

Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO_2

© С.В. Барышников, Е.В. Чарная*, Cheng Tien**, D. Michel***, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова

Благовещенский государственный педагогический университет,
675002 Благовещенск, Россия

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

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

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

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2006 г.)

Представлены результаты диэлектрических исследований молекулярных решеток МСМ-41 с различным размером каналов-пор, заполненных сегнетоэлектриком NaNO_2 . По экспериментальным данным для диэлектрической проницаемости и проводимости композита рассчитаны температурные зависимости проницаемости и проводимости нитрита натрия в порах. Для расчетов использовались соотношения, полученные для матрицы гексагональной структуры с заполнением в виде параллельных цилиндрических включений. Рост проводимости нитрита натрия в ограниченной геометрии при высоких температурах связывается с частичным плавлением. Показано, что возрастание диэлектрической проницаемости композита обусловлено процессами типа релаксации Максвелла–Вагнера.

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

PACS: 77.84.-s, 77.84.Lf, 61.46.-w

В последнее время в физике конденсированного состояния уделяется большое внимание проявлению размерных эффектов в различных свойствах материалов. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования были посвящены изменениям физических характеристик отдельных малых частиц, а также частиц, полученных путем внедрения вещества в пористые матрицы, размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. В качестве таких матриц часто использовались пористые стекла, силикагели, опалы, цеолиты и молекулярные решетки. Для наночастиц в условиях ограниченной геометрии, в частности, наблюдались сдвиги температур фазовых переходов, замедление атомной подвижности, изменение диэлектрических свойств (см., например, [1–4]).

Значительный интерес вызывают диэлектрические свойства композитов на основе нанопористых матриц, заполненных сегнетоэлектрическими материалами. Для таких наноструктур следует ожидать, что на формирование диэлектрической проницаемости и проводимости всего композита в целом должны оказывать влияние как диэлектрические свойства сегнетоэлектрика в порах, так и различие параметров наполнителя и матрицы, которое может приводить к сильному возрастанию восприимчивости и потерям типа потерь Максвелла–Вагнера [5].

В настоящей работе анализируются диэлектрические свойства молекулярных решеток МСМ-41, заполненных

нитритом натрия, NaNO_2 , в широком температурном интервале, включающем температуру сегнетоэлектрического перехода в объемном материале.

1. Эксперимент

В качестве пористых матриц использовались силикатные мезопористые решетки МСМ-41, синтезированные на основе различных органических соединений, что приводило к размеру каналов 37 \AA (С-16), 26.1 \AA (С-14), 20.3 и 23.8 \AA (С-12). Размер пор определялся методами электронной микроскопии и адсорбции-десорбции азота. Эти материалы имеют гексагональные каналы типа пчелиных сот [6] с толщиной стенок от 0.8 до 2.0 nm . Стенки пор МСМ-41 имеют разупорядоченную (аморфную) внутреннюю структуру, но на больших масштабах материал обладает дальним порядком, проявляющимся в наличии в спектрах дифракции рентгеновских лучей до шести–восьми узких рефлексов в области брэгговских углов, меньших 8° . Матрица МСМ-41 стабильна при нагревании по крайней мере до 600°C . Параметры используемых в настоящей работе молекулярных решеток приведены в таблице.

Внедрение NaNO_2 в поры проводилось из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Порошок мезопористого вещества засыпался в раствор

Параметры молекулярных решеток, используемых в работе (d — размер пор, S — удельная поверхность каналов, V — удельный объем каналов)

Номер матрицы	Матрица	$d, \text{Å}$	$S, \text{m}^2/\text{g}$	$V, \text{cm}^3/\text{g}$
1	MCM-41 (C-12)	20.3	660	0.57
2	MCM-41 (C-12)	23.8	951	0.65
3	MCM-41 (C-14)	26.1	1150	0.81
4	MCM-41 (C-16)	37	988	0.90

так, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из заполненного порошка при давлении 6000–7000 kg/cm² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 8–9 mm. В спектрах порошковой дифракции рентгеновских лучей от приготовленных таким способом образцов имелись только очень слабые узкие линии, соответствующие объемному NaNO₂. Малая интенсивность узких линий означала, что количество объемного нитрида не превышало 1% от общего количества NaNO₂ в образце и не могло сказаться на результатах измерений.

