

2. Майер, С.А. Плазмоника: теория и приложения/ С.А. Майер - Ижевск, НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2011 – 292с.
3. Gorgulu, K All-Silicon Ultra-Broadband Infrared Light Absorbers / K. Gorgulu, A. Gok, M. Yilmaz // Scientific reports. – 2016.- Vol. 6.- 38589.
4. Nanophotonic FDTD Simulation Software [Electronic resource] // Lumerical FDTD – Mode of access: <https://www.lumerical.com/products/fdtd/>. – Date of access: 01.2020
5. E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids vol. 2, London: Academic Press, 1091 p, 1985.
6. Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature/ Kitamura R. [et. all] // Applied Optics. - 2007.- Vol. 46.- No. 33.- P. 8118–8133.
7. Мухаммад, А.И. Влияние толщины n-Si подложки и уровня ее легирования на поглощающие свойства кремниевых плазмонных структур в инфракрасном диапазоне / А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук // ЖПС. – 2021.– Т. 88.– №6.– С. 923–930.
8. Silicon based mid-IR super absorber using hyperbolic metamaterial/ M. Desouky [et. all] // Scientific reports. - № 8.- 2018.- pp. 2036.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ИНТЕРФЕЙСА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ

А. А. Набережнов¹, Е. Ю. Королева^{1,2}, А. Ю. Молоков¹, А. А. Сысова¹

¹⁾ *ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, 194021, С.-Петербург, Россия, e-mail: alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru*

²⁾ *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, 195251, С.-Петербург, Россия, e-mail: e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru*

На основе пористых щелочно-боросиликатных стекол со средним диаметром каналов (пор) 6 нм (PG6), в которых внутренняя поверхность каналов (интерфейс) покрыта тонким слоем аморфного диоксида титана, изготовлены образцы нанокompозитных материалов, содержащие введенный в поровое пространство сегнетоэлектрик NaN_2O_2 . Исследована структура и получены температурные и частотные зависимости диэлектрического отклика нанокompозитов. Показано, что появление дополнительного интерфейса приводит к значительному изменению электрофизических свойств данных нанокompозитов по сравнению с аналогичными материалами, но без модификации внутренней поверхности каналов (пор).

Ключевые слова: ограниченная геометрия; сегнетоэлектрические нанокompозитные материалы; диэлектрическая спектроскопия; дифракция рентгеновского излучения.

USE OF INTERFACE MODIFICATION TO CONTROL THE PROPERTIES OF FERROELECTRIC NANOCOMPOSITES BASED ON NANOPOROUS MATRICIES

A. A. Naberezhnov¹, E. Yu. Koroleva^{1,2}, A. Yu. Molokov¹, A. A. Sysoeva¹

¹⁾ *Ioffe Institute, Polytechnicheskaya 26, 194021, St.-Petersburg, Russia*
²⁾ *Peter the Great St.-Petersburg Polytechnical University, Polytechnicheskaya 29, 195251, St.-Petersburg, Russia*

Corresponding author: A. A. Naberezhnov (alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru)

On the basis of porous alkaline borosilicate glasses with an average channel (pore) diameter of 6 nm (PG6), in which the inner surface of the channels (interface) is coated with a thin layer of amorphous titanium dioxide, samples of nanocomposite materials containing NaNO_2 ferroelectric introduced into the pore space were fabricated. The structure is studied and the temperature and frequency dependences of the dielectric response of nanocomposites are obtained. It is shown that the appearance of an additional interface leads to a significant change in the electrical properties of these nanocomposites in comparison with similar materials, but without modification of the inner surface of the channels (pores).

