

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТГС

Н.Г. Поправко<sup>1</sup>, Ю.С. Тучина<sup>2</sup>

*Кафедра экспериментальной физики, ФГБОУ ВПО «Воронежский  
государственный университет», г. Воронеж; n-porpravko@yandex.ru (1);*

*лаборатория механических испытаний,*

*Центр коллективного пользования научным оборудованием*

*«Диагностика структуры и свойств наноматериалов»,*

*ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород (2)*

*Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гатаповой*

**Ключевые слова и фразы:** диэлектрическая восприимчивость; композит; сегнетоэлектрик; температура Кюри.

**Аннотация:** На основе данных структурных и диэлектрических исследований установлена взаимосвязь между поведением диэлектрических параметров (диэлектрическая восприимчивость, температура Кюри) и структурными особенностями композита на основе пористого  $Al_2O_3$  с нановключениями триглицинсульфата. Показано, что изменение размера сегнетоэлектрических включений и их взаимного расположения определяет смещение температуры фазового перехода.

---

### 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.

Ранее проведенные исследования, в частности, диэлектрических свойств матричных композитов с сегнетоэлектрическими включениями указывают на значительные изменения соответствующих характеристик материалов в наноструктурированном состоянии [1–3]. В работе [4] показано, что модельное описание таких объектов невозможно без учета геометрии пористой структуры. В соответствии с этим, в настоящей работе исследуется влияние структурных особенностей на диэлектрические параметры композитных матричных наноструктур с сегнетоэлектрическими включениями триглицинсульфата (ТГС).

### Методика эксперимента и образцы

В качестве сегнетоэлектрической компоненты композитных структур выбран триглицинсульфат  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ , являющийся модельным сегнетоэлектриком с водородными связями. Для синтеза нанокompозитных структур использовались подготовленные диэлектрические матрицы пористого оксида алюминия

с диаметром пор 10 и 40 нм. Внедрение сегнетоэлектрической компоненты проводилось из насыщенного водного раствора при температуре около 50 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 24 ч до выпадения кристаллического осадка.

В качестве электродов для проведения диэлектрических измерений использовались сусальное серебро и серебряная проводящая паста.

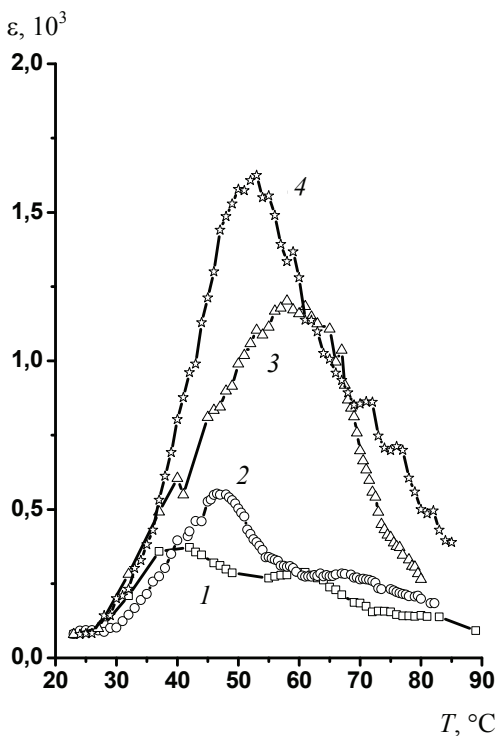
Диэлектрические измерения проводились с помощью прецизионного измерителя LCR meter BR2876 при нагреве со скоростью 1...3 К/мин в диапазоне частот 1...10 МГц. Структурные исследования осуществлялись с помощью растрового ионно-электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG и лаборатории сканирующей зондовой микроскопии Ntegra Aura и ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты микроскопических и структурных исследований 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. Изображения поверхности исследуемых образцов демонстрируют регулярную пористую структуру. 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.

Таким образом, топология пор оксидной пленки  $Al_2O_3$  в составе сегнетоэлектрических композитов задает сильно вытянутую цилиндрическую форму для внедренных в матрицу частиц сегнетоэлектрика. Такая форма препятствует подавлению сегнетоэлектричества в наночастицах под действием деполяризующего поля, как предсказывают теоретические расчеты для изолированных сферических наночастиц [5].

