

12,06

## Внутренняя структура магнитных пористых стекол и сегнетоэлектрических нанокompозитов на их основе

© А.А. Набережнов<sup>1,2</sup>, V. Ryukhtin<sup>3</sup>, А.А. Сысоева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Nuclear Physics Institute, Řež near Prague, Czech Republic

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

(Поступила в Редакцию 6 апреля 2016 г.)

В окончательной редакции 11 июля 2016 г.)

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована внутренняя структура пустых пористых микро- и макропористых магнитных стекол и нанокompозитов на их основе, содержащих внедренные в поры  $\text{NaN}_2$  и  $\text{KNO}_3$ . Получены оценки характерных размеров частиц магнетита в матрицах и размеров наночастиц внедренных сегнетоэлектрических материалов. Показано, что в микропористых стеклах при  $0.35 \text{ nm}^{-1} < Q < 1.7 \text{ nm}^{-1}$  в рассеянии наблюдаются две характерные области: первая хорошо соответствует закону Порода  $Q^{-4}$  (гладкой поверхности), а вторая — массовому фракталу, отражающему внутреннюю структуру каналов в микропористом стекле. Для макропористых стекол во всей области  $0.35 \text{ nm}^{-1} < Q < 1.7 \text{ nm}^{-1}$  интенсивность рассеяния  $I(Q) \sim Q^{-\alpha}$  с  $\alpha = 3.96 \pm 0.02$ , т.е. в этих стеклах присутствует система каналов с достаточно гладкой поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-22-00136). Измерения в NPI CAS Řež проведены при помощи инфраструктуры CANAM при поддержке MŠMT (проект LM2011019).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44064.124

### 1. Введение

Для исследования влияния размерного эффекта на макроскопические физические свойства используются различные подходы, и одним из них является создание нанокompозитных материалов (НКМ) на основе искусственных или природных пористых матриц, обладающих развитой системой каналов нанометровых диаметров. В качестве исходных диэлектрических матриц используются опалы, хризотилловые асбесты, цеолиты, пористые стекла, пористый кремний, мембраны из анодного оксида алюминия, мезопористые матрицы типа MCM-41 (48) [1] и SBA-15 [2] и другие материалы, поры которых заполняются различными веществами. Развитые методы создания НКМ позволяют получать материалы с внедренными в поровое пространство магнетиками, сегнетоэлектриками, полупроводниками, металлами, жидкостями и прочими веществами и исследовать влияние размерного эффекта и условий искусственно ограниченной геометрии на кристаллическую структуру, фазовые переходы, транспортные свойства и другие характеристики наноструктурированных веществ. При этом, выбирая тип матрицы и средний диаметр канала, можно проследить связь размера частицы с ее свойствами и оценить роль самой матрицы (в частности, интерфейса „матрица–внедренный материал“) и ее топологии в формировании новых свойств НКМ. Для НКМ, содержащих введенные металлы, обнаружено возникновение новых,

ранее не наблюдавшихся, кристаллических фаз [3–5], резкое увеличение (в 70–100 раз) критических магнитных полей, приводящих к разрушению сверхпроводящего состояния [6,7]. Для магнитных и сегнетоэлектрических НКМ обнаружено изменение рода фазового перехода (ФП) [8,9], формирование и стабилизация новых кристаллических фаз [10–13] и другие эффекты. Пористые щелочно-боросиликатные стекла являются одним из наиболее распространенных материалов для создания НКМ, так как технология их получения хорошо отработана [14] и позволяет получать матрицы с заранее заданными и контролируемыми средними диаметрами пор от единиц до сотен нанометров. Следует отметить, что во всех вышеперечисленных случаях диэлектрических матриц сама матрица играет, в основном, пассивную роль в модификации свойств внедренных материалов, обеспечивая только условия ограниченной геометрии (не считая влияния интерфейса). Одной из возможностей сделать матрицу активной является изготовление магнитных пористых стекол с регулируемым средним диаметром пор, причем желательным присутствием магнитных свойств именно у каркаса матрицы. Тогда появляется возможность создать НКМ с пространственно-разделенными параметрами порядка: например, магнитное упорядочение реализуется в каркасе матрицы, а материал, введенный в поры, является сегнетоэлектриком. При этом оказывается возможным сосуществование обоих типов в области комнатной температуры, что является интересным уже и

