

На правах рукописи

Пшенко Ольга Андреевна

**Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе**

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

**Научный руководитель:** Доктор химических наук, доцент Антропова Татьяна Викторовна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург.

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор Пак Вячеслав Николаевич, Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург.

доктор физико-математических наук, профессор Чарная Елена Владимировна, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (г. Санкт-Петербург).

Защита диссертации состоится 27 декабря 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д002.107.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. адм. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук. Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.х.н.



Масленникова Т.П.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Создание новых наноструктурированных композиционных материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами [1], является важной задачей, решение которой направлено на минимизацию функциональных элементов современной аппаратурной базы микроэлектроники.

В настоящее время актуально создание материалов, в том числе, композиционных, со свойствами сегнетоэлектриков (см. обзор в [2]), а также со свойствами мультиферроиков [3], которые могут быть использованы, например, при изготовлении элементов памяти или долговременных носителей информации, высокоемкостных конденсаторов, микроскопических источников питания и др. Перспективным способом изготовления наноструктурированных композиционных материалов (НКМ) является внедрение соответствующего допанта, свойствами которого определяются свойства синтезируемого НКМ, в пористые матрицы, в том числе, высококремнеземные пористые стекла (ПС), которые получают в результате сквозного травления щелочноборосиликатных двухфазных стекол (ДФС) в растворах минеральных кислот [4, 5]. Помимо большой практической значимости такие работы имеют фундаментальный научный характер, заключающийся в установлении влияния размерного эффекта и топологии ПС на макроскопические свойства НКМ на их основе.

В связи с этим актуальным является проведение комплексных исследований, которые включают разработку физико-химических методик синтеза и получение новых пористых стекол с регулируемыми параметрами структуры порового пространства и модифицированным химическим составом, создание новых композиционных сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов на их основе, а также изучение взаимосвязи их структуры и свойств, чему и посвящена диссертационная работа.

### **Степень разработанности тематики**

Для создания НКМ с сегнетоэлектрическими свойствами используют различные силикатные матрицы, в том числе, ПС ([2, 6] и обзоры в них). Сегнетоэлектрики вводят в поры матриц большей частью из солевых расплавов. При этом существует вероятность невозпроизводимости фазовой структуры НКМ вследствие того, что при погружении воздушно-заполненной нанопористой матрицы в расплав не весь объем пор может быть равномерно заполнен, а нагревание сегнетоэлектрика до температуры плавления и последующее охлаждение до комнатной температуры сопровождается фазовыми переходами. Для внедрения сегнетоэлектриков из солевых растворов успешно применяют либо

высокоупорядоченные мезопористые силикатные материалы, например, МСМ-41 [6], либо диэлектрические силикатные пористые стекла с наноразмерными пора́ми (главным образом  $\geq 20$  нм [2]). Для получения мезопористых силикатов обычно используют поверхностно-активные вещества и кремнийорганические соединения, обладающие токсичностью, что делает изготовление матриц из силикатных ПС более предпочтительным в экологическом аспекте. Однако размеры пор пористых стекол, используемых исследователями на момент начала выполнения диссертационной работы, не позволяли в полной мере оценить влияние размерного фактора на свойства сегнетоэлектриков, внедренных в поровое пространство ПС.

Кроме того, ПС обычно получают из двухфазного стекла состава, близкого к  $7\text{Na}_2\text{O}-23\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (мол. %) (NaBSi стекло). Несомненный интерес представляет получение новых ПС из двухфазных NaBSi-стекол модифицированных составов, например, путем введения второго щелочного оксида ( $\text{K}_2\text{O}$ ) или оксида переходного металла ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в шихту при варке стекла. Известно, что заменяя в составе стекла один щелочной оксид другим (частично или полностью) без изменения общего содержания щелочей в стекле, можно добиться значительных изменений структуры и структурно-чувствительных свойств двухфазных стекол, например, химической устойчивости в водных растворах кислот, и, как следствие, изменения структуры порового пространства ПС. При введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шихту могут быть получены стекла, содержащие магнетит, который придает им ферромагнитные свойства. Однако, в литературе отсутствовали сведения о возможности получения из них ферромагнитных ПС в форме пластин, что очень востребовано в микроэлектронике. Был известен способ изготовления ПС с магнитными свойствами из двухфазных железосодержащих NaBSi стекол, но только в виде порошка [7], потому, что температурно-временной режим тепловой обработки стекол не обеспечивал достижение фазового равновесия в двухфазном стекле. Актуальность получения ферромагнитных ПС обусловлена тем, что при внедрении сегнетоэлектрика в матрицы из таких ПС появляется возможность создания композиционных материалов с двумя типами упорядочения (электрическим и магнитным), которые присущи мультиферроикам, в связи с чем и было сформулировано основное направление диссертационной работы. Следует отметить, что недавно появились сведения о получении из двухфазных железосодержащих NaBSi стекол ряда составов образцов ПС в форме пластин [8], однако, они не содержат магнетит, что может быть обусловлено коротким временем варки исходных стекол (2 - 4 ч), за которое либо вообще не удастся сформировать магнетит в расплаве (при небольшом содержании железа в шихте  $\leq 4$  мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), либо  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  присутствует главным образом в

составе химически нестойкой фазы двухфазных стекол (при 6 ÷ 10 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и не остается в ПС после их сквозного выщелачивания.

### **Цель диссертационной работы**

Разработка физико-химических методик и синтез из двухфазных натриевоборосиликатных стекол модифицированных составов новых диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол, а на их основе - новых наноструктурированных композиционных сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов; исследование свойств композитов в зависимости от их структуры и параметров порового пространства ПС-матриц.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Синтез двухфазных натриевоборосиликатных стекол с добавками K<sub>2</sub>O (NaKBSi стекла), либо Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NaFeBSi стекла) методом варки из шихты и последующей термообработки. Проведение систематического исследования структуры и свойств (плотность, электрические и спектрально-оптические свойства, химическая устойчивость) синтезированных стекол в зависимости от их состава и режима термообработки.
2. Синтез диэлектрических пористых стекол путем сквозного химического травления двухфазных NaKBSi стекол, исследование их структуры и электрических свойств.
3. Разработка методики и синтез ферромагнитных пористых стекол из двухфазных NaFeBSi стекол, исследование их структуры, электрических и магнитных свойств.
4. Разработка методики и получение новых нанокompозитных материалов на основе синтезированных пористых стекол путем внедрения в них сегнетоэлектрика (на примере KNO<sub>3</sub>) из водно-солевого раствора. Исследование состава, структуры, а также электрических и магнитных свойств синтезированных композитов.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в следующем:

Впервые исследовано влияние поэтапного замещения Na<sub>2</sub>O на K<sub>2</sub>O в синтезированных двухфазных NaKBSi стеклах с постоянным суммарным содержанием щелочного оксида, равным 8 мол. %, составы которых лежат в разрезах 60 и 70 мол. % SiO<sub>2</sub>, на их ликвационную структуру и свойства (плотность, электропроводность, химическую устойчивость).

Впервые обнаружено, что в синтезированных двухфазных NaFeBSi стеклах железо находится в двух степенях окисления (Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>) и образует структурные группы двух типов [FeO<sub>4</sub>] и [FeO<sub>6</sub>] с тетраэдрической и октаэдрической координацией соответственно. Показано, что в процессе варки стекол в них формируется кристаллическая фаза магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, интенсивность которой увеличивается при увеличении содержания железа в стекле и благодаря присутствию которой пористые стекла, получаемые в результате сквозного химического травления

двухфазных NaFeBSi стекол, обладают ферромагнитными свойствами. Впервые установлено, что синтезированные мезопористые ферромагнитные стекла обладают низкой величиной электрической проводимости, что обеспечивает возможность проведения измерения диэлектрических свойств и спонтанной поляризации композитов «ПС-матрица – сегнетоэлектрик».

Впервые обнаружено значительное расширение температурного интервала существования метастабильной сегнетоэлектрической  $\gamma$ -KNO<sub>3</sub> фазы (по сравнению с массивным нитратом калия) вплоть до комнатной температуры в синтезированных нанокompозитных материалах на основе мезопористых диэлектрических (средний диаметр пор  $D = 4 \div 7$  нм) и ферромагнитных ( $D_1 \sim 5$ ,  $D_2 \sim 50-60$  нм) стекол и ее присутствие в образцах при этой температуре в течение длительного времени. Установлено, что дополнительная термообработка композита при 200 °С приводит к увеличению количества  $\gamma$ -KNO<sub>3</sub> фазы в образцах.

### **Практическая значимость диссертационной работы**

Разработана методика и на основе диэлектрических мезопористых стекол (диаметр пор  $D \leq 7$  нм) получены лабораторные образцы новых композиционных материалов, в которых наноструктурированная сегнетоэлектрическая фаза  $\gamma$ -KNO<sub>3</sub> присутствует вплоть до комнатной температуры.

Впервые разработаны методы синтеза и получены лабораторные образцы ферромагнитных железосодержащих мезопористых стекол ( $D_1 \sim 5$ ,  $D_2 \sim 50-60$  нм) в форме пластин толщиной  $0,5 \div 2$  мм, а на их основе - опытные образцы новых наноструктурированных композиционных материалов, содержащих одновременно магнитную (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и сегнетоэлектрическую ( $\gamma$ -KNO<sub>3</sub>) фазы, что дает основание отнести эти материалы к классу гетерогенных мультиферроиков.

Синтезированные нанокompозиты могут найти применение для решения прикладных задач микроэлектроники, а именно, для изготовления пьезоэлектрических датчиков, энергонезависимых сегнетоэлектрических элементов памяти (RAM), пироэлектрических инфракрасных датчиков, акустических устройств (датчики, резонаторы, фильтры), электрооптических или фотонных устройств, элементов долговременной памяти и/или долговременных носителей информации с высокой стабильностью и надежностью работы (FeRAM) и др.

