, для создания сенсоров и актюаторов, в фотонике и т. п. [1–3]. Можно указать несколько основных факторов, приводящих к резкому изменению свойств материалов при переходе от микро- к наномасштабированию соответствующих объектов. В первую очередь это собственно размерный эффект, проявляющийся при уменьшении характерных размеров частиц материалов, внедренных в поровое пространство матриц, из-за близости значений длин характерных взаимодействий и размеров наночастиц внедренных веществ. Второй фактор — это рост доли и влияния поверхностных атомов, для которых локальная симметрия нарушена, при уменьшении размеров наночастиц. Есть и третий момент, который до сих пор остается малоисследованным, хотя его роль в модификации свойств НКМ при ультрадиспергировании не вызывает сомнения: это наличие интерфейса „матрица — внедренный материал“. В то же время естественно ожидать, что изменение взаимодействия на интерфейсе должно также влиять на макроскопические свойства нанокомпозитов. Действительно, экспериментально установлено, что модификация интерфейса углеродом и диоксидом титана приводит к резкому изменению диэлектрических свойств НКМ „мезопористое стекло + C + KNO_3“ [4] и „мезопористое стекло + TiO_2 + $NaNO_2$“ [5] по сравнению с такими же НКМ, но без модификации интерфейса. В настоящей работе в качестве матрицы использовались мезопористые стекла [6,7] со средним диаметром пор 7(1) nm (PG7), в которых были организованы дополнительные интерфейсы на границе „матрица — поровое пространство“ из углерода (PG7 + C), TiO_2 (PG7 + TiO_2) и Al_2O_3 (PG7 + Al_2O_3). В качестве вещества-„гостя“ использовался диэлектрик нитрат натрия ($NaNO_3$). Массивный $NaNO_3$ претерпевает ориентационный (структурный) фазовый переход „порядок–беспорядок“ [8] при температуре $T_C = 549$ K и плавится при $T \approx 580$ K. При низкой температуре он кристаллизуется в структуре кальцита (пространственная группа R-3c) с двумя формульными единицами на элементарную ячейку с параметрами $a = b = 5.075$ Å, $c = 17.07$ Å [9]. При нагреве происходит постепенное ориентационное разупорядочение планарных нитратных молекулярных групп NO_3 вокруг оси третьего порядка, параллельной кристаллографической оси c, и при 549 K происходит структурный переход R-3c → R-3m, сопровождаемый исчезновением сверхструктурных отражений в точках Z обратного пространства. Интересно отметить, что, согласно имеющимся представлениям, физической реализацией параметра порядка в нитрате натрия является угол поворота групп

NO_3 вокруг оси третьего порядка [10,11]. Свойства и структура НКМ на основе мезопористых стекол с различным средним диаметром пор, содержащих введенный $NaNO_3$, достаточно хорошо исследованы [12–20], что существенно облегчает задачу проведения сравнительного анализа влияния интерфейса на диэлектрические свойства. Однако влияние изменения самого интерфейса на эти свойства ранее не исследовалось, поэтому основной целью настоящей работы было проследить эволюцию диэлектрического отклика НКМ при модификации границы „матрица — поровое пространство“ по цепочке $PG7 + NaNO_3 \rightarrow PG7 + C + NaNO_3 \rightarrow PG7 + TiO_2 + NaNO_3 \rightarrow PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$.

2. Образцы и методы

Исходные пористые стекла были изготовлены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе по стандартной технологии [6,7]. Средний диаметр пор стекол PG7 был определен из данных ртутной порометрии [21], а общая пористость пустых матриц составляла 26(1) vol.%. Для каждого из модификаторов была реализована индивидуальная технологическая схема внедрения в поровый объем матрицы. Степень заполнения порового пространства модификаторами составляла (от объема исходного порового пространства в PG7) $\sim 9.8(2)$ vol.% для $PG7 + C$; $\sim 4,7(3)$ vol.% для $PG7 + Al_2O_3$; $\sim 6,7(3)$ vol.% для $PG7 + TiO_2$. Рентген-дифракционные данные показали, что все модификаторы находятся в аморфном состоянии [22]. В результате проведенного совместного анализа данных малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [22] и сорбции-десорбции азота (метод BET [23]) было установлено, что модификаторы образуют слои толщиной в 1–2 молекулы на внутренней поверхности пор матриц в виде многосвязной системы квазицилиндров, формирующих пространственную структуру типа поверхностного фрактала с характерным размером этой структуры, существенно превосходящим средний диаметр пор [24]. $NaNO_3$ вводился из насыщенного водного раствора; процедура заполнения повторялась трижды для лучшего заполнения порового пространства. После каждого цикла заполнения образцы высушивались и очищались от остатков массива на поверхности. Степень заполнения нитратом натрия определялась из изменения веса образцов и составляла 47(1) vol.% для PG7, 42(1) vol.% для $PG7 + C$, 38.5(7) vol.% для $PG7 + TiO_2$ и 59(2) vol.% для $PG7 + Al_2O_3$ (указаны объемные проценты от исходного пустого порового пространства в матрицах PG7). Из части полученных образцов были изготовлены порошки для проведения дифракционных исследований на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 (линия $CuK\alpha$) при комнатной температуре. Инструментальная функция прибора была определена из дифрактограммы рассеяния на стандартном образце LaB_6. Образцы для проведения диэлектрических измерений представляли собой прямоугольные пластины с размерами $7 \times 4\,mm^2$ и толщиной 0.9 mm. В качестве контактов использовали напыленные золотые электроды толщиной 80 nm с подслоем Cr (4 nm) для лучшей адгезии. Диэлектрический отклик исследовали на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS80 в частотном диапазоне $(0.1-3.0) \cdot 10^6$ Hz и в диапазоне температур 300–470 K при охлаждении со скоростью 1 K/min после предварительного нагрева до 440 K. Температурный диапазон для образца, модифицированного углеродом, был выбран несколько меньше — 300–410 K, так как при более высоких температурах образец разрушался.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Дифракция рентгеновского излучения