с точки зрения практического применения для создания мультифункциональных материалов. Кроме того, стекла с магнитными свойствами и пористые стекла на их основе в настоящее время находят широкое применение в медицине и биологии [15–17], а также в качестве биосенсоров, датчиков [17,18] и т.п.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Пластины магнитных микро- (Fe<sub>20</sub> MIP) и макропористых (Fe<sub>20</sub>MAP) стекол размером  $10 \times 10 \times 0.5$  mm были изготовлены в ИХС РАН в рамках проекта РФФИ 11-03-00747а по технологии, изложенной в работах [19–21], на основе двухфазных стекол, полученных из исходной шихты состава 60% SiO<sub>2</sub>–15%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–5%Na<sub>2</sub>O–20%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Средний диаметр пор составлял 5 nm в Fe<sub>20</sub>MIP, для Fe<sub>20</sub>MAP наблюдалось бимодальное распределение пор по диаметрам: 5 и 50–60 nm [22]. Далее в рамках совместного осуществления проекта РФФИ № 11-03-00747а (2011/2013) образцы были переданы нам для проведения исследований. Заполнение сегнетоэлектриками NaNO<sub>2</sub> и KNO<sub>3</sub> проводилось в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (С.-Петербург) из расплава, а в случае нитрата калия из расплава под давлением. Заполнение составляло ~ 90% от общего порового пространства для нитрита натрия и ~ 60% для нитрата калия, процент заполнения определялся по результатам взвешивания пустых и заполненных стекол. Внутренняя структура пустых стекол Fe<sub>20</sub>MIP и Fe<sub>20</sub>MAP при комнатной температуре исследовалась на установке малоуглового рассеяния нейтронов (SANS — Small Angle Neutron Scattering) V4 (Helmholtz Zentrum Berlin, Берлин, Германия),  $\lambda = 6.5 \pm 0.6$  Å. Эти же исходные и заполненные сегнетоэлектриками образцы были исследованы и на установке MAUD (Nuclear Physics Institute of the CAS, Řež near Prague, Czech Republic) на длине волны падающих нейтронов  $\lambda = 2.09$  Å [23]. Все измерения проводились при комнатной температуре. Целью проведенных исследований было изучение особенностей внутреннего устройства этих стекол и сегнетоэлектрических НКМ, полученных на их основе. Преимущество метода SANS как раз и состоит в том, что он дает возможность получить информацию о пространственной организации исследуемых образцов, в том числе о размерах частиц и об их фрактальных характеристиках.

## 3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим вопрос о том, какие эффекты можно ожидать при исследовании исходных пористых стекол Fe<sub>20</sub>MIP и Fe<sub>20</sub>MAP методом SANS. В общем случае для сечения малоуглового рассеяния  $d\sigma/d\Omega$  как функции переданного импульса  $Q = 4\pi \sin \theta/\lambda$  (здесь  $\theta$  —

угол рассеяния, а  $\lambda$  — длина волны падающих нейтронов) можно написать следующее выражение [24,25]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \bar{\eta}^2 V \times \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} 4\pi r^2 dr. \quad (1)$$

Здесь  $N$  — число рассеивающих ядер в объеме образца  $V$ , находящемся в пучке падающих нейтронов, величина  $\bar{\eta}^2 = (\rho_b(r) - \bar{\rho}_b)^2$  — флуктуации плотности длины рассеяния, а  $\gamma(r) = \langle \eta_i, \eta_j \rangle_r / \bar{\eta}^2$  — корреляционная функция плотности длины рассеяния. Эта функция  $\gamma(r)$  содержит всю информацию от эффектов формы и размеров неоднородностей (т.е. пор или частиц в матрице) и их взаимного расположения [25].

Для рассеяния на пористых системах выражение (1) можно упростить [25], и тогда для интенсивности рассеяния получается следующее соотношение:

$$I(Q) = V_p^2 n_p^2 (\rho_p - \rho_s)^2 P(Q) S(Q), \quad (2)$$

где  $V_p$  — объем пор,  $n_p$  — их плотность порового пространства,  $\rho_p$  и  $\rho_s$  — плотности длин рассеяния для пор и матрицы,  $P(Q)$  — форм-фактор для пор (или частиц в матрице), а  $S(Q)$  — структурный фактор, который определяется пространственным упорядочением пор и описывает интерференционные эффекты от рассеяния на контрасте пора–матрица.