По результатам работы получены два патента Российской Федерации на изобретение RU 2540754 и RU 2594183 (см. список публикаций).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. При замещении Na<sub>2</sub>O на K<sub>2</sub>O в синтезированных двухфазных NaKBSi стеклах с постоянным суммарным содержанием щелочного оксида 8 мол. %, составы которых

лежат на разрезах 60 либо 70 мол. %  $\text{SiO}_2$ , существенное влияние на их свойства оказывает, наряду с полищелочным эффектом, тип ликвационной структуры.

2. Пористые стекла, синтезированные путем поэтапного сквозного химического травления двухфазных  $\text{NaFeBSi}$  стекол, содержащих 15÷25 мас. % оксида железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), в водных растворах кислот и щелочей, обладают низкими величинами электрической проводимости, а также ферромагнитными свойствами благодаря присутствию кристаллической фазы магнетита.

3. При внедрении сегнетоэлектрика ( $\text{KNO}_3$ ) из водного солевого раствора в поровое пространство диэлектрических ПС со средним размером пор  $D \leq 7$  нм, а также ферромагнитных железосодержащих ПС с  $D \sim 5$  нм, либо с бимодальной структурой пор ( $D_1 \sim 5$ ,  $D_2 \sim 50-60$  нм) получены наноструктурированные композиционные материалы, в которых метастабильная сегнетоэлектрическая фаза  $\gamma\text{-KNO}_3$  сохраняется вплоть до комнатной температуры в отличие от массива нитрата калия.

4. Наноструктурированные композиционные материалы, полученные в результате внедрения сегнетоэлектриков ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ) в синтезированные железосодержащие ферромагнитные мезопористые стекла, обладают двумя типами упорядочения (электрическим и магнитным).

**Степень достоверности результатов**, полученных в диссертационной работе, определяется тем, что проведенные исследования выполнены по современным физико-химическим методикам на современном аттестованном оборудовании; результаты, полученные различными методами, согласуются между собой.

#### **Личный вклад автора**

В диссертации представлены результаты работы, выполненной автором в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН в период 2009 – 2016 г.г., которые включают литературный поиск; планирование эксперимента; участие в синтезе двухфазных стекол; исследование их плотности и химической устойчивости; изготовление пористых стекол и исследование структуры их порового пространства; разработку методик и синтез композиционных материалов на основе ПС; исследование электропроводности и спектрально-оптических свойств материалов; пробоподготовку образцов для химического анализа, электронно-микроскопических, рентгено-дифракционных, энерго-дисперсионных и магнитных исследований; обработку результатов и участие в подготовке всех публикаций. Научный руководитель Антропова Т.В. участвовала в постановке основных задач работы и обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках тем НИР ИХС РАН «Физико-химия создания стеклообразных силикатных нанопористых мембран и композиционных материалов на их основе» (2010-2012 г.г.), «Физико-химические основы технологии, создание и исследование структуры и свойств новых функциональных пористых и нанокомпозитных силикатных материалов» (2013–2015 г.г.), «Физико-

химия и технология новых неорганических композиционных и кварцoidных материалов с уникальными функциональными свойствами» (2016-2018 г.г.) и поддержана грантами РФФИ (проекты № 11-03-00747\_а, исполнитель; №12-03-31617\_мол\_а, руководитель; № 15-03-06258\_а, исполнитель); Федеральной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации 2012-2013 г.г. (соглашение № 8427, исполнитель); субсидиями Правительства Санкт-Петербурга предоставляемыми молодым ученым в 2012 г. и в 2015 г. (руководитель). Частично (исследование диэлектрической проницаемости и магнитных свойств синтезированных материалов) работа выполнялись в рамках совместных научных проектов ИХС РАН и Вроцлавского технологического университета (Польша) 2011-2013 г.г. и 2014-2016 г.г. (исполнитель).

### **Апробация результатов работы**

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на 22 всероссийских и международных научных конференциях: IX Международная конференция «Прикладная Оптика 2010» (Санкт-Петербург, 2010); XI Молодежная научная конференция ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2010); Tenth Seminar «Porous Glasses - Special Glasses» PGL'2011. (Wroclaw, Poland, 2011); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); 10-ая Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2011); XII Молодежная научная конференция ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы для молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения» К 80-летию академика Я. Б. Данилевича (Санкт-Петербург, 2011); XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2012» с элементами научной школы для молодежи (Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле, 2012); XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И. В. Гребенщикова) (Санкт-Петербург, 2012); 11-ая Всероссийская с международным участием конференция-школа «Материалы нано- микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2012); III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012); VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013); The 23<sup>rd</sup> International Congress on Glass (Prague, Czech Republic, 2013); The 17th International Zeolite Conference (17th IZC) (Moscow, Russia, 2013); 17 International Conference on Composite Structures (Porto, Portugal, 2013); Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013); 6<sup>th</sup> International FEZA Conference (Leipzig, Germany, 2014); XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014); 13 European Meeting on Ferroelectricity EMF 2015 (Porto, Portugal, 2015); Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (Санкт-Петербург, 2015); Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» – «INNO-TECH 2015» (Санкт-Петербург, 2015); Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); The 24<sup>th</sup> International Congress of Glass (Shanghai, China, 2016).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы, включающего 267 наименований. Материал изложен на 212 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и 17 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основная цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и основных публикациях.



**Первая глава** содержит краткий обзор литературных данных по теме диссертации и состоит из трех разделов в соответствии с объектами исследования. Рассмотрены общие представления о фазовом разделении в оксидной натриевоборосиликатной (НБС) системе, в том числе, с добавками оксидов калия либо железа; приведены сведения о структуре и свойствах двухфазных стекол в зависимости от их состава и условий тепловой обработки; обсуждается вопрос о влиянии полищелочного эффекта на свойства стекол (**Раздел 1**). Рассмотрены существующие представления о процессе синтеза, структуре и областях применения пористых стекол, получаемых в результате сквозного химического травления двухфазных ЩБС стекол со взаимопроникающими фазами (**Раздел 2**). **Раздел 3** посвящен вопросам создания наноструктурированных композиционных материалов на основе нанопористых силикатных матриц. Особое внимание уделено материалам со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков. Отмечено, что к началу выполнения диссертационной работы в литературе отсутствовали четкие представления о влиянии полищелочного эффекта на свойства натриевокалиевоборосиликатных стекол, составы которых находятся в области метастабильной ликвиации; о способах получения и структуре ферромагнитных пористых стекол (в форме пластин, дисков и т.п.) из двухфазных железосодержащих НБС стекол, а также нанокомпозитов со свойствами мультиферроиков на основе матриц из таких пористых стекол; о состоянии сегнетоэлектриков, внедренных в матрицы из нанопористых стекол ( $D \leq 7$  нм).

В **Заключении** к первой главе сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

**Во второй главе** описаны объекты (**раздел 2.1**) и методы (**раздел 2.2**) исследования. Объектами были двухфазные стекла (таблицы 1 и 2), полученные из них пористые МИП и МАП стекла (т.н. микропористое и макропористое стекло в соответствии с классификацией С. П. Жданова [9]) (таблица 3), а также композиционные материалы на основе матриц из пористых стекол (таблица 4). Для исследования состава, структуры и свойств синтезированных материалов использовали современные физико-химические методы: химико-аналитические методы; рентгенофазовый анализ (РФА); оптическую, а также просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию (ПЭМ, СЭМ); оптическую спектроскопию в видимой и ИК-областях; рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС); адсорбционные методы (тепловая десорбция азота при 77 К (метод БЭТ), гравиметрический метод); методы определения электропроводности, диэлектрической спектроскопии и намагниченности материалов. Двухфазные стекла были синтезированы методом варки из шихты с отжигом при 600°С 10 мин. И последую-

щей термообработкой для фазового разделения ли-бо при 550°C (NaKBSi стекла) в течение 24 ч или 144 ч (стекла с 60 или 70 мол. % SiO<sub>2</sub> соответственно), либо по трем разным режимам (NaFeBSi стекла): при 550°C в течение 130 ч (550/130), при 650°C в течение 10 ч (650/10), при 700°C в течение 2 ч (700/2). Общая длительность процесса варки (от засыпки шихты до отливки расплава) NaKBSi и

Обозначение стекла	Содержание по синтезу, мол. %		Состав по анализу, мол. %				Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
NaKBSi/1	60 <sup>*)</sup>	0	7,06	-	32,56	60,38	2,197
NaKBSi/2		2	5,60	2,46	30,68	61,25	2,201
NaKBSi/3		4	3,79	3,72	32,77	59,72	2,182
NaKBSi/4		6	2,25	6,86	30,69	60,19	2,218
NaKBSi/5		8	-	7,27	31,8	60,93	2,211
NaKBSi/6	70 <sup>**)</sup>	0	7,37	-	22,88	69,75	2,255
NaKBSi/7		2	5,51	2,19	21,84	70,46	2,274
NaKBSi/8		4	4,13	4,34	21,69	69,84	2,279
NaKBSi/9		6	2,22	6,54	21,55	69,68	2,288
NaKBSi/10		8	-	7,89	21,97	70,14	2,284

Примечание - \*) серия I; \*\*) серия II.