На рис. 1 представлена дифрактограмма для образца $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$; аналогичные были получены и для $PG7 + C + NaNO_3$ и $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$. Никаких дополнительных пиков, кроме соответствующих структуре нитрата натрия, на дифрактограммах не обнаружено. Наблюдаемый общий фон соответствует рассеянию на аморфном материале самого PG7. Отсутствие каких-либо дополнительных пиков свидетельствует о том, что в этих НКМ внедрение $NaNO_3$ в поровое пространство не оказывает влияние на фазовое состояние материалов интерфейсов, и они остаются в аморфном состоянии. В то же время следует отметить, что ширина упругих пиков существенно больше инструментального разрешения. Наблюдаемое увеличение ширины может быть связано как с размерным эффектом, так и с наличием упругих микронапряжений в НКМ. Полученные спектры были обработаны с использованием процедуры полнопрофильного анализа (пакет FullProf [25]), и для всех НКМ были получены параметры ячейки (см. таблицу) и характерные размеры областей когерентного рассеяния

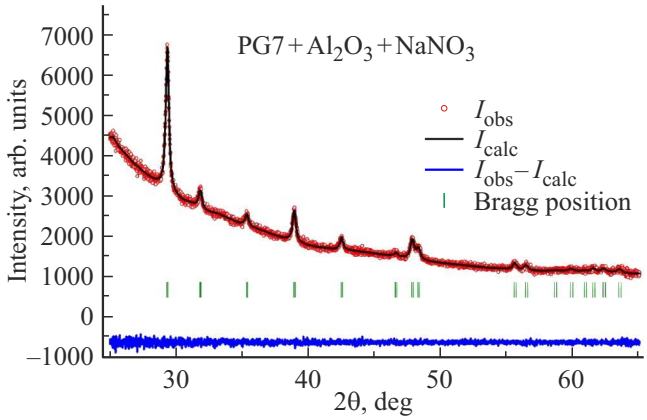


Рис. 1. Дифрактограмма для образца $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ при комнатной температуре. Красные точки — эксперимент, черная линия — подгонка, вертикальные зеленые штрихи — положения брэгговских пиков, синяя сплошная линия внизу — невязка.

Параметры ячейки (при комнатной температуре) для образцов НКМ PG7+$NaNO_3$, PG7+C+$NaNO_3$, PG7+TiO_2+$NaNO_3$ и PG7+Al_2O_3+$NaNO_3$, размер ОКР $\langle D_V \rangle$, $\langle D_{WH} \rangle$ и микронапряжений δ

Образец	$PG7 + NaNO_3$	$PG7 + C + NaNO_3$	$PG7 + TiO_2 + NaNO_3$	$PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$	Массив [9] $T = 303$ K
$a = b$, Å	5.071(2)	5.072(1)	5.073(1)	5.072(1)	5.07143(2)
c, Å	16.857(7)	16.851(3)	16.855(2)	16.852(2)	16.8361(1)
$\langle D_V \rangle$, nm	22(2)	15(2)	27(2)	25(2)	–
$\langle D_{WH} \rangle$, nm	–	15(1)	28(1)	28(1)	–
δ, 10^{-4}	–	4.45(1)	1.16(1)	1.15(1)	–

(ОКР) $\langle D_V \rangle$: 22(2) nm для $PG7 + NaNO_3$, 15(2) nm для $PG7 + C + NaNO_3$, 25(2) nm для $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ и 27(2) nm для $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$.

Из рис. 1 видно, что выбранная модель хорошо описывает полученные дифрактограммы: профильный R-фактор (R_{WP}) был в пределах от 6.9 до 7.5, а структурный R_F — от 2.5 до 3.2. Хорошее соответствие видно также из формы линии приведенной на рисунке невязки между экспериментом (I_{exp}) и подгонкой (I_{calc}). Тем не менее, следует отметить: детальный анализ формы линии упругих пиков показал, что в порошках данных НКМ есть некоторая примесь массивного материала. Так как нитрат натрия находится в условиях искусственно ограниченной геометрии (внедрен в поры мезопористой матрицы), то в этих НКМ возможно появление особенностей упругого отклика [26–28] и существование микронапряжений. При проведении процедуры подгонки эти параметры для всех НКМ определялись с большой ошибкой и оказывались практически равными нулю, поэтому мы решили их оценить независимо из анализа формы линий брэгговских пиков, используя подход Вильямсона–Холла [29]:

$$\beta \cos\theta = \lambda / D_{WH} + 4\delta \sin\theta. \qquad (1)$$

Здесь β — истинное уширение упругих пиков без вклада от функции разрешения, δ — микронапряжения, θ — угол рассеяния λ — длина волны, D_{WH} — ОКР (характерный размер) наночастиц. На рис. 2 в координатах $\beta\cos\theta$ *vs* $\sin\theta$ приведены соответствующие кривые для всех НКМ. Результаты хорошо аппроксимируются линейной зависимостью; из подгонки были получены параметры для ОКР (D_{WH}) и микронапряжений, приведенные в таблице.