Величина  $P(Q)$  может быть рассчитана для частиц (пор) различной формы [25], но в области малых  $Q$  выполняется следующее общее условие:

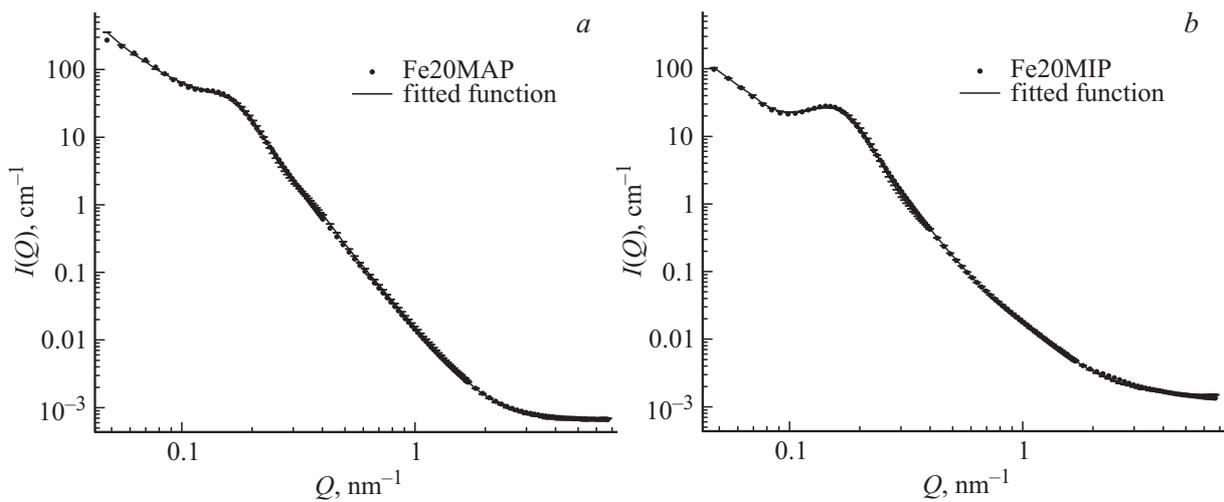
$$P(Q) \approx \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right). \quad (3)$$

Здесь  $R_g$  — радиус гирации (среднеквадратичный радиус инерции) рассеивающей частицы. Следует отметить, что при  $QR_g \leq 1$  (т.е. в области Гинье) величина  $S(Q) \approx 1$ , и все рассеяние определяется множителем  $P(Q)$ . При больших  $Q$ , в частности в области Порода, где выполняется условие  $QR_g \geq 1$ , интенсивность рассеяния имеет вид

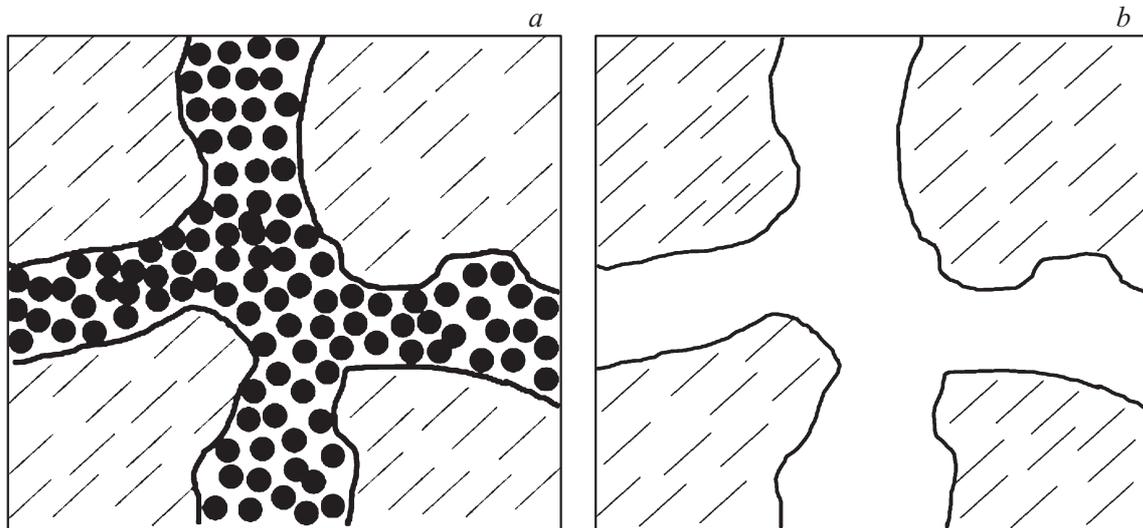
$$I(Q) \sim S(Q) \sim SQ^{-(6-D)}, \quad (4)$$

