

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ $C_6H_{16}NBr/Al_2O_3$

© 2020 г. А. Ю. Милинский^{1, *}, С. В. Барышников^{1, 2}, Е. В. Чарная³, И. В. Егорова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Благовещенский государственный педагогический университет”, Благовещенск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Амурский государственный университет”, Благовещенск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Представлены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств наноконкомпозитов на основе бромид диизопропиламмония ($C_6H_{16}NBr$, DIPAB) и пористых оксидных пленок Al_2O_3 с диаметром пор 330, 100 и 60 нм. Обнаружено смещение фазового перехода к низким температурам и размытие перехода, которые становятся более значительными для пор меньшего размера.

DOI: 10.31857/S0367676520120273

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, проведенные для малых частиц вещества, выявили существенные изменения их физических характеристик при уменьшении размеров. Одним из способов получения малых частиц является внедрение исследуемого вещества в пористые материалы, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. В качестве одной из таких матриц, используемых для получения наноструктур, является пористый оксид алюминия (Al_2O_3), представляющий собой пленку с регулярно расположенными порами-каналами, ориентированными перпендикулярно поверхности [1]. Диаметр пор в пленках оксида алюминия колеблется в зависимости от технологии получения и составляет от 20 до 400 нм с плотностью от 10^8 до 10^{12} пор на cm^2 . Исследования сегнетоэлектрических наноструктур, полученных на основе пористого оксида алюминия, были проведены в [2–7]. В работе [2] сообщалось о стабилизации сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия вплоть до температуры разложения (328 К), которая примерно на 30 К выше температуры верхнего фазового перехода в объемных образцах. В [3] было показано, что для сегнетовой соли в порах Al_2O_3 происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы за счет повышения температур верхнего и понижения температур нижнего фазо-

вых переходов. Изменение температуры фазовых переходов наблюдалось также для нитрита натрия, триглицинсульфата, тиомочевины, иодата калия, внедренных в пористый оксид алюминия [5–7].

В последние годы был открыт ряд органических соединений с полярной точечной группой при комнатной температуре и относительно высокой точкой плавления (~450 К). К таким сегнетоэлектрикам относятся хлорид диизопропиламмония ($C_6H_{16}NCl$, DIPAC) $P_s \sim 8.2$ мкКл/ cm^2 , $T_c = 440$ К [8], бромид диизопропиламмония ($C_6H_{16}NBr$, DIPAB) $P_s \sim 23$ мкКл/ cm^2 , $T_c = 426$ К [9] и иодид диизопропиламмония ($C_6H_{16}NI$, DIPAI) $P_s \sim 5.17$ мкКл/ cm^2 , $T_c = 378$ К [10]. В частности, DIPAB имеет спонтанную поляризацию, близкую к титанату бария, высокую температуру Кюри и демонстрирует хороший пьезоэлектрический отклик [11], что делает его потенциальным материалом для применения в микро и наноэлектронике. Исследованию размерных эффектов в сегнетоэлектриках семейства диизопропиламмония посвящено несколько работ [12–14].

При комнатной температуре DIPAB может существовать в двух различных полиморфных фазах с пространственной симметрией $P2_1$ или $P2_12_12_1$ в зависимости от условий получения и термальной истории [9, 15, 16]. Моноклинная фаза с симмет-

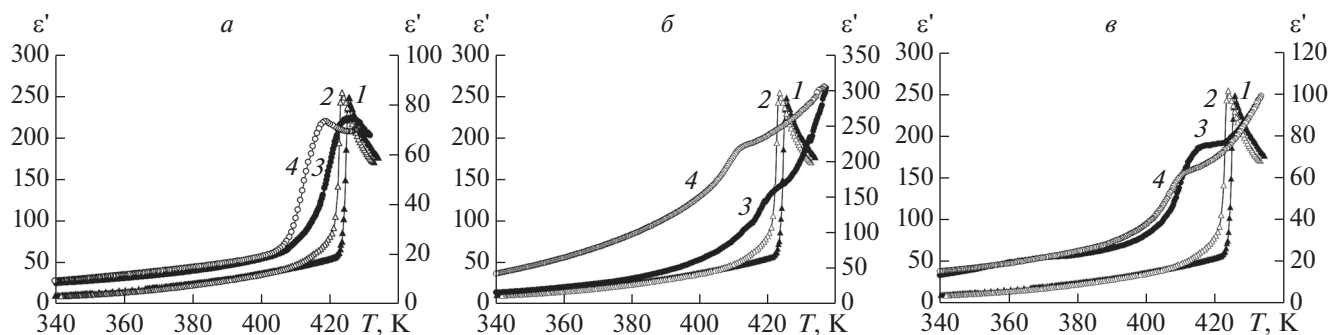


Рис. 1. Температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости для прессованного поликристаллического образца DIPAB (1, 2) и заполненных DIPAB пленок Al_2O_3 с диаметром пор 330 (а), 100 (б) и 60 нм (с) (3, 4), полученные в режиме нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4) на частоте 1 кГц.