Таким образом, результаты проведенных рентген-дифракционных исследований показали, что структура внедренного материала во всех матрицах соответствует нитрату натрия, который образует в порах достаточно малые наночастицы. Размер этих наночастиц (ОКР) зависит от материала интерфейса: в НКМ $PG7 + C + NaNO_3$ он почти в два раза меньше, чем в остальных. Это, видимо, связано с тем, что углерод не смачивается водным раствором, из которого проводилось заполнение

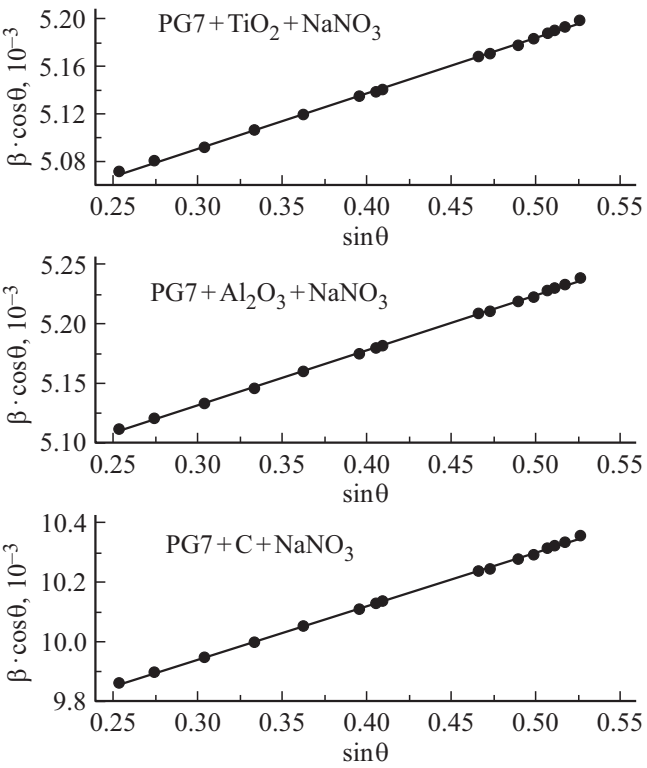


Рис. 2. Графики Вильямсона–Холла для НКМ, $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$, $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ и $PG7 + C + NaNO_3$.

порового пространства в матрицах, и кристаллизация нитрата натрия происходила в меньшие по размеру наночастицы. Отметим, что возможные микронапряжения в наночастицах нитрата натрия весьма малы для всех НКМ, но, тем не менее, для образца $PG7 + C + NaNO_3$ величина почти в 4 раза больше. Это также может быть связано с особенностями кристаллизации нитрата натрия в условиях присутствия несмачиваемого интерфейса из углерода.

3.2. Диэлектрическая спектроскопия

На рис. 3 показаны частотные зависимости действительной части диэлектрического отклика ε' и про-

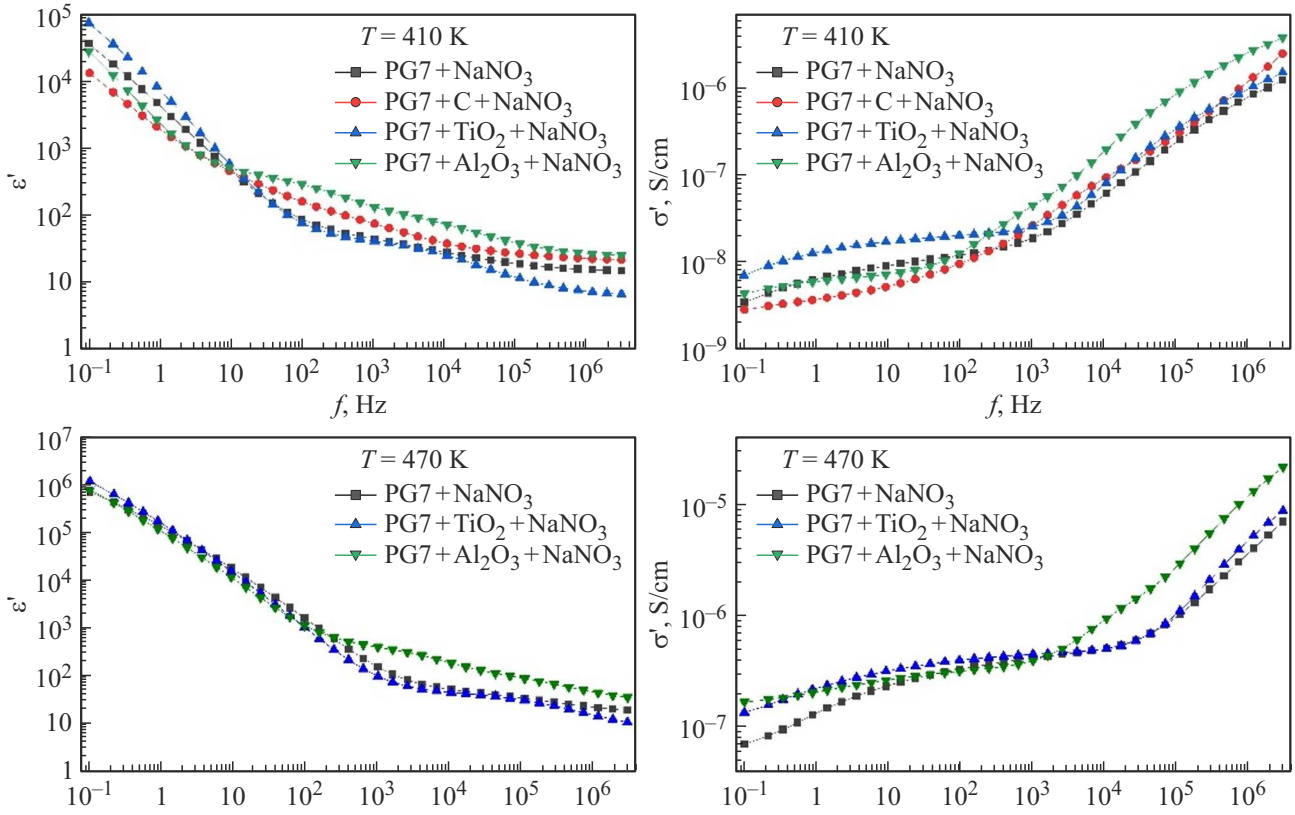


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε' и проводимости σ' при 410 (вверху) и 470 K (внизу) для $PG7 + NaNO_3$ (черные квадраты), $PG7 + C + NaNO_3$ (красные окружности), $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ (синие треугольники острием вверх), $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ (зелёные треугольники острием вниз).