Емкость и активная проводимость образца измерялись на частоте 1 MHz с использованием измерителя импеданса E7-12. В качестве электродов применялась In–Ga паста. Измерения проводились в широком температурном интервале от 77 до 545 K. Температурная стабилизация составляла около 0.5 K. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы прогревались до температуры 400–410 K. Измерения при низких температурах проводились с откачкой до давления $\sim 10^{-2}$ Torr.

2. Экспериментальные результаты

Результаты, полученные в ходе первого цикла измерений, представлены на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, для мезопористых матриц MCM-41, заполненных нитритом натрия, наблюдается значительное возрастание диэлектрической проницаемости, пики которой видны при температурах, близких к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном нитрите натрия (436 K). Из результатов, приведенных на рис. 2, следует сильный рост проводимости композитов с температурой. Проводимость композитов намного превышала проводимость объемного твердого нитрита натрия. Как диэлектрическая восприимчивость, так и электропроводность различаются для матриц с разным размером каналов-пор. В процессе дальнейших измерений были выявлены выраженные изменения свойств при последовательных циклах нагрева-охлаждения, о чем уже сообщалось в [2,7].

3. Теоретическая модель

Результатом экспериментальных исследований электрических свойств заполненных матриц являются эффективные параметры нанокомпозитов, связанные с истинными свойствами внедренного вещества. Для расчета эффективных параметров композитов исходя из комплексных диэлектрических проницаемостей их компонентов используются различные теоретические модели. В простейшем случае гетерогенные системы модели-

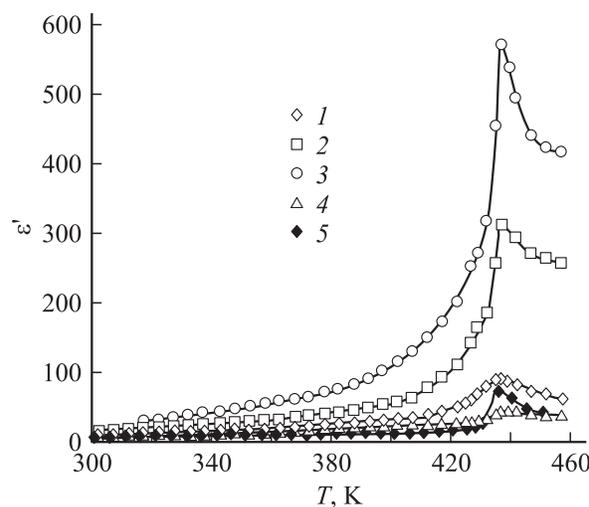


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемых матриц MCM-41 с введенным в поры NaNO₂, измеренная на частоте 1 MHz. Номера кривых 1–4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует диэлектрической проницаемости чистого поликристаллического NaNO₂. Сплошные линии проведены для наглядности.

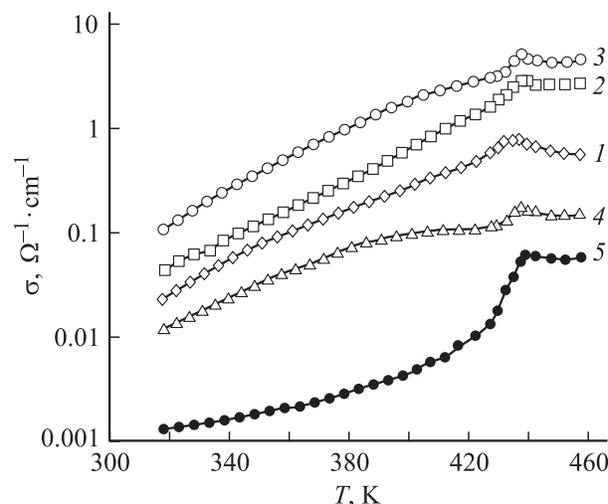


Рис. 2. Температурная зависимость удельной проводимости матриц MCM-41 с NaNO₂, измеренная на частоте 1 MHz. Номера кривых 1–4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует проводимости чистого поликристаллического NaNO₂. Сплошные линии проведены для наглядности.