Key words: restricted geometry; ferroelectric nanocomposite materials; dielectric spectroscopy; X-ray diffraction

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что ультрадиспергирование до нанометровых размеров приводит к существенному изменению макроскопических наблюдаемых свойств наночастиц различных материалов [1, 2]. Следует отметить, что имеются три наиболее важных фактора, ведущих к столь значимому эффекту: 1 – собственно размерный эффект (в том числе форма и пространственная организация наночастиц [3]), включая и соотношение числа атомов в поверхностном слое к общему числу атомов в наночастице; 2 – соотношение между корреляционной длиной характерного взаимодействия (магнитного, упругого, сегнетоэлектрического и т.п.) и характерными размерами самой наночастицы; 3 – наличие интерфейса, что особенно важно и интересно в случае нанокompозитных материалов (НКМ) на основе разного типа нанопористых матриц. В настоящее время последний пункт остается наименее изученным, поэтому целью данной работы было провести исследования влияния модификации интерфейса на свойства ранее хорошо изученных НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренный сегнетоэлектрик NaNO_2 . Массивный нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком типа «порядок-беспорядок» [4], а при ~ 437 К претерпевает фазовый переход (ФП) в параэлектрическую фазу. Структурные и диэлектрические свойства НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренный в поры NaNO_2 , хорошо изучены [5–8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пористые стекла PG6 были изготовлены по процедуре, описанной в работах [9, 10]. Средний диаметр пор (6 ± 1 нм) был определен из данных ртутной порометрии и адсорбции-десорбции азота (ВЕТ-метод [11]). Далее исходное пористое стекло выдерживали в 20 % растворе тетраизопропилортотитаната $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (ТТИР) в изопропанолe в течение суток при 60°C , а после этого гидролизovali на воздухе при комнатной температуре. Отжиг проводился при температуре 450°C в течение 4 ч. Как показали измерения методом ВЕТ, заполнение оксидом титана составило 11% от объема пор. Для введения нитрита натрия образцы пористого стекла помещали в насыщенный водный раствор NaNO_2 при 130°C до полного испарения воды, перед нанесением электродов и перед дифракционными измерениями поверхность тщательно очищалась от возможных следов массивного материала. Для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ степень заполнения составляла 59(3)% от исходного порового пространства пустого PG6, т.е. массы внедренного сегнетоэлектрика в обоих НКМ были практически одинаковы. Для измерений использовались следующие типы образцов: пустое PG6, $\text{TiO}_2+\text{PG6}$, $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$. Готовые образцы представ-

ляли собой прямоугольные пластины размером $8,0 \times 5,0 \times 0,6$ мм. Для проведения диэлектрических исследований на поверхности образцов напыляли золотые электроды толщиной около 80 нм с подслоем хрома толщиной 4 нм (для лучшей адгезии). Измерение диэлектрического отклика проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS80 в частотном диапазоне $(0,1-3,0) \times 10^6$ Гц и в диапазоне температур 300–440 К при охлаждении со скоростью 1 К/мин после предварительного нагрева до 440 К. Фазовое состояние внедренного сегнетоэлектрика определялось на рентгеновском дифрактометре SuperNova Oxford Diffraction $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ (линия Mo $K_{\alpha 1}$) в диапазоне углов 2Θ $5^\circ-43^\circ$ при комнатной температуре в режиме на «прохождение». Фон от аморфного диоксида кремния SiO_2 , из которого состоит каркас матрицы, определяли по дифрактограмме от пустого PG6. К сожалению, из-за недостаточного разрешения дифрактометра, мы смогли только оценить (из наблюдаемого уширения упругих пиков) дифракционный размер сегнетоэлектрических наночастиц в данных НКМ, который составил 25(6) нм для обоих НКМ с NaNO_2 .

АНАЛИЗ ДИФРАКТОГРАММ

Проведенные рентген-дифракционные исследования стекол $\text{TiO}_2+\text{PG6}$ показали, что на дифрактограммах не наблюдаются пики, соответствующие кристаллической структуре оксида титана. В то же время общий уровень фона для модифицированных НКМ существенно больше, чем для исходного пустого стекла PG6. Это позволяет утверждать, что TiO_2 в порах находятся в аморфном состоянии. При этом внут-