где  $D$  — фрактальная размерность, а  $S$  — полная площадь интерфейса между двумя фазами. В частном случае гладкой поверхности  $D = 2$ , тогда  $I(Q) \sim Q^{-4}$ , такое асимптотическое поведение носит название закона Порода [26]. Таким образом, определив показатель степени в выражении (4) из анализа данных SANS, можно получить информацию о фрактальной размерности и типе (массовый или поверхностный) фрактала. При обработке данных мы использовали выражение (2), свернутое с инструментальной функцией разрешения и с модельной функцией распределения частиц по размерам, которое предполагалось логарифмически нормальным.

На рис. 1 представлены результаты SANS, полученные на исходных пористых магнитных стеклах Fe<sub>20</sub>MAP (а)



**Рис. 1.** Интенсивность малоуглового рассеяния на образцах Fe20MAP (a) и Fe20MIP (b). Данные получены на установке V4. Линии — результат подгонки по модели, описанной в тексте, горизонтальные черточки — величина ошибок подгонки.



**Рис. 2.** Схема устройства внутренней структуры микропористых (a) и макропористых (b) щелочно-боросиликатных стекол согласно данным работы [28]. Черные точки на рисунке (a) — вторичный кремнезем, имеющий собственную внутреннюю структуру. Штрихованные области — каркас матрицы, состоящий в этих стеклах в основном из SiO<sub>2</sub>. Черные кривые на рисунке (a) выделяют область ХНФ, в которой после первого цикла травления формируется микропористая структура. Белое пространство на рисунке (b) — область внутренних каналов в макропористом стекле. Схема нарисована на основании рисунков, приведенных в работе [29].

и Fe20MIP (b). Хорошо видно принципиальное различие между этими двумя зависимостями  $I(Q)$ : 1 — для образца Fe20MIP наблюдается хорошо выделенный пик при  $Q \approx 0.15 \text{ nm}^{-1}$ , а для второго образца он становится более размытым; 2 — поведение кривых при больших  $Q$  также различно, причем для Fe20MAP явно присутствует протяженная область линейной зависимости  $\log(S(Q))$  от  $\log(Q)$  при больших  $Q$ . Сначала рассмотрим поведение наклона  $I(Q)$  в области  $0.35 \text{ nm}^{-1} < Q < 1.7 \text{ nm}^{-1}$  (при  $Q$  больше  $1.8 \text{ nm}^{-1}$  вклад некогерентного фона  $B_{inc}$  в рассеяние становится большим, что затрудняет анализ). Для стекол Fe20MIP

можно выделить 2 диапазона, где интенсивность  $I(Q)$  разумно описывается степенной зависимостью типа  $Q^{-\alpha}$ : область  $0.35-0.73 \text{ nm}^{-1}$ , где  $\alpha = 3.92 \pm 0.04$ , и область  $0.78-1.7 \text{ nm}^{-1}$ , где  $\alpha = 2.64 \pm 0.02$ . Первая область хорошо соответствует закону Порода (гладкой поверхности), а вторая — массовому фракталу [27], соответствующему внутренней структуре каналов в микропористом стекле, которые состоят из микрочастиц вторичного кремнезема, образующихся в канале после первого цикла травления при приготовлении микропористых стекол [28] (рис. 2, a). Вторичный кремнезем имеет свою сложную структуру, детальному исследованию которого

**Таблица 1.** Параметры подгонки для модели, описывающей SANS на установке V4, для стекол Fe20MIP и Fe20MAP

Образец	$\xi$ (nm)	$d$ (nm)	$\eta$	$Q_{\max}$ (nm <sup>-1</sup> )
Fe20MIP	18.30(1)	40.30(1)	0.0765(2)	0.143
Fe20MAP	16.71(1)	43.95(1)	0.0965(2)	0.133

