

06:07:08

## Исследование дисперсий нанопорошков сегнетоэлектриков в диоктилфталате в качестве рабочих сред емкостных электронных компонентов

© А.В. Гороховский, Н.В. Горшков, И.Н. Бурмистров,  
В.Г. Гоффман, Е.В. Третьяченко, А.В. Севрюгин,  
Ф.С. Федоров, Н.Н. Ковынева

Саратовский государственный технический университет  
им. Гагарина Ю.А.  
E-mail: algo54@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 сентября 2015 г.

Методами импедансной спектроскопии в диапазоне частот  $10^{-1}$ – $10^6$  Hz исследованы электрофизические свойства дисперсий порошков композитного сегнетоэлектрика, состоящего из нанокompозитных частиц на основе комбинации ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ) и голландита состава  $\text{K}_{1.46}\text{Ti}_{7.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{16}$  в диоктилфталате. Изучено влияние добавок катионных и анионных поверхностно-активных веществ, а также стабилизирующих добавок ацетилацетоната железа на величину диэлектрической проницаемости, проводимости и диэлектрических потерь для дисперсий, содержащих 40 mass% дисперсной фазы. Обсуждается влияние состава композиции на механизм релаксационных процессов, протекающих в исследованной системе.

Емкостные сенсорные системы, основанные на измерении расстояния между обкладками конденсаторов под воздействием различных внешних факторов, получили широкое распространение в технике [1]. Одним из перспективных направлений повышения чувствительности указанных устройств является повышение диэлектрической проницаемости среды между обкладками конденсатора. Использование диэлектриков с высоким значением диэлектрической проницаемости для механических сенсорных устройств (экраны типа touch-screen) является одним из направлений развития современной микроэлектроники, в частности сенсорных элементов деформации, активно применяемых, в том числе в электронных системах искусственного осязания [2–4].

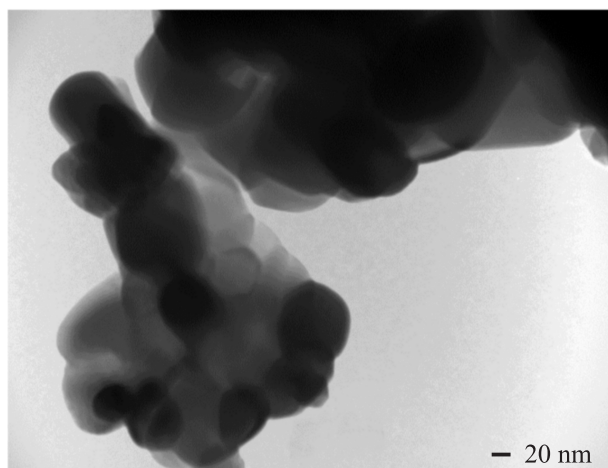
Однако использование сенсорных систем, основанных на комбинации деформируемой металлической мембраны и слоя диэлектрика, например тонких пленок из золота в комбинации с наполненными полисилоксановыми каучуками [3], существенно снижает чувствительность датчиков давления и позволяет увеличить чувствительность таких систем не более чем в 2 раза и только при измерении низких величин абсолютного давления (не более чем  $10^5$  Pa) [4].

В этой связи одним из перспективных путей повышения чувствительности емкостных сенсорных элементов является заполнение межэлектродного пространства жидкими средами с высокой диэлектрической проницаемостью. Количество публикаций в данном направлении незначительно (см., например, [5]). Видимо, это связано с тем, что возникает проблема приготовления высокостабильных дисперсий наноразмерных порошков сегнетоэлектриков в диэлектрических жидкостях, связанная с выбором поверхностно-активных веществ и других вспомогательных компонентов, препятствующих расслаиванию дисперсии в процессе эксплуатации.

Жидкость, используемую для заполнения межэлектродного пространства сенсорного элемента, выбирают с учетом широкого температурного диапазона эксплуатации электронных приборов (от  $-50$  до  $+150^\circ\text{C}$ ). В частности, применяются неводные высококипящие и низкотемпературные природные и синтетические масла, а также кремний-органические жидкости, которые при всех своих прочих достоинствах имеют относительно низкую величину диэлектрической проницаемости [6].

Данная работа посвящена исследованию возможности формирования высокостабильных жидких нанокомпозитных сред с высокой диэлектрической проницаемостью на основе системы диоктилфталат — керамические порошки на основе полтитаната калия, модифицированного железом (далее — нанокомпозитный сегнетоэлектрик, НКС). Данная система представляет интерес, так как наши предыдущие исследования показали, что керамические продукты термической обработки полтитаната калия, модифицированного в водном растворе солей железа, представляющие собой комбинацию частиц ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ) и голландита  $\text{K}_{1.46}\text{T}_{7.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{16}$ , имеют аномально высокие значения диэлектрической проницаемости (до  $10^8$ ) при частоте  $0.001$ – $0.1$  Hz [7].

