

ИК-спектроскопия сегнетоэлектрических композитов

© Н.Г. Поправко, А.С. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Проведены исследования композитных сегнетоэлектрических структур методами ИК-спектроскопии. Обнаружено, что сегнетоэлектрические соединения со сложной молекулярной структурой (триглицинсульфат и сегнетова соль) вступают в процессы взаимодействия с диэлектрическим окружением в составе многокомпонентных наноструктур, что сопровождается изменениями на молекулярном уровне, способствующими фиксации поляризованного состояния молекул сегнетоэлектрика. В композитах с частицами нитрита натрия сильного химического взаимодействия матрицы с внедренным веществом не зафиксировано, что объясняется компактным молекулярным строением нитрита натрия, затрудняющим образование новых химических связей.

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

1. Введение

Тенденции развития современной микро- и наноэлектроники требуют создания новых функциональных материалов с улучшенными параметрами, позволяющими повышать эффективность работы высокотехнологичных устройств при одновременном уменьшении их размеров. Одним из эффективных вариантов получения указанных материалов является создание композиционных гетероструктур с сегнетоэлектрическими кристаллитами нанометрового размера. Большие перспективы, в частности, открывает технология внедрения сегнетоэлектрических частиц в различные пористые матрицы. Преимуществом использования таких материалов является возможность за счет выбора типа матрицы регулировать размеры, форму и взаимное расположение включений сегнетоэлектрика [1–4]. Свойства таких структур могут меняться в зависимости от степени заполнения кристаллитами пористой матрицы, их взаимодействия со стенками пор и друг с другом. Большой интерес представляет также перспектива создания сегнетоэлектрических гетероструктур на основе устойчивых золь различной степени нанодисперсности по смеси технологий [5]. В таких структурах функциональные параметры материала в целом определяются размерными эффектами в сегнетоэлектрических наночастицах и характером взаимодействия между компонентами состава, что позволяет регулировать электрические параметры материала за счет его состава и особенностей технологии получения.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного анализа ИК-спектров сегнетоэлектрических гетероструктур на основе пористых матриц и нанодисперсного гидрозоля кремнезема и их исходных компонент, позволяющие сделать ряд выводов относительно степени влияния указанных взаимодействий на сегнетоэлектрические свойства исследуемых материалов.

2. Подготовка образцов и методика эксперимента

Для проведения исследований были подготовлены образцы сегнетоэлектрических гетероструктур на основе пористых матриц, а также по смеси технологий. При получении образцов в качестве диэлектрических матриц использовались пористые оксидные пленки Al_2O_3 , полученные на пластинах алюминия методом электрохимического травления, с диаметром пор 10–40 нм, а также пластины пористого стекла с системой дендритных каналов диаметром около 7 нм. Для получения смесевых структур использовался нанодисперсный гидрозоль кремнезема с диаметром частиц SiO_2 $d = 6 \pm 1$ нм. В качестве сегнетоэлектрической компоненты для исследуемых наноконкомпозитов были выбраны нитрит натрия ($NaNO_2$), сегнетова соль и триглицинсульфат (TGS). Данные сегнетоэлектрики являются водорастворимыми, что облегчает введение их в поры матрицы и делает удобными модельными объектами для исследования.

Внедрение сегнетоэлектрического наполнителя в пористые матрицы производилось из насыщенного водного раствора, приготовленного в соответствии с кривой растворимости для данного материала. Заполнение матриц проходило при температуре 50°C с последующим охлаждением раствора до комнатной температуры вплоть до выпадения кристаллического осадка (в течение 24 h).

Для приготовления смесевых композитов исходный нанодисперсный гидрозоль кремнезема нагревался до 50°C, и в нем растворялась соль триглицинсульфата до получения насыщенного раствора. Затем капля смешанного раствора SiO_2 и TGS наносилась на специальную подложку с нанесенным сусальным серебром и охлаждалась до комнатной температуры. При испарении воды на подложке образовывался образец твердого наноконкомпозита SiO_2 –TGS. На полученные образцы размером $4 \times 4 \times 1.5$ мм наносились электроды из проводящего клея и сусального серебра.

