

Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью

© С.В. Барышников¹, Е.В. Чарная^{2,3}, Е.В. Стукова⁴, А.Ю. Милинский¹, Cheng Tien³

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

² Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

³ Physics Department, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

⁴ Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 3 ноября 2009 г.)

Проведены диэлектрические исследования наночастиц сегнетовой соли в порах пористого оксида алюминия в интервале от 80 К до температуры разложения объемной сегнетовой соли. Наблюдалась аномалия диэлектрической проницаемости, соответствующая нижнему структурному переходу в параэлектрическую фазу, тогда как верхний сегнетоэлектрический переход сдвигался выше температуры разложения в соответствии с полученными недавно литературными данными. Обнаружено понижение температуры нижнего перехода для наночастиц в порах на 10 К. Обсуждаются возможные физические причины уширения области существования сегнетоэлектрической фазы.

1. Введение

В настоящее время значительный интерес вызывает разработка эффективных методов создания наноструктур, основанных на принципе самоформирования [1,2]. Методы самоформирования включают агрегацию наночастиц в структуры с заданной формой, размером и ориентацией. Одним из материалов для получения наноструктур является пористый оксид алюминия [3,4], представляющий собой пленку субмиллиметровой толщины с регулярно расположенными порами-каналами, ориентированными перпендикулярно поверхности пленки. Диаметр пор в пленках оксида алюминия колеблется в зависимости от технологии приготовления и составляет от 10 до 250 нм с плотностью от 10 до 100 пор на μm^2 . Благодаря узкому распределению размеров пор и расстояний между ними пористый оксид алюминия используется для формирования металлических, полупроводниковых и полимерных наноструктур (см. [3,4] и ссылки в этих работах). В частности, было показано, что металлические наночастицы в порах оксида алюминия, полученные при определенных условиях, имеют ярко выраженную преимущественную ориентацию кристаллографических осей.

Недавно были также проведены исследования сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористого алюминия [5–7]. В работе [5] сообщалось о стабилизации сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли в пористом алюминии вплоть до температуры разложения (328 К), которая примерно на 30 К выше температуры верхнего фазового перехода объемных образцов. Эти результаты были подтверждены в [6]. Повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдалось

также для нитрита натрия и триглицинсульфата, введенных в пористый оксид алюминия [6,7]. В работе [8] на основе исследований доменной структуры наночастиц сегнетовой соли в порах было предположено, что к повышению температуры верхнего фазового перехода и росту поляризации по сравнению с объемным кристаллом приводит индуцированная наноконфайнментом конфигурация сегнетоэлектрических нанодоменов. Однако для сегнетовой соли, введенной в пористый оксид алюминия, в приведенных выше работах исследовались только сегнетоэлектрические свойства выше комнатной температуры. Таким образом, влияние условий ограниченной геометрии на нижний фазовый переход в сегнетовой соли оставалось неизученным. Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрических свойств частиц сегнетовой соли в нанопористых пленках оксида алюминия в широком температурном интервале, включающем как верхний, так и нижний структурные фазовые переходы.

2. Образцы и эксперимент

Для исследований в качестве пористых матриц использовались окисные пленки Al_2O_3 , полученные путем анодирования химически чистого алюминия в растворе щавелевой кислоты. Средний размер пор определялся методами атомно-силовой микроскопии и для используемых образцов составлял 80 нм, толщина пленки — 50–60 μm . Структура пленки показана на рис. 1.

