

СВОЙСТВА МАТРИЧНЫХ И СМЕСЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 29.10.2012 г.

Аннотация. В работе представлены результаты исследований диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитных материалов с триглицинсульфатом, синтезированных на основе пористых диэлектрических матриц с размерами пор до 100 нм и нанодисперсного гидрозоль кремнезема. Показано, что особенности структуры нанокompозитного материала и характер взаимодействий на границе компонент оказывают существенное влияние на поведение диэлектрических параметров материала и временную стабильность его сегнетоэлектрических свойств.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, нанокompозит, фазовый переход, температура Кюри, диэлектрическая проницаемость

Abstract. The results of studies of dielectric properties in ferroelectric composites with triglycine sulfate based on porous dielectric matrices with pore sizes up to 100 nm and nanosized silica hydrosol are presented in the paper. It is shown that structural features of nanocomposite material and the nature of interactions at the boundary of components have a significant effect on the behavior of dielectric parameters of this material and the temporal stability of its ferroelectric properties.

Keywords: ferroelectric, nanocomposite, phase transition, Curie temperature, dielectric permittivity

ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств сегнетоэлектрических материалов продолжает оставаться актуальным направлением физики конденсированного состояния в связи с перспективами их применения в новейших устройствах микро- и нанoeлектроники и телекоммуникаций. Технологии получения композитных наноструктур позволяют значительно расширить диапазон эффектов, получаемых при уменьшении размеров частиц, за счет неоднородности химического состава и формирования молекулярных структурных блоков (кристаллитов) в масштабах порядка десятков нанометров. В литературе широко представлены данные о проявлениях размерных эффектов, связанных не только с размерами и формой сегнетоэлектрических частиц, но и с параметрами связующего материала, такими как геометрия и топология пор диэлектрической матрицы [1, 2]. Малый размер сегнетоэлектрических частиц обуславливает большую развитость и протяженность границ

раздела компонент, а кроме того, иное по сравнению с объемными кристаллами распределение дефектов, что может приводить к значительным изменениям свойств системы. Наиболее заметно размерные эффекты проявляются вблизи различных фазовых переходов, в том числе переходов плавления и кристаллизации, переходов в сверхпроводящее и сверхтекучее состояния, стеклообразное состояние и фазовое расслоение в жидкостях, а также в окрестности сегнетоэлектрических фазовых переходов [3–6].

Одним из популярных способов создания сегнетоэлектрических наноструктур является внедрение сегнетоэлектрических частиц в пористые диэлектрические матрицы. Такой метод позволяет регулировать размеры частиц и их распределение в связующем материале, что в свою очередь имеет важное значение с точки зрения воздействия на свойства материала. Однако из литературы также известно о возможности создания новых устойчивых состояний при введении примесей в нанодисперсные золи, связанных с процессами гетероадагуля-

ции частиц золь на поверхности более крупных включений примеси [7].

Современные технологии получения композитных материалов позволяют за счет целенаправленного изменения состава и структуры композита управлять его функциональными параметрами. Одним из важнейших с практической точки зрения параметров сегнетоэлектрических материалов является температурный интервал существования в них полярной фазы, изменение которого может существенно расширить область применения материала.

В связи с этим, в данной работе исследуются свойства матричных и смесевых композитных наноструктур с частицами триглицинсульфата (TGS) в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода и закономерности его протекания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Для исследования были подготовлены композитные структуры с триглицинсульфатом, различающиеся как типом связующего материала, так и размерами и характером распределения в них частиц TGS. В качестве пористых матриц были выбраны пластины алюминия с пористой оксидной пленкой (средний диаметр пор 40 и 10 нм) и пористое стекло с диаметром пор 7 нм. Внедрение в матрицы сегнетоэлектрических частиц производилось по методике, описанной в работе [8].

