

Влияние влажности на диэлектрические характеристики пористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата

© О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, А.Е. Гриднев

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: golitsynaom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 14 декабря 2011 г.
В окончательной редакции 6 марта 2012 г.)

Исследованы температурные зависимости емкости и проводимости образцов пленок пористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата. Характер указанных зависимостей для пленок, выдержанных во влажной атмосфере, отличается от аналогичных зависимостей для исходной пористой матрицы Al_2O_3 , объемного ТГС и высушенного композита $Al_2O_3 + ТГС$. Наблюдаемые изменения определяются влиянием воды, адсорбированной на поверхности пленки и структурированной в порах композита.

1. Введение

В последнее время большой интерес вызывает изучение свойств наноструктур на основе пористых матриц (размер пор не превышает несколько сотен nm) с осажденными в поры активными веществами различной природы (пьезо- и сегнетоэлектрики, ферромагнетики и т.п.) [1,2]. Варьируя состав и концентрацию фаз в таких структурах, можно добиться усиления свойств одной из компонент, а также получать материалы с принципиально новыми свойствами. Из большого многообразия применяемых нанопористых матриц сравнительно простой получения выделяются пленки пористого оксида алюминия (Al_2O_3) [3]. Этот материал имеет упорядоченный массив пор с поверхностной плотностью $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ и поэтому является одним из наиболее привлекательных для создания наноструктур с контролируемыми диэлектрическими, магнитными и другими свойствами [4].

Согласно недавним исследованиям [5–7], введение сегнетоэлектрических материалов в пористые пленки Al_2O_3 приводит к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы в сторону высоких температур и увеличению абсолютных значений диэлектрических характеристик полученных структур по сравнению с объемными сегнетоэлектриками. Вместе с тем, из-за высокой адсорбционной способности пленок пористого Al_2O_3 диэлектрические характеристики структур на его основе существенно меняются с течением времени вследствие осаждения воды на поверхность пленки. Кроме того, вода способна входить и внутрь пор матрицы оксида Al при внедрении в нее сегнетоэлектрика из водного раствора. Структурируясь в порах, вода может существенно влиять на параметры, характеризующие физические свойства получаемых структур [6,8,9].

В настоящей работе изучено поведение диэлектрического отклика тонкопленочных конденсаторных структур на основе пористого оксида алюминия с включени-

ями триглицинсульфата (ТГС) (нанокомпозит $Al_2O_3 + ТГС$) в широком интервале температур и сделана попытка выделить в первом приближении вклады в величину этого отклика, как воды, адсорбированной на поверхности материала, так и сегнетоэлектрического наполнителя пор.

2. Приготовление образцов и методика измерений

Пористые пленки Al_2O_3 с регулярной системой цилиндрических пор диаметром 110 nm в виде гексагональных ячеек „пчелиные соты“ глубиной 5 μm формировались в ходе 30-минутного электрохимического травления алюминиевой фольги в фосфорной кислоте. Свежеприготовленные образцы пористого оксида выдерживались в течение суток в вакууме ($p = 10^{-4} \text{ Torr}$) при комнатной температуре. Триглицинсульфат внедрялся в поры пленок Al_2O_3 в ходе его кристаллизации из пересыщенного раствора методом понижения температуры от 55°C до 20°C. Микрорекристаллы ТГС, образовавшиеся на поверхности пленки вне пор, удалялись тщательной полировкой поверхности образца на натуральном шелке. После этого образцы отжигались при температуре 100°C в течение 3 h, затем на них в вакууме наносились серебряные электроды, толщина которых не превышала 50 nm. На одну поверхность образца серебро наносилось через маску в виде круглого отверстия диаметром 8 mm; другая поверхность образца покрывалась серебром полностью. Для проведения измерений образцы помещались в термостат, точность стабилизации температуры в котором составляла $\pm 0.1 \text{ K}$. Измерения емкости C и проводимости G проводились с помощью моста ВМ 484 Tesla на частоте 1.592 kHz при значении амплитуды измерительного напряжения $U_0 = 0.3 \text{ V}$. При проведении цикла исследований в промежутках между измерениями образцы хранились на воздухе при комнатной температуре с постоянной влажностью 50% (условия хранения оставались неизменными).

3. Экспериментальные результаты

Свежеприготовленные образцы структуры $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ демонстрируют слабо выраженную нелинейную зависимость емкости C (рис. 1, кривая 1) и проводимости G от температуры. Поскольку для всех исследованных образцов температурные зависимости C и G оказались качественно идентичными, то на рис. 1 и далее приводятся только температурные зависимости емкости C .