руются простейшим набором последовательно соединенных RC -элементов двух типов, как в [8], имеющих параметры, соответствующие пористой матрице и наполнителю. Для расчета диэлектрических свойств неоднородных структур также традиционно используются соотношения Лихтенеккера, выведенные для обобщенной модели последовательно и параллельно соединенных RC -цепочек [9]. Однако расчеты, проведенные в [2] на основе этих двух моделей, показали, что они позволяют достичь только качественного, но не количественного согласия с экспериментом для нитрита натрия, введенного в молекулярные решетки. Причиной неадекватности теоретического описания на основе моделей [8,9], возможно, является отсутствие учета конкретной геометрии пористой матрицы. Поэтому в настоящей работе экспериментальные результаты для МСМ-41 с нитритом натрия анализируются исходя из модели матрицы гексагональной структуры с заполнением в виде параллельных цилиндрических включений. Матрица предполагается диэлектрической в соответствии с данными для мезопористых решеток [6], а включения имеют конечную электропроводность в соответствии с результатами настоящей работы, а также работ [1,2,7].

Отметим, что для кусочно-однородных матричных сред дополнительным механизмом поляризации является поляризация Максвелла–Вагнера [5,10]. Это макроскопическая объемно-зарядовая поляризация, которая связана с образованием на границе разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов в пределах отдельных фаз композиционного материала под действием внешнего переменного электрического поля. Включения в каналах, в пределах которых перемещаются носители зарядов, таким образом, ведут себя как макроскопические объекты с индуцированными диполями.

Электрические свойства композита с гексагональной структурой, состоящего из двух компонентов — матрицы и одинаковых параллельных включений, были исследованы в работах [11,12]. Введем систему координат, в которой ось z параллельна осям каналов, а направления осей x и y указаны на рис. 3, где приведен фрагмент сечения структуры композита. Используя результаты работ [11,12] для двухкомпонентной системы с малым коэффициентом заполнения ($s \leq 0.5$), можем записать

$$\epsilon_{xx}^{ef} = \epsilon_1 \frac{1 - \alpha \Delta_{12} s}{1 + \beta \Delta_{12} s}, \quad \epsilon_{yy}^{ef} = \epsilon_1 \frac{1 - \beta \Delta_{12} s}{1 + \alpha \Delta_{12} s}, \quad (1)$$

где

$$\Delta_{12} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2},$$

ϵ_1 и ϵ_2 — проницаемости матрицы и включений соответственно, s — концентрация включений, α и β — численные параметры, $\alpha + \beta = 2$. Параметры α и β характеризуют макроскопическую анизотропию композита. Для гексагональной структуры $\alpha = 4/3$, для изотропной структуры $\alpha = 1$.

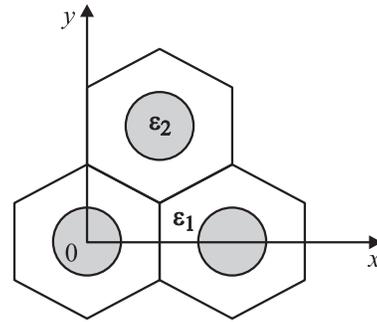


Рис. 3. Фрагмент двухкомпонентной гексагональной матрицы с параллельными цилиндрическими включениями.

Эффективная проницаемость вдоль оси z определяется как система параллельно включенных конденсаторов

$$\epsilon_{zz}^{ef} = \epsilon_1(1 - s) + \epsilon_2 s. \quad (2)$$

При использовании прессованных образцов, где зерна имеют хаотическое распределение, из формул (1), (2) после усреднения получаем [11]

$$\epsilon^{ef} = \frac{1}{3} (\epsilon_{xx}^{ef} + \epsilon_{yy}^{ef} + \epsilon_{zz}^{ef}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_1 \frac{1 - \alpha \Delta_{12} s}{1 + \beta \Delta_{12} s} + \epsilon_1 \frac{1 - \beta \Delta_{12} s}{1 + \alpha \Delta_{12} s} + \epsilon_1(1 - s) + \epsilon_2 s \right). \quad (3)$$

