

Диэлектрические свойства нанопористой матрицы МСМ-41, заполненной сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

© С.В. Барышников¹, Е.В. Чарная^{2,3}, А.Ю. Милинский¹, А.Ю. Гойхман⁴, С. Tien³, М.К. Lee³, L.J. Chang³

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

⁴ Балтийский федеральный университет, Калининград, Россия

E-mail: svbar2003@list.ru, charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

Изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники для нанопористых матриц МСМ-41 с размером каналов-пор 4.0 нм, заполненных сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в сравнении с объемным сульфатом аммония. Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в интервале от 100 до 300 К. Обнаружено значительное смещение сегнетоэлектрического фазового перехода для нанокомпозита МСМ-41/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по сравнению с объемным $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в сторону низких температур (приблизительно на 25 К). Температурный гистерезис при фазовом переходе в нанокомпозите равнялся примерно 2 К, что близко к ширине гистерезиса в объемном сульфате аммония. Существенное понижение температуры перехода для наноструктурированного сульфата аммония согласуется с теоретическими предсказаниями влияния размерного эффекта на сегнетоэлектрический фазовый переход в изолированных малых частицах на основе моделей Ландау и Изинга.

Работа частично поддержана грантом Минобрнауки (№ 14.A18.21.0130) и грантами РФФИ, СПбГУ и NCKU.

1. Введение

Один из способов получения нанокомпозитов, обладающих полярными свойствами, заключается в заполнении сегнетоэлектрическими материалами пор мезопористых матриц. В качестве таких матриц используются пористые стекла, опалы, молекулярные сита, цеолиты, пористый оксид алюминия и др. При заполнении в матрицах формируется ансамбль наночастиц, размер и взаимное расположение которых определяются геометрией сетки пор. Сегнетоэлектрические свойства частиц в порах могут значительно отличаться от свойств соответствующих объемных материалов благодаря влиянию размерных эффектов, взаимодействию со стенками пор и между частицами. В последнее время интерес к исследованию полярных нанокомпозитов на основе заполненных пористых матриц существенно возрос в связи с перспективами их возможного практического применения. Тем не менее особенности свойств сегнетоэлектриков в условиях ограниченной геометрии изучены сравнительно мало и на небольшом круге материалов.

Наибольшее число публикаций было посвящено нанокомпозитам с введенными в поры нитритом натрия, сегнетовой солью, нитратом калия и триглицинсульфатом (см. работы [1–13] и ссылки в них). Кроме того, исследовались композиты с сегнетоэлектриками смешанных составов на основе нитрита натрия и нитрата

калия [14,15]. Полученные экспериментальные данные показали, что в наибольшей степени влияние ограниченной геометрии проявляется вблизи структурных фазовых переходов. Температура сегнетоэлектрических переходов смещается относительно точки Кюри для объемных материалов, а также может изменяться последовательность структурных переходов, как это наблюдалось, например, для малых частиц KNO_3 в порах [13]. Величина и знак сдвига температуры сегнетоэлектрического перехода являются характеристиками конкретных нанокомпозитов и сильно зависят не только от размера пор, но и от их формы. Выявление закономерностей изменения критических свойств сегнетоэлектрической компоненты нанокомпозитов является важной задачей современной физики низкоразмерных систем.

В настоящей работе приводятся результаты диэлектрических исследований нанокомпозитов на основе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, внедренного в матрицы МСМ-41 с размерами пор 4.0 нм, в сравнении с объемным сульфатом аммония.

2. Образцы и эксперимент

В качестве пористых матриц использовались силикатные молекулярные сита МСМ-41 с размером каналов-пор 4.0 нм. Размер пор определялся технологией при-

готовления МСМ-41 и контролировался методами электронной микроскопии и адсорбции-десорбции азота. Эти матрицы имеют регулярную гексагональную упаковку цилиндрических каналов типа пчелиных сот с толщиной стенок порядка 0.6–0.8 нм. Стенки пор МСМ-41 имеют аморфную структуру, но на больших масштабах МСМ-41 обладает дальним порядком, проявляющимся в наличии в спектрах порошковой дифракции рентгеновских лучей узких пиков в области малых брэгговских углов. Матрица МСМ-41 стабильна при нагревании по крайней мере до 870 К.

Заполнение пор производилось из насыщенного водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Частицы МСМ-41 засыпались в такое количество раствора, чтобы он весь проник в поры. После этого смесь высушивалась при температуре около 450 К и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Из заполненных порошков МСМ-41 при давлении 6000–7000 kg/cm^2 прессовались образцы в виде таблеток диаметром около 1 см и толщиной 1.2 мм. Для сравнения использовались поликристаллические образцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тех же размеров.

