

УДК 537.226.4

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА ДИОКСИД КРЕМНИЯ–ВОДА

© 2019 г. С. Д. Миловидова¹, *, О. В. Рогазинская¹, Б. М. Даринский¹, Е. С. Ничуговская¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: milovidova@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Исследованы диэлектрические свойства композита аморфного нанопористого диоксида кремния с водой. Показано увеличение диэлектрической проницаемости SiO_2 от 10 (для предварительно отожженного образца) до 10^5 при увеличении влажности до ~80%. Полученные результаты связываются с возможностью создания суперпараэлектрического состояния молекул воды в нанопорах диоксида кремния.

DOI: 10.1134/S0367676519090163

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время композиты с сегнетоэлектрическими включениями являются популярными объектами многочисленных научно-исследовательских работ, что в значительной степени связано с широким спектром их возможного практического применения. С другой стороны, с научной точки зрения представляет интерес изменение свойств кристаллов в наноразмерном состоянии, которые можно регулировать размерами, формой и взаимным расположением сегнетоэлектрических наночастиц. Свойства таких композитов зависят от химического состава вещества матрицы, конфигурации наноразмеров, от степени заполнения нанопор сегнетоэлектриками, их взаимодействием со стенками пор и друг с другом. Все это может приводить к значительным изменениям свойств сегнетоэлектриков в наноканалах по сравнению с объемными кристаллами [1–10].

Обычно для получения композитов с водорастворимыми кристаллами нанопористая матрица опускается в насыщенный при определенной температуре раствор. Поры в данном случае являются своеобразными нанокристаллизаторами, в которых методом выпаривания происходит рост кристаллов. В порах над кристаллами остаются воздушные нанобласти, которые могут заполняться молекулами воды из окружающей среды в большей или меньшей степени в зависимости от влажности окружающей среды. Это приводит к большому влиянию влажности на свойства таких нанокompозитов [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования диэлектрических свойств своеобразного композита аморфного нанопористого диоксида кремния с водой. Нанопористая матрица в данном случае получалась из нанодисперсного гидрозоля диоксида кремния SiO_2 со средним размером частиц ~6 нм по методике, описанной в [4]. Полученные образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной ~1 мм и площадью ~20 мм², на которые наносились электроды из сусального серебра с проводящим клеем. Диэлектрические измерения проводились с помощью цифрового моста LCR-meter 821 в слабом измерительном поле с амплитудой $5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и частотой от 0.1 до 100 кГц. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0.1 К. Все экспериментальные результаты записывались и обрабатывались с помощью компьютера.

Проведенные нами [4] исследования поверхности полученного аморфного SiO_2 с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380LV в режиме вторичных электронов показали наличие пор разной конфигурации и размеров в среднем от 20 до 150 нм.

Заполнение SiO_2 водой происходило из окружающего воздуха. Исследования проводились в нормальных условиях окружающей среды, в условиях специально осушенного окружающего воздуха и в условиях повышенной влажности. Необходи-

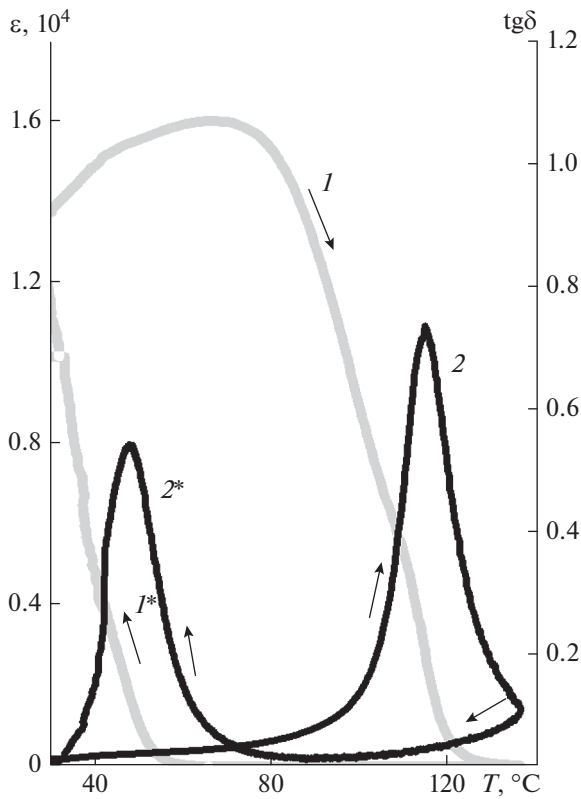


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ и ϵ^*) и тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$ и $\text{tg}\delta^*$) для образца нанопористого диоксида кремния SiO_2 при повышенной влажности: 1 и 2 – нагрев; 1^* и 2^* – охлаждение при частоте измерительного поля 1 кГц.

