

СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ TGS И NaNO_2

Н. Г. Поправко, О. В. Рогазинская, А. С. Сидоркин, С. Д. Миловидова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 16.09.2011 г.

Аннотация. В работе исследуются сегнетоэлектрические свойства нанокomпозитов с частицами триглицинсульфата и нитрита натрия на основе различных пористых матриц в зависимости от особенностей структуры, размеров и топологии пор матрицы. Показано, что изменение размера сегнетоэлектрических включений и их взаимного расположения может приводить к существенному смещению температуры фазового перехода в ту или иную сторону.

Ключевые слова: композит, сегнетоэлектрик, фазовый переход, температура Кюри, поляризация

Annotation. This paper investigates the ferroelectric properties of nanocomposite based on various porous matrices with triglycine sulfate and sodium nitrite particles depending on the structural characteristics, size and topology of the pores of the matrix. It is shown that changing the size of ferroelectric inclusions and their relative positions can lead to a significant shift of the phase transition temperature in either direction.

Key words: ferroelectric, phase transition, Curie temperature, polarization

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время популярным объектом для исследования размерных эффектов в сегнетоэлектрических материалах стали композитные наноструктуры с сегнетоэлектрическими частицами, создаваемые на основе различных пористых матриц. Преимуществом исследования таких структур является, в первую очередь, возможность за счет выбора типа матрицы регулировать размеры, форму и взаимное расположение включений сегнетоэлектрика. Однако совокупность результатов теоретических и экспериментальных работ в этой области показала, что особенности структуры и состава получаемых композитных материалов оказывают существенное влияние на проявление размерных эффектов в сегнетоэлектрических частицах и на их электрофизические свойства в целом. В работе [1] показано, что модельное описание таких объектов невозможно без учета геометрии пористой структуры. Кроме того, на диэлектрические характеристики композита в целом значительное влияние оказывают различия в параметрах каждой компоненты, которые могут приводить к воз-

растанию проводимости в отдельных областях композита и возникновению потерь по механизму Максвелла—Вагнера [2].

Поэтому в данной работе исследуется влияние структурных особенностей на диэлектрические параметры матричных нанокomпозитов с сегнетоэлектрическими включениями триглицинсульфата и нитрита натрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Для исследования были выбраны нанокomпозиты на основе диэлектрических матриц пористого оксида алюминия с диаметром пор 10 нм и 40 нм и пористого стекла с диаметром пор 7 нм. Помимо размера пор, выбранные матрицы различаются геометрией и характером их расположения. Внедрение в матрицы сегнетоэлектрических частиц производилось по методике, описанной в работе [3].

Диэлектрические измерения проводились с помощью прецизионного измерителя LCR metr BR2876 при нагреве со скоростью 1—3 К/мин в диапазоне частот от 10 Гц до 1 МГц. Структурные исследования осуществлялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 600 лаборатории сканирующей

зондовой микроскопии Ntegra Aura и ИК-Фурье спектрометра NICOLET 6700.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения вхождения в поры матрицы сегнетоэлектрического материала и установления особенностей структуры композита были произведены исследования поверхности и анализ структуры по ИК-спектрам поглощения. На рис. 1а представлено изображение поверхности пористого оксида алюминия, полученное при увеличении в 100000 раз. Видно, что матрица имеет регулярную пористую структуру, поры изолированы друг от друга, размер пор матрицы в среднем составляет около 40 нм. При этом часть пор заполнена сегнетоэлектрическими частицами. Для второй группы матриц оксида алюминия подобной отчетливой картины получить не удалось, однако при том же увеличении становится понятно, что топология пор матрицы остается такой же, с учетом уменьшения диаметра пор, который не превышает для данной матрицы 10 нм. Вхождение в поры триглицинсульфата подтверждается так же анализом ИК-спектров поглощения, в которых зафиксированы полосы поглощения, соответствующие как структуре оксида алюминия (с волновыми числами $\omega_1 = 3006,2 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 2870,4 \text{ см}^{-1}$), так и триглицинсульфата (набор полос поглощения с волновыми числами от $1767,0 \text{ см}^{-1}$ до $973,6 \text{ см}^{-1}$).