водимости σ' исследованных нанокомпозитных материалов, полученные при при 410 и 470 K (ниже и выше температуры структурного перехода в НКМ, содержащих нитрат натрия [15–18]). При 410 K на низких частотах разница в значениях ε' для разных НКМ достигает почти порядка, причем наиболее высокие ε' и σ' наблюдаются для $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$, а минимальные — для $PG7 + C + NaNO_3$. С ростом измерительной частоты ε' и σ' всех НКМ резко уменьшаются, причем на высоких частотах наибольшие значения и наблюдаются для $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$, а наименьшие — для $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$. При 470 K картина существенно меняется (напомним, что для НКМ $PG7 + C + NaNO_3$ при $T > 410$ K измерения не проводились): во-первых, ε' и σ' на низких частотах возрастают почти на 1.5 порядка; во-вторых, для всех трех НКМ ($PG7 + NaNO_3$, $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ и $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$) зависимости $\varepsilon'(f)$ до $f \approx 10^2$ Hz практически совпадают, и только выше этой частоты ε' для $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ становится больше, чем для двух других НКМ. Минимальную проводимость σ' на низких частотах имеет $PG7 + NaNO_3$, а на высоких — $PG7 + NaNO_3$ и $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$, причем σ' для $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ на частотах выше 10^3 Hz резко возрастает по сравнению с двумя другими и при $f \approx 10^6$ Hz становится почти на порядок выше.

Рассмотрим теперь температурные зависимости ε' и σ' на 0.1 Hz и 10 kHz, приведенные на рис. 4. На частоте 0.1 Hz (верхние панели рис. 4) наименьшие значения ε' и σ' наблюдаются для $PG7 + C + NaNO_3$, с ростом температуры оба эти параметра резко возрастают для всех нанокомпозитов. До ~ 320 K наибольшая величина ε' наблюдается для $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$, но выше 320 K начинается резкий рост ε' для НКМ $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ и далее при всех температурах его ε' остается наибольшим. Похожее поведение наблюдается и для проводимости σ' на 0.1 Hz (рис. 4 справа вверху). На частоте 10 kHz ситуация принципиально другая: ε' и σ' $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ существенно больше, чем всех остальных НКМ, и с увеличением температуры возрастает намного быстрее. ε' $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ увеличивается незначительно с ростом температуры.

Подводя итог, можно сделать следующие выводы:

1) На высоких измерительных частотах во всем исследованном температурном диапазоне диэлектрическая проницаемость нанокомпозита $PG7 + NaNO_3$ меньше, чем для модифицированного оксидом алюминия или углеродом, но больше, чем у модифицированного диоксидом титана.

2) Величина σ' для немодифицированного образца при низких температурах ниже, чем σ' для всех НКМ с модифицированным интерфейсом. При высоких темпе-

