

Диэлектрические свойства смесевых композитов, полученных из нанодисперсного кремнезема и триглицинсульфата

© С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, Е.В. Воротников,
Х.Т. Нгуен, А.П. Лазарев

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Исследованы диэлектрические свойства смесевых композитов, полученных из нанодисперсного кремнезема и сегнетоэлектрического триглицинсульфата. Проведенные исследования показали, что в случае композитов с кремнеземом в виде гидрозоля большее смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости наблюдается для композитов с меньшим размером наночастиц кремнезема. Для композита с кремнеземом в виде геля на температурной зависимости диэлектрической проницаемости дополнительно к максимуму, зарегистрированному в золевом композите, наблюдается второй максимум при более низких температурах, понижение температуры которого связывается с выстраиванием частиц кремнезема в гелях в сеточные структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-00583).

В современной физике твердого тела активно исследуются свойства нанокompозитных структур, которые находят применение при создании материалов с наперед заданными свойствами. Компонентами таких соединений могут быть как металлы, их окислы, так и полупроводники и диэлектрики. Среди них важное место занимают композиты на основе различных нанопористых матриц с сегнетоэлектриками [1–7]. Помимо изучения изменения свойств сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии повышенный интерес к последним связан с нелинейностью их поведения в электрических полях, которое лежит в основе создания различных функциональных устройств.

Во многих работах показано изменение температуры фазового перехода в нанокompозитах с сегнетоэлектриками, внедренными в нанопористые матрицы [1–7]. Однако изменение свойств сегнетоэлектриков возможно и в смесевых нанокompозитах с ними. В работе [8] нами было показано значительное расширение сегнетоэлектрической фазы в образцах смесового композита гидрозоля двуокиси кремния с триглицинсульфатом ($\text{SiO}_2 + \text{TGS}$).

Настоящая работа посвящена исследованию влияния размеров частиц кремнезема на диэлектрические свойства смесевых нанокompозитов $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$, а также изучению характера изменения диэлектрических свойств указанных композитов при превращении кремнезема из золя в гель.

Для получения нанокompозитов на основе гидрозоля в настоящей работе использовались нанодисперсные частицы кремнезема двух размеров: ~ 6 и $\sim 9 \cdot 10^3$ nm. В исходном нанодисперсном гидрозоле растворялась соль триглицинсульфата до получения насыщенного раствора. При испарении воды на проводящей подложке формировался образец нанокompозита $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$. На полученные образцы наносились электроды из проводящей серебряной пасты.

Температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь приготовленных образцов исследовались с помощью моста LCR-meter 41R в слабом измерительном поле напряженностью ~ 5 V/cm на частоте 1 kHz. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0.1 K.

В смесевых композитах $\text{SiO}_2 + \text{TGS}$, полученных на основе гидрозоля SiO_2 с размером частиц 6 nm, наблюдается увеличение температуры максимума диэлектрической проницаемости ϵ по сравнению с монокристаллическим TGS, для которого точка Кюри равна $+49^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 1). Температура максимума ϵ для данного композита смещена в область более высоких температур до $\sim +114^\circ\text{C}$ (кривая 2 на рис. 1).

Значения диэлектрической проницаемости в области фазового перехода в указанном смесовом композите меньше, чем в чистом кристалле TGS. Однако они в 2–3 раза превышают величину ϵ в матричных композитах с TGS на основе нанопористых оксида алюминия и стекла. Значения ϵ для чистого SiO_2 практически не зависят от температуры (кривая 4 на рис. 1).

Исследования композитов с триглицинсульфатом на основе высокодисперсного кремнезема SiO_2 с большими размерами частиц (до $\sim 9 \cdot 10^3$ nm) показали уменьшение значений ϵ во всем исследованном температурном интервале. При этом значения ϵ в максимуме кривой $\epsilon(T)$ не превышают 300 единиц и наблюдается увеличение температуры максимума ϵ до $+60^\circ\text{C}$ (кривая 3 на рис. 1). Концентрации компонентов для композитов с размерами частиц 6 и $9 \cdot 10^3$ nm были приблизительно одинаковыми (55 и 60 mol.% SiO_2 соответственно).