Диэлектрические измерения для композитных структур  $Al_2O_3$ -ТГС с размерами пор матрицы 10 и 40 нм показали следующее. Для образцов, полученных на основе матриц с диаметром пор 40 нм, наличие размытого максимума диэлектрической проницаемости в области температур 60...65 °С указывает на смещение температуры фазового перехода более чем на 10 градусов выше точки Кюри объемного монокристалла ТГС (рис. 1, кривая 1). Регистрируемые значения  $\epsilon$  для композита  $Al_2O_3$ -ТГС в матрице с порами 40 нм ниже, чем в объемном материале и достигают в максимуме 300–500 единиц. Наряду с основным максимумом в температурной зависи-



**Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита  $Al_2O_3$ -ТГС, диаметр пор  $\approx$  40 нм:**

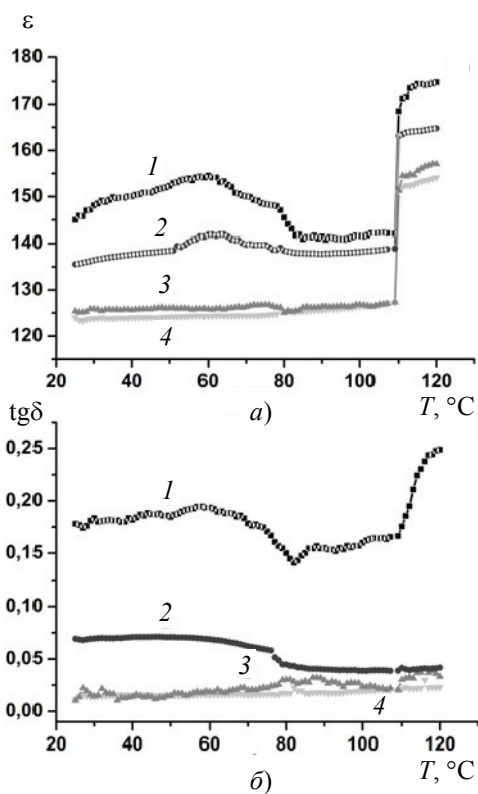
1 – первое измерение; 2, 3, 4 – через 120, 240, 720 ч. Измерительная частота 1 кГц

мости диэлектрической проницаемости композита в области температур 40...45 °С наблюдается аномалия, соответствующая перестройке доменной структуры, которая подтверждается наблюдениями доменов, пирозлектрическими и другими исследованиями для объемных образцов.

Сложный характер временной релаксации диэлектрических свойств свидетельствует о том, что поведение сегнетоэлектрических параметров наночастиц ТГС после отжига приближается к характеристикам объемного материала, хотя температура фазового перехода остается на 5...7 °С выше, чем в монокристаллическом ТГС (рис. 1, кривые 2–4).

На рисунке 2 представлены результаты диэлектрических исследований в широком диапазоне частот для композита  $Al_2O_3$ –ТГС, приготовленного в матрицах с размерами пор  $\approx 10$  нм. При низких частотах отмечается наличие сильно размытого максимума диэлектрической проницаемости при температуре  $\approx 60$  °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 (рис. 2, а, кривая 1). Наличие релаксационного максимума тангенса диэлектрических потерь при низких частотах указывает на релаксационную природу наблюдаемой аномалии. Аномальный рост диэлектрической постоянной в неполярной фазе может быть связан с низко-частотными процессами релаксации Максвелла–Вагнера на границе кристаллит – матрица и объясняется ростом миграционной поляризации за счет увеличения электропроводности аналогично случаю композитов на основе пористых стекол с частицами  $NaNO_2$  [6, 7]. Кроме того, увеличение значений  $\epsilon$  может быть обусловлено также уменьшением с температурой степени зажатости внедренной в матрицу сегнетоэлектрической компоненты.