В качестве связующей компоненты также использовался нанодисперсный гидрозоль кремнезема с размерами частиц 6 ± 1 нм, плотностью $1,195$ г/см³ и концентрацией 29,56 % SiO₂ в растворе. Для создания композитного материала соль TGS растворялась в гидрозоле SiO₂ при температуре ~ 50 °С до получения насыщенного раствора. Полученный раствор наносился на проводящую подложку и охлаждался до комнатной температуры так, что при испарении воды получался твердый образец композита.

Диэлектрические измерения проводились с помощью измерителя иммитанса LCR – 821 на частоте 1 кГц с амплитудой измерительного поля 1 ч 5 В/см. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0,1К. Контроль структуры и поверхности образцов осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380LV, а также с

помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты микроскопических и структурных исследований для структур на основе пористого оксида алюминия подтвердили вхождение сегнетоэлектрической соли в поры матрицы и образование композитной структуры с долей сегнетоэлектрической компоненты в порах 35×45 % от общего объема пор при усредненном диаметре пор 40 нм. Топология пор оксидной пленки Al₂O₃ в составе сегнетоэлектрических композитов задает сильно вытянутую цилиндрическую форму для внедренных в матрицу частиц сегнетоэлектрика. Для матриц с меньшим размером пор не удалось получить четкого изображения поверхности, однако, можно говорить о том, что размер пор в них не превышает 10 нм.

Диэлектрические измерения для композитных структур Al₂O₃-TGS с размерами пор матрицы ~ 40 нм показали наличие размытого максимума диэлектрической проницаемости в области температур 60 – 65 °С, что указывает на смещение температуры фазового перехода более чем на 10 градусов выше точки Кюри объемного монокристалла TGS (кривая 1 рис. 1). При этом регистрируемые значения ϵ для композита ниже, чем в объемном материале и достигают в максимуме всего 300×500 единиц. Наряду с основным максимумом в температурной зависимости диэлектрической проницаемости композита в области температур 40—45 °С наблюдается аномалия, соответствующая перестройке доменной структуры, которая подтверждается наблюдениями доменов, пироэлектрическими и другими исследованиями для объемных образцов. Размытие пика диэлектрической проницаемости, связываемого с переходом в сегнетоэлектрическую фазу, можно объяснить дисперсностью кристаллитов по размерам и формам. При многократных повторных измерениях отмечается нестабильный характер поведения диэлектрических параметров. Величина диэлектрической проницаемости возрастает в результате отжига и достигает порядка 10^3 . Положение максимума диэлектрической проницаемости непостоянно во времени, причем при повторных измерениях наблюдается сначала увеличение температуры

Кюри (кривые 2, 3 на рис. 1), а затем смещение точки фазового перехода вниз по шкале температур (кривая 4 рис. 1). По прошествии 10^3 часов температура максимума диэлектрической проницаемости композита приближается к точке Кюри объемного триглицинсульфата. Вероятно, наблюдаемый эффект связан с тем, что при многократных циклах нагрев – охлаждение триглицинсульфат постепенно выходит из пор на поверхность матрицы, формируя тонкую кристаллическую пленку.

Диэлектрические исследования композитов на основе оксида алюминия с размерами пор ~ 10 нм также демонстрируют размытый фазовый переход при температуре около 60°C , то есть уменьшение размера сегнетоэлектрических частиц не привело к существенному изменению сегнетоэлектрических свойств исследуемого

состава. Однако при температурах выше 100°C был отмечен рост диэлектрической проницаемости, особенно заметный при измерительных частотах ниже 1 кГц. Наблюдаемый при этом максимум диэлектрических потерь указывает на релаксационную природу данной аномалии. Подобный рост диэлектрической постоянной в неполярной фазе может быть связан с низкочастотными процессами релаксации Максвелла–Вагнера на границе кристаллит – матрица и наблюдался ранее для нитрита натрия в пористых стеклах [9].