Сульфат аммония широко используется в пищевой промышленности, фармакологии и агротехнике. Сегнетоэлектрические свойства сульфата аммония были обнаружены в [16]. Объемный сульфат аммония испытывает псевдособственный сегнетоэлектрический фазовый переход с удвоением объема элементарной ячейки при температуре Кюри около 223 К из высокотемпературной ромбической фазы с симметрией $Pn3m$ в низкотемпературную ромбическую фазу с симметрией $Pna2_1$. Ниже перехода возникает поляризация вдоль оси c [17,18].

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель импеданса E7-25 с частотным диапазоном 20 Гц–1 МГц. В качестве электродов применялась паста In–Ga. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 100 до 300 К со скоростью 1 К/мин. Точность определения температуры составляла около 0.2 К. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов не превышала 5%.

Установка для исследований температурных зависимостей нелинейных диэлектрических свойств образцов включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. В процессе эксперимента записывались амплитуды и фазы третьей и первой гармоник. В связи с тем что сульфат аммония является слабым сегнетоэлектриком, для уверенного наблюдения высших гармоник приходилось проводить измерения при напряженностях поля порядка 300 В/см. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [13].

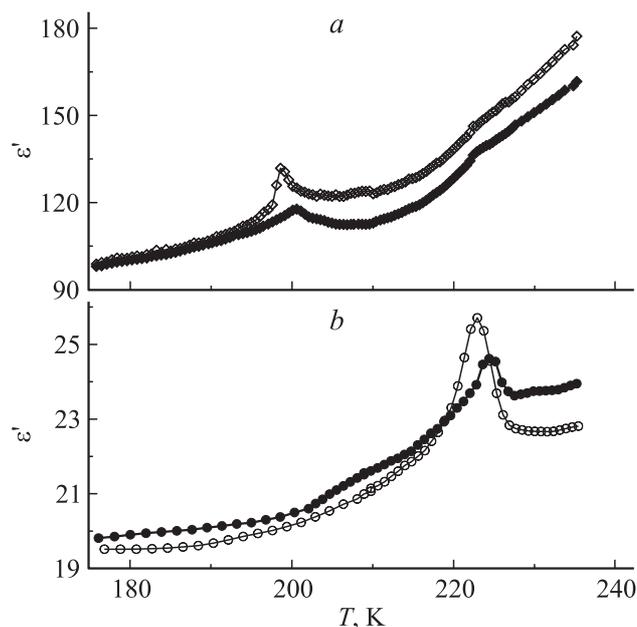


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ для наноструктурированного (а) и объемного (б) сульфата аммония. Темные символы соответствуют нагреву, светлые — охлаждению.

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в нанокomпозиционном образце и поликристаллическом сульфате аммония, измеренные при охлаждении от комнатной температуры до 100 К и последующем нагреве, представлены на рис. 1. Для нанокomпозита кривые были получены на частоте 10 кГц, а для объемного сульфата аммония — на частоте 1 кГц. Выбор частоты был обусловлен следующими соображениями. На низких частотах в обоих образцах аномалии диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом фазовом переходе маскировались значительным ростом комплексной проницаемости за счет поляризационных процессов типа поляризации Максвелла–Вагнера в неоднородных материалах. С другой стороны, в сульфате аммония пик диэлектрической проницаемости при фазовом переходе сильно уменьшается с ростом частоты, что связано с особенностями динамики сульфатных групп [18]. Уменьшение максимума диэлектрической проницаемости становится особенно существенным на частотах выше 10 кГц. Приведенные на рис. 1 зависимости соответствуют частотам, при которых наблюдались наибольшие относительные изменения диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода.

Из рис. 1 видно, что пики диэлектрической проницаемости проявляются как в поликристаллическом сульфате аммония, так и в нанокomпозите с введенными в поры частицами этого сегнетоэлектрика. В поликристаллическом образце пик проницаемости в процессе охлаждения возникает при температуре 223.5 ± 0.3 К, что согласу-

ется с литературными данными для фазового перехода в монокристаллическом $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [16–18]. При нагреве пик смещается в сторону высоких температур примерно на 1.5 К, что также согласуется с наблюдавшимся для монокристаллов гистерезисом шириной около 1 К [17]. Вид диэлектрических аномалий в поликристаллическом образце аналогичен наблюдаемому в монокристаллах в направлении оси c [18]. Однако максимальное значение проницаемости примерно в 5 раз меньше, по-видимому из-за усреднения по ориентациям кристаллографических осей.