В качестве иммерсионной высококипящей и низкотемпературной жидкости, сохраняющей свое агрегатное состояние в широком ин-



**Рис. 1.** Электронная фотография частиц порошка нанокompозитного сегнетоэлектрика системы ильменит–голландит.

тервале температур, использовали диоктилфталат (ДОФ;  $T_f = -54^\circ\text{C}$ ,  $T_b = +229^\circ\text{C}$ ).

Функциональный наполнитель синтезировали согласно методике, изложенной в наших предыдущих работах [7,8]. Полученный продукт подвергли термической обработке ( $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ) и затем дополнительному диспергированию при мокром помоле с добавлением ДОФ в вибрационной мельнице Pulverizette 0 в течение 4 h. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-1011), частицы полученного НКС (рис. 1) имели размер от 0.05 до 0.5  $\mu\text{m}$  (среднее значение 0.28  $\mu\text{m}$ ).

Для определения оптимального содержания порошка НКС в дисперсии на основе ДОФ исследовали серию суспензий, содержащих от 20 до 60 mass.% НКС. В композициях, содержащих 50% и более НКС, происходит структурирование дисперсий, и они становятся вязкотекучими. Смеси, содержащие 20–40% НКС, образуют устойчивые жидкие дисперсии, которые можно использовать в качестве среды для заполнения межэлектродного пространства емкостных сенсорных элементов. Далее в экспериментах использовали смесь, содержащую 40% порошка НКС, имеющую наибольшую величину диэлектрической проницаемости.

Для стабилизации дисперсий применяли поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной химической природы, а именно: катионные (цетилтриметиламмония бромид, ЦТАБ) и анионные (лаурилсульфат натрия, ЛС).

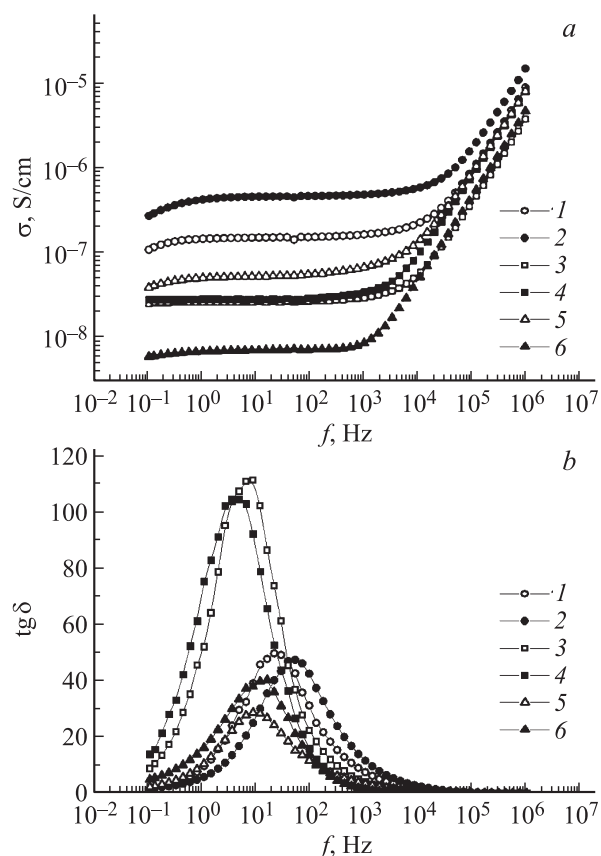
Для увеличения вязкости и плотности диоктилфталата использовали ацетилацетонат железа (III, ААFe). Из экспериментальных данных была выбрана концентрация ААFe в диоктилфталате, равная 5%, лежащая ниже предела растворимости в диапазоне температур от  $-50$  до  $+150^\circ\text{C}$ . Далее одна часть полученного мелкодисперсного порошка НКС перетиралась совместно с ДОФ в агатовой ступке в течение 30 min, а другая — с 5%-м раствором ацетилацетоната железа в ДОФ в весовом соотношении 40:60.