Внедрение сегнетовой соли в поры проводилось из насыщенного водного раствора, как и в работах [5,6,8]. Алюминиевый диск диаметром 10 мм с пористой окис-

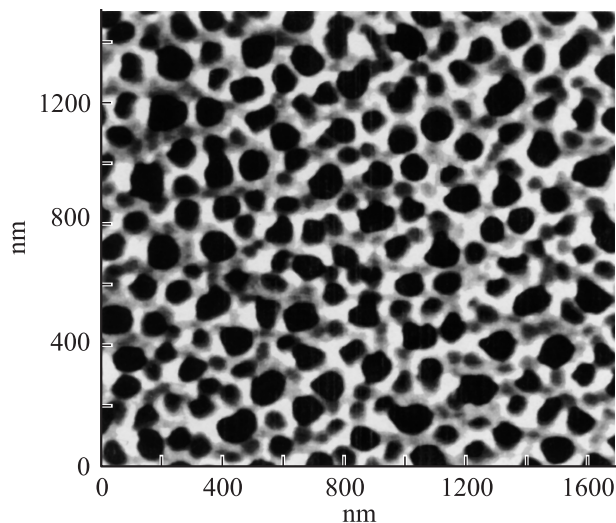


Рис. 1. АСМ-микрофотография пленки пористого оксида алюминия.

ной пленкой помещался в насыщенный раствор, который в течение двух суток испарялся, при этом в порах образовывались нанокристаллы. Избыточный слой сегнетовой соли с поверхности образца удалялся влажной тканью. Кристаллы размером 5–8 нм, образовавшиеся из этого же раствора, использовались в качестве эталонных.

Объемные кристаллы сегнетовой соли ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) находятся в сегнетоэлектрической фазе только в интервале температур между двумя точками Кюри $T_{c1} = 255 \text{ K}$ и $T_{c2} = 297 \text{ K}$. При температурах T_{c1} и T_{c2} наблюдаются резкие аномалии диэлектрической проницаемости, однако ни в верхней, ни в нижней парафазе поведение вещественной части проницаемости ϵ не подчиняется закону Кюри–Вейсса ($\epsilon \sim |T - T_c|^{-1}$), хорошо выполняющемуся в других сегнетоэлектриках [9].

Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровые измерители импеданса LCR-819 и E7-12 на частотах $20\text{--}10^5$ и 10^6 Hz соответственно. В качестве нижнего электрода использовалась алюминиевая подложка, верхний получался напылением серебра в вакууме. Измерения проводились в режиме нагрева в температурном интервале от 80 до 325 К. Температура контролировалась с точностью до 0.1 К. Для уменьшения влияния адсорбированной воды измерительная ячейка с образцом вакуумировалась. Для сравнения проводились также исследования объемных монокристаллических образцов сегнетовой соли.

3. Результаты и обсуждение

Температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ на частоте 1 МГц для образца пористого оксида алюминия, заполненного се-

гнетовой солью, представлена на рис. 2. Данные получены в режиме нагрева после охлаждения до температуры 80 К. В пределах экспериментальной погрешности они воспроизводились при трех повторных измерениях. На этом же рисунке приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для монокристалла, выросшего из раствора при внедрении сегнетовой соли в поры, с ориентацией полярной оси параллельно приложенному электрическому полю. Поскольку аномалии проницаемости в районе фазового перехода на частоте 1 МГц для заполненных пленок составляли не более 20–30% от соответствующих величин для монокристалла, графики приведены в относительном масштабе для удобства сравнения. Отметим, что для незаполненных пленок пористого оксида алюминия диэлектрическая проницаемость не имела заметных аномалий в исследованном температурном диапазоне в соответствии с данными работы [6].

Как видно из рис. 2, для монокристаллической сегнетовой соли диэлектрическая проницаемость имеет ярко выраженные максимумы при температурах структурных фазовых переходов около 255 и 297 К. Температуры пиков диэлектрической проницаемости совпадают с литературными данными [9]. Для заполненной матрицы Al_2O_3 аномалия диэлектрической проницаемости в области верхнего фазового перехода (297 К) отсут-