Положения пиков диэлектрической проницаемости, наблюдавшихся при охлаждении и нагреве в композитном образце, значительно смещены к низким температурам. Температура максимума проницаемости при охлаждении равна 198.6 ± 0.3 К, а при нагреве — 200.6 ± 0.3 К. Таким образом, сегнетоэлектрический фазовый переход в малых частицах сульфата аммония, введенных в матрицу МСМ-41, смещается в сторону низких температур примерно на $\Delta T_c \cong 25$ К, что соответствует относительному смещению $\Delta T_c/T_c$ более чем на 10%. Величина смещения значительно больше, чем сдвиг температуры фазового перехода, наблюдавшийся для нитрита натрия, триглицинсульфата и сегнетовой соли, введенных в молекулярные сита [1–12]. Знак смещения температуры фазового перехода совпадает с наблюдавшимся для нитрита натрия и сегнетовой соли в аналогичных матрицах, но противоположен знаку сдвига фазового перехода для наночастиц триглицинсульфата в порах молекулярных сит. Температурный гистерезис составляет для сульфата аммония в порах МСМ-41 приблизительно 2 К, что незначительно отличается от гистерезиса в моно- и поликристаллическом сульфате аммония.

Отметим, что сегнетоэлектрический фазовый переход для сульфата аммония в ограниченной геометрии приводит только к очень слабо выраженному пику на температурной зависимости тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ при охлаждении, хотя поликристаллический сульфат аммония $\text{tg } \delta$ имеет ярко выраженные аномалии в области фазового перехода как при охлаждении, так и при нагреве (рис. 2). Вставка на рис. 2, *a* показывает, что на кривой зависимости тангенса угла потерь от температуры, полученной для нанокompозита, видна аномалия около 220 К, которая, вероятно, возникает из-за небольшого количества объемноподобного сульфата аммония, образовавшегося из раствора, не вошедшего в поры.

Понижение температуры фазового перехода в сульфате аммония, введенном в поры молекулярного сита МСМ-41, согласуется с выводами теоретических моделей, разработанных на основе феноменологической теории Ландау и модели Изинга [19–21]. Эти модели предсказывают, что температура структурного фазового перехода для малых изолированных частиц сферической или цилиндрической формы смещается в глубь сегнетоэлектрической фазы при уменьшении размеров

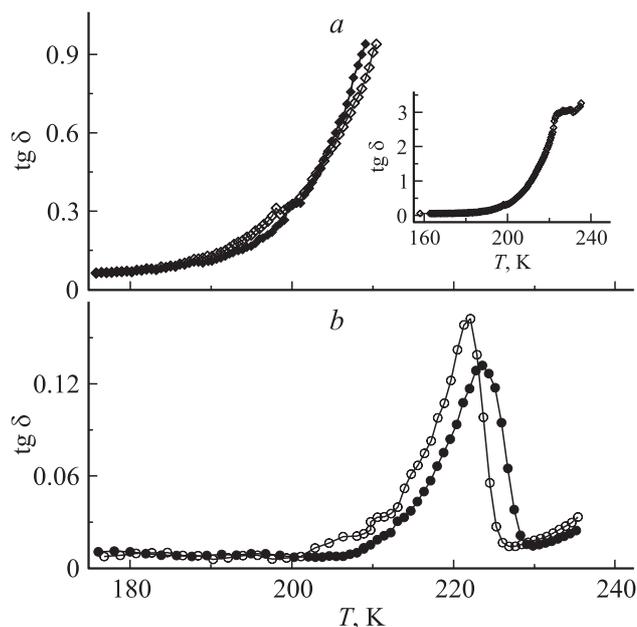


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для наноструктурированного (*a*) и объемного (*b*) сульфата аммония. Темные символы соответствуют нагреву, светлые — охлаждению. На вставке показана зависимость $\text{tg } \delta(T)$ для нанокompозита в более широком температурном интервале, полученная при охлаждении.

частиц. Выводы этих моделей были экспериментально подтверждены также для отдельных малых частиц сегнетоэлектриков типа титаната бария (см. работу [22] и ссылки в ней). Взаимодействие электрической природы между сегнетоэлектрическими частицами в порах, как показал теоретический анализ [23,24], может значительно ослаблять влияние размерных эффектов, что, по-видимому, наблюдалось для малых частиц нитрита натрия в условиях ограниченной геометрии [4,5]. Кроме того, для малых частиц в пористых матрицах определенную роль может играть взаимодействие со стенками пор, приводящее к изменению знака смещения фазового перехода [12]. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода для сульфата аммония в МСМ-41 свидетельствует о том, что для такого нанокompозита размерные эффекты являются доминирующими.

