

Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия

© С.В. Барышников*, Е.В. Стукова*, Е.В. Чарная**,***, Cheng Tien**, М.К. Lee**, W. Böhlmann****, D. Michel****

* Благовещенский государственный педагогический университет, 675002 Благовещенск, Россия

** Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan 71001, Taiwan

*** Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

**** Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, D-04103 Leipzig, Germany

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 7 июня 2005 г.)

Представлены результаты ЯМР- и диэлектрических исследований NaNO_2 , внедренного в мезопористые матрицы MCM-41 и SBA-15 с размером пор 20, 37 и 52 Å. Проведены измерения скорости спин-решеточной релаксации и формы линии ЯМР ^{23}Na , а также комплексного импеданса в широком температурном интервале, включающем сегнетоэлектрический фазовый переход в объемном NaNO_2 . Показано сосуществование в условиях ограниченной геометрии двух различных фаз нитрата натрия — кристаллической и расплава. Кристаллическая фаза претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход. Доля расплава увеличивается с ростом температуры. Наличие двух фаз объясняет всю совокупность экспериментальных результатов для NaNO_2 в условиях ограниченной геометрии.

Работа выполнена при поддержке National Science Council of Taiwan (грант N 92-2811-M-006-014), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-04001, 04-02-16159) и DFG.

PACS: 77.84.Lf, 76.60.-k, 64.70.Dv, 64.70.Nd

В настоящее время большой интерес вызывают исследования физических свойств систем пониженной размерности: тонких пленок, нитей, малых частиц. К таким системам относятся также материалы, введенные в пористые матрицы с порами нанометрового диапазона. Размерные характеристики материалов в ограниченной геометрии определяются размерами пор, их геометрией, степенью заполнения пор и смачиваемости стенок пор. В первом приближении материалы в порах можно представить как частично связанную сетку малых частиц. Влияние ограниченной геометрии изучалось для веществ, обладающих самыми различными свойствами, включая жидкие кристаллы, металлы в нормальном и сверхпроводящем состояниях, простые, органические и расслаивающиеся жидкости, полимеры, сегнетоэлектрики. Были выявлены значительные размерные эффекты, в том числе вблизи фазовых переходов. Индуцированные ограниченной геометрией изменения многих свойств коррелировали с теоретическими представлениями, развитыми для изолированных малых частиц. Так, например, понижение температур плавления и кристаллизации жидкостей в порах согласуется с моделями плавления сферических наночастиц [1,2]. Однако в других случаях (в частности, для перехода в сверхпроводящее состояние [3]) взаимодействие частиц в порах между собой играло определяющую роль.

Свойства сегнетоэлектриков, введенных в пористые матрицы, исследованы сравнительно мало. Это обу-

словлено в значительной степени сложностью введения сегнетоэлектрических материалов в поры. Результаты исследований нитрита натрия, NaNO_2 , введенного в искусственные опалы, пористые стекла и молекулярные решетки, опубликованы в работах [4–8]. В [4] был обнаружен гигантский рост диэлектрической проницаемости в нанопористых матрицах, заполненных NaNO_2 , в области сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном нитрите натрия. Однако в [8] наблюдалась также временная эволюция диэлектрической проницаемости к значениям, характерным для объемного образца, сопровождающаяся смещением пика скорости спин-решеточной релаксации. Метод дифракции нейтронов был использован для изучения NaNO_2 в пористом стекле в работе [6], в которой был обнаружен эффект аномального увеличения амплитуды колебаний натрия при температурах, превышающих температуры структурных фазовых переходов в объемном нитрите натрия. Результаты измерений спиновой релаксации ^{23}Na в работе [7] были интерпретированы авторами как следствие постепенного размягчения кристаллической решетки NaNO_2 , введенного в пористое стекло. Состояние предплавления было приписано авторами [7] всему количеству NaNO_2 , содержащемуся в порах, что соответствовало отсутствию сегнетоэлектрического фазового перехода для NaNO_2 в ограниченной геометрии. В то же время в [5,8] сообщалось о наблюдении для NaNO_2 в пористом стекле и молекулярных решетках пика спин-решеточной

релаксации, соответствующего сегнетоэлектрическому фазовому переходу. Таким образом, выводы работ, посвященных изучению свойств NaNO_2 в нанопористых матрицах, противоречивы.

В настоящей работе приводятся результаты исследований NaNO_2 , введенного в мезопористые решетки МСМ-41 и SBA-15, методами электрофизики и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Полученные данные описываются моделью размытого плавления нитрита натрия в порах, при котором часть NaNO_2 находится в расплавленном состоянии с высокой ионной подвижностью, а другая часть (с жесткой кристаллической решеткой) обладает свойствами, близкими к свойствам объемного нитрита натрия.