NaFeBSi стекло составляла соответственно 8 ч либо 29 ч, в том числе, при ~ 1500 –

Обозначение стекла	Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> вал, мас. % (мол. %)		Состав по анализу, мол. %					Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>
	синтез	анализ	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	
NaFeBSi/1	25 (12)	25,86 (11,72)	5,03	19,63	60,83	8,63	5,88	2,548
NaFeBSi/2	20 (8)	19,96 (8,74)	4,79	14,09	70,41	6,43	4,28	2,504
NaFeBSi/3	15 (6)	14,95 (6,40)	4,64	18,63	69,03	4,97	2,72	2,401
NaFeBSi/4	18 (8)	18,76 (8,24)	6,94	20,52	62,63	6,32	3,60	2,442
NaFeBSi/5	18 (8)	18,61 (8,02)	6,59	12,98	70,93	6,31	3,19	2,459

1540°C 2 ч либо 5 – 8 ч. Результаты определения плотности NaFeBSi стекол (таблица 2) показали, что введение железа в состав НБС стекла приводит к уплотнению структуры стекол (см. таблицу 1). Погрешность определения плотности стекол

не превышала абсолютную погрешность метода, которая определяется точностью взвешивания (± 0,002 г) и измерения размеров образца (± 0,004 мм). Для изучения химической устойчивости синтезированных двухфазных стекол использовали полированные пластины стекла с размерами (10x10x0,5÷2) мм<sup>3</sup>. Для получения ПС МИП образцы двухфазных стекол выщелачивали в 3 М растворах минеральных кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>) при кипячении с последую-

Стекло		Состав по анализу, мас. %					
№ п/п	Обозначение	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
1	МИП-(NaKBSi/3)	0,13	0,19	7,01	92,67	*)	
2	МИП-(NaKBSi/6)	0,19	*)	3,06	96,75	*)	
3	МИП-(NaFeBSi/2)	0,73	*)	4,97	91,65	2,25	0,4
4	МАП-(NaFeBSi/2)	0,89	*)	5,28	80,89	10,3	2,64

Примечание – \*) данный компонент отсутствовал в исходном двухфазном стекле (см. таблицы 1 и 2).

щей промывкой в воде и сушкой на воздухе (окончательно при 120°C). Для получения ПС МАП проводили дополнительную обработку ПС МИП в 0,5 М растворе КОН при 20 °С в течение 1 ÷ 6 ч с последующей промывкой в воде и сушкой на воздухе (окончательно при 120°C). Параметры структуры порового пространства ПС приведены в Главе 3. Для получения НКМ (таблица 4) пластины ПС № 1-3 (таблица 3)

Таблица 4 – Составы синтезированных композиционных материалов, содержащих KNO <sub>3</sub>					
Обозначение	Составы по анализу, мас.%				
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (вал)
НКМ-(МИП-NaKBSi/3)	0,08	5,34	6,59	87,99	*)
НКМ-(МИП-NaKBSi/6)	0,19	2,28	3,12	94,41	
НКМ-(МИП-NaFeBSi/2)	0,57	3,50	4,54	89,66	1,73

Примечание - \*) данный компонент отсутствовал в исходном двухфазном стекле (см. таблицу 1).

пропитывали в насыщенном водном растворе KNO<sub>3</sub> при 80°C в несколько стадий с промежуточными сушками на воздухе (окончательно при 120°C). Пластины ПС № 4 пропитывали в расплаве NaNO<sub>2</sub> при 300°C в течение 12 ч. Элементный состав двухфазных и пористых NaFeBSi

стекло, а также синтезированных НКМ демонстрирует рисунок 1. При этом было установлено достаточно равномерное распределение компонентов по объему образцов.

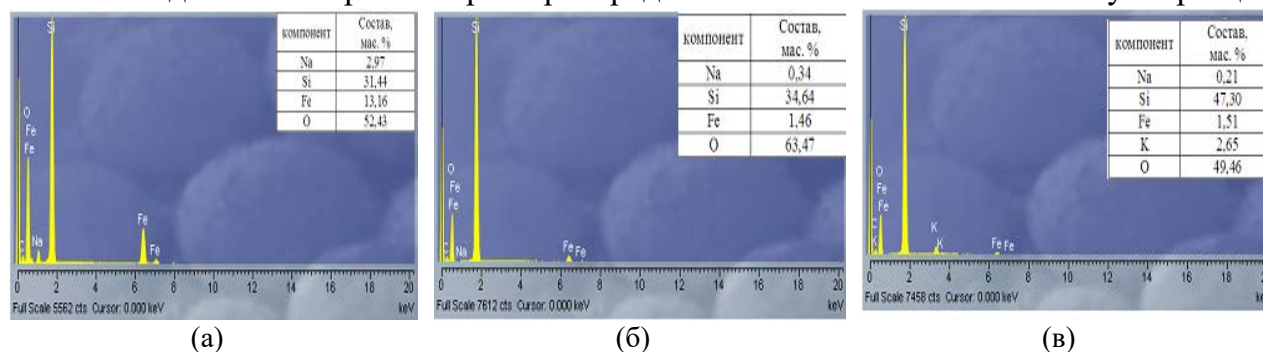


Рисунок 1 – ЭДС спектры образцов двухфазного NaFeBSi/2 (а) и пористого МИП-(NaFeBSi/2) (б) стекла, а также НКМ-(МИП-NaFeBSi/2) (в)

В Третьей главе приведены экспериментальные результаты. Раздел 3.1 посвящен исследованию NaKBSi стекол и материалов на их основе.

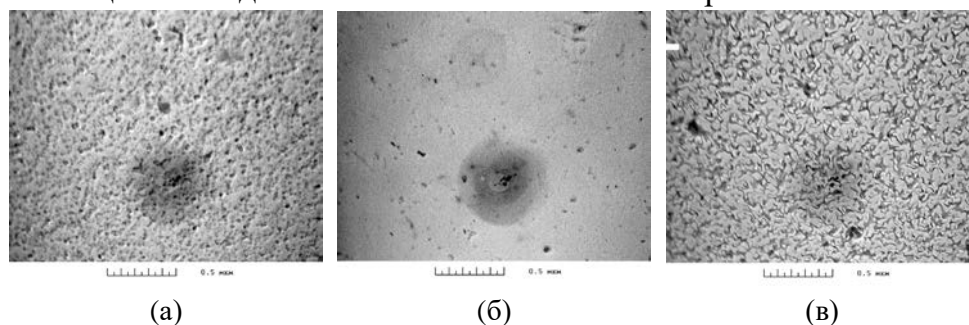


Рисунок 2 – Типичные электронномикроскопические фотографии двухфазных NaKBSi стекол на примере (а) NaKBSi/5; б) NaKBSi/4; в) NaKBSi/1.

Установлено, что в результате тепловой обработки синтезированных NaKBSi стекло формируется ликвационная структура разных

типов (рисунок 2): а) капельно-матричная структура с диаметром капель 15-30 нм (стекла NaKBSi/5; NaKBSi/9), б) микроликвационная структура капельно-канальной

формы с диаметром каналов 8-10 нм (стекла NaKBSi/4; NaKBSi/8; NaKBSi/10), двухкаркасная структура со взаимопроникающими фазами с диаметром ликвационных каналов 10-30 нм (остальные стекла). Увеличение относительной доли  $K_2O$  в NaKBSi стекле приводит к переходу от двухкаркасной структуры к микроликвационной и капельно-матричной. Это может быть связано с сужением области метастабильной несмешиваемости при переходе от NaBSi системы к KBSi системе [10] в силу увеличения энергии активации вязкого течения, которая определяется переключением кислородных связей щелочного катиона со стеклообразователем и увеличивается при увеличении ионного радиуса катиона. Замена  $Na_2O$  на  $K_2O$  сопровождается увеличением плотности ( $\rho$ ) NaKBSi стекол вплоть до молярного отношения  $K_2O/(K_2O/Na_2O) \sim 0,75$  (Таблица 1), что может быть связано с уплотнением структуры за счет заполнения пустот в кремневоборокислородном каркасе стекла более крупными катионами калия. С другой стороны, увеличение ионного радиуса катиона приводит к увеличению молярного объема стекла, а значит, к уменьшению  $\rho$ , что наблюдается при переходе к чистому KBSi стеклу. Двухфазные NaKBSi стекла прозрачны в видимой области спектра (коэффициент пропускания  $\geq 90$  %). На спектральных зависимостях пропускания в ИК-диапазоне обнаружены полосы, характерные для воды, гидроксильных групп и структурных группировок  $[SiO_{4/2}]$ ,  $[BO_{3/2}]$  и  $[BO_{4/2}]$ . Исследование электрических свойств двухфазных NaKBSi стекол показало, что они

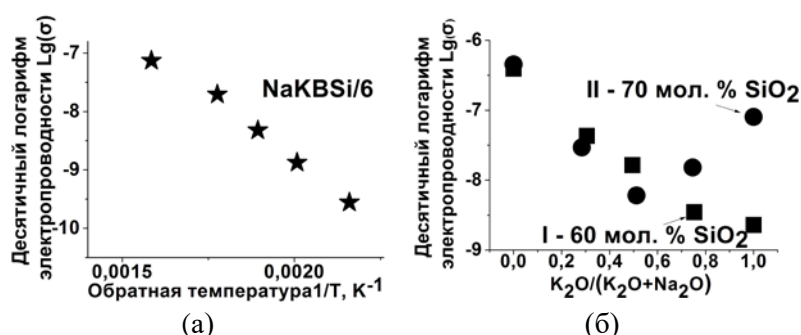


Рисунок 3 – Типичная температурная зависимость (на примере стекла NaKBSi/6) (а) и концентрационные зависимости (б) электропроводности двухфазных NaKBSi стекол.

проявляют ионный тип проводимости; температурная зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) стекол (рисунок 3 а) имеет вид, типичный для силикатных стекол. Значения энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) находятся в пределах  $19 \div 35$  ккал, что характерно для диэлектриков.