димые условия создавались с помощью силикагеля, который помещался на дно кварцевого стакана, в котором находился держатель с образцом. Предварительно силикагель или отжигался при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$, или насыщался водой в чашке Петри. В первом случае отжигался и образец.

В зависимости от влажности окружающей среды значения диэлектрической проницаемости ϵ таких образцов могут изменяться от 10 до 10^5 .

На рисунке 1 представлена характерная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры для одного из образцов в условиях повышенной влажности. При комнатной температуре значения ϵ уже достаточно велики. С увеличением температуры наблюдается ее небольшой рост и последующее уменьшение до ~ 10 при температуре большей 120°C (кривая 1 рис. 1). Обращает на себя внимание максимум диэлектрических потерь, который наблюдается при этих температурах (кривая 2 рис. 1). В сегнетоэлектриках максимум $\text{tg}\delta$ наблюдается ниже температуры фазового перехода, т.е. ниже температуры миниму-

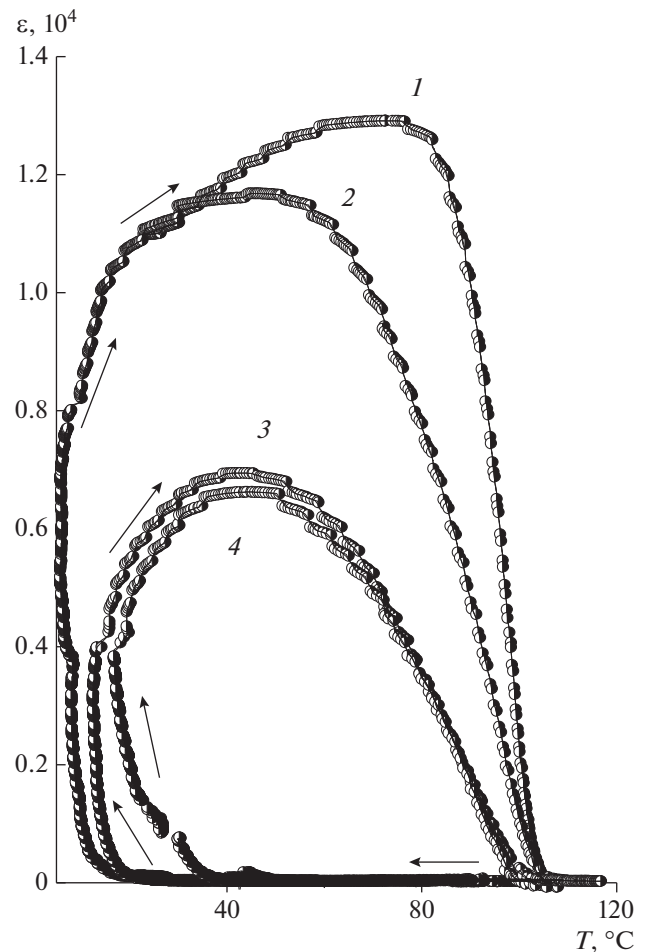


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для четырех непрерывных циклов нагрева–охлаждения для образца нанопористого диоксида кремния SiO_2 при частоте измерительного поля 1 кГц.

ма диэлектрической проницаемости. При охлаждении наблюдается гистерезис в температурной зависимости ϵ и более четкий гистерезис в изменении тангенса угла диэлектрических потерь. Максимум зависимости $\text{tg}\delta(T)$ при нагреве наблюдается при $+116^\circ\text{C}$, а при охлаждении при $+4^\circ\text{C}$ (кривые 2 и 2^* , рис. 1).

При непрерывных последовательных циклах нагрева и охлаждения значения диэлектрической проницаемости уменьшаются во всем исследованном диапазоне температур от комнатных до $+120^\circ\text{C}$, что показано на рис. 2 для 4-х таких циклов. В этом случае молекулы воды не успевают заполнять нанопоры SiO_2 и суммарный дипольный момент их уменьшается, а значит уменьшается и ϵ .