После 240-часовой выдержки образцов в среде с 50% влажностью зависимости $C(T)$ и $G(T)$ меняются: абсолютные значения C и G заметно увеличиваются, появляются явно выраженные максимумы в температурных интервалах $30\text{--}38^\circ\text{C}$ и $45\text{--}52^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 2). Поскольку в этот период образцы не подвергались никаким воздействиям, эти изменения можно связать с влиянием воды, адсорбированной поверхностью образцов, и вкладом ее динамики в диэлектрический отклик структуры $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$.

Происхождение низкотемпературного максимума, вероятно, связано с началом процесса испарения воды с поверхности образца при его нагреве. Это предположение подтверждается тем, что подобное поведение диэлектрического отклика наблюдалось в [10] для системы поливинилкапролактама ПВКЛ-связанная вода. Было показано, что локальные максимумы в интервале температур $30\text{--}32^\circ\text{C}$ на температурных зависимостях комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости этой системы вызваны началом процесса испарения воды с поверхности образца при его нагреве. Согласно [11], наиболее вероятной причиной такого поведения указанных зависимостей является изменение характеристик водородных связей при определенных температурах („характерные температурные точки“) и концентрациях молекул воды в системе „мо-

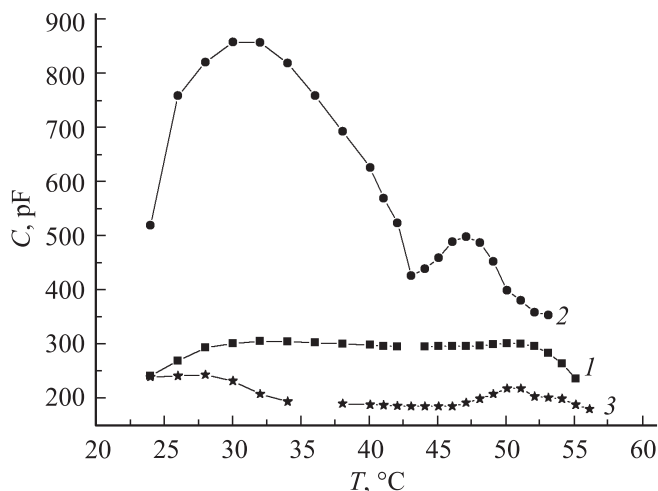


Рис. 1. Температурная зависимость емкости C для нанопористого оксида Al с включениями ТГС. 1 — для свежеприготовленного образца; 2 — через 10 дней; 3 — после повторного вакуумного отжига образца.

лекулы воды + полимерная матрица ПВКЛ“. Детальное обсуждение наиболее вероятного молекулярного механизма, ответственного за появление низкотемпературного максимума зависимости $C(T)$ пористых структур $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$, требует отдельных исследований. Второй максимум при температурах $45\text{--}52^\circ\text{C}$ обусловлен, по-видимому, присутствием в порах триглицинсульфата, имеющего в объемном состоянии температуру фазового перехода $T_c = 49^\circ\text{C}$ [12].

После вакуумного отжига образца в течение 24 h абсолютные значения C и G значительно понижаются, однако слабо выраженные максимумы в указанных температурных интервалах сохраняются (рис. 1, кривая 3), т.е. структуры $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ после отжига демонстрируют тенденцию к восстановлению исходных значений C , характерных для свежеприготовленных образцов. Наиболее вероятной причиной таких изменений емкости и проводимости является, по-видимому, интенсивная адсорбция–десорбция молекул воды на поверхности исследуемого материала и изменение ее вклада в величину диэлектрического отклика.

Высокие абсолютные значения емкости образцов исследуемых материалов (рис. 1, кривые 1–3) по сравнению с емкостью образцов объемного ТГС вдали от температуры фазового перехода можно связать со значительным вкладом миграционной поляризации Максвелла–Вагнера, характерной для подобных структур [6].

Влияние адсорбированной воды на электрофизические свойства полярных композиционных структур было продемонстрировано в работе [13] для пленок ТГС + желатин, пироэлектрические и диэлектрические характеристики которых существенно менялись после выдержки образцов во влажной среде. Абсолютные значения проводимости, пирокоэффициента, а также вольт-амперные характеристики „влажных“ пленок были значительно выше, чем у „сухих“, однако качественный вид исследованных зависимостей не менялся.