При этом электропроводность двухфазных стекол зависит от типа ликвационной структуры стекла: самыми высокими значениями  $\sigma$  обладают стекла с двухкаркасной структурой, более низкими – стекла с микроликвационной структурой. При определенных условиях наблюдается отклонение концентрационных зависимостей  $\sigma$  от аддитивности (рисунок 3 б), обусловленное проявлением полищелочного эффекта. При исследовании химической устойчивости синтезированных двухфазных NaKBSi в 3М растворах HCl и HNO<sub>3</sub> показано, что скорость их выщелачивания не зависит от

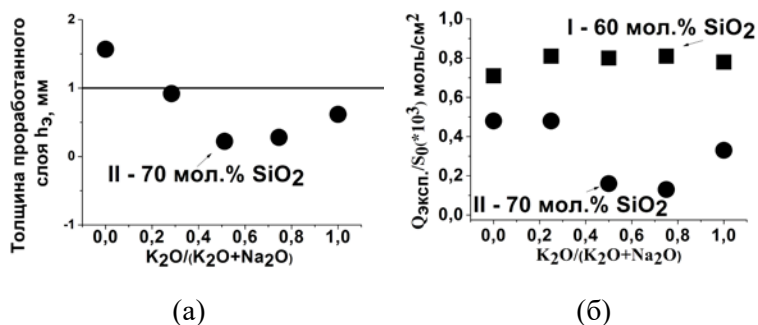


Рисунок 4 – Зависимости толщины проработанного слоя (а) и количества  $V_2O_5$ , перешедшего с единицы поверхности образцов (б) от молярного отношения щелочных оксидов в двухфазных NaKBSi стеклах. Выщелачивание в 3М HCl при кипячении в течение 5 ч.

выщелачивании стекол с двухкаркасной структурой в 3М растворах  $HNO_3$

наблюдается ожидаемое практически полное извлечение из стекла щелочноборатных компонентов при сохранении кремнеземного каркаса,

Обозначение стекла	Пористость $W$ ,		Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$ г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность $S_{уд}$ м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор $D$ , нм
	см <sup>3</sup> /г	см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>			
МИП-(NaKBSi/3)	0,39	0,46	1,23	129	7
МИП-(NaKBSi/6)	0,16	0,26	1,690	167	4

благодаря чему получены ПС МИП (таблицы 3 и 5), использованные для создания композиционных материалов. По данным РФА синтезированные ПС рентгеноаморф-

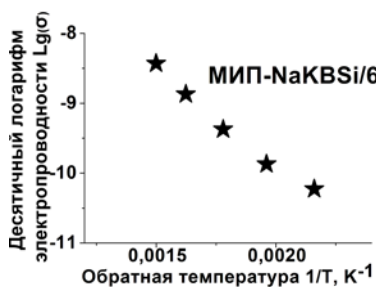


Рисунок 5 – Типичная температурная зависимость электропроводности NaKBSi стекла

практически вдвое выше, чем у ПС из ДФС, содержащего только один щелочной оксид (8 мол. %  $Na_2O$ ). Результаты исследования НКМ, содержащих сегнетоэлектрик  $KNO_3$  (раздел 3.1.3), полученных на основе ПС NaKBSi

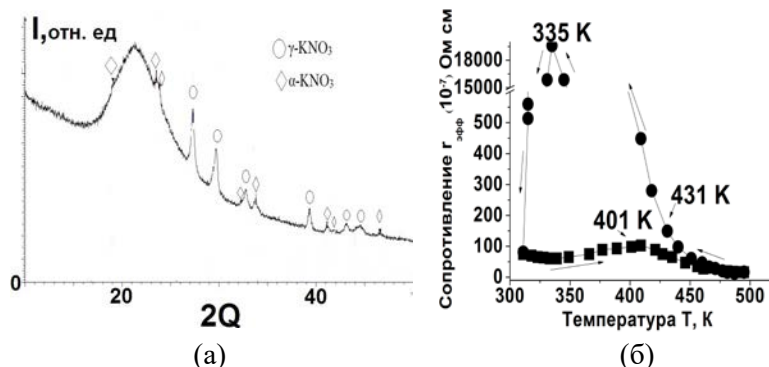


Рисунок 6 – Дифрактограмма (а) и температурная зависимость сопротивления (б) НКМ-(МИП-NaKBSi/6).

стекло, представлены на рисунке 6. По данным РФА (рисунок 6 а), в

вида аниона кислоты, а зависит от состава ДФС и типа ликвационной структуры. Экстремум на концентрационных зависимостях толщины проработанного слоя и количества извлеченного  $V_2O_5$  (рисунок 4) также свидетельствует о проявлении полищелочного эффекта. При

синтезированных нанокompозитах помимо стабильной  $\alpha$ - $\text{KNO}_3$  фазы присутствует сегнетоэлектрическая фаза  $\gamma$ - $\text{KNO}_3$ , которая сохраняется в НКМ вплоть до комнатной температуры в отличие от массивного образца нитрата калия. В результате дополнительной термообработки НКМ при  $200^\circ\text{C}$  содержание  $\gamma$ - $\text{KNO}_3$  фазы в нем увеличивается. Показано, что электрические свойства композита (рисунок 6 б) определяются свойствами допанта и степенью его дисперсности. Экстремумы на кривых электрического сопротивления при нагреве и охлаждении, а также резкие изменения хода кривых связаны с фазовыми переходами (ФП) в  $\text{KNO}_3$ . Видно, что ФП в наноструктурированной сегнетоэлектрической  $\gamma$ - $\text{KNO}_3$  фазе композита имеют температурный сдвиг по сравнению с массивным  $\text{KNO}_3$ , который зависит от размеров пор ПС, на основе которого НКМ был изготовлен. Температурный интервал существования этой фазы в нашем случае ( $D \sim 4$  нм) составляет  $\sim 62$  К, что существенно превышает его расширение до  $\sim 20$  и  $37$  К в образцах НКМ на основе диэлектрических ПС с более крупными порами (160 и 23 нм соответственно) [12].

**Раздел 3.2.** посвящен исследованию  $\text{NaFeBSi}$  стекол и материалов на их основе.

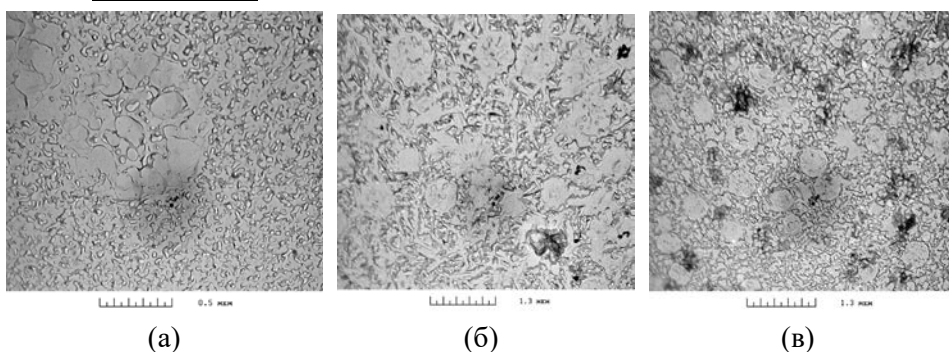


Рисунок 7 – Электронномикроскопические фотографии двухфазного стекла  $\text{NaFeBSi}/1$ , термообработанного по разным режимам  $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ : (а) 550/130; (б) 650/10; (в) 700/2.

Исследование структуры термообработанных  $\text{NaFeBSi}$  стекол (раздел 3.2.1.1) показало, что все стекла (таблица 2) обладают двухфазной структурой и содержат включения

агломератов железосодержащей фазы дендритной либо сферолитной формы (рисунок 7). Видно, что при увеличении температуры тепловой обработки стекла происходит уменьшение размера железосодержащих агломератов и более равномерное их распределение по объему образца. Такое же влияние режима термообработки на

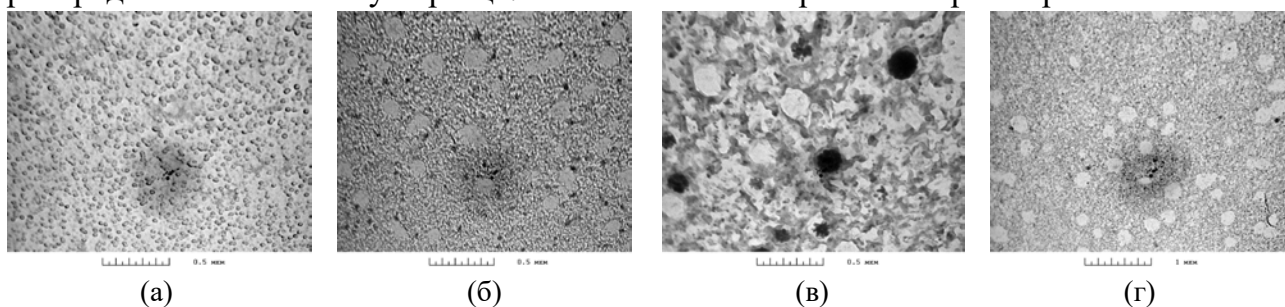


Рисунок 8 – Электронно-микроскопические фотографии стекла  $\text{NaFeBSi}/2$ , термообработанного по режимам  $T, ^\circ\text{C}/t, \text{ч}$ : (а) отжиг; (б) 550/130; (в) 650/10; (г) 700/2

ликвационную структуру НБС стекла с меньшим содержанием железа ( $\text{NaFeBSi}/2$ ), которое было использовано для получения ферромагнитных ПС и НКМ с мультифер-