Увеличение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в композитных структурах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TGS}$ может объясняться влиянием двух факторов. С одной стороны, это внутреннее поле смещения, которое возникает на границе сегнетоэлектрических частиц в ре-

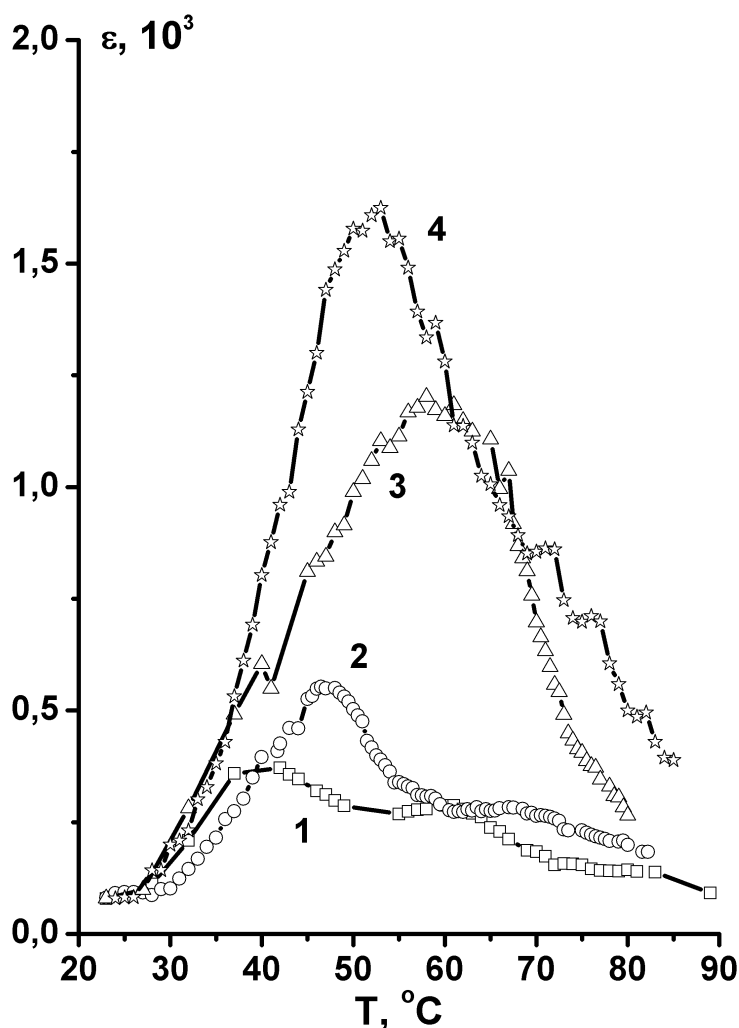


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TGS}$, диаметр пор ≈ 40 нм; 1 – первое измерение, 2, 3, 4 – через 120, 240, 720 ч. Измерительная частота 1 кГц

результате их взаимодействия с матрицей в процессе нагревания. Неодинаковое тепловое расширение компонент может приводить к возникновению механических напряжений на поверхности сегнетоэлектрических включений, которые, в свою очередь, за счет пьезоэффекта создают внутреннее поле смещения, закрепляющее полярную фазу.

С другой стороны, топология пор матрицы задает удлиненную форму для кристаллитов триглицинсульфата, нейтрализуя таким образом влияние деполяризующего поля, влияние которого при уменьшении размеров частиц до нескольких нанометров может приводить к подавлению сегнетоэлектрической фазы. Эффект подавления деполяризующего поля в наностержнях и нитях можно объяснить в рамках феноменологической теории на основании того, что радиальное сжатие приводит к

усилению короткодействующих сил в поперечном направлении (вызванному сжатием связей) и их ослабеванию в продольном полярном направлении (вызванному растяжением связей) [10].