Если предположить, что во всех случаях, включая и наш, вклады элементов структуры и адсорбированной воды в суммарный диэлектрический отклик аддитивны, можно, сравнивая экспериментальные зависимости $C(T)$ „сухих“ и „влажных“ композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$, выделить эти вклады.

Выдержка пленок пористого Al_2O_3 без ТГС в среде со 100% влажностью приводит к значительному росту абсолютных значений C (рис. 2, кривая 1) по сравнению со значениями емкости этого же образца сразу после вакуумного отжига в течение 24 h (рис. 2, вставка). Графическим вычитанием этих зависимостей можно найти вклад адсорбированной воды в диэлектрический отклик пористого Al_2O_3 (рис. 2, кривая 2).

Температурная зависимость $C(T)$ образца $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ после 24-часового вакуумного отжига является немонотонной с максимумом, приходящимся на $T = 51^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 1). Наличие этого максимума свидетельствует о том, что для ТГС в порах Al_2O_3 -фазовый переход смещен по сравнению с объемным ТГС

к более высоким температурам. Возможные механизмы расширения температурной области существования сегнетоэлектрической фазы компоненты ТГС в условиях ограниченной геометрии являются предметом отдельного исследования и здесь не обсуждаются.

После выдержки образца $Al_2O_3 + ТГС$ в условиях 100% влажности абсолютные значения C увеличиваются примерно вдвое (рис. 3, кривая 2). Сравнение кривых 2 и 3 (рис. 1) указывает на немонотонное изменение емкости C с увеличением влажности, однако в настоящей работе исследования зависимости диэлектрических характеристик от степени влажности не проводились.

Сравнением кривых 2 и 1 (рис. 3) и вставки (рис. 2) можно выделить вклад компоненты H_2O в величину диэлектрического отклика структуры $Al_2O_3 + ТГС$ (рис. 3,

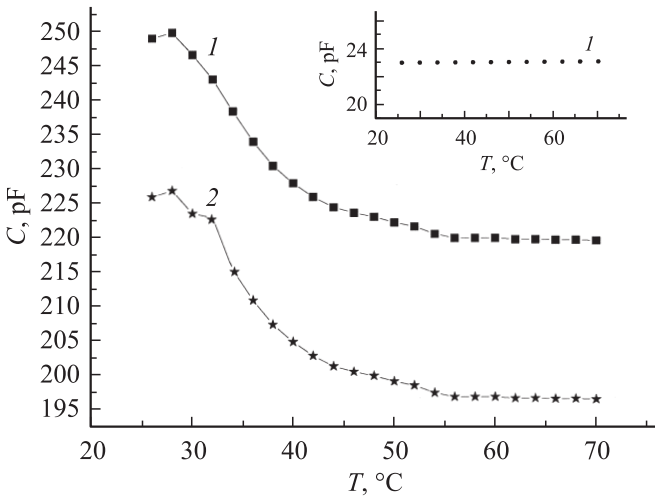


Рис. 2. Зависимость $C(T)$ для образца пористого Al_2O_3 : 1 — после выдержки во влажной среде; 2 — вклад компоненты H_2O . На вставке — после вакуумного отжига.

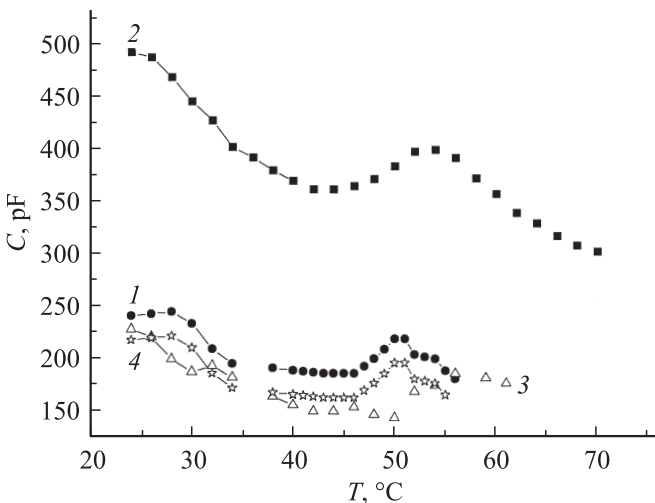


Рис. 3. Зависимости $C(T)$ для пористого $Al_2O_3 + ТГС$: 1 — после вакуумного отжига; 2 — после нахождения во влажной среде; 3 — выделение компоненты воды; 4 — выделение компоненты ТГС.