В случае комплексных диэлектрических проницаемостей соотношение (3) для гексагональной матрицы с наполнителем принимает вид

$$\begin{aligned} (\epsilon^{ef})^* &= (\epsilon^{ef})' - i(\epsilon^{ef})'' \\ &= \frac{\epsilon_1^*}{3} \left(\frac{18 - 20(\Delta_{12}^* s)^2}{9 + 18\Delta_{12}^* s + 8(\Delta_{12}^* s)^2} + (1 - s) + \frac{\epsilon_2^*}{\epsilon_1^*} s \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\epsilon_1^* = \epsilon_1' - i\epsilon_1''$, $\epsilon_2^* = \epsilon_2' - i\epsilon_2''$; один и два штриха соответствуют вещественной и мнимой частям проницаемости. Исходя из соотношения (4) можно решить обратную задачу для нахождения диэлектрических свойств включений (ϵ_2' и ϵ_2''). Отметим, что получающиеся при этом величины соответствуют частоте (1 МГц), на которой производились измерения. Если предположить, что в плоскости xu матрица изотропна ($\alpha = \beta = 1$), и пренебречь потерями в силикатной матрице ($\epsilon_1'' \approx 0$), то из (4) получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_2^* &= \epsilon_2' - i\epsilon_2'' = \frac{\epsilon_1 [R^*(1 - s) - (2 + s)(1 + s)]}{2s(1 - s)} \\ &+ \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1 [R^*(1 - s) - (2 + s)(1 + s)]}{2s(1 - s)} \right)^2 - \frac{\epsilon_1^2 [2(1 - s) - R(1 + s)]}{2s(1 - s)}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $R^* = \frac{3(\epsilon^{ef})^*}{\epsilon_1} - (1 - s)$.

Как показали компьютерные расчеты, для наполнителя с $\epsilon'_2 \approx 10^3$ различие эффективных проницаемостей для гексагональной матрицы и изотропной в плоскости $xу$ матрицы составляет менее 1%.

Результаты вычисления ϵ'_2 для первого прогрева NaNO_2 в матрицах с различными параметрами представлены на рис. 4. На рис. 5 представлены расчетные значения удельной проводимости σ_2 этих же образцов,

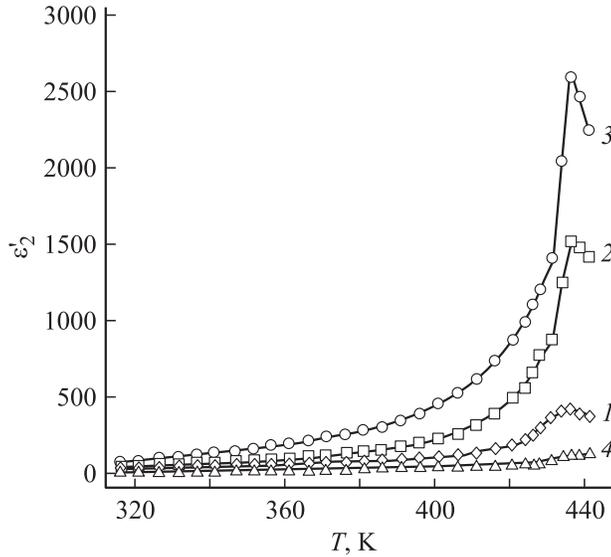


Рис. 4. Рассчитанные температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости NaNO_2 в порах матриц МСМ-41 (первый проход). Номера кривых 1–4 соответствуют номеру матрицы. Сплошные линии проведены для наглядности.

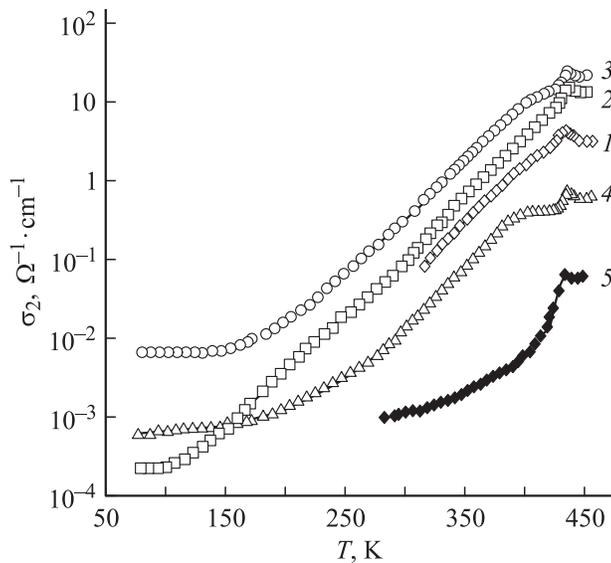


Рис. 5. Рассчитанные температурные зависимости электропроводности NaNO_2 в порах матриц МСМ-41 (первый проход). Номера кривых 1–4 соответствуют номеру матрицы, кривая 5 соответствует проводимости чистого поликристаллического NaNO_2 . Сплошные линии проведены для наглядности.