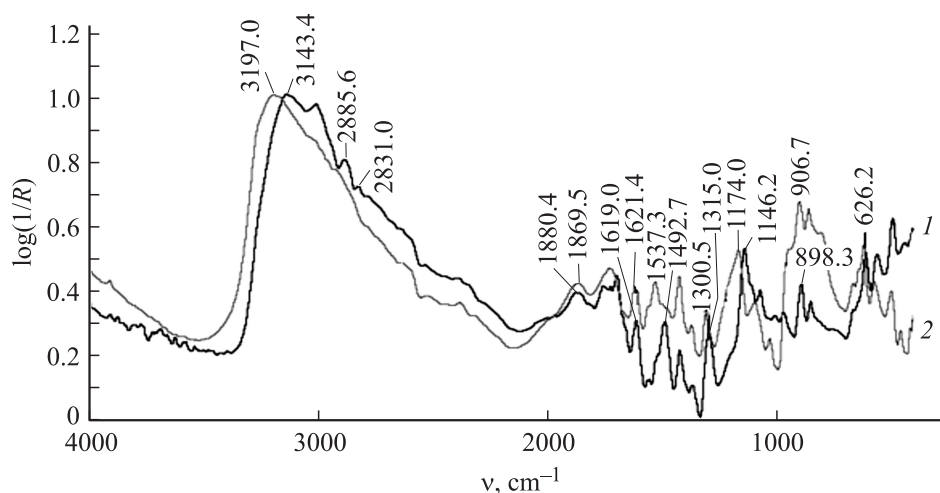


Рис. 1. Нормированные ИК-спектры диффузного отражения: 1 — матричного нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TGS}$, 2 — объемного поликристаллического TGS.

Исследования структуры и физико-химического взаимодействия компонент нанокompозитов проводились методами ИК-Фурье спектроскопии в ближней и средней спектральной области (в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$). Эксперимент выполнялся с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700 с коллектором диффузного отражения Collector II.

Для исследования композитных составов использовались следующие методы: прямые измерения порошкообразных материалов в чашке коллектора диффузного отражения диаметром 10 mm , глубина 2.5 mm ; прямые измерения пластинок композитов, уложенных на чашку коллектора диффузного отражения. Пластины были оптимизированы на зеркальное и диффузное отражение по максимуму главной Фурье-моды.

Для исследования сегнетоэлектрической компоненты кристаллиты триглицинсульфата или нитрита натрия наносились на наждачную бумагу из карбида кремния, который имеет полосу поглощения валентных колебаний $\text{C-Si } 995\text{ cm}^{-1}$ и серию слабых полос 1292 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , 1672 cm^{-1} и 3542 cm^{-1} (свободная вода). Эти полосы компенсировались автоматическим вычитанием спектра карбида кремния из результирующего спектра. Анализ химических и иных взаимодействий проводился по методу канонического сравнения спектров.

3. Основные результаты и их обсуждение

Для выявления степени влияния химических взаимодействий на сегнетоэлектрические свойства исследуемых композитных материалов был проведен сравнительный анализ ИК-спектров полученных образцов композитных материалов и исходных компонент составов в

виде поликристаллических порошков сегнетоэлектрических солей и пустых диэлектрических матриц. Проведенные исследования нормированных отраженных спектров для образцов, полученных на основе матриц Al_2O_3 с частицами триглицинсульфата, не выявили изменений в области спектра, отвечающей за водородные и углерод-водородные связи. В то же время анализ спектров обнаруживает значительное усиление связей в группах COOH , CO и COO^- . Об этом свидетельствует смещение в синюю (низкочастотную) область спектра синглетных максимумов в спектре триглицинсульфата с волновыми числами $k_1 = 1174.0\text{ cm}^{-1}$ и $k_2 = 1315.0\text{ cm}^{-1}$ на 27.8 cm^{-1} и 14.5 cm^{-1} , а также расширение дублета с волновыми числами k_3 и k'_3 , равными соответственно 1621.4 cm^{-1} и 1537.3 cm^{-1} со смещением в синюю область на 2.4 cm^{-1} и 44.6 cm^{-1} для каждого пика (рис. 1). Также видоизменяется (ослабляется) связь в группе N-H , преобразовываясь при участии кислорода из оксидной группы Al_2O_3 в мультиплеты вида $\text{N-H} \dots \text{O(N)}$, о чем свидетельствует появление дополнительных пиков в области спектра с волновыми числами 3143.4 cm^{-1} , 2885.6 cm^{-1} и 2831.0 cm^{-1} (рис. 1). При этом подавляются валентные и деформационные колебания указанной N-H связи, что способствует закреплению полярного состояния молекулы TGS.

Кроме того, при внедрении триглицинсульфата в матрицу Al_2O_3 происходит закрепление водородных связей в N-H и C-H группах, ответственных за поляризацию молекул TGS (изменения в спектре в области $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$). Возможно дополнительное закрепление поляризации молекул за счет встраивания атомов Al из матрицы в N-H цепочки.