Учитывая этот факт, логично предположить, что для достижения максимального эффекта смещения температуры Кюри в наноструктурах с сегнетоэлектрическими частицами необходимо подобрать матрицу, которая позволила бы формировать протяженные сегнетоэлектрические кристаллиты либо кластеры. В данной работе в качестве такой матрицы использовалось пористое стекло, представляющее собой трехмерную систему взаимосвязанных дендритных каналов диаметром ~ 7 нм. Действительно, диэлектрические исследования образцов композитного материала на основе пористого стекла с включениями TGS демон-

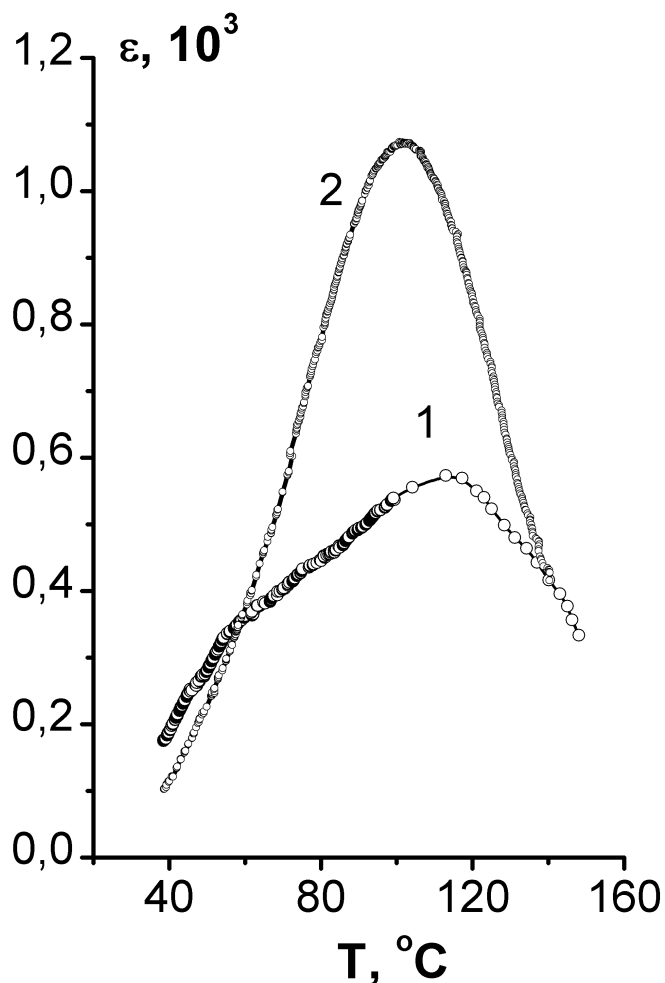


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита на основе нанопористого стекла с включениями TGS; 1 – первое измерение, 2 – через 400 ч

трируют расширение области существования сегнетоэлектрических свойств за счет смещения фазового перехода на несколько десятков градусов выше T_C монокристаллического триглицидсульфата. В области температур 110–120 °С в зависимости $\epsilon(T)$ наблюдается сильно размытый максимум, а значения диэлектрической проницаемости имеют тот же порядок, что и в структурах на основе пористого оксида алюминия (кривая 1 рис.2). Однако также, как и в случае композита Al_2O_3 -TGS, при повторных измерениях через 400 ч отмечено увеличение диэлектрической проницаемости в максимуме до порядка 10^3 и смещение температуры перехода вниз до 90–100 °С (кривая 2 рис. 2).

Наряду с технологией синтеза сегнетоэлектрических наноструктур в пористых матрицах перспективным направлением в области содания новых материалов является синтез компо-

зитных составов на основе различных устойчивых зольей. Введение в золи частиц иного состава и иных размеров может приводить к существенным изменениям стабильности системы, как в сторону уменьшения, так и в сторону ее увеличения. К таким системам относится, например, смесь зольей и суспензий, зольей и латексов и т.д. С этой точки зрения представляет интерес исследование возможности создания устойчивой сегнетоэлектрической фазы в композитном составе на основе нанодисперсного гидрозоля кремнезема с частицами TGS.