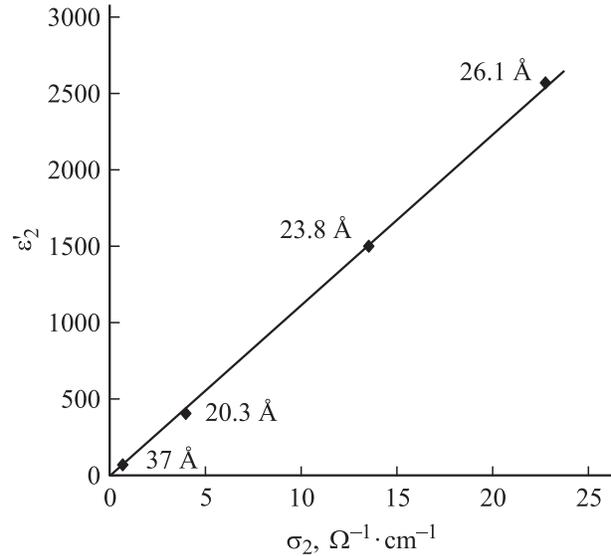


Рис. 6. Зависимость значения вещественной части диэлектрической проницаемости нитрита натрия в пористых матрицах от проводимости нитрита натрия в порах при температуре фазового перехода. Сплошная прямая — линейная зависимость.

связанной с мнимой частью проницаемости соотношением $\epsilon''_2 = \sigma_2 / \epsilon_0 \omega$. При низких температурах ($T < 150 \text{ K}$) расчетное значение проводимости для NaNO_2 в порах имеет тот же порядок величины, что и для чистого поликристаллического NaNO_2 . При более высоких температурах наблюдается рост проводимости, и при $T > 300 \text{ K}$ проводимость NaNO_2 в порах примерно на два порядка выше проводимости чистого нитрита натрия. Такое увеличение проводимости связано с частичным плавлением нитрита натрия в порах (обнаруженным в [1]), которое происходит при температурах значительно ниже температуры плавления объемного NaNO_2 .

Между увеличением проводимости и диэлектрической проницаемости для различных образцов наблюдается прямо пропорциональная зависимость. На рис. 6 показана зависимость значения ϵ''_2 при температуре фазового перехода от значения σ_2 при этой же температуре. Такой характер зависимости свидетельствует о том, что за рост ϵ''_2 в основном несет ответственность поляризация Максвелла–Вагнера.

Таким образом, в настоящей работе по полученным экспериментальным данным для диэлектрической проницаемости и проводимости композита рассчитаны температурные зависимости проницаемости и проводимости нитрита натрия в порах молекулярных решеток МСМ-41. Показано, что использование для расчетов диэлектрических параметров компонентов нанокomпозиционных материалов теоретической модели, учитывающей конкретную геометрию нанокomпозита, приводит к хорошему количественному согласию.

Список литературы

- [1] 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**, 5329 (1998).
- [2] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, M.K. Lee, W. Boehlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [3] E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097602 (2002).
- [4] В.М. Фридкин. *УФН* **176**, 203 (2006).
- [5] K.W. Wagner. *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik*. Springer, Berlin (1924).
- [6] V.B. Fenelonov, A.Yu. Derevyankin, S.D. Kirik, L.A. Solovyov, A.N. Shmakov, J.L. Bonardet, A. Gedeon, V.N. Romannikov. *Micropor. Mesopor. Mater.* **44-45**, 33 (2001).
- [7] Cheng Tien, Е.В. Чарная, С.В. Барышников, M.K. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *ФТТ* **46**, 2224 (2004).
- [8] J. Liu, Ch.-G. Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. *Phys. Rev. B* **70**, 144106 (2004).
- [9] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков*. Высш. шк., М. (1977). 448 с.
- [10] Дж.К. Максвелл. *Трактат об электричестве и магнетизме*. Наука, М. (1989). Т. 1. 416 с.
- [11] Ю.Л. Емец. *ЖТФ*. **72**, 51 (2002).
- [12] Ю.Л. Емец. *ЖТФ*. **73**, 42 (2003).