Наблюдаемое смещение максимума диэлектрической проницаемости в сторону высоких температур по сравнению с объемным монокристаллическим триглицинсульфатом в композитах  $Al_2O_3$ –ТГС с различными размерами пор свидетельствует о наличии внутри нанокристаллитов ТГС внутренних полей смещения достаточно большой величины, закрепляющих поляризованное состояние кристаллитов выше температуры фазового перехода в объемном материале. Наличие сегнетоэлектрического фазового перехода в указанном интервале температур подтверждается исследованиями петель гистерезиса, а также данными для спонтанной поляризации и пирозлектрического коэффициента [8]. Можно предположить несколько механизмов возникновения таких полей.



**Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon$  (а) и  $tg\delta$  (б) для композита  $Al_2O_3$ –ТГС, диаметр пор  $\approx 10$  нм.**

Измерительные частоты:

1 – 60 Гц; 2 – 1 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 1 МГц

С одной стороны, затягивание полярного состояния кристаллитов в область высоких температур возможно вследствие неодинакового теплового расширения матрицы и наполнителя при нагревании. Рассогласование кристаллических решеток наночастиц и матрицы с ростом температуры приводит к возникновению деформаций несоответствия и связанных с ними напряжений на поверхности кристаллитов, которые за счет пьезоэффекта порождают внутреннее поле смещения, приводящее к сдвигу точки Кюри в высокотемпературную область.

С другой стороны, сохранение ненулевой спонтанной поляризации в кристаллитах выше точки Кюри может объясняться наличием химических взаимодействий сегнетоэлектрика и диэлектрической матрицы в процессе кристаллизации в порах, что может проявляться как в изменении существующих химических связей в молекулах ТГС, так и в формировании принципиально новых видов связи, не характерных для объемного не зажатого ТГС и способствующих формированию и сохранению поляризованного состояния молекул сегнетоэлектрика.

Для выяснения характера химического взаимодействия между матрицей и наполнителем был проведен анализ структуры композитов на основе пористого оксида алюминия по данным ИК-спектров отражения исследуемых образцов и объемного поликристаллического ТГС, кристаллизованного в тех же условиях, при которых происходило внедрение сегнетоэлектрика в матрицу. Анализ данных ИК-спектроскопии показал, что водородные и углерод-водородные связи, отвечающие за формирование полярного состояния в молекулах ТГС, не претерпевают заметных изменений, которые могли бы объяснить усиление сегнетоэлектричества в композитных структурах  $Al_2O_3$ -ТГС по сравнению с объемным ТГС. В то же время анализ спектра обнаруживает значительное усиление связей в группах  $COOH$ ,  $CO$  и  $COO^-$ . Также видоизменяется связь группы  $NH$ , преобразовываясь при участии кислорода из оксидной группы  $Al_2O_3$  в мультиплеты вида  $N-H \cdots O(N)$ , о чем свидетельствует смещение в синюю область спектрального максимума при  $k = 3197,0 \text{ см}^{-1}$  и появление дополнительных пиков в данной области спектра с волновыми числами 3143,4, 2885,6 и  $2831,0 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, анализ данных ИК-спектроскопии позволяет предположить, что при кристаллизации сегнетоэлектрика в порах диэлектрической матрицы формируются новые химические связи между молекулами ТГС и молекулами  $Al_2O_3$ , что приводит к закреплению частиц ТГС в порах и препятствует изменению полярного состояния кристаллитов при переходе из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую.

### Заключение

В результате проведенных исследований поверхности пористых матриц  $Al_2O_3$  с включениями ТГС определены размеры и топология пор матрицы. Вхождение в поры матриц сегнетоэлектрической компоненты подтверждается данными сканирующей микроскопии, а также анализом ИК-спектров поглощения. Обнаруженное смещение фазового перехода в сторону температур объясняется в рамках концепции внутреннего смещающего поля, возникающего в результате физического (при нагревании) и химического (в процессе кристаллизации) взаимодействия матрицы и наполнителя. Предложены механизмы формирования внутреннего смещающего поля за счет деформаций несоответствия, возникающих на границе кристаллитов с матрицей за счет неодинакового теплового расширения компонент. Другое объяснение усиления сегнетоэлектрических свойств связано с усилением связей карбоксильных групп в молекулах ТГС, а также возникновением прочных химических связей между молекулами ТГС и  $Al_2O_3$ , возникающих при встраивании атомов кислорода в  $NH$ -цепочки. Усиление указанных химических связей может приводить к закреплению поляризованного состояния молекул ТГС выше температуры Кюри объемного монокристалла.