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ для образцов нанокмпозита SiO_2 -TGS, полученных на основе нанодисперсного гидрозоля SiO_2 с размером наночастиц 6 ± 1 нм показали достаточно большие значения ϵ при комнатной температу-

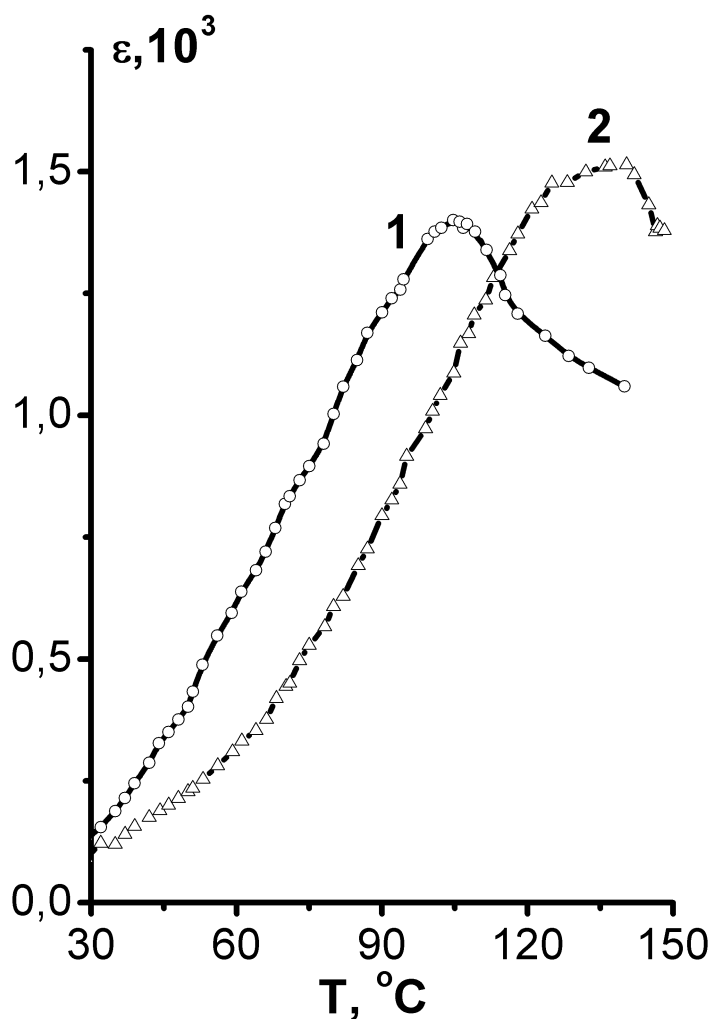


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца композита гидрозоля SiO_2 -TGS; 1 – первое измерение, 2 – через 1000 ч

ре по сравнению с объемными образцами кристалла TGS. С ростом температуры в синтезированном нанокompозите наблюдается характерная для сегнетоэлектриков температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ с размытым максимумом ϵ при температуре 100 °С, значительно превышающей температуру фазового перехода монокристалла (кривая 1 рис. 3). Значения диэлектрической проницаемости в области фазового перехода относительно невелики по сравнению с чистым кристаллом TGS, однако в 2—3 раза превышают величину ϵ в матричных композитных структурах на основе пленок Al_2O_3 и пористого стекла. Кроме того, диэлектрические свойства смесевых структур на основе гидрозоля кремнезема показали лучшую временную стабильность по сравнению с матричными композитами. При измерениях, проведенных через 10^3 часов, величина диэлектрической проницаемости в максимуме изменяется незначительно по сравнению с первоначальными данными, а температура фазового перехода несколько смещается в область высоких температур.

