

Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли

© О.В. Погазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

Исследована возможность создания сегнетоэлектрического состояния в нанопористом оксиде алюминия с включением триглицинсульфата и сегнетовой соли. Согласно данным диэлектрических, пьезоэлектрических и эмиссионных измерений, указанное состояние предположительно сохраняется в исследуемых композитах до температур, на десятки градусов превышающих температуру Кюри объемных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00584).

PACS: 77.70.+a, 77.84.Lf, 77.80.Bh, 79.75.+g

1. Введение

Перспективными материалами в современной науке являются нанопористые материалы, структура которых способствует проявлению новых свойств веществ в связи с уменьшением их размеров. Исследование сегнетоэлектрического поведения в наноразмерном состоянии имеет большой научный интерес, связанный, с одной стороны, с минимизацией сегнетоэлектрических устройств, а с другой — с потенциальной возможностью управления указанными свойствами за счет вариации размеров и геометрии наноразмерных сегнетоэлектрических включений.

В связи с этим целью настоящей работы являлось получение и исследование свойств нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата (ТГС) и сегнетовой соли.

2. Методика исследований

Оксидная пленка Al_2O_3 формировалась в водном растворе щавелевой кислоты и представляла собой плотно упакованные оксидные ячейки, имеющие форму „пчелинных сот“, с диаметром порядка 100–400 Å, глубиной $\sim 3 \mu m$. В центре каждой ячейки имеется одна пора, представляющая собой прямолинейный цилиндрический канал, диаметр которого мало зависит от электрических параметров оксидирования и определяется природой электролита. Основанием нанопористых оксидных ячеек является сплошной барьерный слой, непосредственно примыкающий к поверхности металла.

Подготовленные пластины оксида алюминия опускались в насыщенные растворы соли ТГС и сегнетовой соли при температуре 50 и 40°C соответственно. Затем растворы охлаждались до комнатной температуры (~ 24 h) до выпадения кристаллического осадка. Образовавшаяся на поверхности нанопористого оксида алюминия пленка ТГС (или сегнетовой соли) удалялась влажной тканью.

Для электрических измерений использовались пластины из нанокompозита площадью $\sim 5 \times 5$ mm с электродами из сусального серебра. Емкость образцов измерялась с помощью измерителя иммитанса LCR-816 на частоте 1.54 kHz и при напряжении 0.3 V. Петли гистерезиса изучались по стандартной схеме Сойера–Тауэра на частоте 50 Hz. Измерения тока термостимулированной эмиссии электронов j проводились по стандартной методике [1] в вакууме порядка 10^{-5} mm Hg.

Количественная оценка диэлектрических характеристик кристалла проблематична в связи с невозможностью определения размеров образца, поэтому в настоящей работе прослеживаются общая тенденция поведения этих характеристик и их относительные количественные изменения. При расчете поляризации и пьезоэлектрического коэффициента за площадь образцов принималась площадь электродов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что емкость нанопористого оксида алюминия без сегнетоэлектрических включений относительно невелика и не зависит от температуры в исследованном интервале температур (кривая 1 на рис. 1). Для части образцов с включениями ТГС в зависимости емкости от температуры наблюдаются два максимума (кривая 2 на рис. 1). Первый из них примерно соответствует температурной области перестройки доменной структуры, которая подтверждается непосредственным наблюдением доменов, пьезоэлектрическими и другими исследованиями для объемных образцов [2]. Второй, основной максимум, смещен относительно точки Кюри объемного монокристалла ТГС на 5–6°C в сторону высоких температур. Последнее свидетельствует о том, что образовавшиеся в порах оксида алюминия нанокристаллы ТГС характеризуются внутренним смещающим полем достаточно большой величины, которое значительно увеличивает область

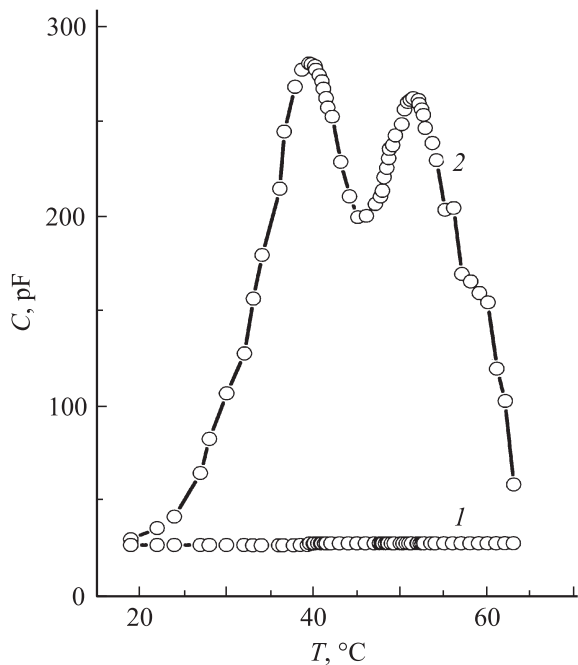


Рис. 1. Температурные зависимости емкости образцов нанопористого оксида алюминия без (1) и с включениями ТГС (2).