1. Эксперимент

В качестве матриц использовались мезопористые силикатные материалы МСМ-41 и SBA-15. Эти материалы имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок $h_w = 0.6\text{--}0.8\text{ nm}$ и калиброванным размером каналов-пор. По данным электронной микроскопии для МСМ-41 размеры пор составляли порядка 37 \AA (образец № 1) и 20 \AA (образец № 2). Удельная поверхность каналов 984 и $660\text{ m}^2/\text{g}$ для образцов № 1 и 2 соответственно. Размер пор для SBA-15, вычисленный из изотерм адсорбции-десорбции азота, составил 52 \AA (образец № 3). Удельная поверхность каналов $764\text{ m}^2/\text{g}$. Удельный объем пор для молекулярных решеток имеет порядок $1\text{ cm}^3/\text{g}$.

Для внедрения NaNO_2 в нанопоры осуществлялись следующие операции. Приготавливалась смесь обезвоженного порошка МСМ-41 или SBA-15 и нитрита натрия в необходимых пропорциях. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде так, чтобы получить насыщенный раствор. Порошок мезопористого вещества засыпался в раствор таким образом, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из приготовленного порошка при давлении $8000\text{--}10\,000\text{ kg/cm}^2$ прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 mm и толщиной $1\text{--}2\text{ mm}$.

В спектрах порошковой дифракции рентгеновских лучей от приготовленных таким способом образцов имелись только очень слабые узкие линии, соответствующие объемному NaNO_2 . Малая интенсивность узких линий означала, что содержание объемного нитрита натрия не превышало 1% от общего количества NaNO_2 в образце и не могло сказаться на результатах измерений.

Диэлектрические измерения проводились на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 и 10^6 Hz . На частотах 10^2 , 10^3 и 10^4 Hz использовался измеритель импеданса E7-14, на частоте 10^6 Hz — E7-12. В качестве электродов применялась In–Ga-паста. По измерениям комплексного импеданса рассчитывались вещественные части диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости σ образцов.

Измерения спектров ЯМР и времен спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na для NaNO_2 в порах проводились на импульсном спектрометре Avance 400 фирмы Bruker. Ларморовская частота прецессии составляла 105.8 MHz в поле 9.4 T . Скорость спин-решеточной релаксации определялась по восстановлению линии ЯМР после инверсии намагниченности 180° импульсом. Положение линии ЯМР определялось относительно положения линии ^{23}Na в 1 M водном растворе NaCl при 295 K .

После приготовления образцы для удаления адсорбированной воды подвергались вакуумной сушке. Образцы для ЯМР-исследований после этого помещались в ампулы из кварцевого стекла. Перед диэлектрическими измерениями образцы, как правило, дополнительно прогревались при 400 K . Исследования проводились в широком температурном интервале вплоть до 535 K как в случае ЯМР, так и для импеданса. Температурная стабилизация составляла порядка 0.5 K для обоих методов. Для сравнения был также исследован образец поликристаллического NaNO_2 .

2. Результаты

Измерения показали, что для мезопористых матриц МСМ-41 и SBA-15, заполненных NaNO_2 , на частоте 1 MHz наблюдается значительное возрастание диэлектрической проницаемости вблизи и выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном нитрите натрия $T_b = 437\text{ K}$. На рис. 1 представлены результаты измерений для образцов № 1–3 при первом проходе после предварительного прогрева. Диэлектрическая проницаемость заполненной пористой матрицы SBA-15 в максимуме превышает 600 (рис. 1), для

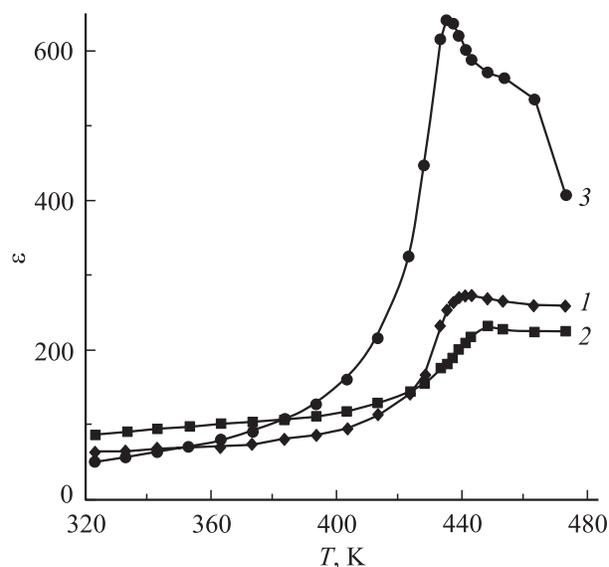


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 1 MHz для мезопористых решеток с введенным в поры NaNO_2 , измеренная после прогрева образцов при 400 K . Номера кривых соответствуют номерам образцов.

