

12,11

## Диэлектрические свойства магнетосегнетоэлектрического нанокompозита $\text{CoO}-\text{NaNO}_2$ —пористое стекло

© Е.Ю. Королева<sup>1,2</sup>, Д.Ю. Бурдин<sup>2</sup>, Ю.А. Кумзеров<sup>1</sup>, А.А. Сысоева<sup>1</sup>,  
А.В. Филимонов<sup>2</sup>, С.Б. Вахрушев<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2017 г.)

Исследованы диэлектрические свойства наноструктурированного композитного мультиферроика на основе силикатных пористых стекол, заполненных одновременно магнитным (оксид кобальта  $\text{CoO}$ ) и сегнетоэлектрическим (нитрит натрия) материалами, в широком температурном (270–570 К) и частотном ( $10^{-1}$ – $10^7$  Hz) диапазонах. Средний диаметр пор матрицы составляет  $7 \pm 1$  nm. Частицы магнитного материала синтезировались непосредственно в порах матрицы стекла и занимали около 10% объема пор.  $\text{NaNO}_2$  хорошо смачивает пористые стекла и легко вводится в них, занимая оставшиеся незаполненными 90% объема пор. Изучался диэлектрический отклик матриц, заполненных как обоими компонентами, так и каждым по отдельности. Анализ полученных данных позволил выявить вклады отдельных компонентов в диэлектрический отклик композита и влияние ограниченной геометрии на их диэлектрические свойства. Обнаружено, что внедрение наночастиц  $\text{CoO}$  приводит к увеличению более чем на порядок диэлектрической проницаемости и проводимости двухкомпонентного композита по сравнению с таковыми для композита только с одним нитритом натрия и уменьшению энергий активации во всем изученном температурном диапазоне. Данные исследования не только представляют интерес как предварительные перед изучением влияния магнитного поля на диэлектрические свойства полученного композита, но и имеют также самостоятельный физический интерес, так как позволяют выявить влияние ограниченной геометрии на диэлектрические свойства магнитных оксидов и параметры происходящих в них фазовых переходов.

Ю.А. Кумзеров благодарит РФФИ (грант № 15-02-01413) за финансовую поддержку. Работа А.В. Филимонова выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и образования РФ СПбПУ Петра Великого.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44973.098

### 1. Введение

Наиболее заметно размерные эффекты проявляются вблизи различных фазовых переходов, в том числе вблизи переходов плавления и кристаллизации, переходов в сверхпроводящее и сверхтекучее состояния, а также сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов. Одним из способов создания наноструктурированных материалов является внедрение активных (в том смысле, что свойства вводимого материала отличаются от свойств матрицы) составляющих в природные и искусственные пористые структуры с характерным размером пор порядка единиц и десятков нанометров. Также фундаментальный интерес представляет внедрение одновременно не одного, а нескольких активных компонентов в матрицу с сохранением большой площади контакта между ними в ограниченной геометрии. Есть все основания ожидать появления эффектов, связанных с межфазным взаимодействием на наномасштабе. Вполне вероятно, что на этом пути открывается возможность создания новых типов композитных мультиферроиков. В диэлектриче-

скую матрицу можно внедрить одновременно магнитную и „электрическую“ подсистемы. В качестве магнитной примеси мы использовали оксид кобальта (II)  $\text{CoO}$  — классический материал с ярко выраженными магнитными свойствами. Для создания „электрической“ подсистемы в данную матрицу внедрялся классический сегнетоэлектрик  $\text{NaNO}_2$ .

Оксид кобальта является антиферромагнетиком с гранцентрированной кубической структурой, имеющей чередующиеся ферромагнитные подрешетки с противоположным направлением спинов [1]. У данного материала наблюдается непрерывный магнитный переход второго рода [2]. Наноструктурированные оксиды переходных металлов, в частности  $\text{CoO}$ , давно являются объектами интенсивных исследований. Однако  $\text{CoO}$  используется либо в качестве антиферромагнитного слоя в многослойных гетероструктурах, например  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  [3],  $\text{CoO}/\text{NiO}$  [4],  $\text{CoO}/\text{SiO}_2$  [5], либо в виде однослойных пленок [6]. Такие структуры можно рассматривать как магнетики в „ограниченной геометрии“, однако их магнитное поведение существенным образом определяется