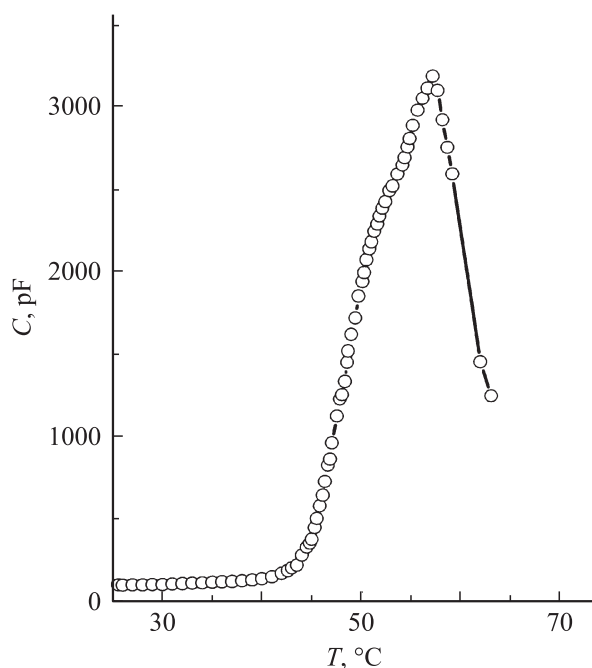


Рис. 2. Температурная зависимость емкости образца нанопористого оксида алюминия с включениями сегнетовой соли.

существования сегнетофазы. Для некоторых образцов смещение T_c вверх по шкале температур достигает 10–15°C.

Подобные закономерности изменения емкости с температурой прослеживались и для образцов с включениями сегнетовой соли (рис. 2). Рост емкости наблюдается здесь до $\sim 56^\circ\text{C}$, т.е. до температур, более чем на

30°C превышающих точку Кюри объемного образца ($T_c = 24^\circ\text{C}$). При этом известно, что при температуре 56.5°C происходит разложение сегнетовой соли на смесь натриевого и калиевого тартратов. Таким образом, можно считать, что сегнетоэлектрические свойства включений сегнетовой соли сохраняются вплоть до ее полного разложения.

При исследовании петель диэлектрического гистерезиса насыщенные петли не удалось получить как на образцах с включениями сегнетовой соли, так и на образцах с триглицинсульфатом. При измерительном напряжении около 100 В петли не насыщены, и при дальнейшем увеличении амплитуды напряжения изме-

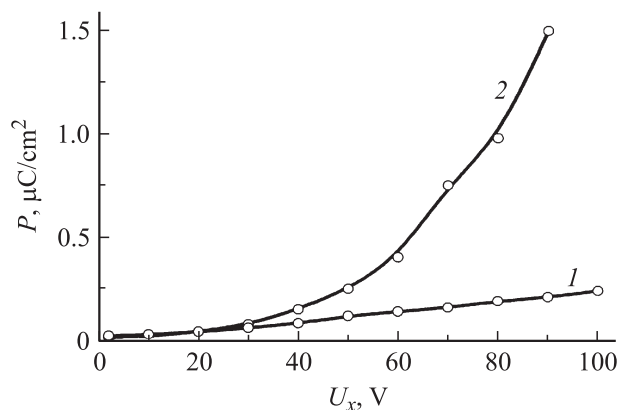


Рис. 3. Зависимость поляризации от амплитуды измерительного напряжения для образца нанопористого оксида алюминия без (1) и с включениями ТГС (2).

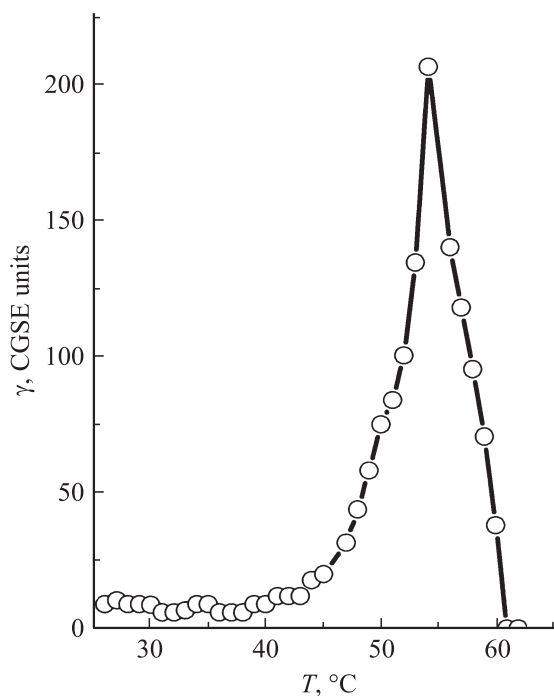


Рис. 4. Зависимость пироккоэффициента γ от температуры для образца нанопористого оксида алюминия с включениями сегнетовой соли.