рией $P2_1$ является сегнетоэлектрической. При температуре около 425 К она претерпевает структурный переход в неполярную моноклинную фазу с симметрией $P2_1/m$. Сегнетоэлектрический переход в DIPAB относится к переходам первого рода. Вторая стабильная при комнатной температуре фаза имеет ромбическую симметрию с пространственной группой $P2_12_1$ и сегнетоэлектрически неактивна. При нагреве она переходит в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$, но с образованием промежуточной полярной структуры с симметрией $P2_1$, которая существует в интервале от примерно 421 до 425 К. В процессе охлаждения при 418 К структура DIPAB меняется с $P2_1/m$ на $P2_1$, и ромбическая фаза больше не образуется.

В данной работе приводятся результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств DIPAB, внедренного в матрицы Al_2O_3 с диаметром пор 330, 100 и 60 нм. Целью исследования является установление зависимости свойств DIPAB от размера частиц.

В наших исследованиях бромид диизопропиламина был получен реакцией диизопропиламина с 48% водным раствором HBr (молярное соотношение 1 : 1) по методике, приведенной в [16, 17], с последующей перекристаллизацией в метиловом спирте при комнатной температуре. Согласно рентгеновскому спектру, полученному на дифрактометре Bruker "D2 Phaser", DIPAB имел структуру $P2_1$ при комнатной температуре (карточка CCDC 770675). Максимальные кристаллики имели размеры 2–3 мкм. Для исследования диэлектрических свойств порошок DIPAB (средний размер кристаллитов ~ 10 мкм) прессовался в виде цилиндров диаметром 12 мм и толщиной около 1.5 мм при давлении 7500 кг/см².

Для получения нанокompозитов использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой "TopMembranes Technology (China)", с диаметрами пор 330, 100 и 60 нм. Глубина пор составляла около 50 мкм. Внедрение DIPAB в поры

производилось из нагретого насыщенного раствора $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ в метаноле. Затем раствор с образцом медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы, которые росли в течение нескольких дней. После трехкратного повторения описанной процедуры степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 60%. Для удаления оставшегося метанола использовалась вакуумная сушка.

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости использовался цифровой измеритель иммитанса E7–25. В качестве электродов использовалась In-Ga паста. Температура определялась с помощью электронного термометра TC-6621 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность определения температуры составляла 0.1 К. Исследования проводились в режиме нагрев-охлаждение со скоростью 1 К в минуту в температурном интервале от 300 до 440 К. Погрешность измерения для диэлектрической проницаемости составляла $\sim 5\%$.

Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств включала в себя генератор гармонических колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Напряженность электрического поля для образцов DIPAB в процессе измерения составляла около 80 В/мм. Коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ определялся как отношение амплитуды третьей гармоники к амплитуде основного сигнала. Более подробно метод описан в [18, 19].

На рис. 1 представлены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' в режиме нагрева–охлаждения для объемного образца DIPAB и заполненных пленок Al_2O_3 с различными размерами пор. Максимумы на кривых $\epsilon'(T)$ для объемного образца наблюдаются при температуре 426 К, что соответствует структурному переходу $P2_1 \rightarrow P2_1/m$ и согласуется с результатами, представленными в работах [9, 15, 16]. При охлаждении максимум на зависимости $\epsilon'(T)$ сдви-