Значения диэлектрической проницаемости для всех исследованных образцов аморфного диоксида кремния после выдержки их в течение суток в обычных условиях при комнатной темпера-

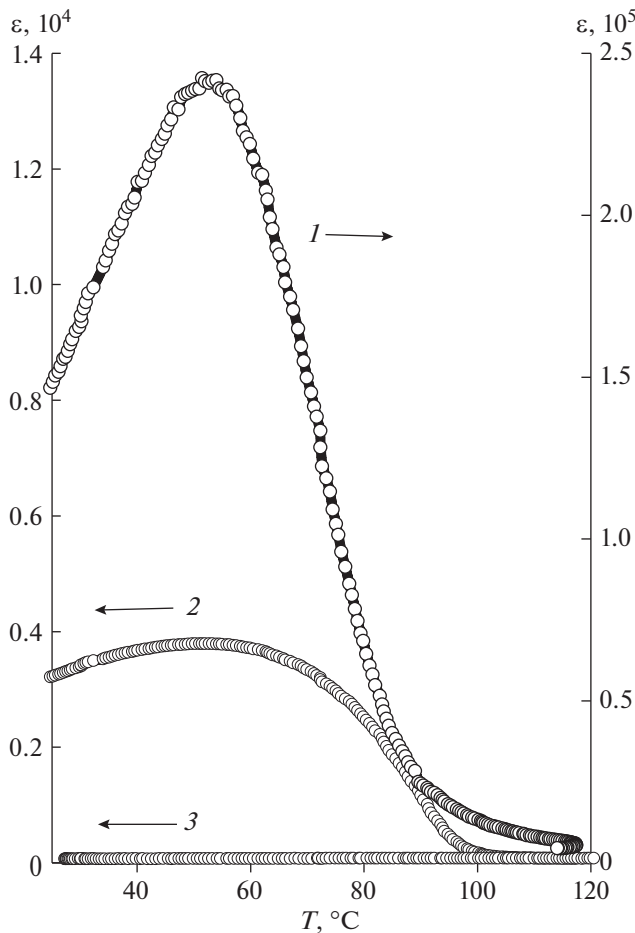


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца нанопористого диоксида кремния SiO_2 при частоте измерительного поля 1 кГц при повышенной влажности (1), при нормальных условиях (2) и для предварительно отожженного образца (3).

туре достаточно велики ($\sim 10^3$) (кривая 2 рис. 3). При большой влажности значения ϵ возрастают во всем интервале температур до $+120^\circ\text{C}$ (кривая 1 рис. 3). Для отожженного образца значения диэлектрической проницаемости не превышают 50–70 единиц при увеличении температуры до $+120^\circ\text{C}$ (кривая 3 рис. 3).

Проведенные исследования показали большую зависимость значений диэлектрической проницаемости от частоты измерительного поля. На рис. 4 представлены температурные зависимости ϵ , полученные на разных частотах измерительного поля в обычных условиях. При увеличении частоты поля с 0.1 (кривая 1 рис. 4) до 100 кГц (кривая 5 рис. 4) диэлектрическая проницаемость плавно уменьшается во всем температурном интервале. Максимум кривой $\epsilon(T)$ при этом смещается в сторону меньших температур по линейному закону. Подобные зависимости от частоты на-