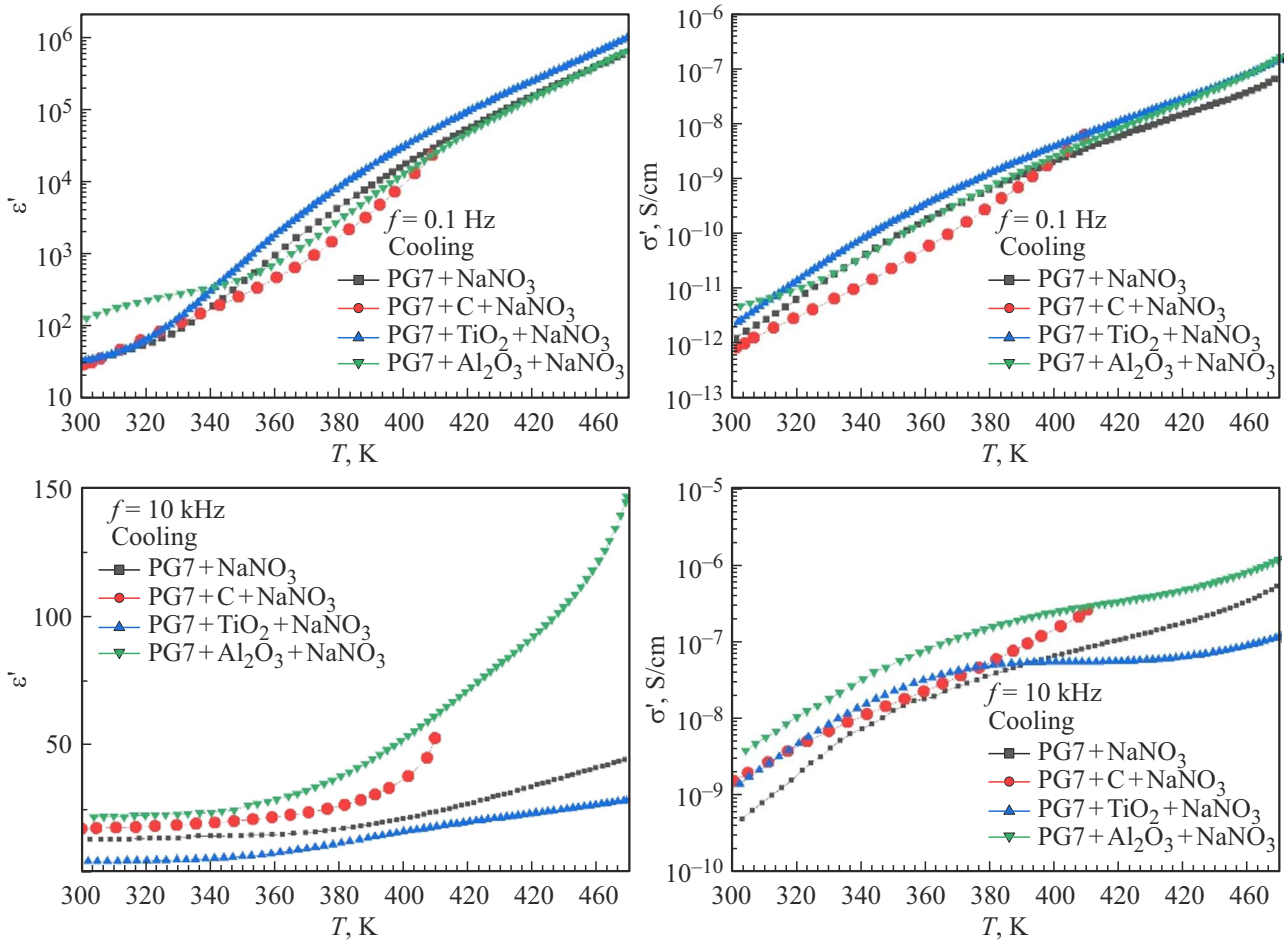


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' и проводимости σ' при охлаждении при 0,1 Гц (вверху) и 10 kHz (внизу) для $PG7 + NaNO_3$ (черные квадраты), $PG7 + C + NaNO_3$ (красные окружности), $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ (синие треугольники острием вверх), $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ (зелёные треугольники острием вниз).

ратурах проводимость образца с диоксидом титана становится меньше, чем для немодифицированного НКМ и $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$.

3) Для всех НКМ увеличение измерительной частоты ведет к существенному уменьшению действительной (ε') и мнимой (ε'') частей диэлектрического отклика, а повышение температуры — к их значительному росту (что иллюстрирует рис. 5 для НКМ $PG7 + NaNO_3$). Отметим, что такое поведение диэлектрического отклика для нанокомпозитов на основе мезопористых матриц (в частности, пористых стекол), содержащих внедренные в поровое пространство диэлектрики, является типичным для этого класса НКМ.

На следующем этапе полученные частотные зависимости диэлектрического отклика были проанализированы с целью определения параметров (и их температурной зависимости) релаксационных процессов, определяющих низкочастотный диэлектрический отклик данных нанокомпозитов. В настоящее время не существует строгой теории для описания релаксационных вкладов, отличных от дебаевского спектра, поэтому для анализа результатов используют эмпирические распределения [30,31], которые хорошо описывают дисперсионные зависимости для большого числа веществ. Для наших объектов оказалось достаточным в качестве модельной функции использовать выражение (2), состоящее из следующих слагаемых: сумма эмпирических функций Коула–Коула, описывающих релаксационные процессы, слагаемое от вклада фононных мод, а также член, отвечающий за проводимость на постоянном токе:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}} + \frac{i\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega}. \qquad (2)$$

Здесь $\Delta\varepsilon$ — диэлектрическая сила процесса, τ — среднее время релаксации, $0 < \alpha \leq 1$ — коэффициент уширения спектра относительно дебаевского спектра ($\alpha = 1$); ε_∞ — вклад фононных мод и электронной поляризации, ω — циклическая частота, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, σ_{DC} — проводимость на постоянном токе, j — номер релаксационного процесса. Обработку дисперсионных кривых проводили путем нелинейной аппроксимации частотных зависимостей

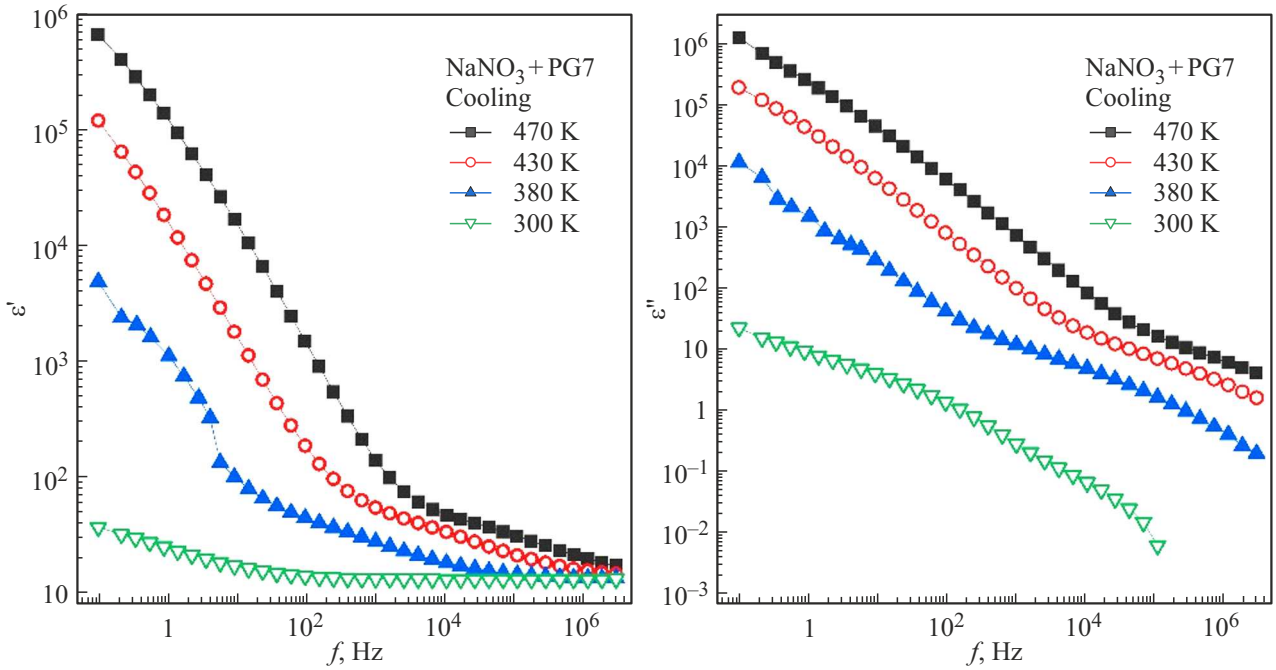


Рис. 5. Частотные зависимости ε' и ε'' НКМ PG7 + $NaNO_3$ при охлаждении при нескольких температурах.