обменным взаимодействием с соседним слоем и анизотропией пленки. Известно о существовании двух форм:  $\alpha$ -CoO и  $\beta$ -CoO.  $\alpha$ -модификация представляет собой серые или коричневые монокристаллы (постоянная решетки  $a = 0.4528$  nm,  $z = 4$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) с плотностью  $6.47$  g/cm<sup>3</sup>. При  $985^\circ\text{C}$  происходит переход в  $\beta$ -модификацию, аналогичную по структуре  $\alpha$ -форме, но меньшей плотности. Температура Нееля для массивного CoO равна  $289.0(1)$  K [2] и соответствует переходу в тетрагональную модификацию (при  $-180^\circ\text{C}$   $a = 0.42552$  nm,  $c = 0.42058$  nm); энтальпия перехода  $\Delta H_0$  составляет  $0.30$  kJ/mol. Также известно, что при нагреве на воздухе выше  $390^\circ\text{C}$  CoO переходит в Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Структура и свойства наноструктурированного CoO, внедренного в аморфную матрицу SiO<sub>2</sub>, приведены в [1]. Авторы работы вводили магнитные частицы в матрицу способом, аналогичным нашему. Методом нейтронного рассеяния было установлено, что CoO кристаллизуется внутри пор матрицы. Усредненный по объему диаметр наночастицы CoO (10 nm), оказался больше, чем средний диаметр пор (7 nm). Это объясняется тем, что в случае с CoO, как и у других композитов на основе пористого стекла [7,8], кристаллизация внутри матрицы распространяется на расстояние, превышающее средний диаметр нанопор, т.е. наночастицы, возможно, имеют сложную, дендритную форму. В работе [1] определена температура Нееля для наноструктурированного CoO  $T_N = 278.0(5)$  K, что меньше, чем для массивного образца (289.0 K). Помимо этого авторы [1] установили, что величина усредненного магнитного момента созданного композита заметно меньше, чем в массивном образце CoO.

Нитрит натрия (NaNO<sub>2</sub>) является сегнетоэлектриком, его свойства и структура хорошо изучены. В силу хорошей смачивающей способности он легко вводится в различные искусственные и природные пористые матрицы с разной геометрией, топологией и связностью пор. Кроме того, при введении NaNO<sub>2</sub> из расплава происходит практически полное заполнение пористой матрицы внедряемым материалом и обеспечивается хороший интерфейс, что особенно важно при создании искусственных мультиферроиков. Нитрит натрия имеет объемно центрированную орторомбическую решетку с параметрами ячейки  $a = 3.55$  Å,  $b = 5.56$  Å и  $c = 5.37$  Å, пространственная группа  $Im2m$ . Он претерпевает фазовый переход в несоразмерную фазу при температуре  $T_1 = 437.5$  K и еще один — в сегнетоэлектрическую фазу — при  $T_2 = 436.7$  K [9]. Переход при  $T_1$  является фазовым переходом второго рода, а при  $T_2$  — переходом первого рода.

В последние годы проводились исследования диэлектрического отклика нанокомпозитных материалов (НКМ) с нитритом натрия на основе опалов [10], пористых стекол [11,12], хризотиловых асбестов [13] и мезопористых структур MCM-41 и SBA-1530 [14]. Для данных НКМ были обнаружены не только гигантский рост диэлектрической проницаемости на низких частотах [11,12] и значительное увеличение проводимости