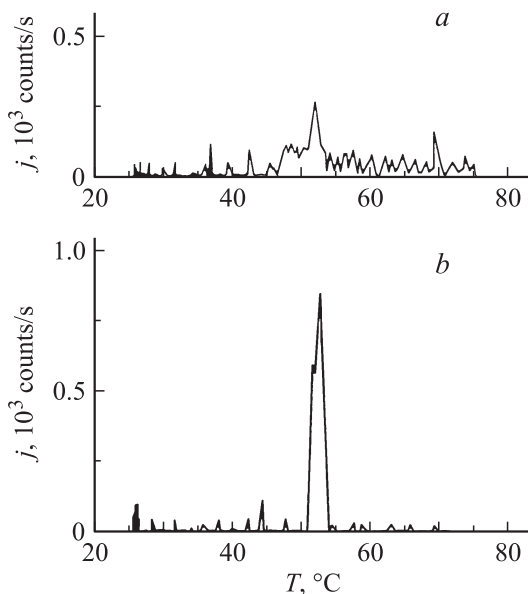


Рис. 5. Температурные зависимости эмиссионного тока образцов нанопористого оксида алюминия с включениями ТГС для скоростей нагрева 4.7 (а) и 5.4 К/мин (b).

рительного поля (U_x) образцы пробиваются. Следует отметить нелинейный характер зависимости поляризации от прикладываемого напряжения вплоть до величины измерительного поля порядка 100 В (кривая 2 на рис. 3). На нанопористом оксиде алюминия без включения сегнетоэлектрических материалов указанная нелинейность отсутствует (кривая 1 на рис. 3). При расчете поляризации в приведенных зависимостях за площадь образцов принималась площадь электродов.

О расширении области существования сегнетоэлектрических свойств нанопористого оксида алюминия с включениями ТГС и сегнетовой соли свидетельствует также исследование пирозлектрического эффекта полученных образцов. На рис. 4 приведена зависимость пироккоэффициента γ от температуры для образцов нанопористого оксида алюминия с включениями сегнетовой соли. Рост пироккоэффициента наблюдается здесь вплоть до температуры $T \sim 55^\circ\text{C}$. Для образцов с включениями триглицинсульфата максимум пироккоэффициента в зависимости $\gamma(T)$ смещается на 5–10 $^\circ\text{C}$ выше точки Кюри объемного образца.

Как известно, в объемных образцах кристалла ТГС изменение спонтанной поляризации с температурой приводит к эмиссии электронов. Температурные зависимости эмиссионного тока характеризуются наличием максимумов до 10^4 counts/s в области перестройки доменной структуры и в точке фазового перехода. Вид кривых $j(T)$ зависит в значительной степени от дефектов и униполярности образцов кристалла ТГС. Значения эмиссионного тока растут с увеличением скорости нагрева образцов [3]. На рис. 5 представлены измеренные при больших скоростях нагрева эмиссионные спектры, де-

монстрирующие наличие узкого максимума для образцов нанопористого оксида алюминия с триглицинсульфатом. Эмиссия электронов из поверхности нанопористого алюминия без включений триглицинсульфата в том же интервале температур отсутствует. Образцы нанопористого оксида алюминия с включениями сегнетовой соли не проявили эмиссионной активности, однако это может быть связано с тем, что сегнетова соль очень быстро теряет кристаллизационную воду в вакууме.

4. Заключение

Проведенные диэлектрические, пирозлектрические и эмиссионные исследования указывают на возможность создания сегнетоэлектрического состояния в нанопористом оксиде алюминия с включением ТГС и сегнетовой соли и сохранения этого состояния до температур, на десятки градусов превышающих температуру Кюри объемных кристаллов.

Список литературы

- [1] О.В. Рогазинская, А.Б. Плаксицкий, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, А.Ю. Божков, А.Н. Юрьев, П.В. Логинов. Вест. ВГУ. Сер. Физика, математика 2, 82 (2004).
- [2] V.A. Kopsik, N.D. Gavrilova, V.K. Novik. J. Phys. Soc. Jpn. 5, 382 (1970).
- [3] А.А. Сидоркин, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова. ФТТ 45, 892 (2003).