Для композита с частицами NaNO_2 , полученного на основе матрицы пористого стекла, полученные изображения поверхности демонстрируют разветвленную систему взаимосвязанных пор диаметром менее 10 нм (рис. 1б). Наличие в матрицы фазы нитрита натрия подтверждается на основании анализа ИК-спектров поглощения.

Диэлектрические измерения для композитных структур $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TGS}$ с размерами пор матрицы 40 нм и 10 нм показали следующее. Для образцов, полученных на основе матриц с диаметром пор 40 нм, в температурной зависимости диэлектрической проницаемости отмечается наличие двух максимумов. Один из них, в области температур 40 – 45 °С, приблизительно соответствует области перестройки доменной структуры в объемном монокристаллическом TGS. Максимум ϵ , предположительно указывающий на сегнетоэлектрический фазовый

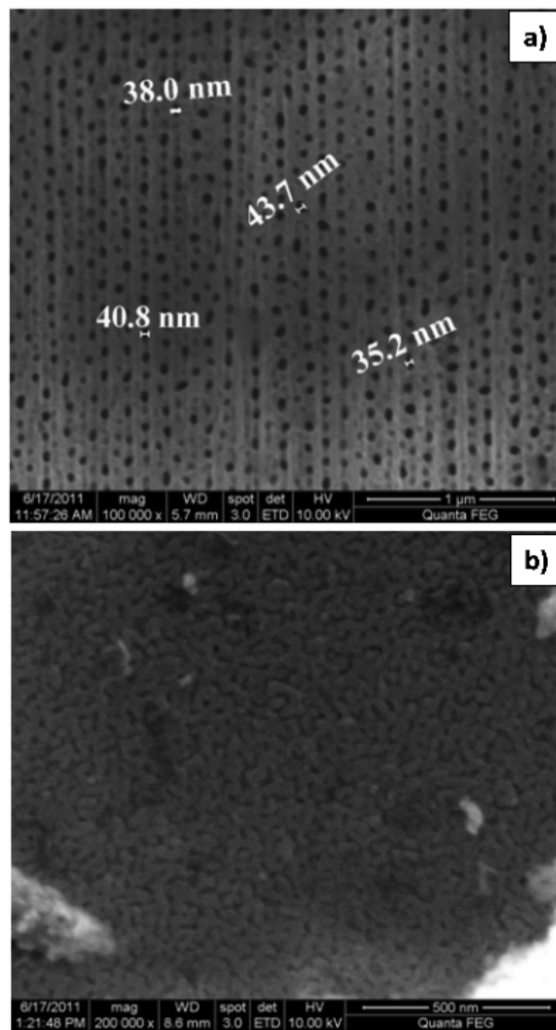


Рис. 1. Изображение поверхности пористого Al_2O_3 с включениями TGS, увеличение $\times 100000$ (а); поверхности пористого стекла с включениями NaNO_2 , увеличение $\times 200000$ (б)

переход, наблюдается при температурах, на 10—15 °С превышающих T_C объемного материала. Данный факт указывает на наличие в нанокристаллитах TGS внутреннего смещающего поля достаточно большой величины, заставляющего полярное состояние в область высоких температур. Возникновение смещающего поля можно объяснить в рамках взаимодействия частиц TGS с диэлектрической матрицей, возникающего в результате неодинакового теплового расширения при нагревании.

На рис. 2 даны результаты диэлектрических исследований для композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TGS}$, приготовленного в матрицах с размерами пор ≈ 10 нм. При низких частотах отмечается наличие сильно размытого максимума диэлект-