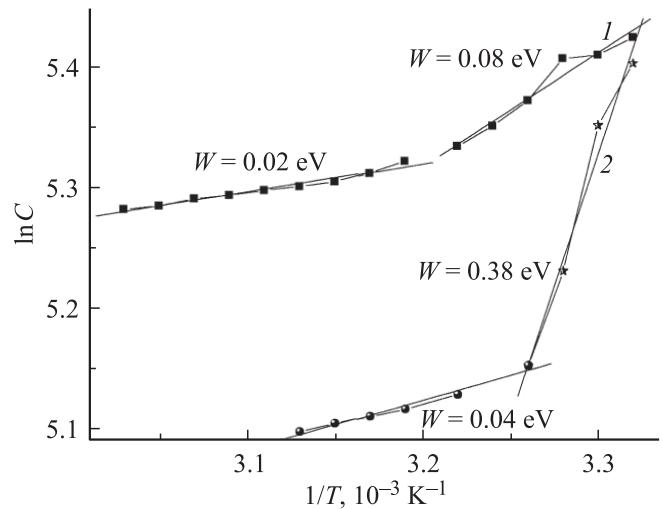


Рис. 4. Зависимости $\ln C$ от $1/T$: 1 — для H_2O , присутствующей в нанопористом оксиде Al; 2 — для H_2O , присутствующей в нанопористом оксиде Al + ТГС.

кривая 3). Сравнение кривой 2 (рис. 3), кривой 1 (рис. 2) и вставки (рис. 2) позволяет выделить вклад компоненты ТГС (рис. 3, кривая 4). Полученные зависимости $C(T)$ для компонент H_2O (рис. 3, кривая 3) и ТГС (рис. 3, кривая 4) являются немонотонными с явно выраженными максимумами при температурах $\sim 52^\circ C$ (ТГС) и $\sim 58^\circ C$ (H_2O). Таким образом, компонента H_2O демонстрирует разное поведение в пористом Al_2O_3 (рис. 2, кривая 2) и в композите $Al_2O_3 + ТГС$ (рис. 3, кривая 3). Сравнение этих кривых показывает, что при повышении температуры интенсивный рост значений C для компоненты H_2O приходится на температурный интервал фазового перехода в сегнетоэлектрической компоненте.

Адсорбция молекул воды на поверхности композита $Al_2O_3 + ТГС$ происходит в присутствии сегнетоактивной компоненты ТГС. В этом случае для молекул H_2O с дипольным моментом $\mu(H_2O) = 6.17 \cdot 10^{-30} C \cdot m$ становится возможным образование водородных связей с карбонильными группами $-C=O$ молекул глицина, дипольный момент которых $\mu(C=O) = 7.67 \cdot 10^{-30} C \cdot m$ [14]. Таким образом, влияние включений ТГС на динамику молекул воды проявляется в том, что электрические поля сегнетоэлектрических включений своим направленным действием задают ориентацию дипольного момента молекул H_2O . Поэтому выход адсорбированных молекул воды вследствие их связи с поверхностью композита затруднен при нагревании. Действительно, значения энергии активации W этого процесса, рассчитанные в температурном интервале $30-46^\circ C$ по уравнению Аррениуса из зависимостей (рис. 2, кривая 2 и рис. 3, кривая 3) составили 0.38 и 0.04 eV ($Al_2O_3 + ТГС + H_2O$), а также 0.08 и 0.02 eV ($Al_2O_3 + H_2O$) (рис. 4). Точка излома на зависимостях $\ln C(1/T)$, приходящаяся на интервал температур $34-38^\circ C$, соответствует завершению процессов активного испарения воды с поверхно-

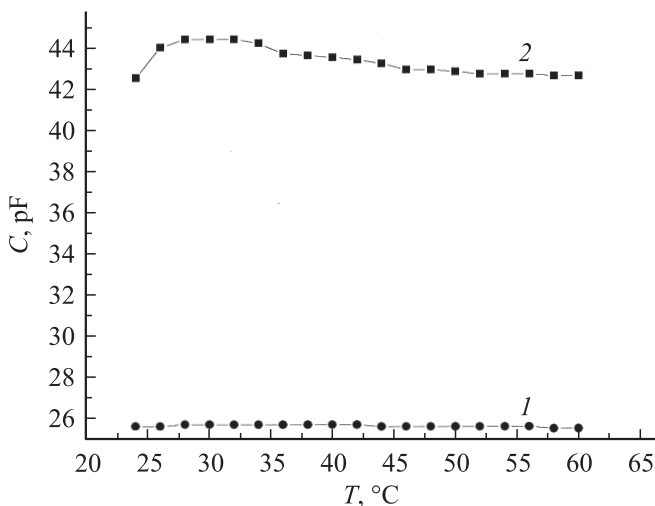


Рис. 5. Зависимости $C(T)$ для образца $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$: 1 — свежеприготовленный образец, вакуумный отжиг; 2 — через 24 h.