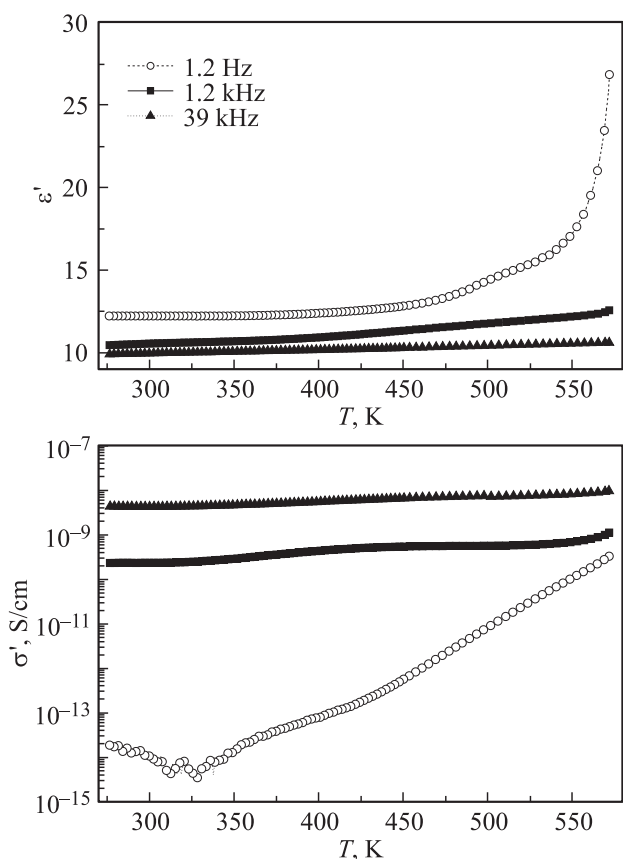
в параэлектрической фазе, но и смена рода фазового перехода от первого ко второму при размерах нанокластера менее 50 nm [15]. На основании нейтронных экспериментов было высказано предположение о переходе нитрита натрия, внедренного в 7 nm пористое стекло, в состояние „объемного предплавления“ при температурах выше  $T_c$  [16], которое и ответственно за наблюдаемый рост проводимости. Для НКМ на основе пористых стекол наблюдалось понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при уменьшении среднего диаметра пор [17].

## 2. Подготовка образцов и методика эксперимента

Матрицы пористого стекла были получены путем сквозного травления двухфазного щелочно-боросиликатного стекла в соляной кислоте. В процессе травления удаляется химически нестойкая фаза, образованная в процессе спинодального фазового разделения при термической обработке (при температуре  $550^\circ\text{C}$ ) исходного двухфазного стекла. В результате остается пористая матрица из практически чистого SiO<sub>2</sub> с системой взаимопроницающих пор со средним диаметром  $7 \pm 1$  nm с узким распределением пор по диаметру и пористостью 23%. Полученные матрицы отжигались на воздухе при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 7 h. Диаметр пор определялся по данным ртутной порометрии и сорбции-десорбции азота.

Далее пористая матрица последовательно несколько раз заполнялась раствором нитрата кобальта Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Затем образец прокаливался в течение длительного времени с целью вызвать химическую реакцию разложения нитрата с образованием оксида. Количество металла в пористых стеклах определялось по изменению веса образца и составляло в среднем  $\sim 10\%$  объема пор. На основе результатов дифракции рентгеновского излучения по уширению брэгговских рефлексов после внедрения был определен средний (эффективный) размер наночастиц CoO:  $11 \pm 1$  nm. Просушенные пластины матрицы с магнитными частицами помещались в расплав нитрита натрия и выдерживались в нем в течение 24 h, что позволило получить практически полное заполнение пор (90% от оставшегося после заполнения оксидом кобальта пустого объема пор).

Измерения проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре с криосистемой Novocontrol BDS80 по двухконтактной схеме в диапазоне частот от 0.1 Hz до 10 MHz в температурной области  $0-300^\circ\text{C}$ . Амплитуда измерительного поля составляла порядка 10 V/cm. Образец представлял собой плоскопараллельную пластинку размером  $6 \times 7$  mm с толщиной 1.25 mm. Золотые электроды наносились путем вакуумного напыления, для лучшей адгезии под золото напылялся слой хрома толщиной 100 Å. Температурные измерения проводились в режимах охлаждения и нагрева со скоростью 1 K/min. Относительные погрешности