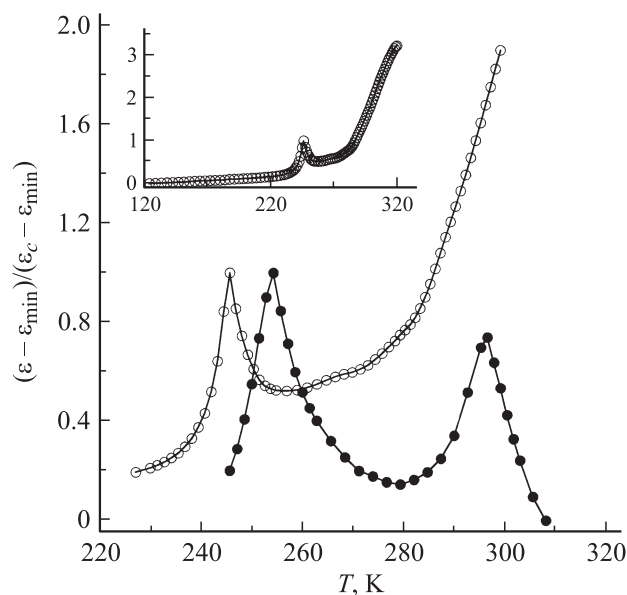


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц для монокристалла сегнетовой соли (темные символы) и для пленки пористого оксида алюминия с введенной в поры сегнетовой солью (светлые символы) вблизи точек фазовых переходов для объемной сегнетовой соли. ϵ_{\min} и ϵ_c — минимальное во всем исследованном температурном диапазоне значение ϵ и значение ϵ при температуре нижнего структурного перехода, соответственно. На вставке показана та же зависимость для заполненной пленки в широком температурном диапазоне.

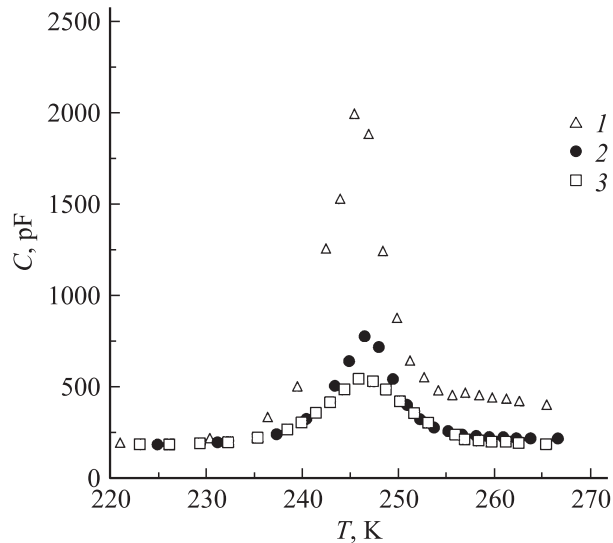


Рис. 3. Температурный ход емкости для пористых пленок с сегнетовой солью около нижнего фазового перехода на различных частотах. 1 — 20 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц.

стует, что свидетельствует об отсутствии структурного перехода в наночастицах сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия вплоть до температуры ее разложения и подтверждает результаты работ [5,6,8]. При приближении к температуре разложения диэлектрическая проницаемость монотонно возрастает, что наблюдалось также в [6]. В то же время в районе нижнего фазового перехода имеется аномалия $\varepsilon(T)$, при этом максимум диэлектрической проницаемости (245 К) значительно сдвигается к низким температурам относительно точки нижнего фазового перехода в объемной сегнетовой соли. Отметим, что температура максимума диэлектрической проницаемости не изменяется заметным образом при измерениях на различных частотах, хотя само максимальное значение проницаемости существенно уменьшается с ростом частоты. Для иллюстрации зависимости на рис. 3 приведены данные для емкости образца, пропорциональной диэлектрической проницаемости, полученные на нескольких частотах. Дисперсия диэлектрической проницаемости ярко выражена в низкочастотной области и практически отсутствует на частотах выше 5 кГц. Достаточно сильная дисперсия ε наблюдалась ранее и для объемной сегнетовой соли и связывалась с зарядовой подвижностью [10,11]. В случае сегнетовой соли в порах дополнительное влияние могут оказывать структурное разупорядочение на поверхности наночастиц и остаточная вода, что обычно интерпретируется на основе модели пространственной поляризации [12].