Известно [9], что с течением времени при комнатной температуре гидрозоль кремнезема превращается в гель. Вторая серия композитных образцов была получена путем растворения соли TGS в исходном гидрозоле SiO_2 , выдержки раствора при комнатной температуре до превращения золя в гель и с последующим выпариванием

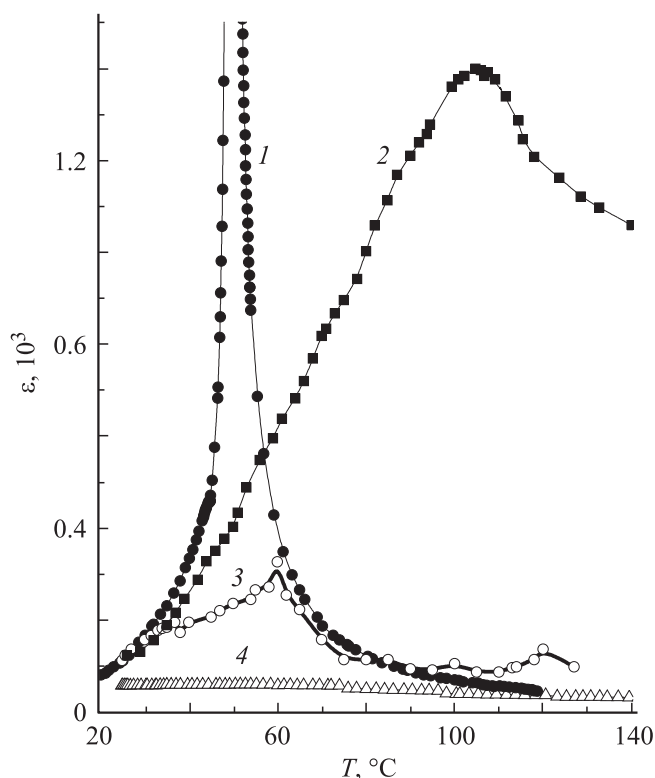


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образцов кристалла TGS (1), смесевых нанокомпозитов SiO₂ + TGS с размером наночастиц в исходном гидрозоле 6 (2) и 9 · 10³ nm (3) и чистом SiO₂ (4).

геля до образования смесового композита в виде твердого осадка.

На рис. 2 приведены результаты диэлектрических исследований для смесевых композитов, полученных на основе нанодисперсного гидрогеля SiO₂ с триглицинсульфатом.

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости смесевых композитов из наногеля в отличие от композитов, полученных из золя кремнезема, обнаружено два максимума (кривая 1 на рис. 2). Первый из них смещен относительно точки Кюри кристалла TGS (+49°C) вверх по шкале температур на ~ 3°C, а второй (~ +107°C) значительно больше, как и для нанокомпозита, полученного из гидрозоля SiO₂ (кривая 2 на рис. 1).

На зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) от температуры наблюдается один максимум, который приходится на температуру, меньшую температуры первого максимума на зависимости ε(T) (кривая 2 на рис. 2). При этом температурный интервал между максимальными значениями tg δ и ε в гелевом композите значительно больше, чем в случае монокристалла TGS, для которого этот интервал составляет доли градуса.

Отмеченные выше зависимости ε(T) и tg δ(T) с максимумами при температурах, превышающих температуру фазового превращения кристалла TGS, наблюдаются при неоднократных последующих нагревах.

Особенностью смесевых композитов SiO₂ + TGS, как и композитов, полученных на основе нанопористых матриц, является отсутствие аномалий на зависимостях ε(T) и tg δ(T) при охлаждении (кривые 3 и 4 на рис. 2). Для выяснения природы указанного факта необходимо провести дополнительные исследования.