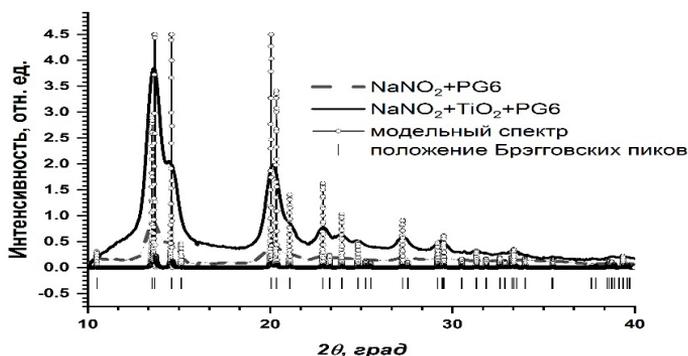


Рисунок 1. Дифрактограммы для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$, $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ и для массивного NaNO_2 (модельный спектр)

ренняя организация порового пространства (согласно данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения) для этих матриц практически идентична таковой для пустого PG6. Таким образом можно полагать, что TiO_2 в основном формируют тонкие слои из аморфного вещества на внутренней поверхности пор (каналов) исходного PG6. На рис. 1 представлены дифрактограммы для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ после вычитания вклада от аморфного стекла в сравнении с расчетным спектром для массивного материала при той же длине волны.

Наблюдаемые дифракционные пики для НКМ с NaNO_2 хорошо соответствуют структуре нитрита натрия, но сильно уширены из-за размерного эффекта. Отметим также, что интенсивности упругих пиков для НКМ $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ значительно выше, чем для $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$, при этом массы внедренных материалов равны (см. выше), как и объем НКМ в пучке. Таким образом можно предположить, что в случае НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ немалая часть внедренного нитрита натрия находится в аморфном состоянии. Детальный анализ изменения уровня фонов и их сравнение показало, что это пред-

положение справедливо. Отметим, что явление аморфизации внедренных в пористые стекла материалов наблюдалось ранее для легкоплавких металлов и селена [12, 13].

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК

Сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ' для нанокompозитов $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ показало, что как на низких (0,1 Гц), так и на высоких (1 МГц) частотах во всем измеренном температурном диапазоне уровень значений ϵ' и σ' НКМ с TiO_2 выше, чем для образцов без него. При высоких температурах (свыше 400 К) значения ϵ' и σ' композита $\text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2+\text{PG6}$ на порядок выше, чем таковые для $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$. При низких температурах разница в значениях ϵ' невелика, однако при повышении температуры ϵ' для композита с диоксидом титана становится больше, чем для немодифицированного образца. Такое поведение диэлектрического отклика НКМ с диоксидом титана свидетельствует в пользу нашего предположения (выдвинутого на основе результатов структурных исследований) о том, что процентное содержание кристаллического нитрита натрия в $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$ больше, чем в образцах $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$. В настоящее время не существует строгой теории для описания релаксационных вкладов, отличных от дебаевского [14], поэтому для анализа результатов мы использовали функцию (1), состоящую из суммы эмпирических функций Коула – Коула, описывающих релаксационные процессы, слагаемого от вклада фоновых мод, а также члена, отвечающего за проводимость диэлектрика на постоянном токе:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^\alpha} + \frac{i\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega},$$

здесь $\Delta\epsilon$ – диэлектрическая сила релаксационного процесса, τ – среднее время релаксации, α – коэффициент уширения спектра относительно дебаевского, ϵ_∞ – вклад фоновых мод и электронной поляризации, ω – циклическая частота, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, σ_{DC} – проводимость на постоянном токе. В результате обработки были выявлены два релаксационных процесса, найден вклад проводимости на постоянном токе и получены температурные зависимости параметров релаксационных процессов $\Delta\epsilon$ и τ (рис. 2, а и 2, б).