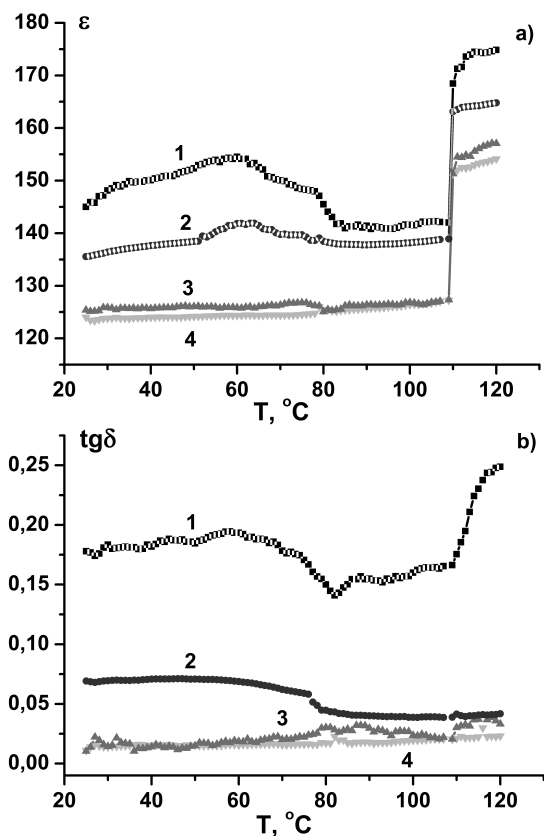


Рис. 2. Температурные зависимости ε (a) и $\text{tg } \delta$ (b) для композита Al_2O_3 —TGS, диаметр пор ≈ 10 нм; измерительные частоты: 1, 2, 3, 4 — 60 ГГц, 1 кГц, 100 кГц, 1 МГц

рической проницаемости при температуре ≈ 60 °С. С повышением частоты значения диэлектрической проницаемости уменьшаются во всем температурном интервале, а максимум становится менее выраженным. При этом в области температур выше 110 °С отмечается рост диэлектрической проницаемости, особенно заметный при частотах ниже 1 кГц (крив. 1 рис. 2а). Данный эффект может быть связан с процессами пиролиза, т.е. разложения С–Н-связей в молекулах триглицинсульфата, которые начинаются при указанных температурах. С другой стороны, наличие релаксационного максимума диэлектрических потерь при низких частотах указывает на возможность влияния на величину диэлектрической проницаемости низкочастотной релаксации подвижных зарядов на границе включение – матрица по механизму Максвелла—Вагнера [4].

Аналогичный эффект, но при более высоких температурах, наблюдался и для композитов с частицами нитрита натрия. На рис. 3 приведе-

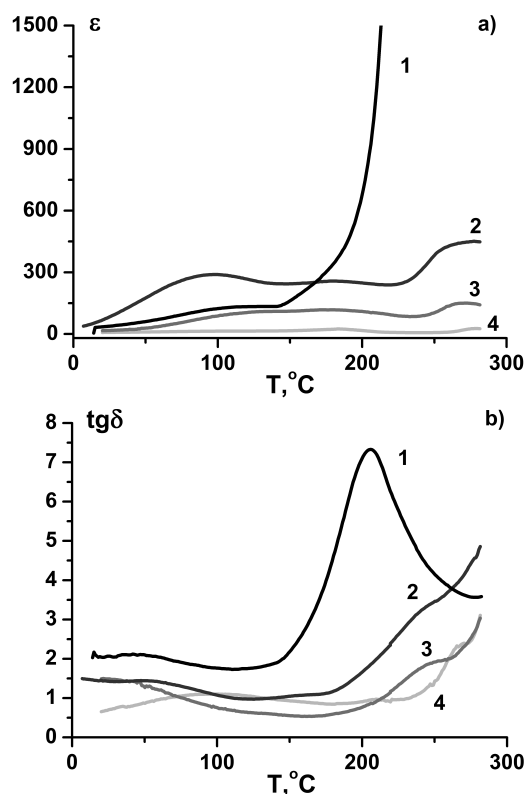


Рис. 3. Температурные зависимости ε (a) и $\text{tg } \delta$ (b) для пористого стекла с включениями NaNO_2 ; измерительные частоты: 1, 2, 3, 4 — 100 ГГц, 1 кГц, 100 кГц, 1 МГц.

ны температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для композита с включениями NaNO_2 на основе пористого стекла. Помимо резкого роста ε намного выше T_C объемного нитрита натрия, никаких аномалий диэлектрической проницаемости, указывающих на наличие сегнетоэлектрического фазового перехода, для данных образцов не наблюдалось. Однако результаты дифрактометрических исследований, приведенные в работе [5], свидетельствуют о понижении температуры фазового перехода в указанном композите по сравнению с NaNO_2 в объемном состоянии.