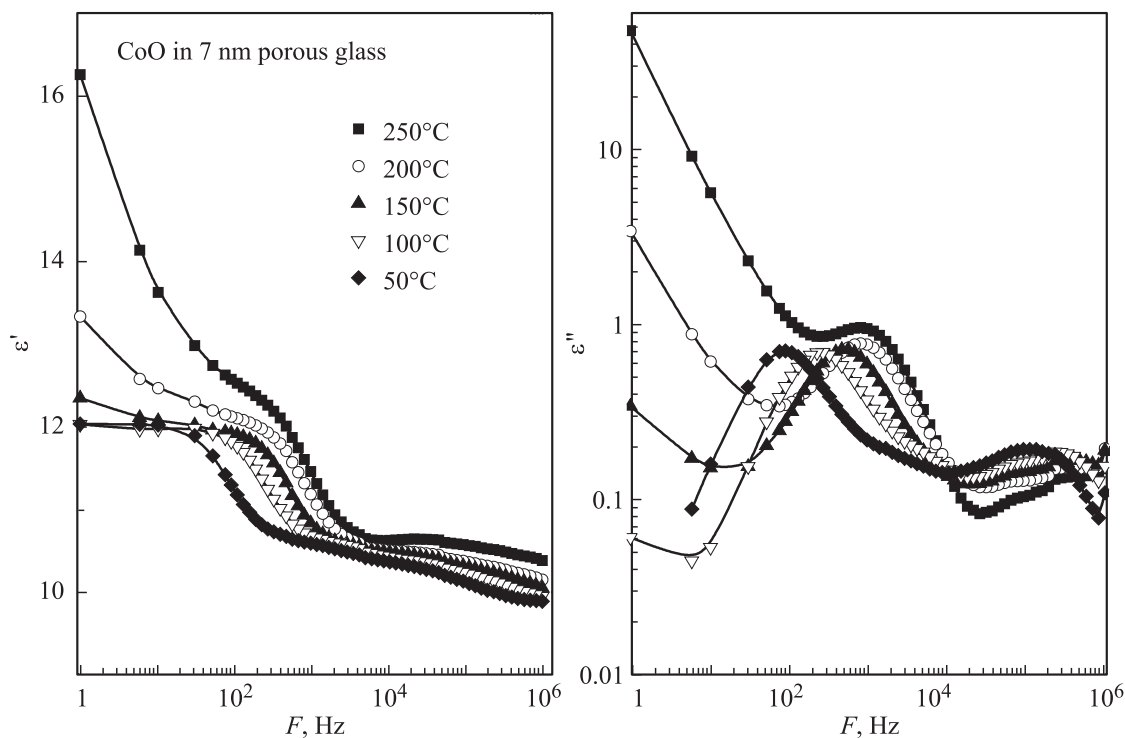
**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной проводимости стекла с CoO на нескольких измерительных частотах.

измерения импеданса и емкости и абсолютного значения  $tg\delta$  составляют менее  $3 \cdot 10^{-5}$ .

### 3. Полученные результаты и обсуждение

3.1. Диэлектрические свойства стекла с CoO. На рис. 1 представлены экспериментальные температурные зависимости вещественной части диэлектрического отклика и удельной проводимости пористого стекла с частицами CoO, внедренными в поры. Поведение и величина диэлектрического отклика сильно зависят от измерительной частоты. На высоких и средних частотах, как видно из рисунков, проницаемость и проводимость практически не зависят от температуры в исследуемом диапазоне, наблюдается небольшой рост с повышением температуры. На низких частотах (1.2 Hz) наблюдается экспоненциальный рост диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении температуры. Наличие низкочастотной дисперсии характерно для всех стекол. Дисперсия, как известно, обычно связана с наличием релаксирующих центров с широким набором времен релаксации.

На рис. 2 приведены экспериментальные дисперсионные зависимости диэлектрического отклика композита стекло–оксид кобальта для нескольких температур. Для полученного спектра диэлектрического отклика был проведен анализ данных релаксационных процессов в рамках существующих моделей. К сожалению, до сих



**Рис. 2.** Дисперсионные зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрического отклика композита стекло–оксид кобальта для нескольких температур.

пор не существует строгой теории для описания подобного рода процессов. Для анализа результатов используют эмпирические формулы (распределение Коула–Коула, Коула–Дэвидсона, Гавриляка–Негами и др.), которые хорошо описывают дисперсионные кривые для большого числа веществ, в том числе кристаллов, полимеров, аморфных веществ и т.д. [18,19]. Нами было написано специальное программное обеспечение, позволяющее одновременно подгонять вещественную и мнимую части диэлектрического отклика с помощью различных модельных функций. Это позволило существенно повысить точность обработки экспериментальных данных. Для исследуемого композита в качестве подгоночной функции мы рассматривали сумму вкладов DC-проводимости ( $\sigma_{DC}$ ), высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  и необходимого количества релаксационных членов, для описания которых использовалось распределение Коула–Коула (CC)  $\epsilon_{CC}^*$ :