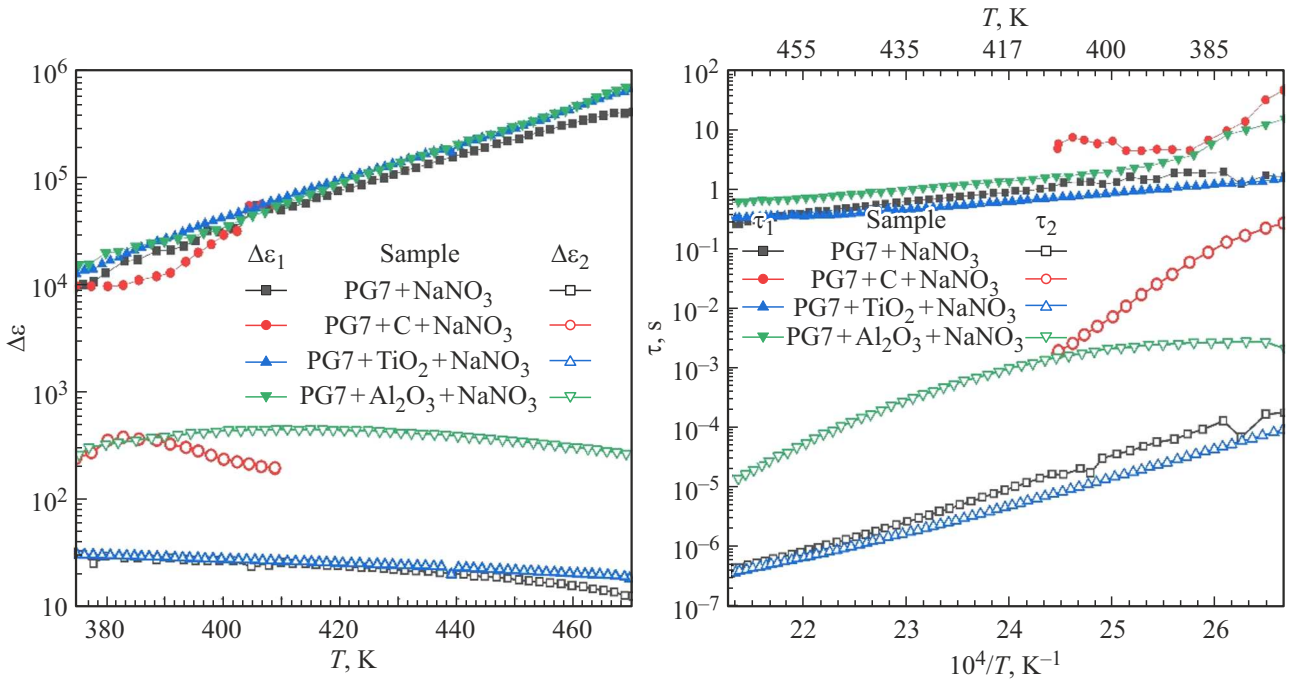


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической силы релаксационных процессов (слева) и характерных времен релаксации (справа) для PG7 + $NaNO_3$ (черные квадраты), PG7 + C + $NaNO_3$ (красные окружности), PG7 + TiO_2 + $NaNO_3$ (синие треугольники острием вверх), PG7 + Al_2O_3 + $NaNO_3$ (зелёные треугольники острием вниз). Сплошные символы — первый процесс, полые — второй.

диэлектрической проницаемости и потерь, используя алгоритм Levenberg–Marquardt [32]. Отметим, что ε' и ε'' подгонялись одновременно, что позволило значительно уменьшить ошибки определения параметров. В результате были выделены по два релаксационных процесса для всех НКМ и получены температурные зависимости их параметров. На рис. 6 изображены температурные зависимости $\Delta_{\varepsilon 1}$ (сплошные символы) и $\Delta_{\varepsilon 1}$ (полые символы) и времен релаксации τ_1 (сплошные символы) и τ_2 (полые символы) для всех НКМ в температурном

диапазоне от 375 до 470 K. Нам удалось выделить релаксационные процессы только в температурной области от 375 до 480 K; при более низких температурах была большая ошибка.

Процесс $\Delta_{\varepsilon 1}$ дает основной вклад в диэлектрический отклик, сила данного релаксационного процесса увеличивается при нагреве как для НКМ с модифицированным интерфейсом, так и для $PG7 + NaNO_3$. Характерное время релаксации этого процесса — порядка секунд. Мы связываем его с зарядовой поляризацией на границах. Дополнительный вклад в диэлектрический отклик вносит процесс $\Delta_{\varepsilon 2}$ — сила данного процесса на несколько порядков меньше, чем у основного, и слабо зависит от температуры. Время релаксации данного процесса возрастает при охлаждении для всех НКМ. Данный процесс мы связываем с прыжковой проводимостью ионов натрия внутри кластеров $NaNO_3$.