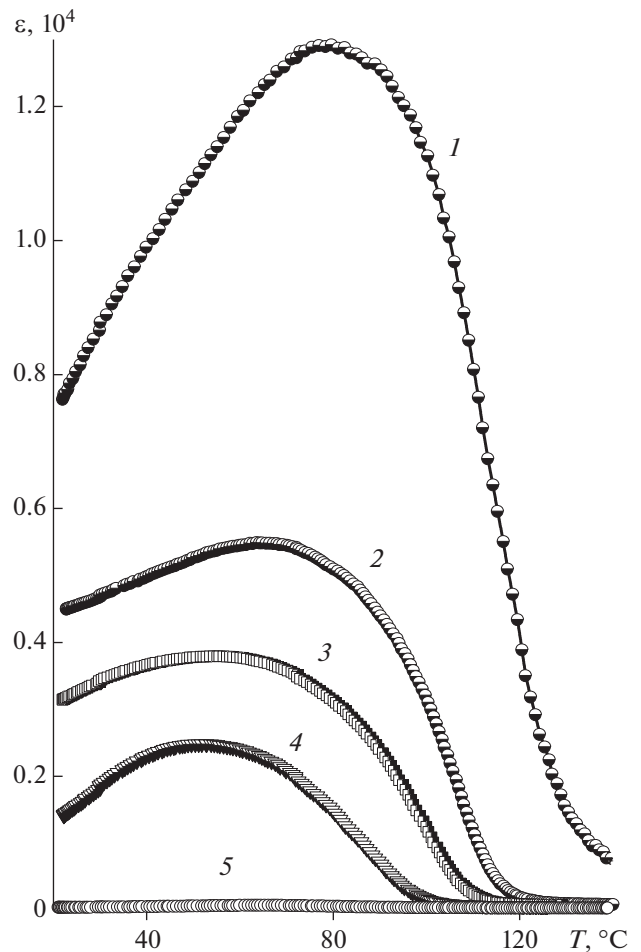


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца нанопористого диоксида кремния SiO_2 , полученные на различных частотах электрического поля: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 10; 5 – 100 кГц.

блюдаются и в случае повышенной влажности и для специально отожженных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отдельные молекулы воды могут взаимодействовать друг с другом по разным механизмам: за счет образования водородных связей, по диполь-дипольному механизму, индукционно-поляризованному, ион-ионному, ион-дипольному и др. В реальной воде все эти механизмы тесно и неразрывно связаны.

Молекула воды имеет большой дипольный момент, и взаимодействия между молекулами сильны; однако в нормальных условиях молекулы воды не организуются относительно друг друга – мешают водородные связи, которые пересиливают диполь – дипольное взаимодействие. Поэтому в нормальных условиях вода – не сегнетоэлектрик.

Полученные в наших исследованиях большие значения диэлектрической проницаемости композита диоксид кремния–вода можно связать с особым поведением молекул воды в нанопорах SiO_2 . Предполагается, что в нанопорах аморфного диоксида кремния происходит ориентационное упорядочение дипольных моментов отдельных молекул воды, что приводит к увеличению суммарного дипольного момента и, как следствие, к росту диэлектрической проницаемости. Можно предположить, что вода становится суперпараэлектриком, подобно существованию суперпарамагнетиков при уменьшении размеров частиц [11]. Обнаруженный эффект можно рассматривать и в контексте проявления сегнетоэлектрических свойств воды, возможность которых обсуждается в [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоркин А.С., Рогазинская О.В., Миловидова С.Д. и др. // Материалы Десятой межд. конф. “Физика диэлектриков”. (Санкт-Петербург, 2004). С. 36.
2. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 3. С. 551; *Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Charnaya E.V. et al.* // Phys. Sol. St. 2006. V. 48. № 3. P. 593.
3. Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1430.
4. Миловидова С.Д., Рогазинская О.В., Даринский Б.М. и др. // Материалы Межд. науч.-техн. конф. “INTERMATIC–2017”. (Москва, 2017). Ч. 1. С. 220.
5. Нгуен Х.Т., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С. и др. // Материалы Межд. науч.-техн. конф. “INTERMATIC–2017”. (Москва, 2017). Ч. 1. С. 116
6. Коротков Л.Н., Дворников В.С., Дядькин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 10. С. 1440; *Korotkov L.N., Dvornikov V.S., Dyad'kin V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. № 10. P. 1404.
7. Rogazinskaya O.V., Milovidova S. D., Sidorkin A.S. и др. // Ferroelectrics. 2010. V. 397. № 1. P. 191.
8. Барышников С.В., Чарная Е.В., Шацкая Ю.А. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1146; *Baryshnikov S.V., Shatskaya Y.A., Milinskiy A.Y. et al.* // Phys. Sol. St. 2011. V. 53. № 6. P. 1212.
9. Fokin A., Kumzerov Yu., Koroleva E. и др. // J. Electroceram. 2009. V. 22. № 1. P. 270.
10. Миловидова С.Д., Рогазинская О.В., Сидоркин А.С. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3. С. 498.
11. Вонсовский С.В. // Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
12. Gorshunov B.P., Torgashev V.I., Zhukova E.S. et al. // Nat. Commun. 2016. V. 7. Art. № 12842.