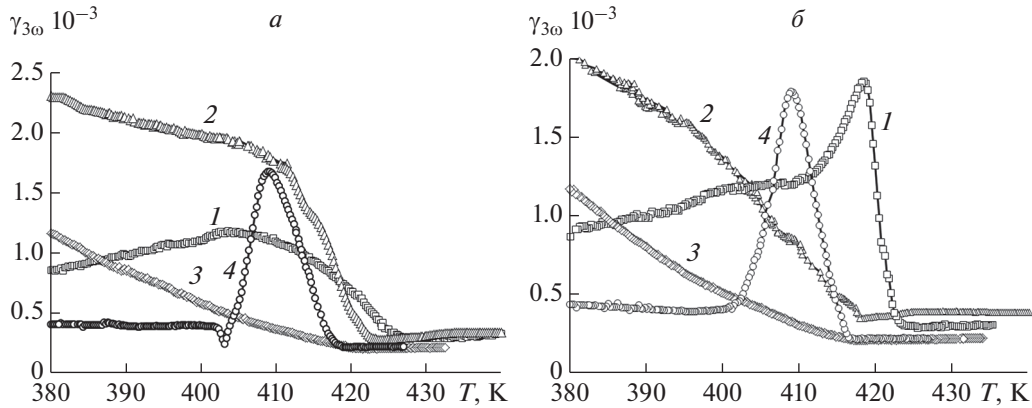


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для объемного DIPAB (1) и заполненных DIPAB пленок Al_2O_3 с диаметром пор 330 (2), 100 (3) и 60 нм (4), полученные в режиме нагрева (а) и охлаждения (б).

гается в сторону низких температур примерно на 3–4 К. Для нанокompозитов DIPAB/ Al_2O_3 аномалии диэлектрической проницаемости в области фазового перехода менее выражены и сдвигаются в сторону более низких температур по сравнению с объемным образцом. Рост диэлектрической проницаемости при увеличении температуры в композитах DIPAB/ Al_2O_3 , по-видимому, обусловлен вкладом поляризации Максвелла–Вагнера [20], которая возникает за счет перераспределения зарядовой плотности на границах раздела матрицы Al_2O_3 и включений DIPAB. Отметим также, что наряду с понижением температуры фазовых переходов и значительным их размытием в нанокompозитах увеличивается температурный гистерезис фазовых переходов.

Для установления температурной области существования сегнетоэлектрической фазы были исследованы нелинейные диэлектрические свойства объемного DIPAB и нанокompозитов на его основе. На рис. 2 приведены зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ для исследованных образцов. Согласно результатам, полученным при нагреве (рис. 2а), для DIPAB и композитов DIPAB/ Al_2O_3 с размерами пор 330, 100 и 60 нм высокие значения коэффициента $\gamma_{3\omega}$ наблюдаются до 426, 423, 420 и 418 К соответственно. Выше указанных температур коэффициент третьей гармоники значительно уменьшается, что связано с переходом образцов в параэлектрическое состояние. Результаты, полученные при охлаждении, показаны на рис. 2б. Для композита DIPAB/ Al_2O_3 с размерами пор 60 нм при нагреве и охлаждении прослеживаются два фазовых перехода, как в режиме нагрева, так и охлаждения. В табл. 1 представлены температуры фазовых переходов, определенные из зависимостей $\gamma_{3\omega}(T)$, при нагреве и охлаждении для всех исследованных образцов.

Как было показано в [9] для DIPAB, находящегося при комнатной температуре в ромбической фазе $P2_12_12_1$, при нагреве наблюдаются два пика диэлектрической проницаемости при 421 и 426 К и только один в процессе охлаждения при 418 К. Что объясняется тем, что в интервале между 421 и 426 К кристалл принадлежит к полярной группе $P2_1$, а выше 426 К – к неполярной $P2_1/m$, тогда как в процессе охлаждения он превращается из $P2_1/m$ в $P2_1$ при 418 К. По-видимому, для нанокompозита DIPAB/ Al_2O_3 с размерами пор 60 нм наблюдается такая же последовательность фазовых переходов, однако два фазовых перехода наблюдаются как в процессе нагрева, так и охлаждения при температурах 403 и 418 К, и последовательность фаз отличается от объемного образца [9]. Вероятно, это связано с действием размерного эффекта, влиянием механических напряжений или взаимодействием частиц DIPAB со стенкам пор.

При интерпретации смещения фазового перехода по температуре для наночастиц, как правило, используются модели размерных эффектов, разработанные для изолированных частиц на ос-

Таблица 1. Температуры фазовых переходов исследованных образцов

Образец	T_c , К (нагрев)	T_c , К (охлаждение)
DIPAB	426.0 ± 0.2	423.0 ± 0.2
DIPAB/ Al_2O_3 (330 нм)	423 ± 1	418 ± 1
DIPAB/ Al_2O_3 (100 нм)	420 ± 1	416 ± 1
DIPAB/ Al_2O_3 (60 нм)	403 ± 1 и 418 ± 1	401 ± 1 и 416 ± 1

нове феноменологической теории Ландау и модели Изинга [21, 22]. Эти модели предсказывают понижение температуры структурного фазового перехода с уменьшением размера частиц. Однако для частиц в матрицах к сдвигу температуры фазового перехода может приводить также взаимодействие со стенками пор и взаимодействие между частицами в соседних порах [23, 24]. Причем в зависимости от геометрии сетки пор и формы частиц такое взаимодействие может изменять влияние размерных эффектов, приводя как к повышению, так и к понижению температуры перехода.