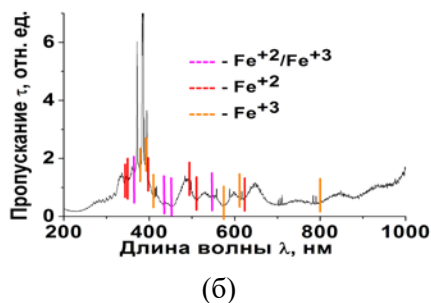
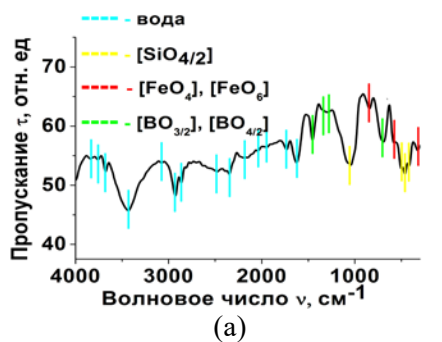


Рисунок 9 – Типичные спектральные зависимости пропускания двухфазных NaFeBSi стекол (на примере NaFeBSi/2)

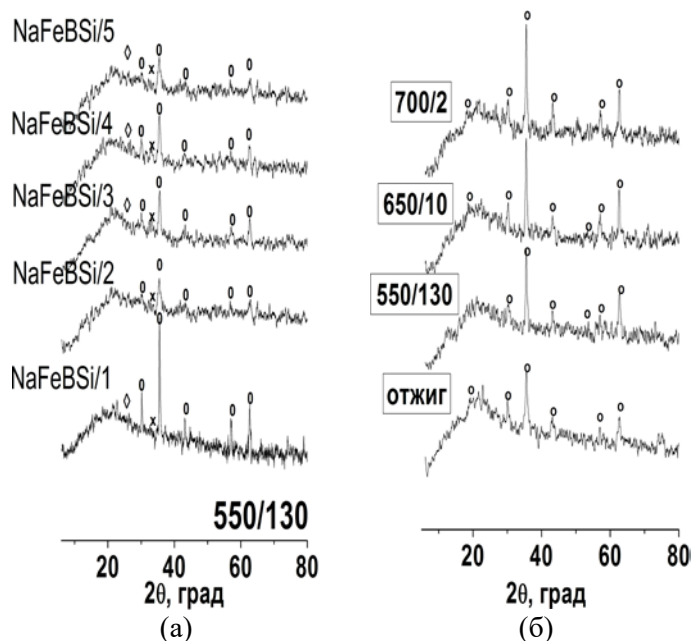


Рисунок 10 – Типичные дифрактограммы исследованных двухфазных NaFeBSi стекол: (а) термообработка при 550 °С 130 ч; (б) двухфазное стекло NaFeBSi/2. Фазы: 0 – магнетит ( $Fe_3O_4$ ), x – гематит ( $Fe_2O_3$ ),  $\diamond$  - кварц ( $SiO_2$ ).

роидными свойствами, демонстрирует рисунок 8. Установлено, что в NaFeBSi стеклах железо находится в двух степенях окисления  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и образует координационные группы двух типов  $[FeO_4]$  и  $[FeO_6]$  (рисунок 9). Обнаружено, что во всех исследованных двухфазных NaFeBSi стеклах формируется кристаллическая фаза магнетита ( $Fe_3O_4$ ) (рисунок 10) с размером частиц  $Fe_3O_4$  в диапазоне 9 – 28 нм.

Температурные зависимости логарифма электропроводности исследованных NaFeBSi стекол (рисунок 11) имеют вид, типичный для силикатных стекол, за исключением стекла NaFeBSi/1, обогащенного железом и термообработанного при повышенной температуре (особенно при 700 °С).

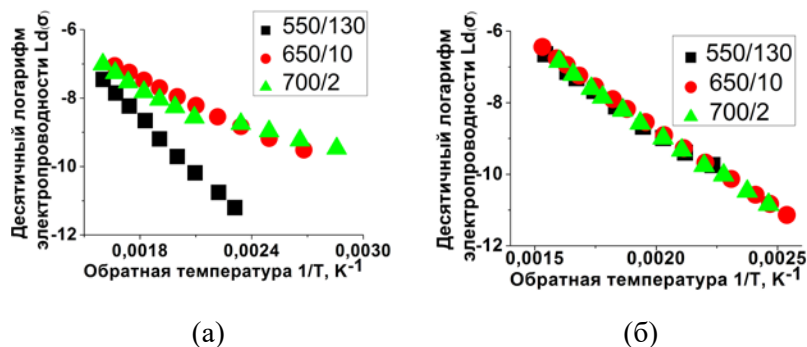


Рисунок 11 – Температурные зависимости электропроводности двухфазных NaFeBSi/1(а) и NaFeBSi/2 (б) (типичная для остальных) стекол с разной термообработкой.

В отличие от стекол, для которых характерен ионный тип проводимости ( $E_a \sim 20 \div 26$  ккал), например NaFeBSi/2, в случае стекла NaFeBSi/1 можно предположить наличие смешанного ионно-электронного типа проводимости ( $E_a \sim 8 \div 11$  ккал), о чем, помимо значений  $E_a$ , говорит изменение наклона температурной зависимости электропроводности. Исследование химической устойчивости двухфазных NaFeBSi стекол в 3 М растворах

НСI показало, что характер извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  из этих стекол аналогичен выходу данных компонентов из химически нестойкой фазы  $\text{NaBSi}$  стекол без железа.

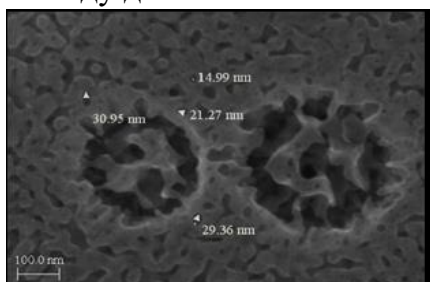


Рисунок 12 – СЭМ изображение поверхности МИП-( $\text{NaFeBSi}/2$ )

Судя по скорости извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$ , для сквозного выщелачивания образцов (толщиной 0,5 мм), например, стекла  $\text{NaFeBSi}/2$ , термообработанного при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , достаточно 2 ч. При этом извлекается примерно 90% железа (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{вал})$ ) от содержания в стекле. При выдерживании выщелоченного стекла в кислоте, например, в течение 6 ч, вы-

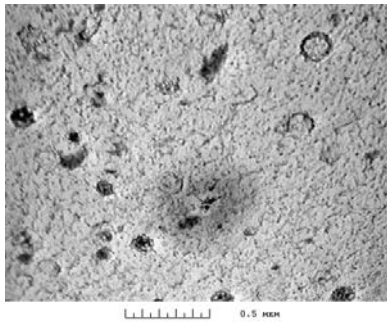
ход  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{вал})$  немного увеличивается (до  $\sim 96\%$ ), возможно, за счет извлечения железа из агломератов (рисунки 7, 8, 12). При более длительной кислотной обработке кинетические зависимости выходят на плато. В результате были получены пористые стекла МИП- $\text{NaFeBSi}/2$  (таблица 3), которые обладают следующими параметрами порового пространства: пористость ( $W$ )  $\sim 0,24\text{ см}^3/\text{г}$  ( $0,34\text{ см}^3/\text{см}^3$ ); кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ )  $\sim 1,710\text{ г}/\text{см}^3$ ; удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$   $\sim 88\text{ м}^2/\text{г}$ ; средний диаметр пор  $D \sim 5,0\text{ нм}$ . Для получения

железосодержащих ПС МАП- $\text{NaFeBSi}/2$  исследовали химическую устойчивость ПС МИП в 0,5 М растворе КОН при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от соотношения площади поверхности образцов к объему раствора ( $S_0/V_{\text{р-ра}}$ ) и длительности щелочной обработки образцов.

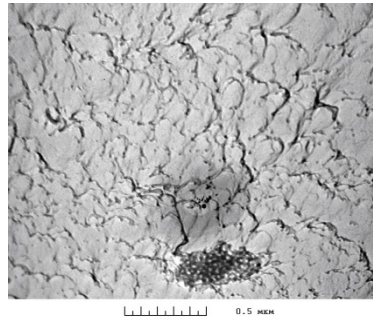
$S_0/V_{\text{р-ра}} \sim 0,03\text{ см}^{-1}$					
Время травления $t, \text{ ч}$	Пористость $W,$		Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}, \text{ г}/\text{см}^3$	Удельная поверхность пор $S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор $D, \text{ нм}$
	$\text{см}^3/\text{г}$	$\text{см}^3/\text{см}^3$			
2	0,47	0,50	1,145	45,4	36,5
4	0,56	0,55	0,945	62,4	38,5
6	0,85	0,65	0,792	86,1	42,4
$S_0/V_{\text{р-ра}} \sim 0,007\text{ см}^{-1}$					
2,5	0,59	0,56	1,036	61,0	$\sim 5,0$ и $50\text{--}60\text{ нм}$

Показано, что в процессе щелочного травления ПС в течение  $2 \div 6\text{ ч}$ , в основном, извлекается вторичный кремнезем (например, в пересчете на  $\text{SiO}_2$   $2,3 \cdot 10^{-4} \div 9,3 \cdot 10^{-4}\text{ г-ат.}/\text{см}^2$  соответственно при  $S_0/V_{\text{р-ра}} \sim 0,03\text{ см}^{-1}$ ), за счет чего увеличивается пористость, средний диаметр пор и кажущаяся плотность ПС (таблица 6). При этом, в отличие от  $\text{NaBSi}$  стекол без железа, значения  $S_{\text{уд}}$  также увеличиваются, что может быть обусловлено образованием дополнительных пустот при разрушении железосодержащих агломератов. Выход  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{вал.})$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $1,5 \cdot 10^{-7} \div 3,6 \cdot 10^{-7}\text{ г-ат.}/\text{см}^2$  и  $1,19 \cdot 10^{-5} \div 3,19 \cdot 10^{-5}\text{ г-ат.}/\text{см}^2$  соответственно) из ПС МИП в щелочной раствор при этом значении  $S_0/V_{\text{р-ра}}$  существенно меньше. Обнаружено, что соотношение  $S_0/V_{\text{р-ра}}$  оказывает влияние и на параметры структуры ПС МАП (таблица 6). Например, при  $S_0/V_{\text{р-ра}} \sim 0,007\text{ см}^{-1}$  образцы ПС МАП- $\text{NaFeBSi}/2$ , полученные в результате указанного щелочного травления, обладают бимодальной структурой порового пространства.