Размытие пика диэлектрической проницаемости, связываемого с переходом в сегнетоэлектрическую фазу, объясняется дисперсностью кристаллитов по размерам и формам. Аномальный рост диэлектрической проницаемости, наблюдаемый на низких частотах в парафазе в композитах с частицами ТГС, полученных на основе матриц с размерами пор менее 10 нм, обусловлен вкладом миграционной поляризации, возникающей за счет релаксации подвижных зарядов по механизму Максвелла–Вагнера.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения № 14.А18.21.0135 «Функциональные наноматериалы: получение, структура, свойства» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».*

#### *Список литературы*

1. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия / С.В. Барышников [и др.] // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 551–555.
2. Drezner, Y. Nanoferroelectric Domains in Ultrathin BaTiO<sub>3</sub> Films / Y. Drezner, S. Berger // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94. – P. 6774–6778.
3. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О.В. Рогазинская [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1430–1432.
4. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO<sub>2</sub> / С.В. Барышников [и др.] // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 4. – С. 751–755.
5. Jiang, B. Phenomenological Theory of Size Effects in Ultrafine Ferroelectric Particles of Lead Titanate / B. Jiang, L.A. Bursill // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60, No. 14. – P. 9978–9982.
6. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле / Л.Н. Коротков [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2007. – Т. 71, № 10. – С. 1440–1444.
7. Сегнетоэлектричество в нанокompозитах на основе пористого стекла с включениями NaNO<sub>2</sub> / О.В. Рогазинская [и др.] // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2011. – Т. 75, № 10. – С. 1410–1413.
8. Dielectric Properties of Ferroelectric Composites with TGS Inclusions / O.V. Rogazinskaya [et. al.] // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – P. 191–197.

---

## **Structure and Electrical Properties of Nanocomposites with TGS Inclusions**

**N.G. Popravko<sup>1</sup>, Yu.S. Tuchina<sup>2</sup>**

*Department of Experimental Physics,  
Voronezh State University; n-popravko@yandex.ru (1);  
Mechanical Testing Laboratory, Joint Research Centre  
«Diagnostics of Structure and Properties of Nanomaterials»,  
Belgorod State National Research University, Belgorod (2)*

**Key words and phrases:** composite; Curie temperature; dielectric permittivity; ferroelectric.

**Abstract:** Based on data of structural and dielectrical studies a correlation between the behavior of dielectric parameters (dielectric permittivity, Curie temperature) and structural feature of a composite based on porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with TGS inclusions has been established. It has been shown that variation of ferroelectric inclusions size and its relative position determines shifting of the phase transition temperature.

---

### **Struktur und elektrischen Eigenschaften der Nanokomposite mit den TGS-Einsprengungen**

**Zusammenfassung:** Aufgrund der gegebenen strukturellen und dielektrischen Untersuchungen ist die Wechselbeziehung zwischen dem Verhalten der dielektrischen Parameter (die dielektrische Aufnahmefähigkeit, die Kюри-Temperatur) und den strukturellen Besonderheiten des Verbundwerkstoffs aufgrund des porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit den TGS-Einsprengungen bestimmt. Es ist gezeigt, dass die Veränderung des Umfanges der segmentelektrischen Einsprengungen und ihrer gegenseitigen Lage die Absetzung der Temperatur des Phaseübergangs bestimmt.

---

### **Structure et propriétés électriques des nanocomposites avec les inclusion des TGS**

**Résumé:** A la base des données structurelles et diélectriques des études est établie l'interrelation entre le comportement des paramètres diélectriques (réceptivité diélectriques, température Curie) et les particularités structurelles du composite à la base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poreux avec les nano-inclusions TGS. Est montré que le changement de la dimension des inclusions ferro-électriques de leur disposition réciproque définit le déplacement de la température de la période de phase.

---

**Авторы:** *Поправко Надежда Геннадьевна* – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник кафедры экспериментальной физики, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж; *Тучина Юлия Сергеевна* – аспирант, инженер Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород.

**Рецензент:** *Иванов Олег Николаевич* – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Материаловедение и нанотехнологии», директор Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород.

---