**Таблица 2.** Параметры подгонки для модели, описывающей SANS рассеяние, полученные на установке MAUD, для стекол Fe20MIP, Fe20MAP, Fe20MIP + KNO<sub>3</sub> и Fe20MIP + NaNO<sub>2</sub>

Образец	D1 (nm)	D2 (nm)	D3 (nm)
Fe20MAP	121.5 (6)	39.6 (5.7)	12.42 (0.25)
Fe20MIP	257 (12)	73.4 (14.1)	11 (1)
Fe20MIP + KNO <sub>3</sub>	269.7 (4.6)	58.1 (8.4)	11.6 (0.4)
Fe20MIP + NaNO <sub>2</sub>	286.7 (8.7)	56.7 (9.4)	13.3 (0.5)

посвящена работа [28]. Для стекол Fe20MAP, которые получаются в результате второго цикла травления стекла Fe20MIP, во всей области  $0.35 \text{ nm}^{-1} < Q < 1.7 \text{ nm}^{-1}$   $\alpha = 3.96 \pm 0.02$ , т.е. при втором цикле вторичный кремнезем из каналов в значительной степени удаляется (рис. 2, *b*), и в результате получается система каналов с достаточно гладкой поверхностью. Отметим, что здесь закон рассеяния  $I \sim Q^{-3.96}$  выполняется при изменении  $Q$  более, чем порядок. Что касается области  $1.7 \text{ nm}^{-1} < Q < 3 \text{ nm}^{-1}$ , то здесь и для Fe20MAP и для Fe20MIP наблюдается явно выраженное превышение рассеяния над уровнем некогерентного фона ( $B_{\text{inc}}$  при больших  $Q$  является константой), которое связано с наличием внутренней структуры нанометрового масштаба в каркасе обеих матриц.

Теперь рассмотрим область аномалии при  $Q \approx 0.15 \text{ nm}^{-1}$ . Для описания рассеяния в этой области мы воспользовались моделью Teubner–Strey [30,31], предложенной для двухфазных объектов и использованной, в частности, для описания данных SANS на микроэмульсиях. В этой модели интенсивность рассеяния от  $Q$  описывается следующим выражением:

$$I(Q) = \frac{8\pi \langle \eta^2 \rangle / \xi}{a^2 - 2bQ^2 + Q^4}. \quad (5)$$

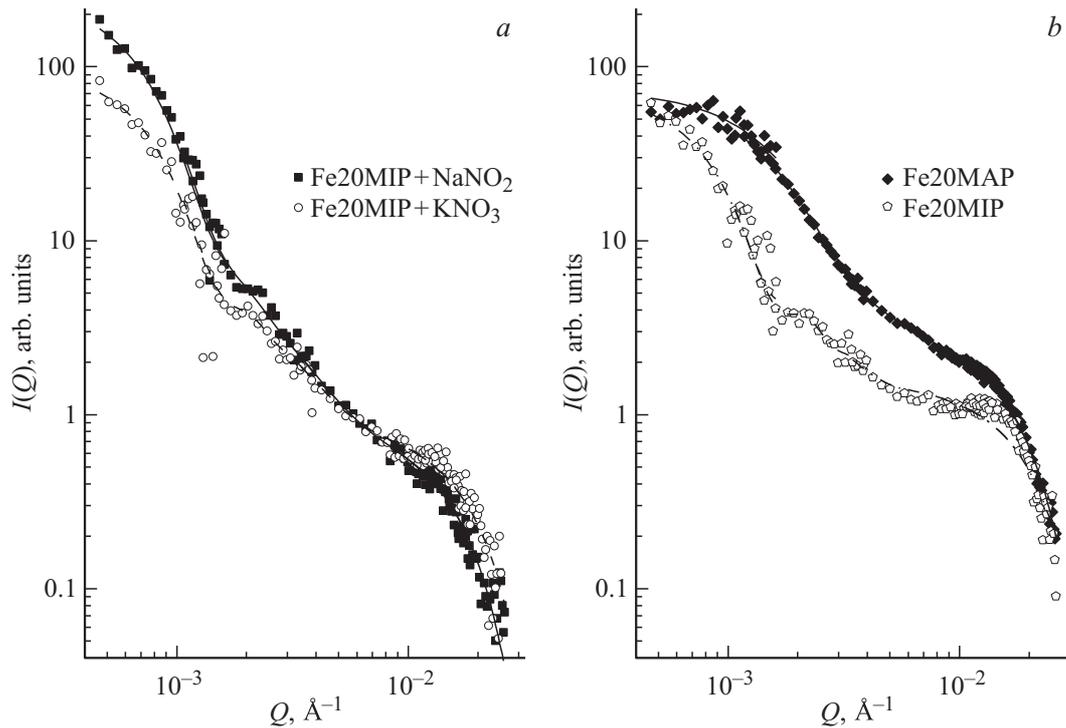
Здесь параметр  $a^2 = (\kappa^2 + 1/\xi^2)^2$  всегда больше нуля, параметр  $b = (\kappa^2 - 1/\xi^2)$  может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от величин  $\kappa = 2\pi/d$  и  $\xi$ . Положительная величина  $b$ , т.е. при  $\xi > 2\pi/d$ , приводит к появлению пика в рассеянии при  $Q_{\max} = \sqrt{b}$ , а при отрицательном  $b$ , т.е. при  $\xi < 2\pi/d$ , никакого пика в рассеянии не наблюдается. Величина  $\eta^2 = (\rho_p - \rho_s)^2$  — квадрат разности (контраста) плотностей длин рассеяния в выражении (2), параметр  $d$  характеризует квазипериодичность двухфазной системы (характерное расстояние между частицами или характерный размер частицы данной фазы), а величину  $\xi$ ,