(a)



(б)

Рисунок 13 – Электронномикроскопические фотографии (а) МИП-(NaFeBSi/2) и (б) МАП-(NaFeBSi/2)

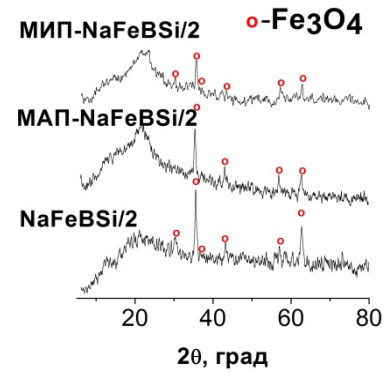
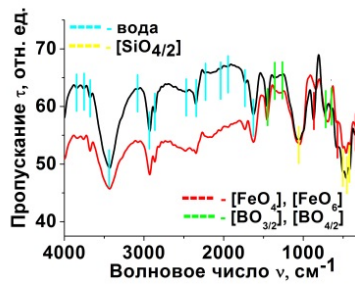
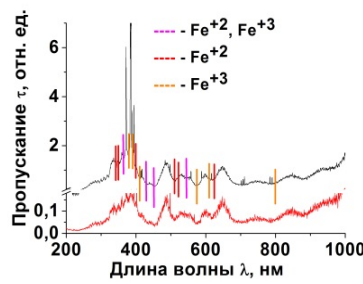


Рисунок 14 – Дифрактограммы двухфазного и пористых NaFeBSi стекла

Судя по данным ПЭМ (рисунок 13), следы железосодержащих агломератов, присутствовавших в ДФС стеклах, сохраняются в образцах после их сквозного химического травления. В ПС обнаруживается кристаллическая фаза магнетита ( $Fe_3O_4$ ) (рисунок 14), кажущееся увеличение содержания которой в стекле МАП (по сравнению с ПС МИП обусловлено относительным уменьшением кремнезема в образцах в результате



(a)

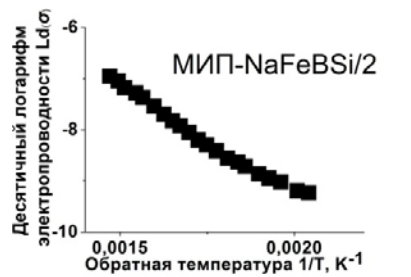


(б)

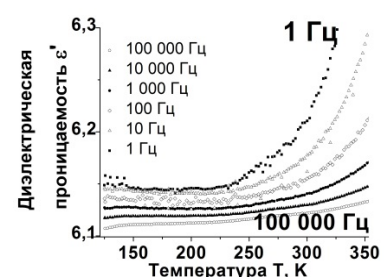
Рисунок 15 – Зависимости пропускания NaFeBSi/2стекло (ДФС - черная кривая; МИП - красная кривая) в средней ИК- (а) и видимой (б) областях спектра.

его растворения в растворе КОН. Положение основных пиков на спектральных зависимостях пропускания NaFeBSi ДФС и ПС практически совпадает (рисунки 9 и 15), что свидетельствует о присутствии в них

идентичных структурных группировок. Уменьшение пропускания ПС МИП по сравнению с ДФС связано с наличием в ПС дополнительных рассеивателей, основными из которых являются поры. При исследовании электрических свойств ПС из NaFeBSi стекло установлено качественное сходство температурных зависимостей



(a)



(б)

Рисунок 16 – Температурные зависимости (а) электропроводности МИП-(NaFeBSi/2); (б) действительной части диэлектрической проницаемости МАП-(NaFeBSi/2) при разных частотах.

проводности и диэлектрической проницаемости при низких температурах (рисунок 16),

что обеспечивает корректность измерения электрических свойств нанокомпозитов, синтезированных на основе матриц из этих ПС. У пористых NaFeBSi стекло наблюдается магнитный гистерезис (рисунок 17 а), ширина петель которого при повышении температуры в рассматриваемом интервале уменьшается при температу-

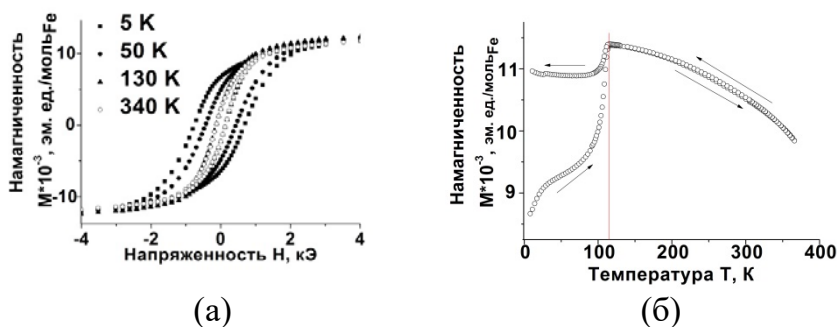


Рисунок 17 – Намагниченность МАП-(NaFeBSi/2) в зависимости от напряженности магнитного поля (а) и температуры (б).

рах ниже 112 К (что соответствует ФП Вервея в магнетите), и остается почти постоянной выше температуры ФП. Видно, что намагниченность компонента, представленного в ПС магнетитом, начинает достигать насыщения в полях  $\sim 2$  кЭ. Величина спонтанного намагничивания синтезированного ферромагнитного ПС составляет  $\sim 1.5 \cdot 10^4$  эм.ед./моль<sub>Fe</sub>. Температурная зависимость M, измеренной в поле напряженностью 2 кЭ, необратима ниже и обратима выше температуры ФП (рисунок 17 б).

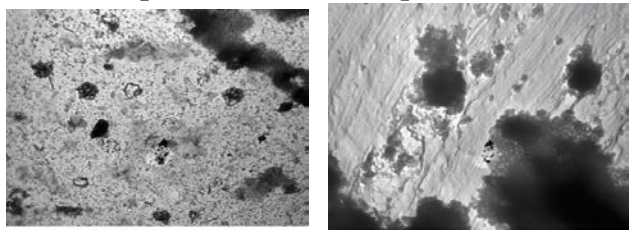


Рисунок 18 – Электронномикроскопические фотографии (а) НКМ-(МИП-NaFeBSi/2); (б) НКМ-(МАП-NaFeBSi/2)

В образцах НКМ на основе матриц из ПС NaFeBSi на фоне двухкаркасной структуры обнаруживаются включения железосодержащей фазы и допанта (рисунок 18). В образцах НКМ, созданных на основе ПС МАП, заполнение пор происходит более интенсивно, что обусловлено большим

размером пор ПС. В структуре НКМ, наряду с  $Fe_3O_4$ , при комнатной температуре присутствует стабильная  $\alpha-KNO_3$  фаза,

а также метастабильная сегнетоэлектрическая  $\gamma-KNO_3$  фаза, которая обнаруживается в образцах НКМ даже после их длительного хранения при атмосферном давлении и комнатной температуре (рисунок 19). На электрические свойства синтезированных ферромагнитных НКМ влияет присутствие допанта (рисунок 20): экстремумы на температурных зависимостях электропроводности и диэлектрической проницаемости обусловлены ФП в наноструктурированном нитрате калия, которые имеют температурный сдвиг по

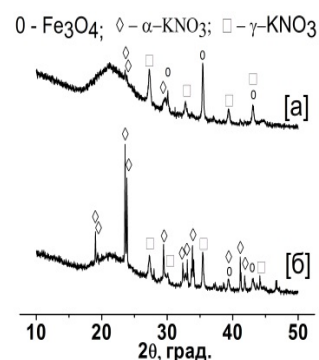


Рисунок 19 – Дифрактограммы НКМ-(МИП-NaFeBSi/2) [а] до и [б] после хранения в течение 1 года.

сравнению с массивным  $KNO_3$ . При увеличении температуры наблюдается рост диэлектрической проницаемости НКМ. Одновременно с этим для НКМ на основе

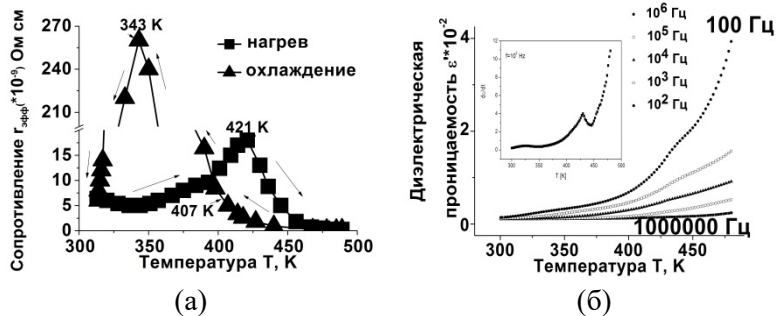


Рисунок 20 – Температурные зависимости электрического сопротивления (а), действительной части диэлектрической проницаемости при разных частотах в режиме охлаждения (б) образцов НКМ-(МИП-NaFeBSi/2).

матриц из ферромагнитных ПС характерен магнитный гистерезис, ширина петли которого, как и в случае с исходными матрицами, уменьшается при температурах ниже температуры ФП Вервея и остается почти постоянной выше температуры ФП

(рисунок 21 а). Значения  $M$  снижаются при переходе от пустой ПС-матрицы к НКМ, что может быть связано со снижением относительного содержания магнетита в НКМ по сравнению с матрицей (рисунок 21 б). Из этого рисунка видно, что температура резкого уменьшения намагниченности НКМ, соответствующая ФП Вервея в магнетите, смещается в сторону более низких температур при введении сегнетоэлектрического компонента.