Известно, что при сегнетоэлектрических фазовых переходах как второго, так и первого рода возникают аномалии нелинейных диэлектрических восприимчивостей, что приводит, в частности, к усилению генерации третьей гармоники электрического поля [25]. Этот эффект было предложено использовать для исследования фазовых переходов в сегнетоэлектрических частицах в составе нанокompозитов на основе пористых матриц [15]. Для нанокompозитов с частицами триглицинсульфата, нитрита натрия и нитрата калия, а также для ряда смешанных кристаллов [12,13] было показано, что амплитуда третьей гармоники служит критерием сегнетоэлектрического перехода в ограниченной геометрии.

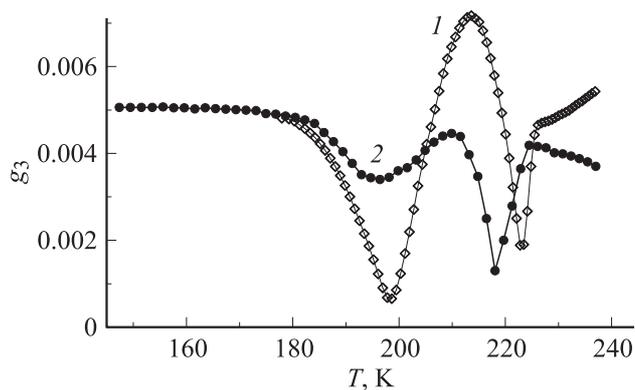


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента третьей гармоники g_3 в режиме нагрева для наноструктурированного (1) и объемного (2) образцов сульфата аммония.

При этом в ряде композитов критические аномалии нелинейных диэлектрических свойств наблюдались значительно более отчетливо, чем изменения линейной проницаемости. В связи с этим нами были проведены также исследования температурных зависимостей амплитуды генерации третьей гармоники в нанокompозите с сульфатом аммония в сравнении с поликристаллическим образцом. Результаты, полученные в процессе нагрева для отношения g_3 амплитуд третьей и основной гармоник, представлены на рис. 3. Видно, что вклады в нелинейные свойства вносят различные механизмы, которые маскируют аномалии, обусловленные непосредственно изменением диэлектрических свойств при фазовом переходе. Таким образом, метод нелинейной диэлектрической спектроскопии является неэффективным в конкретном случае сульфата аммония. Можно предположить, что, как и в случае тангенса угла потерь, это обусловлено слабым возрастанием диэлектрической проницаемости в области фазового перехода и малой величиной спонтанной поляризации.

4. Заключение

В настоящей работе обнаружено значительное понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для наночастиц сульфата аммония, введенных в поры молекулярных сит МСМ-41, по сравнению с объемным сульфатом аммония (приблизительно на 25 К). Разница температур фазовых переходов, наблюдаемых при нагреве и охлаждении, равнялась примерно 2 К, что близко к ширине температурного гистерезиса в объемном сульфате аммония. Существенное изменение температуры перехода согласуется с теоретическими моделями влияния размерного эффекта на сегнетоэлектрический фазовый переход в изолированных малых частицах.

Список литературы

- [1] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovev. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L203 (1996).
- [2] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabe-rezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503 (2002).
- [3] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Nabe-rezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 132 102 (2004).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Тien, М.К. Lee, W. Bohlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [5] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Bohlmann. *Ferroelectrics* **363**, 177 (2008).
- [6] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [7] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, С. Тien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. *ФТТ* **49**, 751 (2007).
- [8] T.V. Murzina, F.Y. Sychev, I.A. Kolmychek, O.A. Aktsiperov. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161 120 (2007).
- [9] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Bohlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [10] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. *ФТТ* **51**, 1430 (2009).
- [11] D. Yadlovker, S. Berger. *Phys. Rev. B* **71**, 184 112 (2005).
- [12] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. *ФТТ* **53**, 1146 (2011).
- [13] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel. *ФТТ* **54**, 594 (2012).
- [14] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, C. Tien, D. Michel. *ФТТ* **52**, 365 (2010).
- [15] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, C. Tien, D. Michel. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 325 902 (2009).
- [16] B.T. Matthias, J.P. Remeika. *Phys. Rev.* **103**, 262 (1956).
- [17] S. Hoshino, K. Vedam, V. Okaya, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **112**, 405 (1958).
- [18] A.V. Desyatnichenko, A.P. Shamshin, E.V. Matyushkin. *Ferroelectrics* **307**, 213 (2004).
- [19] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [20] Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang. *Solid State Commun.* **90**, 329 (1994).
- [21] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11 423 (2000).
- [22] P. Sedykh, D. Michel. *Phys. Rev. B* **79**, 134 119 (2009).
- [23] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. *Ferroelectrics* **350**, 75 (2007).
- [24] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная. *ФТТ* **52**, 572 (2010).
- [25] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, I. Wada. *J. Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).