В результате были получены и исследованы 4 дисперсии состава: 1) НКС/ЦТАБ–ДОФ, 2) НКС/ЦТАБ–ДОФ/ААFe, 3) НКС/ЛС–ДОФ, 4) НКС/ЛС–ДОФ/ААFe. Дисперсиями заполняли межэлектродное пространство плоских конденсаторов из нержавеющей стали, состоящих из двух параллельных пластин площадью  $0.5\text{ cm}^2$  и толщиной  $0.5\text{ mm}$ , с межэлектродным зазором, равным  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Изучение электрофизических свойств нанокомпозитных жидких диэлектриков в составе полученных плоских конденсаторов проводили методом импеданса в частотном диапазоне от 0.1 до 1 MHz с амплитудой 100 mV с использованием импеданс-спектрометра Novocontrol Alpha AN. По измеренным значениям действительной и мнимой частей импеданса ( $Z'$  и  $Z''$ ) определяли диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ), комплексную удельную проводимость ( $\sigma$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) в соответствии с традиционной методикой, представленной в монографии [5].

Установлено, что проводимость дисперсий существенно зависит от типа ПАВ и присутствия добавки ААFe (рис. 2, а). Для сравнения на рис. 2, а также представлена частотная зависимость проводимости чистого ДОФ (кривая б). Характер частотной зависимости проводимости чистого ДОФ и дисперсий на его основе имеет аналогичный характер, однако частотно-независимый участок кривых 1–5 (рис. 2, а) зависимости  $\sigma(f)$  смещается в область более высоких частот. В общем виде частотная зависимость проводимости дисперсий соответствует уравнению [6]

$$\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc} + A\omega^p, \quad (1)$$

где  $\sigma_{dc}$  — проводимость при постоянном токе,  $\omega = 2\pi f$  — угловая частота, а величина коэффициентов  $A$  и  $p$  зависит от состава



**Рис. 2.** Частотные зависимости проводимости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (b) и диэлектрической проницаемости (с) для дисперсий состава: 1 — НКС/ЦТАБ–ДОФ, 2 — НКС/ЦТАБ–ДОФ/AAFe, 3 — НКС/ЛС–ДОФ, 4 — НКС/ЛС–ДОФ/AAFe, 5 — НКС–ДОФ, 6 — ДОФ.

дисперсии (см. таблицу). При этом проводимость в частотном диапазоне  $10^3$ – $10^6$  Hz демонстрирует линейную зависимость от частоты, характерную для прыжковой проводимости [6], и слабо зависит от  $f$  в низкочастотном диапазоне, в котором  $\sigma_{dc}$  значительно больше второго слагаемого в уравнении (1).

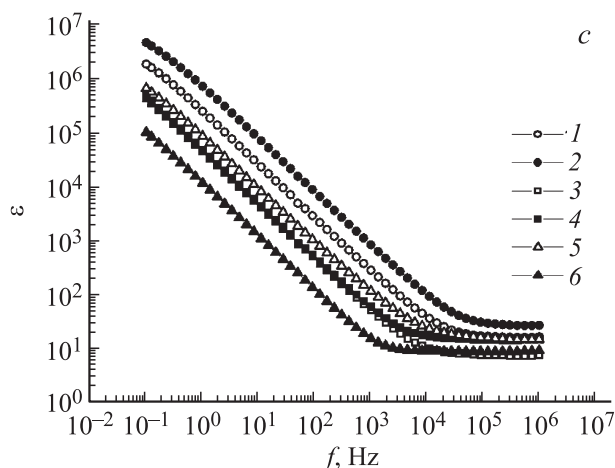


Рис. 2 (продолжение).

По характеру влияния состава дисперсий (присутствию различных ПАВ и ААFe) можно судить об изменении проводимости исследуемой системы. При введении в дисперсию состава НКС–ДОФ катионного ПАВ крупные органические катионы сорбируются поверхностью частиц НКС и стабилизируют дисперсию, предотвращая агломерирование частиц НКС, а ионы  $\text{Br}^{-1}$  переходят в ДОФ, вызывая увеличение проводимости дисперсии (см. кривые 3 и 2 на рис. 2, а). Дополнительное введение в дисперсию добавки комплексного соединения (ацетилацетонат железа) обеспечивает увеличение плотности жидкой фазы, что приводит к дополнительной стабилизации наночастиц НКС в суспензии, а также может сопровождаться адсорбцией частиц ААFe поверхностью НКС. Совокупность этих процессов приводит к дополнительному увеличению проводимости.