Теперь рассмотрим более детально различия между температурными зависимостями параметров релаксационных процессов для НКМ с разными модификациями поверхности пор. Поведение низкочастотного процесса во всех НКМ достаточно близки. Для второго процесса параметры отличаются сильнее: в $PG7 + C + NaNO_3$ $\Delta\varepsilon_2$ на порядок выше, чем в $PG7 + NaNO_3$, а τ_2 выше, чем для других НКМ. Это говорит о значительном ухудшении условий для прыжковой проводимости ионов Na^+ при модификации поверхности пор углеродом, что хорошо коррелирует с результатами, полученными ранее в работе [4] для НКМ $PG7 + C + KNO_3$. Для НКМ модифицированного диоксидом титана $(PG7 + TiO_2 + NaNO_3)$ для второго процесса τ_2 с уменьшением температуры возрастает медленнее, чем для $PG7 + NaNO_3$. Уменьшение τ_2, связанного с прыжковой проводимостью ионов Na^+ при модификации поверхности пор TiO_2, коррелирует с результатами, полученными в работе [5] для НКМ $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$. Следовательно, можно полагать, что диоксид титана способствует прыжковой проводимости ионов Na^+. Для $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ для второго процесса $\Delta\varepsilon_2$ и τ_2 на порядок выше, чем для $PG7 + NaNO_3$. Таким образом, модификация поверхности пор оксидом алюминия, как и углеродом, ухудшает условия для прыжковой проводимости ионов натрия. При этом изменение времени релаксации второго процесса меньше, чем для НКМ с углеродом.

Из обработки частотных зависимостей были оценены также вклады проводимости по постоянному току (σ_{DC}) для всех НКМ и получены их температурные зависимости, которые приведены на рис. 7 в аррениусовых координатах.

Модификация поверхности пор диоксидом титана и оксидом алюминия приводит к увеличению DC-проводимости НКМ с нитратом натрия во всем исследованном интервале температур, а карбонизация поверхности — к уменьшению DC-проводимости нанокомпозита. Проводимость имеет термоактивационный характер, и из линейной аппроксимации зависимостей

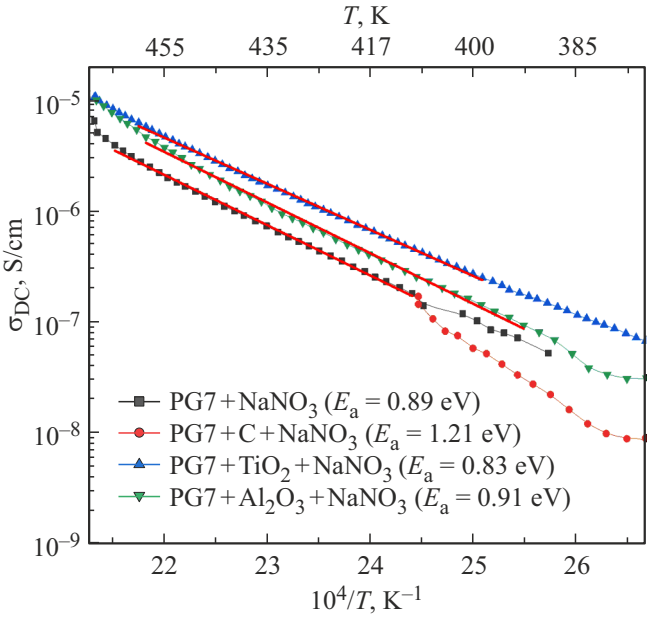


Рис. 7. Зависимости σ_{DC} НКМ $PG7 + NaNO_3$, $PG7 + C + NaNO_3$, $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ и $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ в аррениусовых координатах. Сплошными линиями показаны участки линейной аппроксимации законом Аррениуса. В скобках приведены значения энергии активации (E_a) для каждого из образцов.

σ_{DC} в аррениусовых координатах были получены оценки энергий активации E_a для всех исследованных НКМ. Самое низкое значение E_a получено для композита с TiO_2 $(E_a = 0.83(2)\,eV)$, и наибольшее — для НКМ, модифицированного углеродом $(E_a = 1.21(3)\,eV)$. Для НКМ с оксидом алюминия $E_a = 0.91(2)\,eV$, что по значению очень близко к энергии активации немодифицированного НКМ $PG7 + NaNO_3$ $(E_a = 0.89(2)\,eV)$.

4. Заключение

На основе мезопористых стекол PG7 изготовлены матрицы с интерфейсами (граница „матрица — пустое поровое пространство“), модифицированными углеродом, диоксидом титана TiO_2 и оксидом алюминия Al_2O_3. Полученные матрицы были заполнены нитратом натрия из насыщенного водного раствора. Рентген-дифракционные исследования показали, что материалы интерфейса находятся в аморфном состоянии и образуют на внутренней поверхности пор тонкий слой в 1–2 молекулы. Нитрат натрия кристаллизуется в порах матриц в виде наночастиц с характерными размерами, значительно превышающими (в 2–4 раза) средний диаметр пор в исходной матрице PG7, а микронапряжения в наночастицах $NaNO_3$ малы. Проанализировано влияние модификации интерфейса на диэлектрические свойства НКМ $PG7 + NaNO_3$, $PG7 + C + NaNO_3$, $PG7 + TiO_2 + NaNO_3$ и $PG7 + Al_2O_3 + NaNO_3$ и проведено сравнение со свойствами образца $PG7 + NaNO_3$.