сти образца при его нагреве [6,10]. При дальнейшем увеличении температуры взаимодействие между молекулами воды и ТГС ослабевает вследствие уменьшения спонтанной поляризации P_s последнего, что приводит к уменьшению значений энергии активации W (рис. 4). Это означает, что увеличивается число „свободных“ молекул H_2O , способных участвовать в процессе испарения с поверхности. Наиболее интенсивного выхода молекул воды с поверхности пленки следует ожидать в области температур фазового перехода компоненты ТГС. Активное испарение воды при $P_s \rightarrow 0$ приводит к появлению максимума на зависимости $C(T)$ для компоненты H_2O в интервале $50\text{--}55^\circ$ (рис. 3, кривая 3). С другой стороны, взаимодействие молекул воды с сегнетоэлектрическими включениями изменяет диэлектрическое поведение последних по сравнению с объемным ТГС: на зависимости $C(T)$ (рис. 3, кривая 4) вблизи 30°C появляется максимум, стимулированный, по-видимому, активностью молекул H_2O в этом температурном интервале.

Сделанные выводы о взаимном влиянии молекул H_2O и ТГС в исследуемых композитах подтверждаются отсутствием такового в пористых пленках Al_2O_3 с включениями неполярного диэлектрика NaCl (рис. 5, кривые 1, 2). Наличие размытого максимума в интервале $28\text{--}35^\circ\text{C}$, как и в случае композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TGC}$, можно связать с началом процесса испарения воды с условиях ограниченной геометрии.

4. Выводы

Для нанокompозитов пористого Al_2O_3 с включениями ТГС выделены вклады в температурные зависимости емкости и проводимости, обусловленные поведением: 1) воды, адсорбированной на поверхности матрицы пористого оксида алюминия, 2) сегнетоэлектрических включений ТГС.

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TGC} + \text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O связаны с сегнетоэлектрическими включениями и их выход из композита в интервале температур $20\text{--}30^\circ\text{C}$ затруднен. При дальнейшем нагревании начинается активное испарение воды, приводящее к уменьшению компоненты $C_{\text{H}_2\text{O}}$. Взаимодействие молекул H_2O с сегнетоэлектрическими включениями приводит к немонотонной температурной зависимости емкости: появляется максимум на зависимости $C_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ в интервале температур $50\text{--}55^\circ\text{C}$, в котором имеет место фазовый переход во включениях ТГС и исчезновение спонтанной поляризации.

Список литературы

- [1] J.F. Scott. *Ferroelectrics* **316**, 13 (2005).
- [2] M.I. Yanovskaya, L.I. Soliova, E.P. Kovsman, I.E. Obvinzeva, K.A. Vorotilov, N.Ya. Turova. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 275 (1994).
- [3] M. Steinhart, Ch. Liang, G. Lynn, U. Gsele, Sh. Dai. *Chem. Mater.* **19**, 2383 (2007).
- [4] Sh. Shingubara. *J. Nanopart. Res.* **5**, 17 (2003).
- [5] D. Yadlovker, S. Berger. *Ferroelectrics* **336**, 219 (2006).
- [6] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, А.Е. Гриднев, В.В. Чернышев, И.Е. Занин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **9**, 1347 (2010).
- [7] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Миллинский, Cheng Tien. *ФТТ* **52**, 1347 (2010).
- [8] В.С. Борисов, Л.А. Щербаченко. *ФТТ* **51**, 2394 (2009).
- [9] В.С. Борисов, Ю.В. Агафонов, Л.А. Щербаченко, Я.В. Ежова, С.С. Барышников, О.В. Рубцова. *ФТТ* **53**, 52 (2011).
- [10] Г.В. Маркин. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (2008).
- [11] Г.В. Маркин, И.А. Малышкина, Н.Д. Гаврилова, Е.Е. Махаева, Т.Е. Григорьев. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия* **6**, 42 (2008).
- [12] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [13] V.E. Khutorsky, Sidney B. Lang. *J. Appl. Phys.* **82**, 1289 (1997).
- [14] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.Н. Братковский и др. *Физические величины. Справочник*. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.