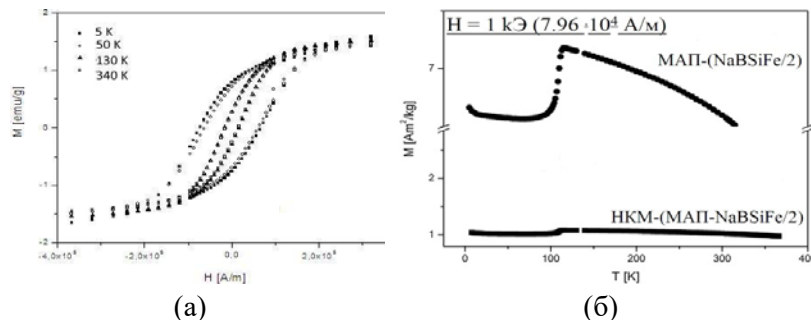


Рисунок 21 – Намагниченность НКМ-МАП-(NaFeBSi/2) в зависимости от напряженности магнитного поля (а) и температуры (в сравнении с МАП-матрицей) (б).

В **Заключении** подведены итоги диссертационной работы, сформулированы ее основные результаты.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Синтезированы новые двухфазные стекла системы  $x Na_2O - (8-x) K_2O - (92-y) V_2O_5 - y SiO_2$  ( $x = 0 \div 8$  мол. %,  $y = 60$  либо  $70$  мол. %) методом варки из шихты и последующей термообработки при  $550^\circ C$  в течение 24 ч (стекла с 60 мол. %  $SiO_2$ ) или 144 ч (стекла с 70 мол. %  $SiO_2$ ). Впервые проведено комплексное исследование влияния введения второго щелочного оксида ( $K_2O$ ) на ликвационную структуру, плотность, спектрально-оптические, электрические свойства и химическую устойчивость синтезированных стекол.

Обнаружено, что в результате термообработки по выбранным температурно-временным режимам в натриевокалиевоборосиликатных стеклах в зависимости от их состава формируется один из трех типов ликвационной структуры: капельная структура с диаметром капель 15-30 нм, микроликвационная структура капельно-канальной формы с диаметром каналов 8-10 нм, двухкарасная структура со

взаимопроникающими фазами с диаметром ликвационных каналов 10-30 нм. Стекла с двухкаркасной структурой использованы для получения нанопористых (радиус пор 4-7 нм) диэлектрических стекол.

Установлено, что в синтезированных двухфазных натриевокалиево-боросиликатных стеклах увеличение доли  $K_2O$  сопровождается увеличением их плотности (при молярном отношении  $K_2O/(K_2O/Na_2O)$  от 0 до 0,75).

Показано, что введение в натриевоборосиликатные стекла оксида калия взамен оксида натрия приводит к отклонению концентрационных зависимостей транспортных свойств (электропроводности, химической устойчивости) двухфазных стекол от аддитивности, характер которого обусловлен проявлением и полищелочного эффекта, и влиянием типа ликвационной структуры стекла.

Синтезированы методом варки из шихты новые железосодержащие натриевоборосиликатные стекла, содержащие 15÷25 мас. % оксида железа (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ), и проведена их термическая обработка в интервале 550 – 700 °С для формирования двухкаркасной структуры в результате фазового разделения.

Установлено, что в железосодержащих стеклах на фоне двухкаркасной структуры, характерной для натриевоборосиликатных стекол и образованной взаимопроникающими кремнеземной и щелочноборатной фазами, присутствуют наноразмерные железосодержащие агломераты, состоящие в основном из магнетита. Размеры частиц магнетита (9 – 28 нм) зависят от количества введенного оксида железа и температуры термообработки стекла.

Разработана методика синтеза и на основе двухфазного стекла состава (по синтезу, мас. %) ~ 5  $Na_2O$ , 15  $B_2O_3$ , 60  $SiO_2$ , 20  $Fe_2O_3$  впервые получены железосодержащие пористые стекла типа МИП в форме пластин толщиной 0.5-2 мм, а также типа МАП в форме пластин толщиной 0.5; исследована морфология их порового пространства и свойства (спектрально-оптические, электрические и магнитные).

Установлено, что синтезированные железосодержащие пористые стекла обладают объемной пористостью ~ 0,3  $см^3/см^3$  либо ~ 0,6  $см^3/см^3$ , средним диаметром пор ~ 5 нм либо бимодальной структурой пор (средний диаметр пор  $D_1$  ~ 5 нм и  $D_2$  ~ 50-60 нм), удельной поверхностью пор ~ 90 либо ~ 50  $м^2/г$ , для типов МИП и МАП соответственно, и содержат кристаллическую фазу магнетита  $Fe_3O_4$ .

Показано, что в синтезированных двухфазных и пористых стеклах, железо находится в двух степенях окисления  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и образует координационные группы двух типов  $[FeO_4]$  и  $[FeO_6]$ .

Обнаружено, что синтезированные железосодержащие пористые стекла обладают низкими значениями электропроводности и диэлектрической

проницаемости, что дает возможность проводить корректные измерения электрических свойств нанокompозитов, синтезированных на основе данных пористых стекол. Помимо этого, пористые стекла обладают ферромагнитными свойствами, о чем свидетельствует наличие гистерезиса на зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля, которая достигает насыщения при  $\sim 2$  кЭ.

Разработан способ синтеза и впервые получены новые наноструктурированные композиционные материалы на основе матриц из синтезированных диэлектрических и ферромагнитных нанопористых стекол путем внедрения в них сегнетоэлектрика (на примере  $\text{KNO}_3$ ) из водно-солевого раствора. Исследованы структура и свойства (электрические, магнитные) композитов.

Обнаружено, что при внедрении нитрата калия в синтезированные пористые стекла со средним диаметром пор 4 - 7 нм, либо с бимодальной структурой пор (средний диаметр пор  $D_1 \sim 5$  нм и  $D_2 \sim 50-60$  нм), в них формируется фаза  $\gamma\text{-KNO}_3$ , которая остается стабильной в более широком температурном интервале (вплоть до комнатной температуры) по сравнению как с объемным образцом нитрата калия, так и с  $\text{KNO}_3$ , внедренным в различные пористые матрицы, включая пористые стекла, но с более крупными порами. Дополнительная термообработка при  $200^\circ\text{C}$  приводит к повышению содержания фазы  $\gamma\text{-KNO}_3$ .

Показано, что синтезированные нанокompозиционные материалы на основе матриц из ферромагнитных железосодержащих пористых стекол вследствие присутствия в них  $\gamma\text{-KNO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладают двумя типами упорядочения (электрическим и магнитным), о чем свидетельствует рост диэлектрической проницаемости при увеличении температуры и наличие магнитного гистерезиса на зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля.

### **Список основных публикаций по теме диссертации**

#### **Статьи в научных журналах из перечня ВАК**

1. **Пшенко, О.А.** Химическая устойчивость двухфазных железосодержащих натриево-боросиликатных стекол в растворах  $\text{HCl}$  / О.А. Пшенко, И.Н. Анфимова, Т.Г. Костырева, Л. Ф. Дикая, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 858-860.
2. Столяр, С.В. Электропроводность стекол системы  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / С. В. Столяр, **О. А. Пшенко**, М. Ю. Конон, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 829-831.
3. Лапшин, А. Е. Структура сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$ , сформированной в матрице нанопористого стекла / А. Е. Лапшин, М. Ю. Арсентьев, **О. А. Пшенко**, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 817-819.
4. **Пшенко, О. А.** Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла / О. А. Пшенко, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова, К. Rogacki, A. Ciżman, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 2. – С. 215-222.
5. **Пшенко, О. А.** Новые стеклообразные нанокompозиты, содержащие фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-KNO}_3$  / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, М. Ю. Арсентьев, И. А. Дроздова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 5. – С. 687-693.

6. **Пшенко, О. А.** Исследование железосодержащих натриевоборосиликатных двухфазных и пористых стекол методами оптической спектроскопии / О. А. Пшенко, М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла – 2016. – Т. 42. – № 1. – С. 47-53.
7. Волкова, А. В. Электрокинетические свойства железосодержащих микропористых стекол / А. В. Волкова, Л. Э. Ермакова, Е. А. Кашпурина, **О. А. Пшенко**, Т. В. Антропова // Физика и химия стекла – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 446-449.

#### Статьи в научных журналах

1. Cizman, A. Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics / A. Cizman, W. Bednarski, T.V. Antropova, **O. Pshenko**, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Waplak, R. Poprawski // Composites: Part B. – 2014. – N 64. – P. 16-23.
2. Cizman, A. Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites / A. Cizman, K. Rogacki, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. Antropova, **O. Pshenko** and R. Poprawski // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 649. – P. 447-452.

#### Патенты

1. Патент RU 2540754 "Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами" / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.
2. Патент RU 2594183 «Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла» / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22.