Увеличение температуры максимума диэлектрической проницаемости и достаточно большие значения ϵ по сравнению с монокристаллическим TGS, вероятно, можно связать со способностью более мелких наночастиц SiO_2 адсорбироваться на более крупных молекулах TGS, закрепляя их и способствуя тем самым увеличению температуры исчезновения упорядоченного сегнетоэлектрического состояния в смесевом композите SiO_2 -TGS. В композите с более крупными (примерно в 15 раз) частицами диоксида кремния молекулы TGS более разобщены, что приводит к уменьшению макроскопической поляризации и значений диэлектрической проницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования поверхности и диэлектрических свойств нанокompозитных материалов с частицами триглицинсульфата позволяют определить некоторые закономерности изменения параметров сегнетоэлектрического фазового перехода в зависимости от размера сегнетоэлектрических частиц и характера распределения их в объеме композита. 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. Данный эффект проявляется сильнее в композитах, где особенности структуры связующего материала позволяют формировать протяженные сегнетоэлектрические кристаллиты и кластеры произвольной формы. Результаты проведенных исследований показывают, что смесевые композиты на основе нанодисперсного гидрозоля кремнезема с частицами триглицинсульфата отличаются лучшей временной стабильностью сегнетоэлектрических свойств по сравнению с матричными структурами, что объясняется взаимодействиями компонент на молекулярном уровне и встраиванием частиц SiO_2 в кристаллиты триглицинсульфата. Во всех исследуемых композитах фазовый переход сильно размыт по температуре, что является следствием дисперсности кристаллитов TGS по размерам и формам.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг.)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. V. Charnaya, A. L. Pirozerskii, Cheng Tien, M. K. Lee / *Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles* // *Ferroelectrics*. — 2007. — V. 350, No.1. — P. 75.
2. С. В. Барышников, Е. В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н. П. Андриянова, Е. В. Стукова / Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных $NaNO_2$ // ФТТ. — 2007. — Т. 49, № 4. — С. 751.
3. С. В. Барышников, Е. В. Стукова, Е. В. Чарная, Cheng Tien, M. K. Lee, W. Bohlmann, D. Michel / Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // ФТТ. — 2006. — Т. 48, № 3. — С. 551.
4. E. Rysakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Sieradzki, E. B. Radojewska / *Ferroelectric phase transition in triglycine sulphate embedded into porous glasses* // *J. Non-Cryst. Solids*. — 2005. — V. 351. — P. 2703.
5. A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman / *Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites* // *J. Electriceram*. — 2009. — V. 22. — P. 270.
6. Duan Chun-Gang, R. F. Sabirianov, Mei Wai-Ning, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal / *Interface effect*

on ferroelectricity at the nanoscale // Nano Lett. — 2006. — V. 6, No. 3. — P. 483.

7. Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов / Химия и технология нанодисперсных оксидов // М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. — 309 с.

8. А. С. Сидоркин, О. В. Рогазинская, С. Д. Миловидова и др. / Свойства нанопористого оксида алюминия с сегнетоэлектрическими включениями // Материалы Десятой международной конфе-

ренции “Физика диэлектриков”, Май 2004, Россия, Санкт-Петербург, P. 36—39.

9. Л. Н. Коротков, В. С. Дворников, В. А. Дядькин, А. А. Набережнов, А. А. Сысоева / Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле // Изв. РАН Сер. Физ. — 2007. — Т. 71, № 10. — С. 1440.

10. A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev / Ferroelectricity enhancement in ferroelectric nanotubes // Phase Transitions. — 2007. — V.80, No. 1—2. — P. 71.

Поправко Н. Г., научный сотрудник, Воронежский государственный университет

Тел. (473)220-86-25

E-mail: n-popravko@yandex.ru

Popravko N. G., Ph. D. Phys. and Math Sc., Voronezh State University

Tel. (473)220-86-25

E-mail: n-popravko@yandex.ru

Рогазинская О. В., канд. физ.-мат., наук, доцент, Воронежский государственный университет

Тел (473)220-86-25

E-mail: olamil@mail.ru

Rogazinskaya O. V., Ph. D. Phys. and Math Sc., Voronezh State University

Tel. (473)220-86-25 (job)

E-mail: olamil@mail.ru

Сидоркин А. С., доктор ф.-м. наук, профессор, Воронежский государственный университет

Тел. (473)220-86-25

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Sidorkin A. S., D. Phys. and Math Sc., professor, Voronezh State University,

Tel. (473)220-86-25

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Миловидова С. Д., канд. физ.-мат., наук, доцент, Воронежский государственный университет

Тел. (473)220-86-25

E-mail: milovidova@phys.vsu.ru

Milovidova S. D., Ph. D. Phys. and Math Sc., Voronezh State University

Tel. (473)220-86-25

E-mail: milovidova@phys.vsu.ru