Таким образом, согласно диэлектрическим измерениям, температура нижнего структурного перехода для наночастиц сегнетовой соли понижается примерно на 10 К. В совокупности с данными о сдвиге верхнего фазового перехода для сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия этот результат свидетельствует о значительном

расширении температурной области существования сегнетоэлектрической фазы.

Общее теоретическое рассмотрение изменений фазовых переходов второго и первого рода, подчиняющихся условию группа—подгруппа для кристаллической симметрии фаз, при уменьшении размеров сегнетоэлектрических частиц проводилось на основе феноменологической модели Ландау и микроскопической модели Изинга (см [13,14] и ссылки в этих работах). Для малых частиц в неполярном окружении было предсказано сужение области существования сегнетоэлектрической фазы. Для сегнетовой соли это означает понижение температуры верхнего и повышение температуры нижнего перехода. Предсказания теоретических моделей в основном коррелируют с экспериментальными результатами, полученными для изолированных сегнетоэлектрических частиц и частиц, введенных в матрицы с нецилиндрическими порами [15–21]. Для частиц сегнетовой соли, введенной в поры молекулярных сит МСМ-41, также наблюдалось сужение области существования сегнетоэлектричества за счет повышения температуры нижнего фазового перехода и понижения температуры верхнего перехода [22]. Однако результаты, полученные в настоящей работе, так же как и опубликованные ранее [5,6,8] для сегнетоэлектрических частиц в пористом оксиде алюминия, имеют противоположный характер. В [5] было высказано предположение, что на сдвиге температуры сегнетоэлектрического фазового перехода для заполненных пленок пористого оксида алюминия сказывается электростатическое взаимодействие со стенками матрицы. Можно также предположить, что существенную роль играет правильная цилиндрическая форма пор, имеющих большую величину отношения длины к диаметру. Теоретическая модель, предложенная для частиц вытянутой цилиндрической геометрии, предсказывает расширение температурной области существования сегнетоэлектричества [23].

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости для пленок пористого оксида алюминия с введенной в поры сегнетовой солью. Измерения, проведенные в диапазоне температур, перекрывающих точки двух структурных фазовых переходов в объемной сегнетовой соли, выявили значительное расширение области существования сегнетоэлектрической фазы как за счет понижения температуры нижнего перехода, которое ранее не наблюдалось, так и за счет возрастания температуры верхнего перехода.

Список литературы

- [1] Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко. Мир, М. (2002). 292 с.
- [2] Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. Техносфера, М. (2005). 448 с.
- [3] Ch.R. Martin. Science **266**, 1961 (1994).

- [4] M. Steinhart, Ch. Liang, G.W. Lynn, U. Gsele, Sh. Dai. *Chem. Mater.* **19**, 2383 (2007).
- [5] D. Yadlovker, S. Berger. *Phys. Rev. B* **71**, 184 112 (2005).
- [6] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. *ФТТ* **51**, 1430 (2009).
- [7] Ch. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov. *Phys. Stat. Solidi B* **246**, 10 (2009).
- [8] D. Yadlovker, S. Berger. *Ferroelectrics* **336**, 219 (2006).
- [9] М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [10] A. Zeleny, J. Valasek. *Phys. Rev.* **46**, 450 (1934).
- [11] J. Valasek. *Phys. Rev.* **24**, 560 (1924).
- [12] *Dielectric materials and applications* / Ed. A.R. Von Hippel. Artech House Publ., Boston—London (1995). 456 p.
- [13] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11 423 (2000).
- [14] Zh. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mito-seriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. *Phys. Rev. B* **70**, 024 107 (2004).
- [15] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovev. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [16] Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A.V. Fokin, Y.A. Kumze-rov, S.B. Vakhrushev. *J. Chem. Phys.* **123**, 084 708 (2005).
- [17] E. Rysiakewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, A. Sieradzki. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4309 (2006).
- [18] M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov. *Ferroelectrics* **348**, 67 (2007).
- [19] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [20] Ch. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [21] Ch. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *Ferroelectrics* **366**, 74 (2008).
- [22] Ch. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [23] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. *Phys. Rev. B* **73**, 214 106 (2006).