Снижение температуры фазового перехода в структурах на основе пористого стекла с включениями нитрита натрия связано, по-видимому, с влиянием деполаризующего поля зарядов, сосредоточенных в приповерхностном слое сегнетоэлектрических наночастиц.

По результатам диэлектрических измерений для структур Al_2O_3 — NaNO_2 , рост ε начинается

при температуре ≈ 140 °С. Для некоторых образцов отмечается размытый максимум при температурах 175—180 °С, однако при повторных измерениях на тех же образцах наблюдался непрерывный рост, поэтому для объяснения поведения диэлектрических параметров композита с точки зрения его сегнетоэлектрических свойств необходимы дополнительные переполаризационные и структурные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований поверхности пористых матриц с включениями TGS и NaNO_2 определены размеры и топология пор матрицы. Вхождение в поры матриц сегнетоэлектрической компоненты подтверждается анализом ИК-спектров поглощения. Увеличение температуры Кюри в структурах с наночастицами TGS в сравнении с объемным монокристаллическим триглицинсульфатом объясняется влиянием внутреннего смещающего поля, возникающего за счет неоднородного теплового расширения диэлектрической матрицы и наночастиц TGS. Аномальный рост диэлектрической проницаемости, наблюдаемый на низких частотах в парафазе в композитах с частицами TGS и NaNO_2 , полученных на основе матриц с размерами пор менее 10 нм, объясняется вкладом миграционной поляризации, возникающей за счет релаксации подвижных зарядов по механизму Максвелла—Вагнера.

Работа выполнена в рамках ГК № 14.740.12.0855 «Исследование влияния особенностей струк-

туры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» БелГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барышников С. В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO_2 / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н. П. Андриянова, Е. В. Стукова // ФТТ — 2007. — Т. 49. — вып. 4. — С. 751—755.
2. Барышников С. В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков NaNO_2 — KNO_3 в нанопористых силикатных матрицах / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, Е. В. Стукова, Cheng Tien, W. Vöhlmann, D. Michel // ФТТ — 2009. — Т. 51. — вып. 6. — С. 1172—1176.
3. Сидоркин А. С. Свойства нанопористого оксида алюминия с сегнетоэлектрическими включениями / А. С. Сидоркин, О. В. Рогазинская, С. Д. Миловидова и др. // Материалы Десятой международной конференции «Физика диэлектриков», Май 2004, Россия, Санкт-Петербург, С. 36—39.
4. Коротков Л. Н. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле / Л. Н. Коротков, В. С. Дворников, В. А. Дядькин, А. А. Набережнов, А. А. Сысоева // Изв. РАН Сер. Физ. — 2007. — Т. 71 — № 10. — С. 1440—1444.
5. Fokin A. Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites / A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman // J. Electriceram. — 2009. — V. 22. — P. 270—275.

Поправко Надежда Геннадьевна — научный сотрудник, Воронежский государственный университет

Тел. (473)220-86-25

E-mail: n-poppravko@yandex.ru

Рогазинская Ольга Владимировна — кандидат физ.-мат., наук, доцент, Воронежский государственный университет,

Тел (473)220-86-25

E-mail: olamil@mail.ru

Сидоркин Александр Степанович — доктор ф.-м. наук, профессор, Воронежский государственный университет,

Тел (473)220-86-25

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Popravko Nadezhda Gennadievna — Research Assistant, Voronezh State University

Tel. (473)220-86-25

E-mail: n-poppravko@yandex.ru

Rogazinskaya Olga Vladimirovna — Ph.D. Phys. and Math. Sc., docent, Voronezh State University

Tel (473)220-86-25

E-mail: olamil@mail.ru

Sidorkin Alexander Stepanovich — D. Phys. and Math. Sc., professor, Voronezh State University

Tel (473)220-86-25

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Н. Г. Поправко, О. В. Рогазинская, А. С. Сидоркин, С. Д. Миловидова

Миловидова Светлана Дмитриевна, кандидат физ.-мат., наук, доцент, Воронежский государственный университет

Тел. (473)220-86-25

E-mail: milovidova@phys.vsu.ru

Milovidova Svetlana Dmitrievna — Ph.D. Phys. and Math. Sc., docent, Voronezh State University

Tel. (473)220-86-25

E-mail: milovidova@phys.vsu.ru