Для композита Al_2O_3 — сегнетова соль сравнение с ИК-спектром сегнетоэлектрической компоненты демонстрирует усиление всех типов C-H связей. Для деформационных колебаний это смещение структурного пика

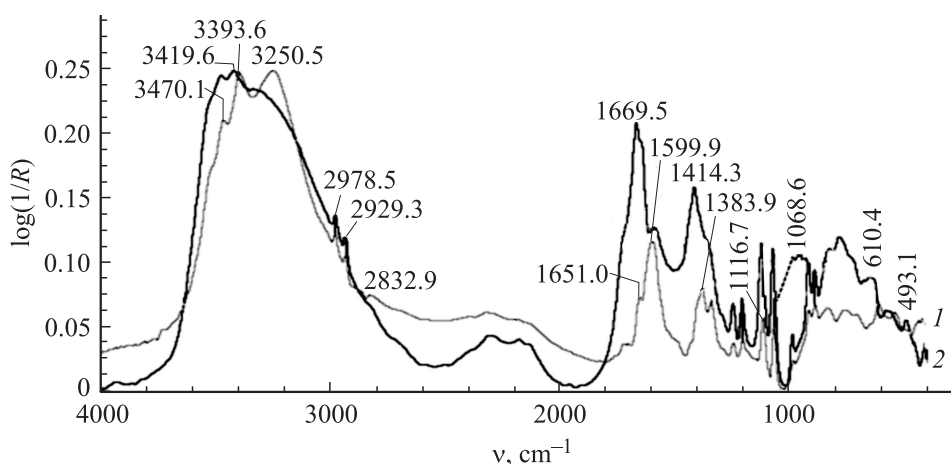


Рис. 2. Нормированные ИК-спектры диффузного отражения: 1 — матричного нанокompозита Al_2O_3 — сегнетова соль, 2 — объемной поликристаллической сегнетовой соли.

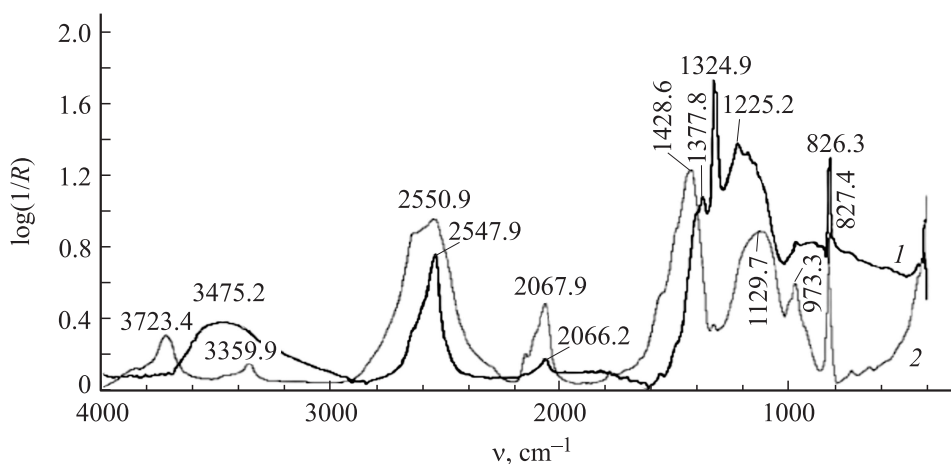


Рис. 3. Нормированные ИК-спектры диффузного отражения: 1 — матричного нанокompозита Al_2O_3 — NaNO_2 , 2 — объемного порошкообразного NaNO_2 .