Так как взаимодействием между частицами в соседних порах можно пренебречь, сдвиг температуры фазовых переходов должен определяться тем, насколько значительную роль играет поляризация стенок пор, заполненных сегнетоэлектриком. Для DIPAB, находящегося в пористом оксиде алюминия, поляризация, по-видимому, незначительна и температура перехода понижается также, как и для изолированных частиц.

Вопрос о размытии фазовых переходов в наноразмерных матрицах не является новым. Подобная картина наблюдается и в объемных разупорядоченных сегнетоэлектрических структурах и твердых растворах. В теоретическом плане это явление рассматривалось в ряде работ [25, 26].

Таким образом, проведенные в данной работе исследования бромида диизопропиламмония, внедренного в матрицы оксида алюминия с различными размерами пор, выявили понижение температуры Кюри, усиливающееся с уменьшением размера пор. Для наночастиц DIPAB в порах Al_2O_3 размером 60 нм обнаружено два фазовых перехода, как при нагреве, так и охлаждении, между которыми формируется сегнетоэлектрическая фаза. Природа этого эффекта пока не до конца ясна и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-29-03004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steinhart M., Liang Ch., Lynn G.W. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 2383.
2. *Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С. и др.* // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1430; *Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S. et al.* // Phys. Sol. St. 2009. V. 51. P. 1518.
3. *Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Milinskiy A.Yu. et al.* // Ferroelectrics. 2010. V. 396. P. 3.
4. *Голицына О.М., Дрождин С.Н., Нечаев В.Н. и др.* // ФТТ. 2013. V. 55. P. 479; *Golitsyna O.M., Drozhdin S.N., Nechaev V.N. et al.* // Phys. Sol. St. 2013. V. 55. P. 529.
5. *Tien Ch., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V.* // Phys. Stat. Sol. B. 2009. V. 246. P. 10.
6. *Милинский А.Ю., Барышников С.В., Антонов А.А.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 9. С. 1759; *Milinskii A.Y., Baryshnikov S.V., Antonov A.A.* // Phys. Sol. St. 2017. V. 59. № 9. P. 1783.
7. *Милинский А.Ю., Барышников С.В.* // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 543; *Milinskii A.Y., Baryshnikov S.V.* // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. P. 549.
8. *Fu D.-W., Zhang W., Cai H.-L. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 5658.
9. *Fu D.-W., Cai H.-L., Liu Y. et al.* // Science. 2013. V. 339. P. 425.
10. *Jiang C., Tong W.-Y., Lin H. et al.* // Phys. Stat. Sol. A. 2017. V. 214. Art. № 1700029.
11. *Li Y., Li K., He J.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 689. P. 174.
12. *Thirral C., Biswas P.P., Shin Y.J. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 124107.
13. *Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu. et al.* // Phase Transit. 2018. V. 91. P. 293.
14. *Барышников С.В., Милинский А.Ю., Чарная Е.В., Егорова И.В.* // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 273; *Baryshnikov S.V., Milinskii A.Y., Charnaya E.V., Egorova I.V.* // Phys. Sol. St. 2019. V. 61. P. 134.
15. *Thirral C., Biswas P.P., Shin Y.J. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 124107.
16. *Kociok-Köhn G., Lungwitz B., Filippou A.C.* // Acta Crystallogr. 1996. V. 52. P. 2309.
17. *Piecha A., Gagor A., Jakubas R., Szklarz P.* // Cryst. Eng. Commun. 2013. V. 15. P. 940.
18. *Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю. и др.* // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 594; *Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskii A.Y. et al.* // Phys. Sol. St. 2012. V. 54. № 3. P. 636.
19. *Milinskii A.Yu., Baryshnikov S.V., Parfenov V.A. et al.* // Transact. Electr. Electron. Mater. 2018. V. 19. P. 201.
20. *Wagner K.W.* Die isolierstoffe der elektrotechnik. Berlin: Springer, 1924.
21. *Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L., Qu B.D.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 698.
22. *Wang C.L., Xin Y., Wang X.S., Zhong W.L.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 11423.
23. *Uskov A.V., Charnaya E.V., Pirozerskii A.L., Bugaev A.S.* // Ferroelectrics. 2015. V. 482. P. 70.
24. *Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1347; *Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Stukova E.V. et al.* // Phys. Sol. St. 2010. V. 52. P. 1444.
25. *Tagantsev A.K.* // Integr. Ferroelectrics. 1997. V. 16. P. 237.
26. *Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L., Qu B.D.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 698.