играющую роль корреляционной длины, можно рассматривать как меру дисперсии параметра  $d$  [30].

Полученные в результате подгонки параметры (табл. 1) хорошо описывают форму и положение аномалий в рассеянии для обоих образцов.

Теперь обсудим возможные эффекты, приводящие к появлению аномалий в рассеянии при  $Q \approx 0.15 \text{ nm}^{-1}$  в стеклах Fe20MIP и Fe20MAP. Ранее было показано, что в обычных пористых щелочно-боросиликатных стеклах типа Vycor [32,33] существует „модулированная структура“ на характерном масштабе  $L \sim 2\pi/Q_{\max}$  с  $L$  порядка 30–45 nm, причем эта величина не зависит от среднего диаметра пор, т.е. является исключительно типичной характеристикой пористых матриц. Для наших образцов роль величины  $L$  играет параметр  $d$ . Отметим, что после второго цикла травления (стекла Fe20MAP) положение максимума сдвигается в сторону меньших  $Q$ , параметр  $d$  увеличивается, а сам пик становится (рис. 1, *b*) не таким ярко выраженным, а более размытым. Скорее всего, это связано с тем, что в стеклах Fe20MIP существует еще один характерный масштаб, практически исчезающий при втором цикле травления. Такой эффект может быть связан с нанокластерами магнетита в порах стекла Fe20MIP. Действительно в работах [33,34] было показано, что часть монодоменных (с размером 12–14 nm) наночастиц магнетита самоорганизуются в крупные агломераты. В микропористых стеклах Fe20MIP такие агломераты могут возникать и внутри области (ХНФ) [20], причем их размер ограничен средним диаметром канала, в котором эта область реализуется. Этот диаметр составляет примерно 50–60 nm, так как он, в целом, соответствует среднему диаметру канала в образцах Fe20MAP. Как уже указано ранее, при втором цикле травления [22] содержимое канала практически полностью удаляется, в том числе вытравливается и 2/3 исходного оксида железа, что в результате и может приводить к уменьшению и размытию аномалии в рассеянии, а также к уменьшению  $Q_{\max}$ . В пользу такого сценария свидетельствует и увеличение контраста плотностей длин рассеяния  $\eta$  при переходе от образца Fe20MIP к Fe20MAP (табл. 1).