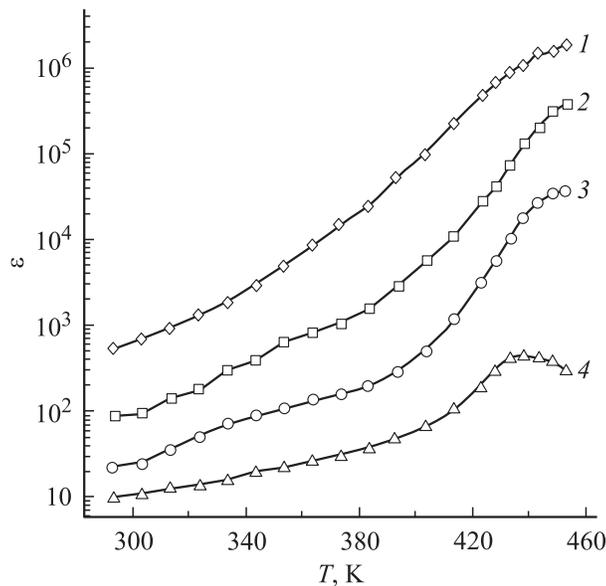


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для МСМ-41 (образец № 2) с введенным в поры NaNO_2 , измеренные на различных частотах при третьем нагреве. f , kHz: 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 10, 4 — 10^3 .

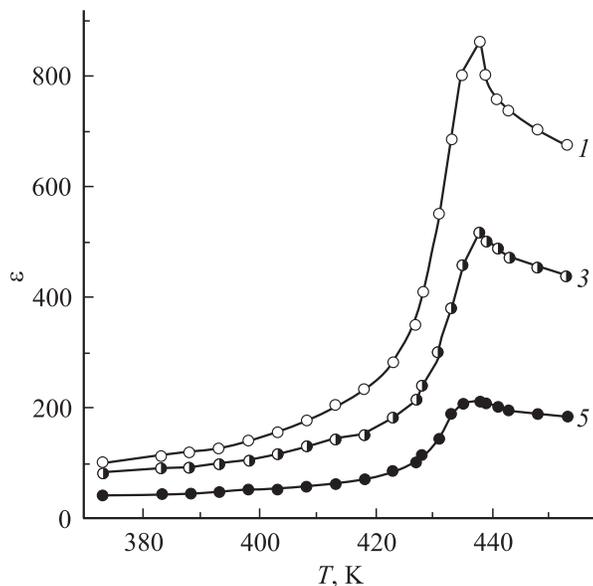


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для МСМ-41 (образец № 1) с введенным в поры NaNO_2 , измеренная при первом, третьем и пятом нагревах.

матриц МСМ-41 (С-16) и МСМ-41 (С-12) (образцы № 1 и 2) наблюдаются несколько меньшие значения, которые тем не менее существенно больше значений ϵ для прессованного поликристаллического NaNO_2 ($\epsilon \sim 100$ при фазовом переходе). Диэлектрическая проницаемость увеличивается с уменьшением частоты, как это видно на примере образца № 2 (рис. 2), и аномалия диэлек-

трической проницаемости при фазовом переходе слабо заметна на низких частотах ($10^2 - 10^4$ Hz).

Результаты измерений диэлектрической проницаемости, представленные на рис. 3 для образца № 1, не подвергавшегося предварительному прогреву, демонстрируют также значительные изменения свойств при последовательных циклах нагрева-охлаждения. При первом прогреве максимум проницаемости ярко выражен и сдвинут по сравнению с наблюдаемым для объемного образца NaNO_2 . Однако при последующих циклах максимум уменьшался и размывался, становясь практически незаметным начиная с пятого-шестого цикла. Образцы, находящиеся при комнатной температуре длительное время, „стареют“ значительно медленнее (примерно в течение двух месяцев). Аналогичные результаты были опубликованы нами ранее для NaNO_2 в матрице SBA-15 [8].

На рис. 4 представлена температурная зависимость электропроводности нанопористой матрицы МСМ-41 (С-12) (образец № 2), заполненной NaNO_2 , измеренная в свежеприготовленном образце на частоте 1 МГц. Как видно из рис. 4, температурная зависимость электропроводности имеет термоактивационный характер. Аналогичные зависимости наблюдались нами для других заполненных нитритом натрия пористых матриц.