Смещение положения обоих максимумов на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в область более высоких температур по сравнению с чистым триглицинсульфатом связано, очевидно, с фиксацией поляризации в сегнетоактивных областях за счет их взаимодействий с частицами кремнезема. При этом наличие не одного, а двух максимумов на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в композите из гидрогеля, вероятно, можно связать с существованием областей с различными условиями фазовых превращений в гелевом композите. Часть сегнетоэлектрических частиц здесь окружена более мелкими частицами кремнезема со всех сторон. В них, как и в золевом композите, фазовый переход происходит при температуре высокотемпературного максимума ε. Другие сегнетоэлектрические частицы находятся рядом с гелевой сеткой. Эти частицы окружены меньшим числом частиц кремнезема и поэтому испытывают их меньшее фиксирующее воздействие на поляризацию. Соответственно для них температура фазового превращения ниже, чем в случае золевого композита, и оказывается в области низкотемпературного максимума ε.

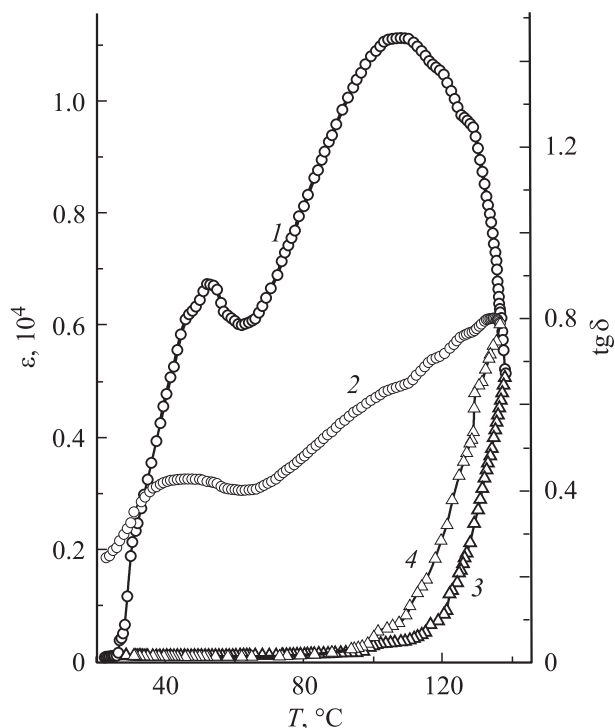


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости (1, 3) и тангенса угла диэлектрических потерь (2, 4) от температуры для образца смесового нанокомпозита гидрогеля SiO₂ + TGS с размером наночастиц в исходном гидрозоле 6 nm. 1, 2 — нагрев, 3, 4 — охлаждение.

Список литературы

- [1] E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Sieradzki, E.B. Radojewska. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2703 (2005).
- [2] V.O. Sherman, A.K. Tagantsev, N. Setter, D. Iddles, T. Price. *J. Appl. Phys.* **99**, 074 104 (2006).
- [3] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. *ФТТ* **49**, 751 (2007).
- [4] Л.Н. Коротков, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. *Изв. РАН Сер. физ.* **71**, 1440 (2007).
- [5] K. Yu, H. Wang, Y. Zhou, Y. Bai, Y. Niu. *J. Appl. Phys.* **113**, 034 105 (2013).
- [6] O.V. Rogazinskaya, S.D. Milovidova, A.S. Sidorkin, N.G. Popravko, M.A. Bosykh, V.S. Ensina. *Ferroelectrics* **398**, 191 (2010).
- [7] N.G. Popravko, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova, O.V. Rogazinskaya. *Ferroelectrics* **443**, 8 (2013).
- [8] С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, Т.Н. Пояркова, С.А. Бавыкин, Е.В. Ионова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1351 (2010).
- [9] Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. Академкнига, М. (2006). 309 с.