Рост  $I(Q)$  в области малых  $Q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$  связан с наличием в образцах объектов с большими размерами, что хорошо совпадает с нашими данными, полученными из анализа результатов исследования стекол Fe20MIP и Fe20MAP методом атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии [34,35]. Для исследования структурных характеристик этих объектов мы использовали двухкристалльную установку для малоуглового рассеяния нейтронов с высоким разрешением ( $Q_{\min} \approx 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ ) MAUD. С ее помощью была исследована структура нанокompозитных материалов на основе стекла Fe20MIP, содержащие внедренные в поры NaNO<sub>2</sub> и KNO<sub>3</sub>, а также исходных пустых стекол Fe20MIP и Fe20MAP. На рис. 3, *b* представлены результаты, полученные для указанных исходных стекол Fe20MIP и Fe20MAP. Обработка результатов проводилась с использованием пред-



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния от переданного импульса  $Q$  для микропористых стекол с внедренными сегнетоэлектриками — Fe20MIP + NaNO<sub>2</sub> и Fe20MIP + KNO<sub>3</sub> (a) и для пустых пористых стекол Fe20MIP и Fe20MAP (b). Данные получены на установке MAUD. Линии — результат подгонки по модели, описанной в тексте, горизонтальные черточки — величина ошибок подгонки.

положения о наличии в образцах трех типов сферических рассеивателей с распределенными по логарифмически нормальному закону размерами, которые были использованы в качестве свободных параметров подгонки. Для этих средних величин размеров были получены следующие значения (включая стекла Fe20MIP + KNO<sub>3</sub> и Fe20MIP + NaNO<sub>2</sub>), приведенные в табл. 2.

Величины  $D1$  для обоих образцов следует рассматривать как нижний предел размеров крупных агломератов, а  $D1$  очень близки к размерам монодоменных частиц магнетита в каркасе стекол, полученным из данных по рентгеновской дифракции на образцах Fe20MIP и Fe20MAP [22]. Следует отметить, что значения  $D1$  достаточно близки к размерам агломератов магнетита, которые ранее наблюдались при проведении исследований с использованием атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии [34,35]. На рис. 3, a приведены зависимости  $I(Q)$  (при комнатной температуре) для образцов Fe20MIP, заполненных NaNO<sub>2</sub> и KNO<sub>3</sub>. Параметры  $D1$  и  $D3$ , как и следовало бы ожидать, остались практически неизменными, а вот для  $D2$  из обработки было получено значение  $57(3)$  nm, что несколько меньше величины  $D2$  для исходных стекол Fe20MIP. Очевидно, что это изменение связано с введением материала в поры, а сама величина  $D2$  соответствует характерному размеру внедренных в поры частиц NaNO<sub>2</sub> или KNO<sub>3</sub>. Это хорошо соответствует ранее полученным

оценкам размеров частиц NaNO<sub>2</sub> и KNO<sub>3</sub>, внедренных в поры из расплава [9,13] и подтверждает тот факт, что для микропористых стекол (со средним диаметром пор 3–7 nm) материалы в порах образуют дендритные частицы с характерным размером, значительно превосходящим средний диаметр пор.

#### 4. Заключение

Особенности внутренней структура пустых пористых микро- и макропористых магнитных стекол и наноконпозитов на их основе, содержащих внедренные в поры NaNO<sub>2</sub> и KNO<sub>3</sub>, исследованы методом малоуглового рассеяния нейтронов. Показано, что в пустых стеклах Fe20MIP и Fe20MAP присутствуют частицы с характерными размерами  $\sim 12$  nm, крупные агломераты с размером более 270 nm и области с локальным упорядочением, размер которых около 40–45 nm. Для микропористых стекол Fe20MIP в диапазоне  $0.35 \text{ nm}^{-1} < Q < 1.7 \text{ nm}^{-1}$  установлено наличие двух областей с принципиально разными зависимостями интенсивности рассеяния  $I$  от  $Q^{-\alpha}$ , отвечающими рассеянию на достаточно гладкой поверхности ( $\alpha = 3.92 \pm 0.04$ ) и на массовом фрактале (область  $0.78\text{--}1.7 \text{ nm}^{-1}$ , где  $n = 2.64 \pm 0.02$ ). Для макропористого стекла Fe20MAP  $I \sim Q^{-\alpha}$  с  $\alpha = 3.96 \pm 0.02$  (рассеяние на гладкой поверхности) практически во всем

интервале  $0.35 \text{ nm}^{-1} < Q < 1.7 \text{ nm}^{-1}$ . Получены оценки размера наночастиц  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$ , внедренных в поры магнитных пористых матриц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и показано, что эти наночастицы образуют в порах дендритные структуры, размеры которых примерно на порядок превосходят средний диаметр пор в данных матрицах.