Статический спектр ЯМР ^{23}Na (спин $I = 3/2$) для объемного поликристаллического нитрита натрия состоит преимущественно из центрального $1/2 \leftrightarrow -1/2$ перехода, уширенного квадрупольными взаимодействиями второго порядка [9]. Наши измерения показали, что спектры для NaNO_2 в порах также состоят из одной

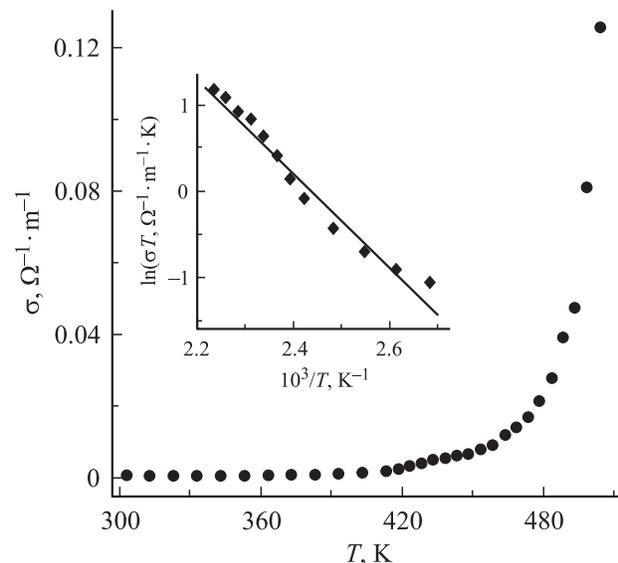


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости σ на частоте 1 МГц для МСМ-41 (образец № 2) с введенным в поры NaNO_2 , измеренная при первом нагреве. На вставке показана зависимость $\ln(\sigma T)$ от обратной температуры в интервале 370–450 К. Прямая построена по методу наименьших квадратов для нахождения энергии активации.

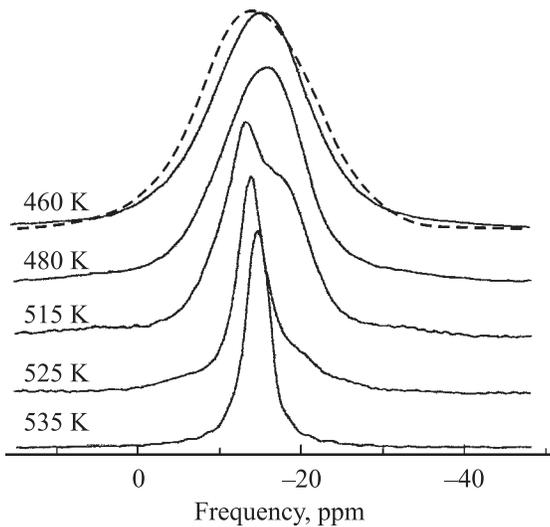


Рис. 5. Форма линии ЯМР ^{23}Na для образца № 2 при нескольких температурах. Штриховая кривая — форма линии ЯМР для порошка NaNO_2 .

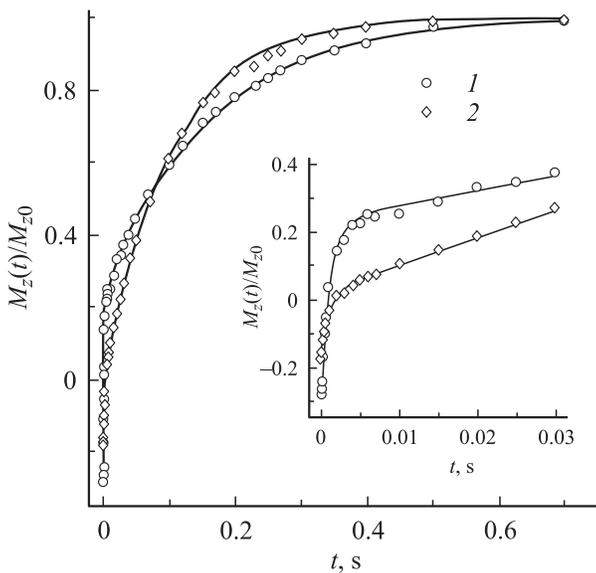


Рис. 6. Восстановление намагниченности ядер ^{23}Na в образце № 3 при температуре 480 (1) и 400 К (2). Сплошные кривые — расчет по формуле (1).

линии. Однако в отличие от объемного нитрита натрия линия ЯМР для NaNO_2 в порах сильно изменяется с температурой в исследованном нами температурном интервале. На рис. 5 в качестве примера показана температурная эволюция линии для образца № 2. При температурах вблизи и ниже T_b линия ЯМР от NaNO_2 в порах близка к линии объемного NaNO_2 , затем в ней выделяются две компоненты с разными ширинами, а при высоких температурах остается только узкая компонента.