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_\infty + \epsilon_{CC}^* \\ &= \frac{\sigma_{DC}}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta\epsilon_i}{1 + (i\omega\tau_i)^\alpha}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота,  $\Delta\epsilon$  — диэлектрическая сила процесса,  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) — параметр, определяющий уширение спектра по сравнению с дебаевским,  $\tau$  — время релаксации. В том случае, когда максимум релаксационного процесса находился за рамками нашего экспериментального частотного окна, вклад Коула–Коула мы заменяли обобщенным вкладом Йоншера (Jonscher) вида

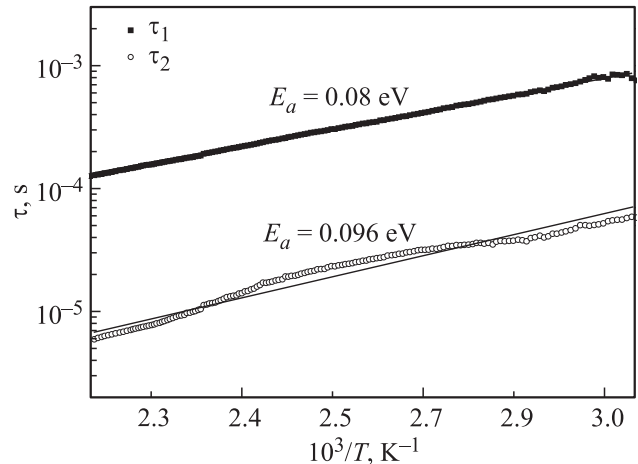
$$\epsilon_J^* = \frac{A}{(i\omega)^n}, \quad (2)$$

где  $A$  — комплексная амплитуда.

В результате обработки дисперсионных кривых для разных температур нам удалось выделить и пронаблюдать два релаксационных процесса и вклад Йоншера, описывающий поведение пористого стекла. Температурные зависимости времен релаксации обнаруженных процессов подчиняются закону Аррениуса (рис. 3)

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (3)$$

где  $\tau_0$  — характерное время релаксации,  $E_a$  — энергия активации,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана. На дисперсионных зависимостях для незаполненного пористого стекла максимумов и, следовательно, релаксационных процессов не наблюдается. Следовательно, выявленные релаксационные процессы в стекле с CoO (рис. 3) вызваны присутствием в порах магнитных частиц, выступающих в качестве релаксационных центров. Похожие исследования проводились авторами работы [20]. В ней исследовался композит на основе пористых матриц со схожими параметрами, заполненных металлическим палладием. Авторы показали, что в



**Рис. 3.** Температурные зависимости характерных времен релаксации двух релаксационных процессов в 7 nm пористом стекле с CoO и их аппроксимации законом Аррениуса.

такой системе имеют место два релаксационных процесса: один из них происходит в аморфной матрице стекла (описывается вкладом Йоншера (2)), а другой связан с активацией процесса прыжковой электронной проводимости между частицами Pd и описывается вкладом CC. При этом за счет возникновения дополнительного типа проводимости (помимо характерной для стекол ионной проводимости появилась прыжковая электронная) возросла DC-проводимость образца.