## Список литературы

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Lett. Nature* **359**, 710 (1992).
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science* **279**, 548 (1998).
- [3] M.K. Lee, C. Tien, E.V. Charnaya, H.-S. Sheu, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Lett. A* **374**, 1570 (2010).
- [4] M. Tanaka, M. Takeguchi, K. Furuya. *Surf. Science* **435**, 491 (1999).
- [5] А.А. Набережнов, А.Е. Совестнов, А.В. Фокин. *ЖТФ* **81**, 49 (2011).
- [6] А.А. Шиков, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **54**, 2026 (2012).
- [7] Г.Х. Панова, А.А. Никонов, А.А. Набережнов, А.В. Фокин. *ФТТ* **51**, 2098 (2009).
- [8] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, V.P. Sakhnenko, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 144409 (2005).
- [9] A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner. *Eur. Phys. J. E* **12**, s21 (2003).
- [10] M. Kinka, J. Banys. *A. Naberezhnov. Ferroelectrics* **348**, 67 (2007).
- [11] B. Dorner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev. *Ferroelectrics* **286**, 213 (2003).
- [12] R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 4457 (2007).
- [13] A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Seregin, M. Tovar. *Phase Transitions* **87**, 1148 (2014).
- [14] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Двухфазные стекла. Структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшал. Наука, Л. (1991). 276 с.
- [15] S. Huang, C. Li, Z. Cheng, Y. Fan, P. Yang, C. Zhang, K. Yang, J. Lin. *J. Colloid Interface Sci.* **376**, 312 (2012).
- [16] R.K. Singh, A. Srinivasan, G.P. Kothiyal. *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine* **20**, S147 (2009).
- [17] F. Hu, S. Chen, R. Yuan. *Sensors Actuators B* **176**, 713 (2013).
- [18] Y.-H. Won, H.S. Jang, S.M. Kim. *Langmuir* **26**, 4320 (2010).
- [19] С.В. Столяр, И.Н. Анфимова, И.А. Дроздова, Т.В. Антропова. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **9**, 433 (2011).
- [20] О.А. Пшенко, Т.Г. Костырева, Л.Ф. Дикая, Т.В. Антропова. Физика и химия стекла **38**, 858 (2012).
- [21] Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, И.Н. Дроздова, Т.Г. Костырева, И.Г. Полякова, О.А. Пшенко, С.В. Столяр. Патент RU 2540754. Приоритет изобретения 05.12.2013. Зарегистрирован 22.12.2014. Оpubл. 10.02.2015. Бюл. № 4.
- [22] Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, И.В. Голосовский, Ю.А. Кибалин, А.А. Набережнов, И.И. Поречная, О.А. Пшенко, А.В. Филимонов. *ФТТ* **54**, 1977 (2012).
- [23] P. Strunz, J. Šaroun, P. Mikula, P. Lukáš, F. Eichhorn. *J. Appl. Cryst.* **30**, 844 (1997).
- [24] P. Debye, A. Bueche. *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).
- [25] John D.F. Ramsay. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77**, 13 (1998).
- [26] G. Porod, *Kolloidn. Zh.* **124**, 83 (1951).
- [27] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов. *УФН* **180**, 1009 (2010).
- [28] Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова. *ФТТ* **51**, 2386 (2009).
- [29] S.P. Zhdanov. *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Universität, Jena. Math.-Naturwiss. Reihe* **36**, 817 (1987).
- [30] M. Teubner, R. Strey. *J. Chem. Phys.* **87**, 3195 (1987).
- [31] K.V. Schubert, R. Strey, S.R. Kline, E.W. Kaler. *J. Chem. Phys.* **101**, 5343 (1994).
- [32] A. Höhr, H.-B. Neumann, P.W. Schmidt, P. Pfeifer, D. Avnir. *Phys. Rev. B* **38**, 1462 (1988).
- [33] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake. *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
- [34] И.И. Поречная, А.А. Набережнов, И.А. Дроздова, И.Н. Анфимова, О.А. Пшенко. *Науч.-техн. вестн. СПбГПУ. Физ.-мат. науки* **2 (158)**, 22 (2012).
- [35] A. Naberezhnov, N. Porechnaya, V. Nizhankovskii, A. Filimonov, B. Nacke. *Sci. World J.* **2014**, 320451 (2014).