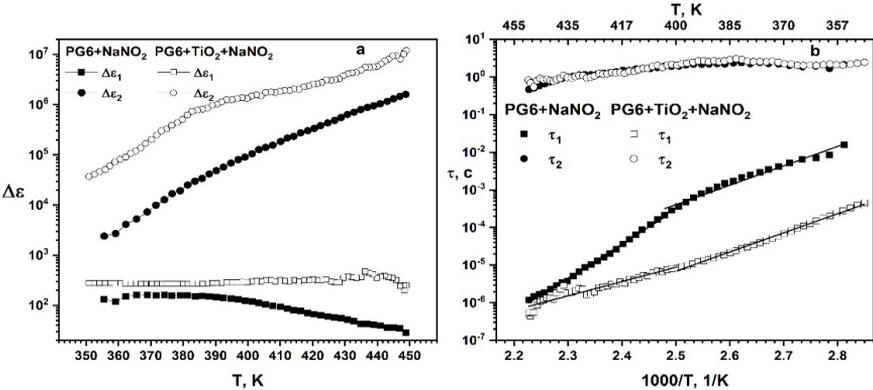


Рисунок 2. Температурные зависимости диэлектрической силы релаксационных процессов $\Delta\epsilon$ (а) и характерных значений средних времен релаксации τ (б) для двух релаксационных процессов (индексы 1 и 2) для образцов $\text{NaNO}_2+\text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2+\text{TiO}_2+\text{PG6}$