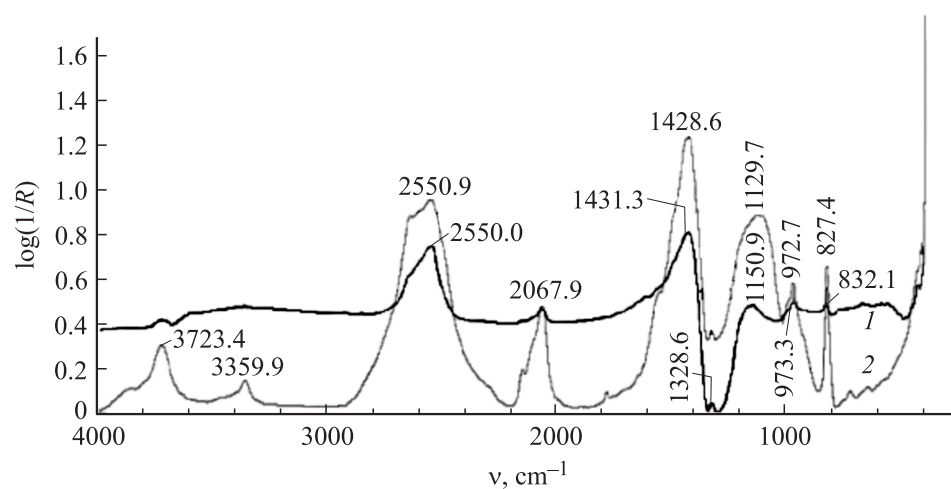


Рис. 4. Нормированные ИК-спектры диффузного отражения: 1 — матричного нанокompозита SiO_2 — NaNO_2 , 2 — объемного порошкообразного NaNO_2 .

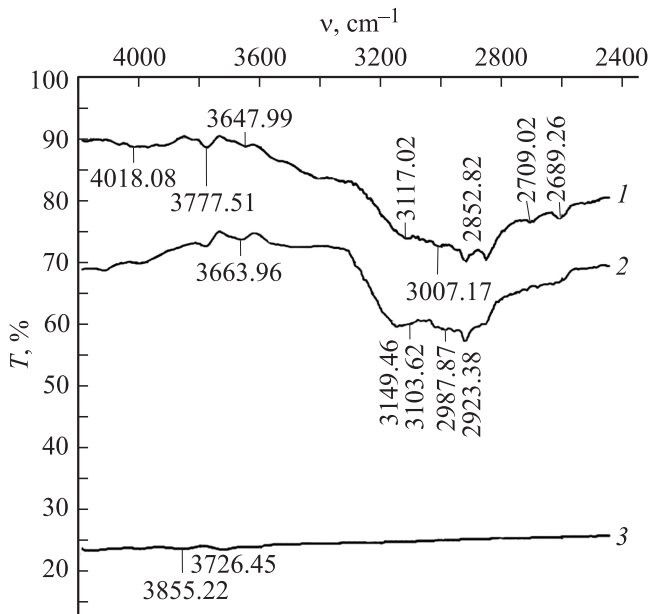


Рис. 5. ИК-спектры поглощения образцов: 1 — композита SiO_2 –TGS с концентрацией SiO_2 50%, 2 — чистого SiO_2 , 3 — чистого TGS.

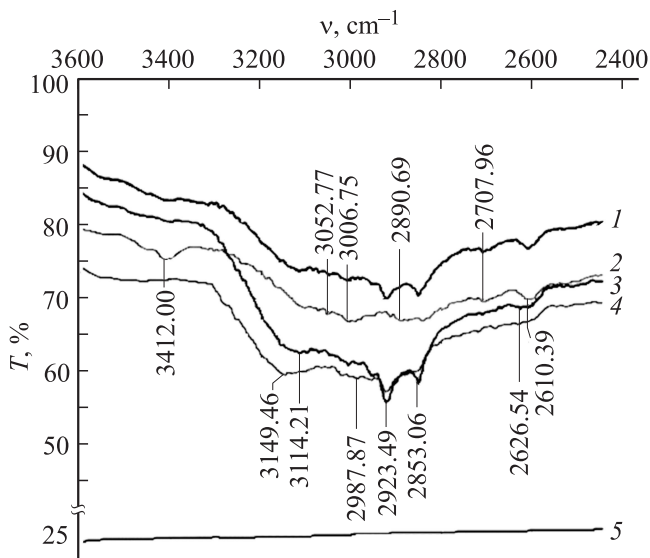


Рис. 6. ИК-спектры поглощения образцов композита SiO_2 –TGS с различной концентрацией SiO_2 : 1 — 50%, 3 — 75%, 4 — 25%; 2 — чистого SiO_2 , 5 — чистого TGS.

с волновым числом $k_1 = 1383.7 \text{ cm}^{-1}$ (для поликристаллической сегнетовой соли) до положения 1414.3 cm^{-1} . Усилению валентных колебаний C–H групп соответствуют изменения в области спектра 2496 – 2998 cm^{-1} (рис. 2). Отмечаемое при этом подавление всех типов водородных связей обусловлено скоплением атмосферной воды на поверхности композита.