Исследования спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na выявили две ступени релаксационного процесса с раз-

личающимися на два порядка скоростями релаксации. Примеры для образца № 3 при температурах 480 и 400 К показаны на рис. 6. В интервале температур, в котором отчетливо проявляются две компоненты линии ЯМР (рис. 5), при наблюдении восстановления ядерной намагниченности хорошо видно, что быстрая компонента релаксации соответствует узкой компоненте линии ЯМР, а медленная — широкой объемоподобной компоненте линии ЯМР.

3. Обсуждение результатов

Двухступенчатая спиновая релаксация ^{23}Na для нитрита натрия в ограниченной геометрии хорошо описывается суммой двух экспонент

$$1 - \frac{M_z(t)}{M_{z0}} = b[(1 - a) \exp(-t R_{\text{slow}}) + a \exp(-t R_{\text{fast}})], \quad (1)$$

где $1 - b$ — интенсивность сигнала ЯМР непосредственно после инверсии намагниченности, R_{slow} и R_{fast} — скорости релаксации, соответствующие медленной и быстрой компонентам спиновой релаксации, a — доля быстро релаксирующей компоненты.

Температурные зависимости скоростей релаксации R_{slow} и R_{fast} , а также доли быстро релаксирующей компоненты a для образца № 2, полученные в режиме нагрева и охлаждения для одного из реализованных температурных циклов, представлены на рис. 7–9. Аналогичный вид имеют соответствующие кривые для образцов № 1 и 3. На рис. 7 дополнительно показаны измеренная нами температурная зависимость скорости R_1 спин-решеточной

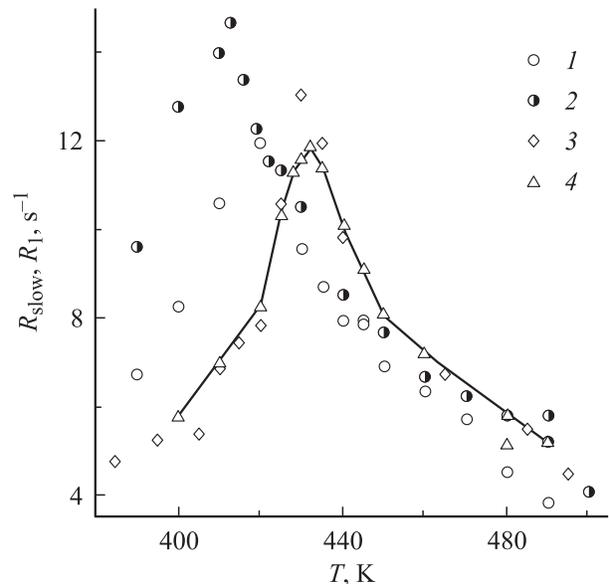


Рис. 7. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации R_{slow} в образце № 2 (1–3) и R_1 в объемном образце (4). 1 — нагрев, 2 — последующее охлаждение, 3 — нагрев при другом проходе. Сплошная линия показана для визуализации зависимости $R_1(T)$.

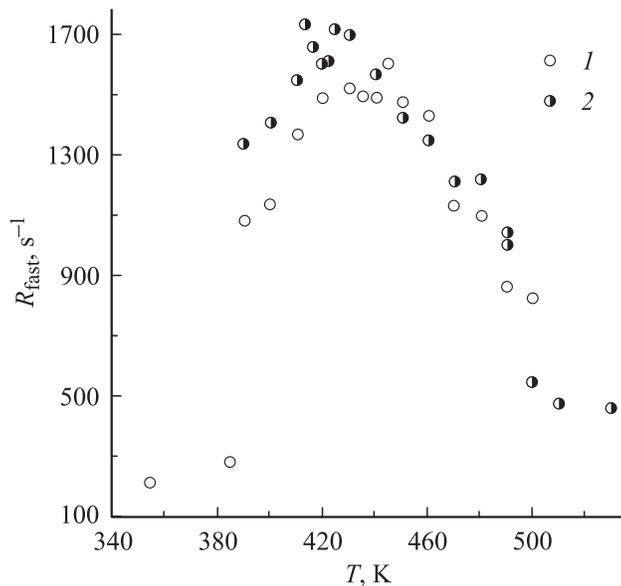


Рис. 8. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации R_{fast} в образце № 2. 1 — нагрев, 2 — последующее охлаждение.

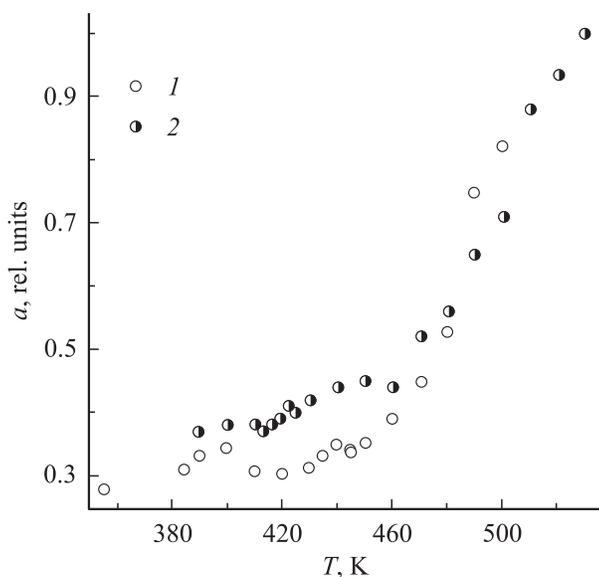


Рис. 9. Температурная зависимость доли a NaNO_2 в расплавленном состоянии для образца № 2. 1 — нагрев, 2 — последующее охлаждение.

релаксации ^{23}Na в порошке NaNO_2 и зависимость R_{slow} в процессе другого нагрева. Из рис. 7 следует, что скорость медленной компоненты релаксации имеет температурную зависимость, аналогичную характерной для релаксации в объемном нитрите натрия. Этот результат согласуется с данными, опубликованными ранее для NaNO_2 , внедренного в мезопористую матрицу SBA-15 с размером пор 52 \AA [8] и в пористое стекло [5] с размером пор около 80 \AA .

Из ЯМР-исследований объемного NaNO_2 хорошо известно [10,11], что пик скорости спин-решеточной релаксации натрия наблюдается при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода. Таким образом, полученные нами ЯМР-данные в совокупности с наблюдавшимся пиком диэлектрической проницаемости (рис. 1) однозначно указывают на существование сегнетоэлектрического фазового перехода для той части NaNO_2 , которая соответствует медленной компоненте релаксации. Из рис. 7 видно, что температура перехода несколько сдвигается при нагреве и охлаждении, а также от цикла к циклу, как и в [5,8].

Большие значения R_{fast} для остальной части NaNO_2 (рис. 8), имеющие тот же порядок величины, что и спин-решеточная релаксация ^{23}Na в вязких жидкостях [12], указывают на быстрое молекулярное движение. В этом случае релаксация продольной намагниченности ядер со спином $I = 3/2$ описывается суммой двух экспонент [13]

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - b \left[\frac{4}{5} \exp \left(-2 \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 J_{-22}(2\omega_0)t \right) + \frac{1}{5} \exp \left(2 \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 J_{-11}(\omega_0)t \right) \right], \quad (2)$$

где e — заряд электрона, ω_0 — ларморовская частота, Q — ядерный квадрупольный момент, $J_{-ii}(\omega)$ — спектральные плотности на частоте ω функции корреляции градиентов внутрикристаллических полей в месте расположения ядра. В приближении одного времени корреляции τ_c [13] показатели экспонент в (2) сводятся к виду

$$-2\pi^2(C_q)^2\tau_c t / 5 (1 + k^2\omega_0^2\tau_c^2), \quad (3)$$

где $k = 1, 2$; C_q — эффективная константа квадрупольного взаимодействия [13]. Несмотря на то что восстановление намагниченности согласно (2) не является экспоненциальным, оно очень близко к экспоненциальному при любом соотношении ω_0 и τ_c , как показано в [14]. Это оправдывает аппроксимацию быстрой компоненты релаксации вторым слагаемым в правой части уравнения (1).

Сопоставление (2) со значениями R_{fast} позволяет оценить время корреляции τ_c . Такой расчет был проведен нами для образца № 2. Полученная температурная зависимость времени корреляции представлена на рис. 10. При расчете учитывалось что, согласно (2), максимальная скорость релаксации достигается при условии $\tau_c\omega_0 \cong 0.55$ или $\tau_c \cong 8.3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. Это условие соответствует максимуму на рис. 8 и позволяет найти квадрупольную константу $C_q = 0.96 \text{ MHz}$. Отметим, что полученное значение C_q очень близко к значению квадрупольной константы в объемном NaNO_2 , равному 1.1 MHz [9]. Короткое время корреляции для расплавленной части NaNO_2 объясняет узкую линию ЯМР при высоких температурах, когда a приближается к единице (рис. 9).

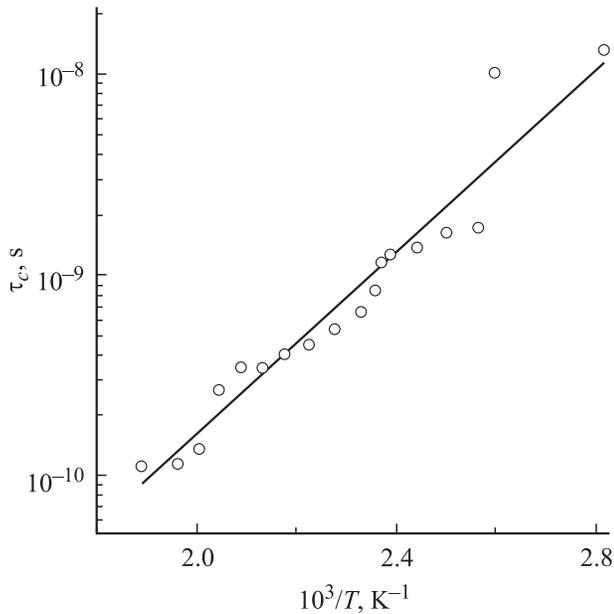


Рис. 10. Зависимость времени корреляции τ_c от обратной температуры для образца № 2. Прямая построена по методу наименьших квадратов для нахождения энергии активации.

Изменение τ_c с температурой хорошо описывается уравнением Аррениуса $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ с энергией активации $E_a = 0.44$ eV. Расчет энергии активации на основе температурной зависимости электропроводности затруднен тем, что возрастание электропроводности обусловлено не только увеличением подвижности, но и увеличением доли расплавленного NaNO_2 в порах (рис. 9). Тем не менее можно оценить энергию активации для образца № 2 из температурной зависимости электропроводности на участке температур от 370 до 450 К, на котором, согласно рис. 9, доля расплава при нагреве меняется слабо (см. вставку на рис. 4). Полученная энергия активации равна 0.47 eV, что практически совпадает с величиной, определенной из времени корреляции.

Таким образом, температурная зависимость электропроводности на частоте 1 MHz в молекулярных решетках, заполненных NaNO_2 , и быстрая компонента спинрешеточной релаксации натрия для NaNO_2 в условиях ограниченной геометрии обусловлены общими причинами, например быстрой молекулярной подвижностью для расплавленной части NaNO_2 в нанопорах.

Обнаруженное методом ЯМР сосуществование расплавленного и объемноподобного нитрита натрия в порах позволяет также объяснить anomalно высокие значения диэлектрической проницаемости для образцов мезопористых решеток, заполненных NaNO_2 . Для анализа результатов диэлектрических измерений следует учитывать, что исследуемые образцы состоят из частей, имеющих различную проводимость и диэлектрические свойства. В таких системах возможно возрастание эффективной диэлектрической проницаемости вследствие

релаксационных процессов типа максвелл-вагнеровской релаксации (см. работу [15] и ссылки в ней).

Например, моделируя, как в [15], исследуемые гетерогенные системы простейшим набором последовательно соединенных RC -элементов двух типов, имеющих параметры, соответствующие пористой матрице и NaNO_2 в порах, нетрудно, используя результаты работы [15], получить для эффективной диэлектрической проницаемости ε образца в целом следующее приближенное выражение:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_m \frac{d_1}{d_m} \frac{1}{1 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_m^2 d_1^2 / \sigma_1^2 d_m^2}, \quad (4)$$

где ε_1 и ε_m — проницаемости нитрита натрия в порах и пористой матрицы соответственно, σ_1 — проводимость нитрита натрия в порах, ε_0 — электрическая постоянная, ω — частота, на которой проводятся измерения, d_1 и d_m — размеры частиц нитрита натрия и стенок пористой матрицы. При выводе (4) предполагалось, что проводимость пористой матрицы значительно меньше проводимости NaNO_2 в порах и $d_m \ll d_1$. Использование даже такой грубой модели позволяет объяснить значительное возрастание диэлектрической проницаемости гетерогенного образца с проводящими включениями за счет различия d_1 и d_m . На низких частотах для быстрой максвелл-вагнеровской релаксации роль второго слагаемого в выражении (4) максимальна и уменьшается с ростом частоты в качественном согласии с рис. 2.

Для расчета диэлектрических свойств неоднородных структур без учета или с учетом проводимости также традиционно используются соотношения Лихтенеккера, выведенные для обобщенной модели последовательно и параллельно соединенных RC -цепочек [16,17]. Используя формулы Лихтенеккера [17] и предполагая, что основные потери обусловлены сквозной проводимостью NaNO_2 в порах, для диэлектрической проницаемости двухкомпонентной системы NaNO_2 –пористая матрица имеем

$$\varepsilon = \left[\varepsilon_1^2 + \left(\frac{\sigma_1}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \varepsilon_m^{1-x} \cos \left(x \arctg \frac{\sigma_1}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0} \right), \quad (5)$$

где x — объемная концентрация NaNO_2 . Соотношение (5) предсказывает увеличение действительной части эффективной диэлектрической проницаемости образца за счет проводимости включений NaNO_2 , а также уменьшение ε и возрастание относительного вклада ε_1 с ростом частоты в соответствии с экспериментальными данными. Однако соотношение (5), как и (4), не позволяет дать согласованное количественное описание результатов диэлектрических измерений.

Отметим, что механизм старения образцов, при котором происходит уменьшение пика диэлектрической проницаемости (рис. 3), неясен и требует дальнейшего изучения. ЯМР-измерения показали, что при старении образцов также уменьшается относительная доля расплавленной фазы NaNO_2 в порах.

Из рис. 1 следует, что пик ϵ , соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, сдвигается к высоким температурам при уменьшении размера пор. Теория Ландау предсказывает для изолированных малых частиц и тонких пленок снижение температуры фазового перехода с уменьшением размера частиц (см. работу [18] и ссылки в ней). Однако экспериментально для тонких пленок на подложке были обнаружены более сложные размерные зависимости. В частности, было показано, что при определенных условиях температура фазового перехода в тонких пленках может сначала понижаться, а затем расти при уменьшении толщины пленки.

Одним из основных результатов настоящей работы является вывод о сосуществовании в нанопорах объемно-подобной сегнетоэлектрической и расплавленной фаз нитрита натрия. Обращает на себя внимание тот факт, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода в порах незначительно смещается относительно T_b , несмотря на малые размеры частиц нитрита натрия и наличие расплавленной фазы. Можно предположить, что сегнетоэлектрическая фаза стабилизируется взаимодействием частиц в порах между собой, как это наблюдалось для сверхпроводящего фазового перехода [3].

Таким образом, проведенные диэлектрические и ЯМР-исследования NaNO_2 в молекулярных решетках МСМ-41 и SBA-15 выявили сосуществование в условиях ограниченной геометрии двух различных фаз нитрита натрия. Одна фаза имеет свойства, подобные свойствам объемного нитрита натрия, включая сегнетоэлектрический фазовый переход. Эта фаза ответственна за наличие пиков диэлектрической проницаемости и максимумов скорости спин-решеточной релаксации ^{23}Na для медленно релаксирующей компоненты. Остальная часть нитрита натрия в порах находится в расплавленном состоянии. Доля расплава увеличивается с ростом температуры. Наличие расплавленной фазы объясняет высокую электропроводность образцов и существование быстрой компоненты спин-решеточной релаксации ^{23}Na , а также аномальное возрастание эффективной диэлектрической проницаемости образцов.

Список литературы

- [1] H.K. Christenson. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, *11*, R 95 (2001).
- [2] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, W.-D. Hoffmann, D. Michel, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, C.-S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, *9*, 5329 (1998).
- [3] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov, C.-S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, *1*, 467 (1998).
- [4] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, *12*, L 203 (1996).
- [5] Е.В. Чарная, С. Тьен, В.С. Касперович, Ю.А. Кумзеров. Тез. докл. XVI Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков. Тверь (2002). С. 131.
- [6] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabezhnov, S.B. Yakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, *17*, 175 503 (2002).
- [7] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Nabezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, *13*, 132 102 (2004).
- [8] Cheng Tien, E.B. Чарная, С.В. Барышников, М.К. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *ФТТ* **46**, *12*, 2224 (2004).
- [9] J.K. Jung, O.H. Han, S.H. Choh. *Solid State Commun.* **110**, *10*, 547 (1999).
- [10] A. Avogadro, G. Bonera, A. Rigamonti. *J. Magn. Res.* **20**, *4*, 399 (1975).
- [11] L. Pandey, D.G. Hughes. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, *33*, 6889 (1992).
- [12] S. Sen, J.F. Stebbins. *Phys. Rev. B* **55**, *6*, 3512 (1997).
- [13] P.S. Hubbard. *J. Chem. Phys.* **53**, *3*, 985 (1970).
- [14] T. Tokuhiro. *J. Magn. Res.* **76**, *1*, 22 (1988).
- [15] J. Liu, Ch.-G. Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. *Phys. Rev. B* **70**, *14*, 144 106 (2004).
- [16] П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. Высш. шк., М. (1977). 448 с.
- [17] С.В. Барышников. Вестн. Амур. науч. центра. Сер. 2. Физика, химия, материаловедение (АмурНЦ ДВО РАН) **1**, *33* (1997).
- [18] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, *2*, 698 (1994).