Основной вклад в диэлектрический отклик обоих композитов вносит $\Delta\epsilon_2$, и он возрастает при увеличении температуры. Характерные времена релаксации этого процесса для обоих нанокompозитов составляют около секунды, причем их кривые практически совпадают во всей исследованной температурной области. Это подтверждает эквивалентность данных процессов, даже несмотря на то, что сила данного процесса в НКМ с TiO_2 выше, чем в НКМ без него. Данный процесс мы связываем с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц) нитрита натрия. Величина $\Delta\epsilon_1$ в модифицированном НКМ практически не зависит от температуры, а в НКМ без TiO_2 этот процесс несколько слабее, причем $\Delta\epsilon$ уменьшается в пределах одного порядка с ростом температуры. Времена релаксации меняются от 10^{-2} с (при 350 К) до 10^{-6} с (при 450 К) для немодифицированного НКМ и от 10^{-3} до 10^{-7} с для НКМ с TiO_2 . Такие величины и температурное поведение параметров релаксационного процесса позволяют его связать с прыжковой проводимостью ионов натрия, которая уже наблюдалась ранее в НКМ $\text{PG7} + \text{NaNO}_2$ [5, 15]. В НКМ с модифицированной поверхностью этот процесс протекает на порядок быстрее, т. е. можно предположить, что модификация поверхности пор диоксидом титана облегчает прыжковую проводимость ионов натрия. Проводимость имеет термоактивационный характер, и на каждой зависимости (для обоих НКМ с NaNO_2) можно выделить по две области с разными энергиями активации с границей вблизи ~ 415 К. Это хорошо коррелирует с данными, полученными для времен релаксации. Значение энергии активации композита, содержащего TiO_2 , оказывается несколько меньше, т. е. модификация поверхности, по-видимому, облегчает прыжковую проводимость ионов натрия. Изменение наклона этих кривых при 415 К хорошо соответствует ФП в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу нитрита натрия, сместившимся по температуре вследствие размерного эффекта [16], что ранее уже наблюдалось в нанокompозитах на основе пористых стекол с наночастицами нитрита натрия [5–8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрические и структурные свойства НКМ $\text{TiO}_2 + \text{PG6}$, $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$ и $\text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{PG6}$. Структурные исследования показали, что диоксид титана в образцах присутствует в аморфном состоянии, а нитрит натрия – в нанокристаллическом и аморфном. Оценен дифракционный размер нанокристаллитов NaNO_2 (25(6) нм) в обоих НКМ. Из анализа дифрактограмм установлено, что в образце $\text{NaNO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{PG6}$ процент кристаллической фазы нитрита натрия в порах модифицированного НКМ существенно выше, чем в случае $\text{NaNO}_2 + \text{PG6}$. Выявлено увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости модифицированного НКМ, по сравнению с немодифицированным образцом. Из анализа диэлектрического отклика обоих нанокompозитов установлено существование двух релаксационных процессов в каждом из образцов. Показано, что основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит релаксационный процесс, связанный с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц), причем в НКМ с диоксидом титана этот релаксационный процесс выражен более ярко, ввиду увеличившегося объема кристаллического нитрита натрия в порах НКМ. Второй релаксационный процесс мы связали с прыжковой проводимостью ионов натрия по каналам. В НКМ, содержащем TiO_2 , этот процесс выражен с такой же силой, но он протекает гораздо быстрее, что указывает на возможное увеличение количества каналов проводимости и/или уменьшение длины прыжка, вследствие модификации поверхности пор диоксидом титана.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00328).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kumzerov, Y. Nanostructures within porous materials / Y. Kumzerov, S. Vakhrushev // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology – 2003 - V. X - P.1-39
2. Nanoparticles and Nanostructured Films / Ed. J.H. Fendler – Weinheim, Germany: Wiley-VCH – 1998. – 488 p.
3. Azovtsev, A.V. Polarization states and dielectric responses of elastically clamped ferroelectric nanocrystals / A. V. Azovtsev, N. A. Pertsev // J. Appl. Phys. – 2016 – V. 120 – С. 214103.
4. Dielectric properties of ferroelectric NaN_2 / S. Sawada, S. Nomura, Y. Asao // Journal of the Physical Society of Japan. – 1961 - V. 16, № 11 - P. 2207–2212.
5. Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles / A. A. Naberezhnov [et al.] // Ferroelectrics. – 2021 - V. 575, № 1 - P. 75–83.
6. Structure and properties of confined sodium nitrite / A. Naberezhnov [et al.] // Eur. Phys. J. E – 2004 – V. 12 – P. s21-s24.
7. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитрите натрия в пористом стекле / Л. Н. Коротков [и др.] // Известия РАН. сер. физическая. – 2007 – Т. 71, № 10 – С. 1440–1444.
8. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы / А. И. Бескровный [и др.] // Физика Твердого Тела – 2010 – Т. 52, № 5 – С. 1021–1025.
9. Porous glasses in the 21st century – a short review / D. Enke, F. Janowski, and W. Schwieger // Microporous and mesoporous materials – 2003 – V. 60. № (1-3) – P. 19–30.
10. Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy / T. H. Elmer [et al.] // Journal of the American Ceramic Society – 1970 – V. 53. № (4) – P. 171–175.
11. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett., L. G. Joyner, P. P. Halenda // Journal of the American Chemical Society – 1951 – V. 73, № 1. - P. 373–380.
12. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix / I. V. Golosovsky [et al.] // Eur. Phys. J. B – 2006 – V. 54 – P. 211–216.
13. SANS studies of nanostructured low-melting metals at room temperature / A. A. Naberezhnov [et al] // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics – 2020 – V. 11, № 6 – P. 690–697.
14. Broadband dielectric spectroscopy / Ed. F. Kremer, A. Schönhalz – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag – 2003. – 739 p.
15. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S. B. Vakhrushev [et al.] // Phys. Rev. B – 2004 – V. 70, № 13 – P. 132102 (6 pp).
16. Phase transitions in finite-size ferroelectrics / W. L. Zhong, Y. G. Wang, and P. L. Zhang // Ferroelectrics Review – 1998 – V. 1, № 2-3 – P. 131–262.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

**А. В. Никитин¹, Р. А. Лановский¹, М. В. Бушинский¹, О. С. Мантыцкая¹,
Н. В. Терешко¹, М. Н. Волочаев², Ю. С. Орлов², С. Н. Пастушонок³**

¹⁾ Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: shyrik_n@physics.by

²⁾ Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, 660036 Красноярск, Россия, e-mail: jso.krasn@mail.ru

³⁾ Учреждения образования «Военная академия Республики Беларусь», пр. Независимости, 220, 220057 Минск, Беларусь, e-mail: sn195333@gmail.com

Получены образцы термоэлектриков $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ (x : 0,05; 0,075; 0,1) методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии с промежуточным синтезом. Оптимальная температура синтеза составляет 1300°C , время выдержки 10 часов. Проведены их рентгеноструктурные и термоэлектрические (электропро-