Частицы НКС представляют собой производные полтитаната калия и преимущественно сорбируют катионы [4]; поэтому введение в состав дисперсии состава НКС–ДОФ добавок анионного ПАВ (лаурилсульфат натрия) приводит к адсорбции на поверхности частиц НКС мобильных катионов  $\text{Na}^{+}$ , что в присутствии на поверхности ионов  $\text{K}^{+}$  слабо влияет на межфазную поляризацию; а в жидкую фазу переходят массивные анионы лаурилсерной кислоты, образующие с полярными

Влияние состава дисперсии на значение параметров уравнения (1)

Система	Параметр		
	$\tau_{dc} \cdot 10^8, \text{ S} \cdot \text{cm}$	$A \cdot 10^{13}, \text{ S} \cdot \text{cm}$	$p$
ДОФ	0.74	4.61	1.03
НКС–ДОФ	5.64	11.62	1.01
НКС/ЦТАБ–ДОФ	15.00	6.59	1.05
НКС/ЦТАБ–ДОФ/AAFe	45.32	10.12	1.06
НКС/ЛС–ДОФ	2.60	4.04	1.03
НКС/ЛС–ДОФ/AAFe	2.89	8.65	1.03

молекулами ДОФ высокомолекулярные сольваты, стабилизированные в жидкой фазе. В этих условиях добавка ПАВ не обеспечивает стабилизации частиц НКС в ДОФ даже при увеличении плотности жидкой фазы (введение дополнительной добавки в виде AAFе). В результате происходит некоторое снижение проводимости дисперсии за счет уменьшения роли межфазной поляризации.

Кривые зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2, *b*) имеют максимум, частота расположения которого позволяет оценить время межфазной релаксации в дисперсии. Для чистого ДОФ частота пика для максимума  $\text{tg}(\delta)$  соответствует 10 Hz, а время релаксации  $\tau \approx 0.1 \text{ s}$ . Для состава НКС/ЦТАБ–ДОФ/AAFe время релаксации уменьшается до 0.02 s, что может свидетельствовать о большем вкладе межфазной поляризации, а для состава НКС/ЛС–ДОФ/AAFe наблюдается обратный эффект — время релаксации увеличивается до 0.25 s.

Частотная зависимость величины диэлектрической проницаемости для исследованных систем, так же как и для проводимости, имеет два участка. При этом в низкочастотной области, где значение  $\sigma$  является стабильным (рис. 2, *a*), значение диэлектрической проницаемости линейно растет при снижении частоты (рис. 2, *c*), а в высокочастотной области ( $f > 10^3 \text{ Hz}$ ), характеризуемой прямопропорциональной зависимостью  $\sigma(f)$ , величина  $\epsilon$  принимает постоянное значение. Очевидно, что в низкочастотной области линейная зависимость  $\epsilon(f)$  связана с поляризационными процессами, протекающими за счет смещения зарядов, накапливаемых на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и в околоэлектродном пространстве, а также за счет ориентации диполей частиц дисперсионной среды.

Полученные результаты показывают, что использование композитных дисперсий системы НКС–ДОФ в качестве заполнителей межэлектродного пространства сенсорных элементов емкостных датчиков давления и перемещения целесообразно только при использовании опорного напряжения, лежащего в низкочастотной области, где значение  $\varepsilon$  у этих дисперсий достигает величины  $3 \cdot 10^4$  (при  $f = 50$  Hz) и  $10^3$  (при  $f = 1$  kHz), что обеспечивает увеличение чувствительности сенсорного элемента при изменении межэлектродного расстояния на несколько порядков по сравнению с вакуумированными датчиками аналогичной конструкции. При этом частотная область около 1 kHz более привлекательна, поскольку характеризуется существенно более низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь рассматриваемой системы.

Работа выполнена в рамках и при финансовой поддержке ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ (соглашение № 14.574.21.0005 от 17.06.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0005).

## Список литературы

- [1] *Lipomi D.J., Vosgueritchian M., Tee B. C.-K. et al. // Nat. Nanotechnol. 2011. V. 6. N 6. P. 788–792.*
- [2] *Mannsfeld S.C.B., Tee B. C.-K., Stoltenberg R.M. et al. // Nat. Mater. 2010. V. 9. N 6. P. 859–864.*
- [3] *Cotton D.P.J., Graz I.M., Lacour S.P.A // Sensors J. IEEE. 2009. V. 9. N 12. P. 2008–2009.*
- [4] *Kim H.-K., Lee S., Yun K.-S. // Sens. Actuators, A: Phys. 2011. V. 165. N 1. P. 2–7.*
- [5] *Янин Э.В., Коробейников С.М., Овчинников И.Т., Янин К.В., Сарин С.Г., Копылов В.М., Белокуров Е.М., Клепиков А.С. (1999). <http://sermir.narod.ru/tryd/colloi99.html>.*
- [6] *Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.*
- [7] *Gorokhovskii A.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Tret'yachenko E.V., Telegina O.S., Sevryugin A.V. // Glass Ceram. 2015. V. 72. N 1–2. P. 54.*
- [8] *Tret'yachenko E.V., Gorokhovskiy A.V., Yurkov G.Y., Fedorov F.S., Vikulova M.A., Kovaleva D.S., Orozaliev E.E. // Particuology. 2014. V. 17. P. 22.*