На рис. 3 для сравнения представлены спектры сегнетоэлектрического нанокompозита Al_2O_3 – NaNO_2 и

объемного порошкообразного нитрита натрия. Сравнительный анализ данных ИК-спектров выявил подавление валентных колебаний в группах O–Na, а также симметричных и асимметричных колебаний в группах O–N–O, что может затруднять процесс перестройки при переходе в неполярную фазу. Об этом свидетельствуют изменения в области спектра 1210 – 2600 cm^{-1} (см. низкочастотное смещение пиков при 1428.6 cm^{-1} , 2067.9 cm^{-1} и 2550.9 cm^{-1} на рис. 3). При этом исследования методами ИК-спектроскопии не выявили заметных взаимодействий включения и матрицы, которые могли бы приводить к созданию сильных смещающих полей, способствующих закреплению сегнетоэлектрических свойств.

Анализ пиков, отвечающих за полярные связи в молекулах NaNO_2 , в спектре композита SiO_2 – NaNO_2 , показывает, что в сравнении с порошком NaNO_2 изменения в композите крайне незначительны (рис. 4). Данный факт свидетельствует о том, что со стороны структуры несегнетоэлектрической компоненты нет факторов, противодействующих влиянию деполаризующего поля, что согласуется с фактом понижения температуры Кюри в данном материале.

Исследование ИК-спектра поглощения смешанного нанокompозита SiO_2 –TGS показали, что в нем хорошо заметны минимумы, присущие как спектру TGS, так и спектру SiO_2 . В некоторых областях частот активнее себя проявляет SiO_2 , в других — наоборот TGS, но интенсивность минимумов значительно отличается от их интенсивности в ИК-спектрах чистого TGS и чистого SiO_2 . Проанализировав область ИК-спектра чистого TGS, чистого SiO_2 и смешанного нанокompозита TGS — SiO_2 в интервале волновых чисел 5000 – 2400 cm^{-1} , можно сделать вывод, что при концентрации компонентов в композите 50% SiO_2 и 25% SiO_2 хорошо проявляется изменение водородных связей композита. Об этом свидетельствует появление новых минимумов на ИК-спектре поглощения для композита 50% SiO_2 на частотах 2689.3 cm^{-1} , 2709.0 cm^{-1} , 2852.8 cm^{-1} (рис. 5) или явное увеличение минимумов для композита 25% SiO_2 на частотах 2853.0 cm^{-1} и 2923.5 cm^{-1} (рис. 6).

4. Заключение

Проведенный анализ ИК-спектров композитных гетероструктур с сегнетоэлектрическими частицами TGS и сегнетовой соли наглядно демонстрирует наличие взаимодействий между сегнетоэлектрической компонентой и диэлектрической основой композита, приводящих к изменению характера водородных связей в молекулах сегнетоэлектрика. Результаты ранее проведенных исследований диэлектрических свойств указанных композитов демонстрируют существенное расширение в них области существования сегнетоэлектрической фазы [4,6–8], обусловленном наличием в сегнетоэлектрических нанокристаллитах внутреннего поля смещения, закрепляющего

поляризацию. Результаты настоящих исследований позволяют говорить о том, что одним из основных факторов возникновения внутренних смещающих полей в сегнетоэлектрических наночастицах в составе гетероструктур являются химические взаимодействия на границе матрицы и включения (либо, в случае смесевых композитов, взаимодействия наночастиц SiO_2 и TGS). Образование устойчивых связей с молекулами матрицы в значительной степени способствует закреплению полярного состояния молекул триглицинсульфата, составляющих поверхностный слой сегнетоэлектрического кристаллита. Чем меньше размеры сегнетоэлектрических частиц, тем больше вклад внешнего слоя молекул TGS в формирование сегнетоэлектрических свойств композита в целом.

Отсутствие сильных взаимодействий наноструктурированного нитрита натрия с различными типами матриц, по-видимому, можно объяснить насыщенными связями молекулы NaNO_2 , что затрудняет встраивание в нее посторонних атомов, в отличие от сегнетоэлектриков с водородными связями, каковыми являются триглицинсульфат и сегнетова соль.

Список литературы

- [1] А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, В.В. Чернышев, А.Б. Плаксицкий. Материалы X междунар. конф. „Физика диэлектриков“. Санкт-Петербург (2004). С. 67.
- [2] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Tien Cheng, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. ФТТ **48**, 551 (2006).
- [3] Y. Drezner, S. Berger. J. Appl. Phys. **94**, 6774 (2003).
- [4] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. ФТТ **51**, 1430 (2009).
- [5] С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, Н.Г. Поправко, Н.А. Шабанова, Т.Н. Пояркова, А.Ю. Меркулова. Изв. РАН. Сер. физ. **75**, 1406 (2011).
- [6] A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman. J. Electriceram. **22**, 270 (2009).
- [7] Л.Н. Коротков, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 1440 (2007).
- [8] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. ФТТ **49**, 751 (2007).