Установлено, что во всех НКМ существуют по два релаксационных процесса: первый связан с зарядовой поляризацией на границах, а второй — с прыжковой проводимостью ионов натрия внутри кластеров $NaNO_3$. Определены параметры этих процессов и получены их температурные зависимости. Показано, что основной вклад в диэлектрический отклик всех НКМ вносит зарядовая поляризация на границах. Параметры этого процесса практически не зависят от типа модификатора для всех исследованных НКМ. Показано, что проводимость на постоянном токе (σ_{DC}) для всех НКМ носит термоактивационный характер, и определены соответствующие энергии активации. Экспериментально установлено, что модификация границ приводит к существенному изменению частотных и температурных зависимостей диэлектрического отклика по сравнению с образцом без модификации интерфейса $PG7 + NaNO_3$. Таким образом, в результате работы показано, что выбором модификаторов для интерфейса „матрица — поровое пространство" можно управлять диэлектрическими свойствами НКМ на основе мезопористых матриц, содержащих внедренные в поровое пространство материалы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, v. 10 / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers (2003). Pp. 811–849.
[2] C.P. Poole Jr, F.J. Owens. Introduction to Nanotechnology (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003), 388 p.
[3] Nanoscale Science and Technology / Eds R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan (John Wiley & Sons, Chichester, 2005), 456 p.
[4] A. Molokov, A. Sysoeva, A. Naberezhnov, R. Kumar, E. Koroleva, S. Vakhrushev. J. Adv. Dielectr., **12**, *4*, 2250013 (2022).
[5] А.Ю. Молоков, А.А. Сысоева, А.А. Набережнов, Е.Ю. Королева. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки, **15**, *3*, 17 (2022). [A.Yu. Molokov, A.A. Sysoeva, A.A. Naberezhnov, E.Yu. Koroleva. St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. & Math., **15**, *3*, 17 (2022)].
[6] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger. Microporous Mesoporous Mater., **60**, *1-3*, 19 (2003).
[7] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Наука, Л. (1991).
[8] S.J. Payne, M.J. Harris, M.E. Hagen, M.T. Dove. J. Phys.: Condens. Matter, **9**, *11*, 2423 (1997).
[9] P. Ballirano. Phys. Chem. Miner., **38**, *7*, 531 (2011).
[10] M.J. Harris. Am. Mineral., **84**, *10*, 1632 (1999).
[11] W.W. Schmahl, E. Salje. Phys. Chem. Miner., **16**, *8*, 790 (1989).
[12] E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Ciżman, R. Poprawski. J. Non-Cryst. Solids, **356**, *11-17*, 661 (2010).
[13] R. Mu, F. Jin, S.H. Morgan, D.O. Henderson, E. Silberman. J. Chem. Phys., **100**, *10*, 7749 (1994).
[14] M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov. Ferroelectrics, **390**, *1*, 160 (2009).
[15] E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Naberezhnov, M. Seregin, E. Koroleva, I. Glavatskyy, M. Tovar, A. Sysoeva, E. Berman. J. Non-Cryst. Solids, **357**, *12-13*, 2580 (2011).
[16] O.A. Alekseeva, A.A. Naberezhnov, E.Yu. Koroleva, A.V. Fokin. Physica E, **156**, 115855 (2024).
[17] O.A. Alekseeva, A.A. Naberezhnov, A.V. Fokin. Physica B, **696**, 416676 (2025).
[18] А.А. Набережнов, О.А. Алексеева, А.В. Кудрявцева, Д.Ю. Чернышов, Т.Ю. Вергентьев, А.В. Фокин. ФТТ, **64**, *3*, 381 (2022). [A.A. Naberezhnov, O.A. Alekseeva, A.V. Kudriavtzeva, D.Yu. Chernyshov, T.Yu. Vergentiev, A.V. Fokin. Phys. Solid State, **64**, *3*, 365 (2022).]
[19] J. Lee, B. Jo. Mater. Lett., **268**, 127576 (2020).
[20] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, C. Tien, D. Michel. J. Phys.: Condens. Matter, **21**, *32*, 325902 (2009).
[21] H. Giesche. Part. Part. Syst. Charact., **23**, *1*, 9 (2006).
[22] O. Alekseeva, A. Naberezhnov, A. Sysoeva, M. Enikeeva, Yu. Gorshkova, E. Lukin. Ferroelectrics, **619**, *1-3*, 9 (2025).
[23] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas, M. Thommes. Characterization of Porous Media and Powders: Surface Area, Porosity and Density (Springer, Dordrecht, 2004). 350 p.
[24] А.А. Набережнов. В сб.: Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Матер. XXIII Всерос. науч. конф. (Благовещенск, 22–28 сент. 2025 г.) / Под ред. Е.В. Стуковой (АмГУ, Благовещенск, 2025). С. 79.
[25] J. Rodriguez-Carvajal. Program FULLPROF (Institut Laue-Langevin, Grenoble, 1990).
[26] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. УФН, **179**, *4*, 337 (2009). [R.A. Andrievski, A.M. Glezer. Phys. — Uspekhi, **52**, *4*, 315 (2009)].
[27] В.Г. Кульков, Л.Н. Коротков, В.В. Дешевых. Фундам. пробл. соврем. материаловедения, **8**, *4*, 104 (2011).
[28] Л.Н. Коротков, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. Изв. РАН. Сер. физ., **71**, *10*, 1440 (2007). [L.N. Korotkov, V.S. Dvornikov, V.A. Dyad'kin, A.A. Naberezhnov, A.A. Sysoeva. Bull. RAS, **71**, *10*, 1404 (2007)].
[29] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metallurgica, **1**, *1*, 22 (1953).
[30] A.K. Jonscher. J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, *14*, R57 (1999).
[31] Broadband Dielectric Spectroscopy / Eds F. Kremer, A. Schönhals (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003). P. 59.
[32] J.J. Moré. In: Numerical Analysis / Ed. G.A. Watson (Springer, Berlin, Heidelberg, 1978). P. 105.

Редактор Е.В. Толстякова