#### Публикации в материалах научных мероприятий

1. **Пшенко, О. А.** Исследование двухфазных натриевокалиевоборосиликатных стекол методами оптической спектроскопии / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. В. Кухтевич, Г. Ф. Головина, И. Н. Анфимова // Сборник трудов IX Международной конференции «Прикладная Оптика 2010» (18 – 22 октября 2010 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Ред.-изд-й центр ГУАП, 2010. – Т. 2. – С. 39-42.
2. **Пшенко, О. А.** Синтез и исследование структуры, химической устойчивости и оптических свойств двухфазных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / О. А. Пшенко // Тезисы докладов XI Молодежной научной конференции ИХС РАН (09 – 10 декабря 2010 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2010. – С. 125-127.
3. Antropova, T. Structure of the magnetic phase-separated and nano porous glasses / T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Poljakova, **O. Pshenko**, S. Stolyar, T. Kostyрева // Abstr. Tenth Seminar «Porous Glasses - Special Glasses» PGL'2011. (30 August – 3 September 2011, Wroclaw). – Wroclaw. 2011.– P. 10.
4. **Пшенко, О. А.** Структура и структурно-чувствительные свойства двухфазных стекол системы  $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (R=Na, K) / О. А. Пшенко, С. В. Столяр, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, М. Ю. Конон // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 4 т. (25 – 30 сентября 2011 г., Волгоград). – Волг.: ИУНЛ ВолГТУ, 2011. – Т. 2. – С. 523.
5. **Пшенко, О. А.** Оптические свойства двухфазных стекол системы  $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (R = Na, K) / О. А. Пшенко, И. В. Кухтевич, З. Г. Тюрнина, О. Н. Королева // Сборник трудов 10-й Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (4 – 7 октября, 2011 г., Саранск). – С: Издательство Мордовского университета, 2011. – С. 81.
6. **Пшенко, О. А.** Электрические свойства двухфазных и пористых стекол системы  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / О. А. Пшенко // Тезисы докладов XII Молодежной научной конференции ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы для молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения» К 80-летию академика Я. Б. Данилевича (23 ноября 2011 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2011. – С. 14.
7. **Пшенко, О. А.** Получение нанопористых магнитных матриц из двухфазных железосодержащих натриевоборосиликатных стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, С. В. Лурье, Т. Г. Костырева // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2012» с элементами научной школы для молодежи (21 – 25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле). - - М.: Издательство МИТХТ, 2012. – С.353.
8. **Пшенко, О. А.** Синтез и электрические свойства нанокompозитов <Пористое стекло +  $\text{KNO}_3$ > / О. А. Пшенко // Тезисы докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с

элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И. В. Гребенщикова) (9 – 10 июля 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 81-84.

9. **Пшенко, О. А.** Наноструктурированные магнитные стеклообразные пористые матрицы на основе железосодержащей оксидной натриевоборосиликатной системы / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова // Сборник трудов 11-той Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано- микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2 – 5 октября 2012 г., Саранск). – С.: Издательство Мордовского университета, 2012. – С. 53.

10. Антропова, Т. В. Нанопористые магнитные матрицы для композитов со свойствами мультиферроиков / Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, **О. А. Пшенко**, С. В. Лурье, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова, Т. Г. Костырева // Тезисы докладов III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» (19 – 22 ноября 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 169.

11. **Пшенко, О. А.** Исследование полищелочного эффекта в стеклообразующей системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , используемой для синтеза нанопористых диэлектрических матриц / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, Т. Г. Костырева, Г. Ф. Головина // Тезисы докладов III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» (19 – 22 ноября 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 404.

12. **Пшенко, О. А.** Синтез сегнетоэлектрических композитных материалов на основе нанопористых стеклообразных оксидных матриц / О. А. Пшенко // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (2 – 5 апреля 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Издательство Соло, 2013. – Нанохимия и наноматериалы. – С. 68-70.

13. Antropova, T. Structure and properties of the ferriferous nano porous vitreous matrixes / T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, **O. Pshenko**, A. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski // Book of abstracts of The 23<sup>rd</sup> International Congress on Glass (1 – 5 July 2013, Prague). – P., 2013. – P. 286-287.

14. **Pshenko, O. A.** Nanoporous magnetic silicate matrixes / O. A. Pshenko, T. V. Antropova // Abstract book of The 17th International Zeolite Conference (17th IZC) (7 – 12 July 2013, Moscow, Russia). – M.: 2013. – P. 404.

15. **Pshenko, O. A.** Nanocomposites “porous glass- $\text{KNO}_3$ ”: structure and electric properties / O. A. Pshenko, M. Yu. Arsent'ev, T. V. Antropova, A. E. Lapschin, I. N. Anfimova // Abstract book of The 17th International Zeolite Conference (17th IZC) (7 – 12 July 2013, Moscow, Russia). – M.: 2013. – P. 571-572.

16. Rysiakiewicz-Pasek, E. Dielectric properties of ferroelectrics embedded into magnetic porous glasses / E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, M. Lukaszewicz, R. Poprawski, T. Antropova, **O. Pshenko** // Abstract book of 17 Intern. Conf. on Composite Structures (17 – 21 June 2013, Porto). – P., 2013. – P. 99.

17. **Пшенко, О. А.** Новые стеклообразные нанокompозиты, содержащие фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-KNO}_3$  / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, А. Е. Лапшин, Т. Г. Костырева, Л. Н. Куриленко // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 134-135.

18. **Пшенко, О. А.** Структура железосодержащих двухфазных и пористых стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Анфимова, И. А. Дроздова, И. Г. Полякова // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 136-137.

19. Головина, Г.Ф. ИК-спектроскопическое исследование двухфазных натриевоборосиликатных стекол с добавками железа / Г. Ф. Головина, **О. А. Пшенко** // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 61-62.

20. Poprawski, R. Physical properties of magnetic porous glass-based multiferroics nanocomposites / R. Poprawski, A. Gizman, K. Rogacki, **O. Pshenko**, T. Antropova // Тезисы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6 – 8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 27.

21. Antropova, T. New nanocomposite ferroelectric and multiferroic materials based on the porous glasses / T. Antropova, **O. Pshenko**, I. Drozdova, I. Polyakova, M. Arsent'ev // Abstract 6<sup>th</sup> International FEZA Conference (8 – 11 September 2014, Leipzig). – L, 2014. – P. 272.

22. **Пшенко, О. А.** Разработка химической технологии, синтез и исследование структуры новых магнитных нанопористых стекол / О. А. Пшенко // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10 – 12 декабря 2014 г, Санкт-Петербург). – СПб. : ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 213-215.
23. Cizman, A. Physical properties and novel magnetic porous glass-based ferroelectric-ferromagnetic multiferroic nanocomposites / A. Cizman, R. Poprawski, K. Rogacki, T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, **O. Pshenko**. // Abstr. 13 European Meeting on ferroelectricity EMF 2015 (28 June – 3 July 2015, Porto). – P., 2015.
24. **Пшенко, О. А.** Железосодержащие ферромагнитные пористые стекла и композитные мультиферроики нового поколения на их основе / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова // Сборник материалов междисциплинарного молодежного научного форума «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015» (20 – 22 октября 2015, Санкт-Петербург). – М. : ООО «БУКИ ВЕДИ», 2015. – С. 267-270.
25. **Пшенко, О. А.** Спектрально-оптические свойства железосодержащих натриевоборосиликатных двухфазных и пористых стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Т. Г. Костырева // Тезисы докладов Региональной конференции – научной школы молодых ученых для научно – исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно – технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» – «INNO-TECH 2015» (22 – 23 октября 2015, Санкт-Петербург). – СПб. : ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2015. – С. 57.
26. **Пшенко, О. А.** Синтез и характеристики новых гетерогенных мультиферроиков на основе железосодержащих ферромагнитных пористых стекол / О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, И. Н. Anfimova, Г. Ф. Головина, Л. Ф. Дикая, Т. Г. Костырева, И. А. Дроздова, М. Ю. Арсентьев // Материалы конференции Научная конференция «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (4 – 5 марта 2016, Санкт-Петербург). – СПб. : ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2016. – С. 173-176.
27. **Pshenko, O.** Multiferroic nanocomposites based on ferromagnetic nanoporous vitreous matrixes / O. Pshenko, T. Antropova, M. Arsent'ev, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman // Abstract of «The 24<sup>th</sup> International Congress of Glass» ( April, 7-11 2016, Shanghai). – Shanghai. – P. 226.

### Список цитированной литературы

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 867-888.
2. Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Drozdova I., et.al // J. Composites B. - 2016. -Vol. 91. - P. 291-295.
3. Акбашев А. Р., Кауль А.Р. // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 12. – С. 1211–1230.
4. Пак В.Н., Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М.. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе – СПб.: Изд. РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. – 129 с.
5. Антропова Т.В. // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. - СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. – 340с. ISBN: 978-5-4391-0197-9. - С.117-137.
6. Барышников, С.В., Чарная Е.В. и др. // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 594 - 599.
7. Pat. 4233169 USA. Porous Magnetic Glass Structure / Beall G. H. et.al . 11.11.1980.
8. Конон, М.Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – СПб., 2016. – 22 с.
9. Жданов, С. П. // Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. – 1987. – Jg. 36, Hf. 5/6. – S. 817–830.
10. Taylor P., Owen D.G. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – V. 64, N 11. – P. C-158 - C-159.
11. Gutina A., Antropova T., et.al. // Micropor. Mesopor. Mat. – 2003. – V. 58, N 3. – P. 237-254.
12. Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E. et.al // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V.353. – P. 4457-4461.

### Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю д.х.н., Т.В. Антроповой, сотрудникам ИХС РАН И.Н. Anfимовой, Т.Г. Костыревой, Г.Ф. Головиной, к.х.н. Л.Н. Куриленко, Л.Ф. Дикой, к.х.н. С.В. Столяру, к.х.н. М.А. Гирсовой, к.х.н. М.Ю. Конон, Л.А. Дорониной, И.Г. Поляковой, И.А. Дроздовой, д.х.н. А.Е. Лапшину, к.х.н. М.Ю. Арсентьеву, а также сотрудникам СПбГУ д.х.н. Л.Э. Ермаковой и к.х.н. А.В. Волковой; сотрудникам Вроцлавского технологического университета проф. Е. Рысякевич-Пасек и А. Цижман за помощь при выполнении диссертационной работы и полезные замечания при обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций.