



УДК 538.956

¹Е.Ю. Королева, ¹Д.А. Бурдин,
¹Ю.А. Кумзеров, ²А.А. Сысоева, ¹А.В. Филимонов

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА ПАЛЛАДИЙ – НИТРИТ НАТРИЯ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

В работе исследован композит на основе нанопористого стекла, в поры которого внедрены частицы палладия (примерно 10 % от объема пор), а оставшееся пространство заполнено сегнетоэлектриком – нитритом натрия. Исследованы и проанализированы температурные и дисперсионные зависимости диэлектрического отклика исследуемого нанокompозита, содержащего частицы металла и не содержащего. Обнаружено, что созданный нанокompозит Pd–NaNO₂ (металл – сегнетоэлектрик) обладает высокой эффективной диэлектрической проницаемостью (до 10⁹). Проводимость на постоянном токе композита с нитритом натрия и металлическими частицами более чем на порядок превышает таковую для чистого нитрита натрия, что связано, по-видимому, с появлением дополнительной электронной проводимости.

НАНОКОМПОЗИТ, ПОРИСТОЕ СТЕКЛО, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК.

Введение

Композитные материалы, которые состоят из нескольких взаимодействующих между собой на наноуровне подсистем, обладающих разными свойствами (магнитные, сегнетоэлектрические, диэлектрические и т. п.), привлекают все большее внимание исследователей всего мира в связи с их уникальными физическими свойствами и широкими перспективами их применения в микроэлектронике. Один из способов создать такие материалы – внедрить активные составляющие в природные и искусственные пористые структуры с характерным размером пор порядка единиц и десятков нанометров. В качестве нанопористых матриц можно использовать искусственные опалы, хризотилловые асбесты, пористые стекла. В наноструктурированном состоянии свойства каждой из подсистем – сегнетоэлектриков в нанопористых матрицах (например, нитрата калия KNO₃ и нитрита натрия в NaNO₂), а также металлов и их соединений (в частности палладия Pd, оксида железа Fe₃O₄), внедренных в нанопористые матрицы, – достаточно хорошо изучены по отдельности.

Нитрит натрия является прекрасным модельным объектом для исследования свойств наноструктурированных сегнетоэлектриков. В силу хорошей смачиваемости он легко вводится в различные искусственные и природные пористые матрицы с различной геометрией, топологией и связностью пор. А возможность получения больших объемов подобных нанокompозитных материалов (НКМ) позволяет использовать для их изучения дополнительные методы, например рассеяние нейтронов, измерение теплоемкости, ЯМР и т. п. Такие исследования, в том числе и исследование диэлектрического отклика, проводились для НКМ с нитритом натрия на основе пористых стекол [1 – 9], опалов [10], хризотилловых асбестов [11] и мезопористых структур МСМ-41 и SBA-15 [12]. Для данных НКМ были обнаружены не только гигантский рост диэлектрической проницаемости на низких частотах [1, 5, 10] и значительное увеличение проводимости в параэлектрической фазе [9, 13], но и смена рода фазового перехода (ФП) от первого ко второму при размерах нанокластера менее 50 нм [2, 8, 14]. Было также показано, что в высокотемпературной фазе возникает состояние

объемного предплавления, которое характеризуется значительным ростом амплитуд тепловых колебаний ионов [7], увеличением подвижности ионов натрия [6]. Для НКМ на основе пористых стекол наблюдалось понижение температуры сегнетоэлектрического ФП при уменьшении среднего диаметра пор [14].

Подробное исследование диэлектрических свойств пористых стекол с внедренными в их поры частицами металлического палладия было проведено группой Фельдмана [15]. Был обнаружен существенный рост проводимости композита на постоянном токе (DC-проводимость) при отсутствии связанных металлических кластеров. Концентрация палладия составляла менее 10 % от объема пор. Величина DC-проводимости составляла от 10^{-12} до 10^{-9} См/м.

При внедрении не одной, а нескольких активных компонент в матрицу, с сохранением большой площади контакта между ними в ограниченной геометрии, есть основания ожидать появления уникальных эффектов, вызванных межфазным взаимодействием на наноуровне. Представляет интерес выяснить, какими макроскопическими свойствами будут обладать нанокомпозиты, состоящие из нескольких взаимодействующих между собой подсистем с различными физическими свойствами.

В данной работе исследуются диэлектрические свойства впервые созданного композита на основе пористого стекла, в поры которого внедрены одновременно частицы металла – палладия и сегнетоэлектрика – нитрита натрия.

Образцы и методика эксперимента

Пористые стекла были получены из стандартного натриево-боросиликатного стекла. При нагревании исходных стекол до температуры порядка 550°C происходит спинодальное фазовое расслоение на две фазы: одна из них – химически нестойкая, обогащенная бором, а вторая – практически чистый диоксид кремния SiO_2 . Затем в процессе травления удаляется химически нестойкая фаза и остается пористая матрица из практически чистого SiO_2 с системой взаимопроникающих пор со средним диа-

метром 7 ± 1 нм и пористостью 23 %. После этого полученные матрицы отжигали на воздухе при температуре 450°C в течение 7 ч. Диаметр пор определяли по данным ртутной порометрии и сорбции-десорбции азота.

На следующем этапе приготовления образцов пористую матрицу насыщали раствором хлористого палладия в соляной кислоте. После такой пропитки образцы пористых стекол сушили на воздухе при комнатной температуре, чтобы избежать растрескивания. Восстановление хлористого палладия проводили в потоке водорода при температуре 330°C в течение 5–8 ч до полного испарения соляной кислоты и стабилизации массы образца. Для получения большего заполнения пор процедуру повторяли три раза. После каждого цикла поверхность образцов механически очищали от массивного палладия. Количество палладия в пористых стеклах составляло приблизительно 10 % от объема пор. Средний (эффективный) размер наночастиц палладия, согласно данным дифракции рентгеновского излучения (по уширению брэгговских рефлексов), составил 11 ± 1 нм. Важно отметить, что он оказался большим, чем средний диаметр пор матрицы, указанный выше. Это различие объясняется предпочтительным расположением частиц палладия в местах пересечения пор матрицы стекла.

Высушенные пластины матрицы с частицами палладия помещали в расплав нитрита натрия и выдерживали в нем в течение 24 ч, что позволяло получить практически полное заполнение пор (90 % от их объема). Далее поверхность шлифовали для удаления остатков массивного материала.

Комплексный диэлектрический отклик нанокомпозита исследовали с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS'80 в широких температурном (300 – 500 К) и частотном (0,1 Гц – 10 МГц) диапазонах. Все образцы предварительно прогревали для удаления остаточной воды.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Диэлектрические свойства композита изучались последовательно на всех эта-

пах его приготовления с целью выявления вкладов от различных подсистем в результирующий отклик. На рис. 1 представлены температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости и проводимости исходного пустого пористого стекла, которое использовалось при получении нанокompозита. Перед проведением измерений образец тщательно сушили в парах азота в течение 2 ч при температуре 200 °С с целью удаления паров воды из пор, которые, как известно, существенно влияют на диэлектрические свойства. Видно, что образец обладает характерными для стекол значениями диэлектрической проницаемости и ярко выраженной низкочастотной дисперсией. При этом на частотах свыше 1 кГц практически во всем температурном диапазоне значение ϵ' остается постоянным. Можно

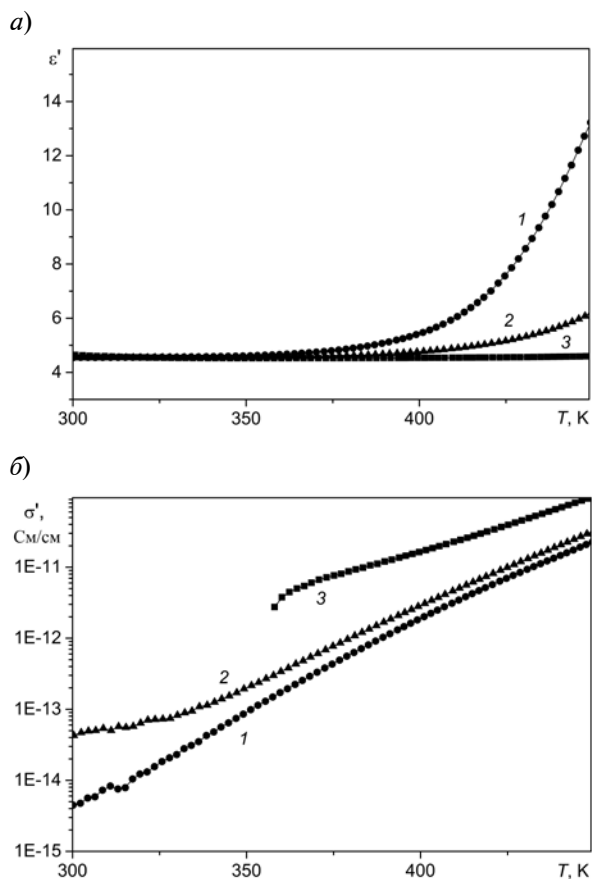


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и проводимости (б) пористого стекла (7 нм). Значения измерительной частоты, Гц: 1,2 (1), 10 (2), 1200 (3)

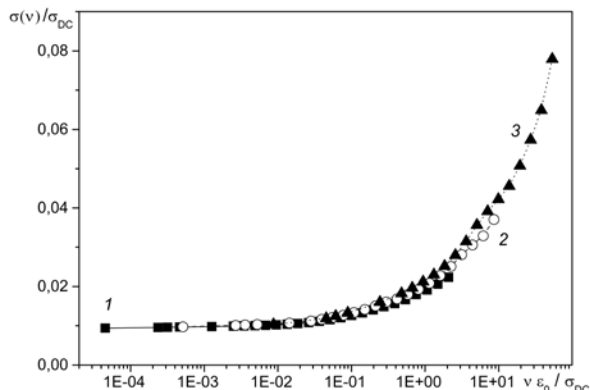


Рис. 2. Зависимость нормированной проводимости пористого стекла как функция нормированной (на величину DC-проводимости) частоты для разных температур, °С: 200 (1), 250 (2), 300 (3)

также отметить сильный рост проводимости с температурой. Подробный анализ поведения диэлектрического отклика таких систем представлен в работах [16, 17].

Те же данные, что и на рис. 1, б, приведены на рис. 2 после масштабирования проводимости $\sigma(v)$ и частоты измерительного сигнала v на величину σ_{DC} в стекле. Видно, что все экспериментальные точки лежат практически на одной кривой, т. е. $\sigma(v) / \sigma_{DC}$ представляет собой функцию от безразмерного аргумента $(v \cdot \epsilon_0 / \sigma_{DC})$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Температурно-частотная инвариантность формы кривой проводимости является известным экспериментальным фактом для нетравленных стекол различных составов, содержащих ионы щелочных металлов (см., например, работы [18 – 20]). Однако, как видно, такое поведение ионной проводимости наблюдается и в пористых боросиликатных стеклах, в которых вытравлена щелочная фаза. Отсюда следует, что либо данное соотношение является универсальным (не зависит от типа носителя заряда) для стекол, либо даже после травления ионы натрия присутствуют в матрице в достаточном количестве, чтобы вносить значительный вклад в проводимость образца.

На следующем этапе исследований, как уже было указано выше, в поры полученной матрицы внедряли металлические ча-

стицы палладия. Подробное исследование диэлектрических свойств пористых стекол с внедренными в их поры частицами металлического палладия было представлено ранее в работе группы Фельдмана [15]. Было показано, что в такой системе имеют место два релаксационных процесса: один из них связан с релаксацией носителей в аморфной матрице стекла, а другой – с активацией прыжковой электронной проводимости между частицами палладия. При этом за счет появления дополнительного типа проводимости увеличилась DC-проводимость образца. Величина DC-проводимости составляла, согласно данным работы [15], от 10^{-12} до 10^{-9} См/м. Энергия активации проводимости была при этом порядка 1 эВ, что превышало соответствующее значение для незаполненной матрицы. Полученные нами композиты обладали сходными диэлектрическими свойствами, поэтому в данной работе не приводятся.

На рис. 3 представлена зависимость диэлектрического отклика композита от температуры и измерительной частоты после заполнения его нитритом натрия. Из трехмерной зависимости хорошо виден экспоненциальный рост диэлектрической проницаемости композита с повышением температуры и с понижением измерительной частоты. На низких частотах наблюдаются крайне высокие значения диэлектрического отклика, что характерно также для композита пористое стекло – нитрит натрия и вообще для нанопористых структур, заполняемых сегнетоэлектриком [4]. На графике отчетливо видны два релаксационных процесса, для которых положение максимумов диэлектрической постоянной смещается с температурой.

Для того чтобы определить вклад металла в эффективный диэлектрический отклик композита, мы провели сравнение температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и проводимости композитов, содержащих наночастицы палладия и не содержащих.

На рис. 4 представлены температурные зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости пористого стекла с сегнетоэлектриком и такой же

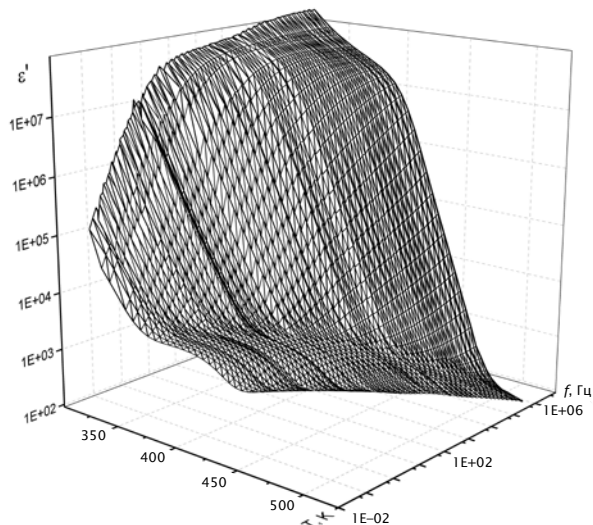


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости композита от температуры и измерительной частоты

матрицы с сегнетоэлектриком и частицами палладия, на нескольких измерительных частотах. Соответствующие зависимости на одинаковых частотах для композитов, содержащих палладий и без него, представлены на рисунке для большей наглядности одинаковыми символами, только для стекла без палладия – пустыми, а для стекла с палладием – затушеванными. Хорошо видно, что при повышении температуры в исследуемой области и вещественная, и мнимая части диэлектрической проницаемости возрастают примерно на порядок.

Если же проанализировать дисперсионные зависимости (рис. 5), то видно, что при низких температурах (около 350 К) наблюдается более заметный рост величин ϵ' и ϵ'' в низкочастотной области, тогда как при более высоких температурах – в области более высоких измерительных частот. Таким образом, внедрение наночастиц металла, не связанных между собой, приводит к значительному росту как диэлектрической проницаемости, так и проводимости нанокompозита во всем исследованном частотном диапазоне.

На рис. 6 представлены температурные зависимости DC-проводимости σ_{DC} пористых стекол до и после их заполнения сегнетоэлектриком и металлическими ча-

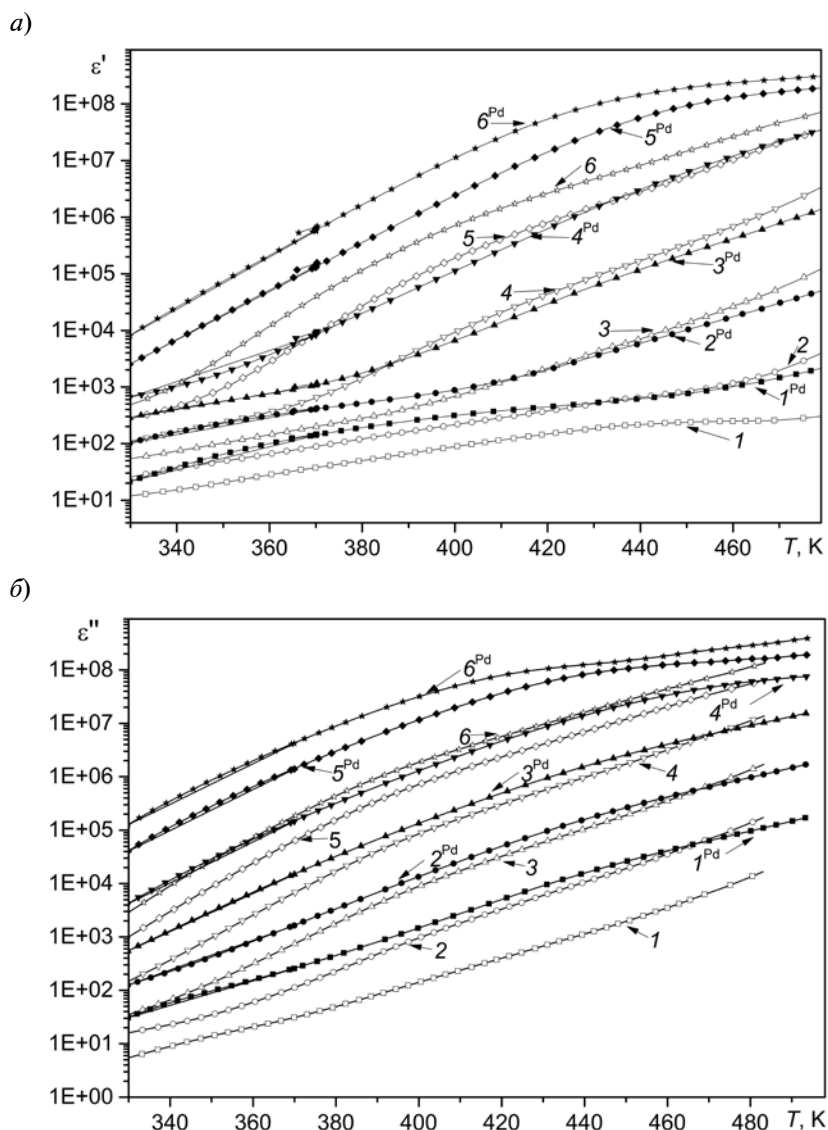


Рис. 4. Температурные зависимости вещественной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости пористого стекла с нитритом натрия ($1 - 6$) и пористого стекла с палладием и нитритом натрия ($1^{Pd} - 6^{Pd}$) на нескольких измерительных частотах, Гц: 0,4 ($1, 1^{Pd}$), 1,3 ($2, 2^{Pd}$), 13 ($3, 3^{Pd}$), 140 ($4, 4^{Pd}$), 1 500 ($5, 5^{Pd}$), 15 000 ($6, 6^{Pd}$)

стицами (данные получены из предварительного анализа дисперсионных кривых). Полученные зависимости в области высоких температур хорошо аппроксимируются законом Аррениуса – Френкеля [21]:

$$\sigma_{DC} \cdot T = \sigma_0 \exp(-E_a / kT),$$

где σ_0 – константа, E_a – энергия активации, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Это означает, что процесс проводимости при высоких значениях температу-

ры имеет термоактивационный характер. Энергия активации DC-проводимости пористого стекла оказалась равной 1,1 эВ (диапазон значений проводимости составил $10^{-10} - 10^{-8}$ См/см в области температур 400 – 480 К). Выше мы уже обсуждали возможную природу носителей заряда в данном образце. В наших пористых оксидных, как и во всех оксидных стеклах, фактически неподвижный анионный каркас заполняет большую часть пространства. Поскольку эта часть пространства не доступна под-

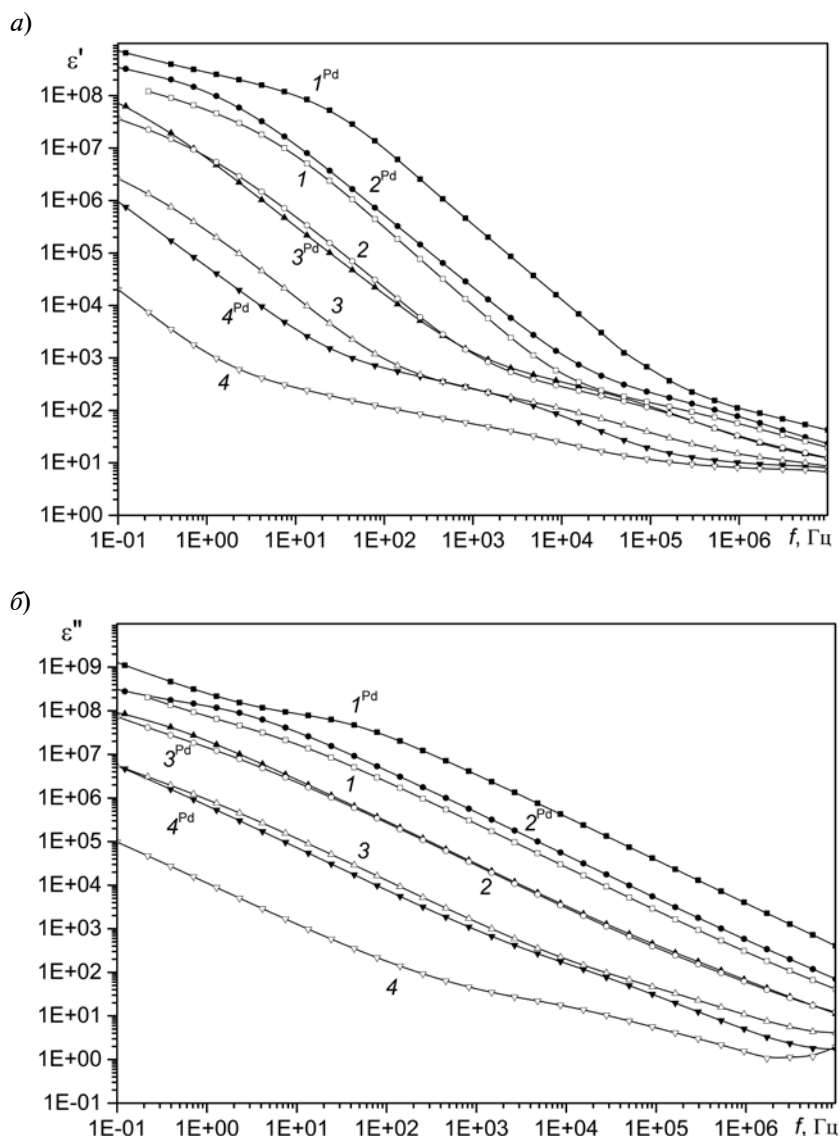


Рис. 5. Частотные зависимости вещественной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости пористого стекла с нитритом натрия (1 – 4) и пористого стекла с палладием и нитритом натрия (1^{Pd} – 3^{Pd} , 5^{Pd}) для нескольких температур, К: 350 (1, 1^{Pd}), 400 (2, 2^{Pd}), 450 (3, 3^{Pd}), 483 (4), 500 (5^{Pd})

вижным катионам типа H^+ или Na^+ , они могут диффундировать только по достаточно разреженной сетке путей, сформированных неподвижным диоксидом кремния SiO_2 . В такой модели способы транспорта частиц можно обсуждать в терминах теории протекания. Согласно этой теории, транспорт частиц на большие расстояния происходит по бесконечному кластеру, который представляет собой квазипериодическую сетку, узлами которой являются уже конеч-

ные кластеры. Прежде чем переместиться из одного кластера в другой, частица может достаточно долго совершать колебания в пределах конечного кластера. Можно предположить, что частотная зависимость проводимости определяется как раз такими кластерами, которые представляют собой области с динамической поляризацией и имеют разный размер и структуру. Теоретическое моделирование в данной области существенно осложняется тем фактом, что

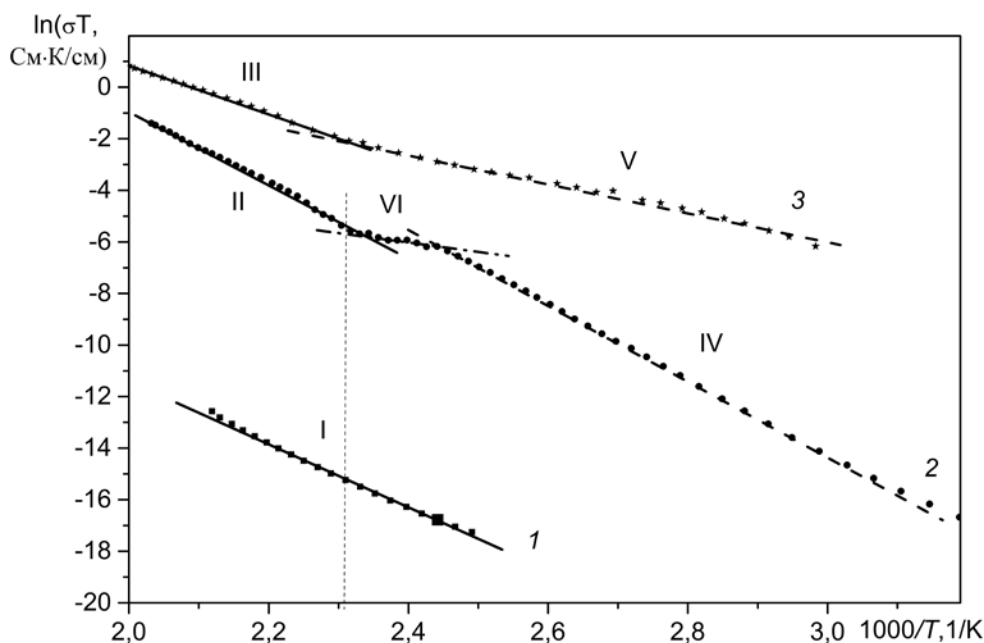


Рис. 6. Температурные зависимости DC-проводимости (символы) исходного пористого стекла (1), а также этих стекол, заполненных NaNO_2 (2) и NaNO_2 с частицами Pd (3).

Прямые линии – аппроксимация зависимостей законом Аррениуса – Френкеля.

Значения энергий активации DC-проводимости для различных участков прямых, эВ: 1,08 (I), 1,2 (II), 0,80 (III), 1,26 (IV), 0,48 (V), 0,42 (VI).

Вертикальный пунктир соответствует температуре фазового перехода 435 К

пористые стекла относятся к системам с фрактальной размерностью. Но можно отметить, что ионная проводимость в рамках модели протекания неоднократно обсуждалась в литературе (см., например, работы [22, 23]). Кроме того, такая модель может обеспечить наблюдаемую на практике (см. рис. 1, б) дисперсию проводимости в широком диапазоне частот.

При заполнении матрицы сегнетоэлектриком NaNO_2 DC-проводимость существенно возрастает ($10^{-5} - 10^{-3}$ См/см в области температур 420 – 500 К). Энергия активации также увеличивается до 1,2 эВ. Здесь логично предположить, что носителями заряда выступают ионы Na^+ . При этом (как и в случае с пустым пористым стеклом) вопрос о механизме транспорта ионов остается открытым. Температурная зависимость DC-проводимости пористой матрицы, заполненной нитритом натрия, имеет достаточно сложный вид: она претерпевает два излома и образует три линейных участка со значениями энергии активации

1,20, 0,48 и 1,26 эВ. Аналогичная ситуация наблюдалась и в объемном нитрите натрия, согласно данным работы [24], где изучали образец из прессованного порошка. Энергии активации DC-проводимости на соответствующих температурных участках в объемном образце нитрита натрия NaNO_2 были 1,64, 2,07 и 1,22 эВ, а температуры фазовых переходов – $T_c = 436,5$ и $448,0$ К, где последняя соответствует наивысшей точке ФП (образец поликристаллический). Таким образом, в сегнетоэлектрике NaNO_2 , внедренном в ограниченную геометрию, происходит снижение значений энергии активации во всем температурном диапазоне и смещение температуры фазового перехода (она составила 435 К) в область более низких температур; такая закономерность уже наблюдалась для нанокompозитного нитрита натрия [14].

В случае стекла, заполненного сегнетоэлектриком с частицами палладия, значения DC-проводимости еще выше ($10^{-3} - 10^{-2}$ См/см в области температур 440 – 500 К),

но энергия активации процесса в области высоких температур при этом уменьшается до 0,80 эВ. Для данного образца зависимость также испытывает излом в районе 435 К, что указывает на наличие фазового перехода в нитрите натрия, а также на наиболее вероятную природу основных носителей заряда в данном образце — на ионы натрия. Интересно отметить отсутствие явного второго излома на анализируемой зависимости, как и на полученной для образца, не содержащего палладий. Возможно, указанное отсутствие связано с размытостью по температуре ФП для данного образца. В работе [15] авторы получили значение энергии активации DC-проводимости в 1 эВ для стекла с частицами палладия (стекло не содержало нитрита натрия) и указали при этом, что оно соответствует механизму электронной прыжковой проводимости. В нашем случае дополнительный вклад в полученное значение проводимости от прыжковой электронной проводимости мог бы дать объяснение повышению значений проводимости относительно соответствующих значений для стекла, не содержащего палладий.

Заключение

Впервые создан наноккомпозит Pd–NaNO₂ (металл — сегнетоэлектрик) в по-

ристом стекле с высокой эффективной диэлектрической проницаемостью (до 10⁹). Проанализированы температурные и дисперсионные зависимости диэлектрического отклика наноккомпозита, содержащего частицы металла, и не содержащего. Внедрение в матрицу наночастиц металла, не связанных между собой, привело к увеличению как вещественной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости композита почти в десять раз. Получена температурная зависимость DC-проводимости композита с палладием и проведено ее сравнение с аналогичной зависимостью для наноккомпозита, не содержащего палладий. Установлено, что DC-проводимость композита с металлическими частицами более чем на порядок превышает проводимость чистого нитрита натрия в стекле. Эффект увеличения DC-проводимости связан, по видимому, с появлением дополнительной электронной проводимости. Энергии активации в образцах, содержащих палладий, уменьшаются, по сравнению с образцами без палладия, во всем исследованном температурном диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №14-22-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu. A., Savenko B.N. Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media. *Ferroelectric Letters*. 1996. Vol. 20, pp.143-147.
2. Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B. Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix. *Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123, pp. 084708-1-084708-5.
3. Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V., Sun S.Y., Michel D., Böhlmann W. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves. *Physical Review B*. 2005. Vol. 72. P. 104105.
4. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В., Tien C., Lee M.K., Böhlmann W., Michel D. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // ФТТ. 2006. Т. 48 № 3. С. 551–557.
5. Colla E.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A. Ferroelectric properties of nanosize KDP particles. *Solid State Communications*. 1997. Vol. 103, pp. 127-130.
6. Vakhrushev S.B., Kumzerov Yu.A., Fokin A.V., Naberezhnov A.A., Zalar B., Lebar A., Blinc R. 23Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry. *Physical Review B*. 2004. Vol. 70. P. 132102-1.
7. Golosovsky I.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Kurbakov A.I., Naberezhnov A.A., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Temperature evolution of sodium nitrite structure in a restricted geometry. *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 89. P. 175503-1.
8. Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., Dorner B. Structure and properties of confined sodium nitrite. *European Physical Journal. E*. 2003. Vol.12, pp. s21-s24.
9. Kinka M., Banys J., Naberezhnov A. Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass. *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 348, pp. 67-74.
10. Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G.



The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996. Vol. 8, pp. L203-L206.

11. Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu., Naberezhnov A., Simkin V., Smirnov O., Sotnikov A., Tovar M., Vakhrushev S. Neutron diffraction study of NaNO_2 ferroelectric nanowires. *Physica B*. 2004. Vol. 350. Iss. 1, pp. E1119-E1121.

12. Барышников С.В., Чарная Е.В., Cheng Tien, Michel D., Андриянова Н.П. Стукова Е.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO_2 // ФТТ. 2007. Т. 49, № 4. С. 751–755.

13. Golosovsky I., Dvornikov V., Hansen T., Fokin A., Koroleva E., Korotkov L., Naberezhnov A., Tovar M. Structure and conductivity of nanostructured sodium nitrite. *Solid State Phenomena*. 2006. Vol. 115, pp. 221-228.

14. Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю., Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А., Фокин А.В., Коротков Л.Н., Товар М., Colla E.V. Структура и свойства нитрита натрия в условиях искусственно ограниченной геометрии // Нанотехника. 2006. Вып. 1. С. 18–25.

15. Trakhtenberg L.I., Kozhushner M.A., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Bodneva V.L., Antropova T.V., Axelrod E., Greenbaum (Gutina) A., Feldman Yu. Non-phenomenological description of complex dielectric permittivity of metal-containing porous glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. No. 11-17, pp. 642-646.

16. Gutina A., Axelrod E., Puzenko A., Rysiakiewicz-Pasek E., Kozlovich N., Feldman Yu.

Dielectric relaxation of porous glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 235-237, pp. 302-307.

17. Gutina A., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E., Virnik K., Feldman Yu. Dielectric relaxation in porous glasses. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 58, pp. 237-254.

18. Martin S.W., Angell C.A. Dc and ac conductivity in wide composition range $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986. Vol. 83, No. 1, pp. 185-207.

19. Syutkin V.M., Tolkatchev V.A., Dmitryuk A.V., Paramzina S.E., Uvarov N.F. On the mechanism of electrical relaxation in Na^+ -conductive phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. Vol. 220. No. 2, pp. 280-290.

20. Roling B., Happe A., Funke K., Ingram M.D. Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: new information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses. *Physical Review Letters*. 1997. Vol. 78. No. 11, pp. 2160-2163.

21. Иванов-Шиц А.К., Мурич И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2000. 616 с.

22. Ingram M.D. Ionic conductivity and glass structure. *Philosophical Magazine*. 1989. Vol. 60. No. 6, pp. 729-740.

23. Hunt A. Transport in ionic conducting glasses: II. Scaling relations and approximate power law behavior. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1992. Vol. 4. No. 24, pp. 5371-5381.

24. Ahmed S.A., Ali M.H. Electrical and thermal studies of NaNO_2 . *Physica Status Solidi (b)*. 1996. Vol. 194. Iss. 2, pp. 517-524.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

БУРДИН Дмитрий Андреевич — студент ИФНиТ Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
espanol2006@yandex.ru

КУМЗЕРОВ Юрий Александрович — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
yu.kumzerov@mail.ioffe.ru

СЫСОЕВА Анна Августовна — научный сотрудник Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе РАН.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.
annasysoeva07@mail.ru

ФИЛИМОНОВ Алексей Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

filimonov@rphf.spbstu.ru

Koroleva E.Yu., Burdin D.A., Kumzerov Yu.A., Sysoeva A.A., Filimonov A.V.
DIELECTRIC PROPERTIES OF Pd- NaNO_2 NANOCOMPOSITE IN POROUS GLASS.

We have studied composite on the base of nanoporous glass into the pores of which palladium particles (about 10% of the pore volume) are embedded, and the remaining space is filled with ferroelectric – sodium nitrite. The temperature and frequency dependences of the dielectric response for the nanocomposite with metal particles and without it were measured and analyzed. The Pd- NaNO_2 nanocomposite (metal – ferroelectric) created was found to have high effective dielectric permittivity (up to 10^9). DC-conductivity of the composite with metal particles was more than an order of magnitude greater than that of pure sodium nitrite in the porous glass, due, apparently, to the appearance of additional electronic conductivity.

NANOCOMPOSITE, POROUS GLASS, FERROELECTRICS, DIELECTRIC RESPONSE.

REFERENCES

1. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu.A., Savenko B.N. Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media. *Ferroelectr. Lett.*, 1996, Vol. 20, pp.143-147.
2. Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B. Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix. *J. Chem. Phys.*, 2005, Vol. 123, pp. 084708-1-084708-5.
3. Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V., Sun S.Y., Michel D., Böhlmann W. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves. *Phys. Rev. B*, 2005, Vol. 72, 104105.
4. Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K., Böhlmann W., Michel D. Dielektricheskie i YaMR-issledovaniya nanoporistykh matrits, zapolnennykh nitritom natriya. *FTT*, 2006, No. 48(3), pp. 551-557. (rus)
5. Colla E.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A. Ferroelectrics properties of nanosize KDP particles. *Sol. State Commun.*, 1997, Vol.103, pp. 127-130.
6. Vakhrushev S.B., Kumzerov Yu.A., Fokin A.V., Naberezhnov A.A., Zalar B., Lebar A., Blinc R. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry. *Phys. Rev. B*, 2004, Vol. 70, pp. 132102-1.
7. Golosovsky I.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Kurbakov A.I., Naberezhnov A.A., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Temperature evolution of sodium nitrite structure in a restricted geometry. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, Vol. 89, pp. 175503-1.
8. Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., Dorner B. Structure and properties of confined sodium nitrite. *Europ. Phys. J. E*, 2003, Vol.12, pp. s21-s24.
9. Kinka M., Banys J., Naberezhnov A., Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass. *Ferroelectrics*, 2007, Vol. 348, pp. 67-74.
10. Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 1996, Vol. 8, pp. L203-L206.
11. Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu., Naberezhnov A., Simkin V., Smirnov O., Sotnikov A., Tovar M., Vakhrushev S. Neutron diffraction study of NaNO_2 ferroelectric nanowires. *Phys. B*, 2004, Vol. 350. Iss.1, pp. E1119-E1121.
12. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Cheng Tien, Michel D., Andriyanova N.P. Stukova E.V. Dielektricheskie parametry mezoporistykh reshetok, zapolnennykh NaNO_2 . *FTT*, 2007, No. 49 (4), pp. 751-755. (rus)
13. Golosovsky I., Dvornikov V., Hansen T., Fokin A., Koroleva E., Korotkov L., Naberezhnov A., Tovar M. Structure and conductivity of nanostructured sodium nitrite. *Sol. St. Phen.*, 2006, Vol. 115, pp. 221-228.
14. Vakhrushev S.B., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu.A., Naberezhnov A.A., Fokin A.V., Korotkov L.N., Tovar M., Colla E.V. Struktura i svoystva nitrita natriya v usloviyakh iskusstvenno ogranichennoj geometrii. *Nanotekhnika*, 2006, No. 1, pp. 18-25. (rus)
15. Trakhtenberg L.I., Kozhushner M.A., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Bodneva V.L., Antropova T.V., Axelrod E., Greenbaum (Gutina) A., Feldman Yu. Non-phenomenological description of complex dielectric permittivity of metal-containing porous glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2010, Vol. 356 No. 11-17, pp. 642-646.
16. Gutina A., Axelrod E., Puzenko A., Rysiakiewicz-Pasek E., Kozlovich N., Feldman Yu. Dielectric relaxation of porous glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, Vol. 235-237, pp. 302-307.

17. Gutina A., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E., Virnik K., Feldman Yu. Dielectric relaxation in porous glasses. *Microp. Mesop. Mater.*, 2003, Vol. 58, pp. 237-254.
18. Martin S.W., Angell C.A. Dc and ac conductivity in wide composition range $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1986, Vol. 83, No. 1, pp. 185-207.
19. Syutkin V.M., Tolkatchev V.A., Dmitryuk A.V., Paramzina S.E., Uvarov N.F. On the mechanism of electrical relaxation in Na^+ -conductive phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1997, Vol. 220, No. 2, pp. 280-290.
20. Roling B., Happe A., Funke K., Ingram M.D. Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: new information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, Vol. 78, No. 11, pp. 2160-2163.
21. Ivanov-Shitz A.K., Murin I.V. *Ionika tverdogo tela v 2 tt.* Vol. 1. SPb, Izdatelstvo SPbSU, 2000, 616 p.
22. Ingram M.D. Ionic conductivity and glass structure. *Philosophical Magazine*, 1989, Vol. 60, No. 6, pp. 729-740.
23. Hunt A. Transport in ionic conducting glasses: II. Scaling relations and approximate power law behavior. *J. of Phys.: Cond. Matt.*, 1992, Vol. 4, No. 24, pp. 5371-5381.
24. Ahmed S.A., Ali M.H. Electrical and thermal studies of NaNO_2 . *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1996. Vol. 194. Iss. 2, pp. 517-524.

THE AUTHORS

KOROLEVA Ekaterina Yu.

St. Petersburg Polytechnic University
29, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

BURDIN Dmitry A.

St. Petersburg Polytechnic University
29, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
espanol2006@yandex.ru

KUMZEROV Yuri A.

St. Petersburg Polytechnic University
29, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
yu.kumzerov@mail.ioffe.ru

SYSOEVA Anna A.

Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Science
26, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
annasysoeva07@mail.ru

FILIMONOV Alexei V.

St. Petersburg Polytechnic University
29, Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
filimonov@rphf.spbstu.ru