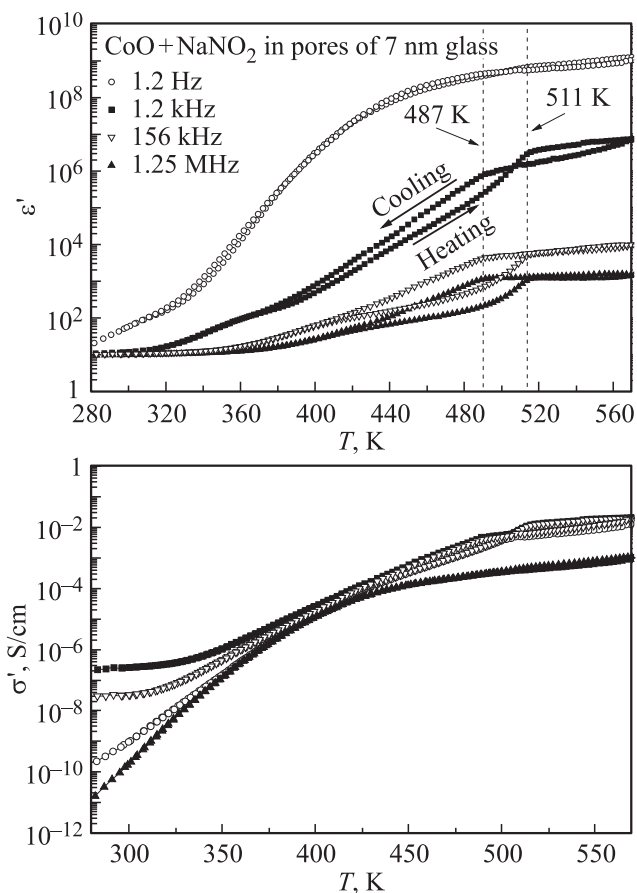
В работе [21] были получены значения энергии активации релаксационного процесса в массивном CoO: 0.33 eV при  $T > 40^\circ\text{C}$  и 0.084 eV при  $T < 40^\circ\text{C}$ . Авторы отмечают, что две энергии активации соответствуют либо двум разным возбужденным осцилляторам, либо, скорее всего, двум состояниям одного осциллятора. Энергия активации одного из обнаруженных нами релаксационных процессов ( $\tau_1$ ) составила 0.08 eV (рис. 3), что совпадает в пределах погрешности с результатом, полученным в [21] для  $T < 40^\circ\text{C}$ . Примечательно, что исследуемый нами процесс релаксации частиц CoO в пористом стекле в области высоких температур ( $20 < T < 300^\circ\text{C}$ ) соответствует низкотемпературной релаксации в массивном CoO. С другой стороны, известно, что в условиях ограниченной геометрии поведение фазовых переходов и релаксационных процессов может существенно изменяться, вплоть до смены рода перехода.

В исследуемом стекле также наблюдается более высокочастотный процесс ( $\tau_2$ ), требующий объяснения (рис. 3). Его наличие может быть связано с существованием дополнительного вида релаксирующих центров. Данный образец исследовался с помощью рентгеноструктурного анализа, который показал, что в этом стекле содержится  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в количестве от 10 до 30% от общей массы примеси в порах. К сожалению, не было найдено литературных данных, описывающих диэлектриче-

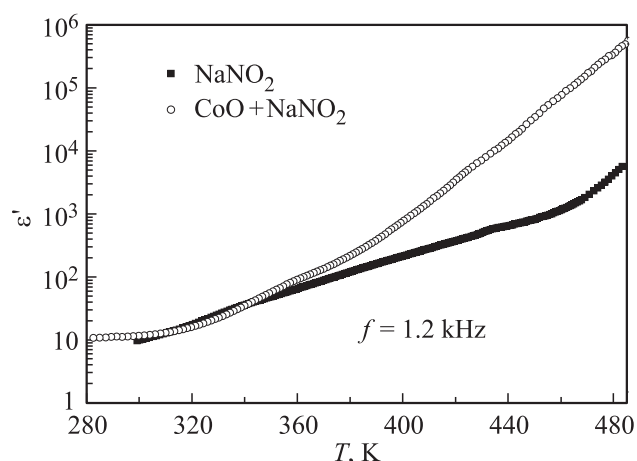
ские свойства оксида кобальта (II, III). Поэтому можно лишь отметить, что процесс имеет термоактивационный характер и обладает энергией активации 0.096 eV.

3.2. Диэлектрические свойства стекла с CoO и NaNO<sub>2</sub>. После того как свойства пористых стекол с наночастицами оксида кобальта были исследованы, в незаполненную часть пор был введен нитрит натрия. Экспериментальные температурные зависимости диэлектрической проницаемости и удельной проводимости пористого стекла с частицами CoO и сегнетоэлектрика NaNO<sub>2</sub>, полученные в режиме нагрева и охлаждения, представлены на рис. 4. Из сравнения рис. 1 и 4 видно, что внедрение сегнетоэлектрических наночастиц принципиально меняет диэлектрический отклик композита. Наблюдаемые большие величины эффективной диэлектрической проницаемости на низких частотах в образцах, представляющих собой сложную систему частиц, имеющих различную проводимость и диэлектрические свойства, является известным фактом [22].

Следует отметить также, что наблюдается существенное различие в значениях диэлектрического отклика рассматриваемого композита и стекла только с NaNO<sub>2</sub>. Это хорошо иллюстрирует рис. 5, на котором приведено сравнение температурных зависимостей данных



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (полученные в режиме нагрева и охлаждения) и удельной проводимости стекла с CoO и NaNO<sub>2</sub>.

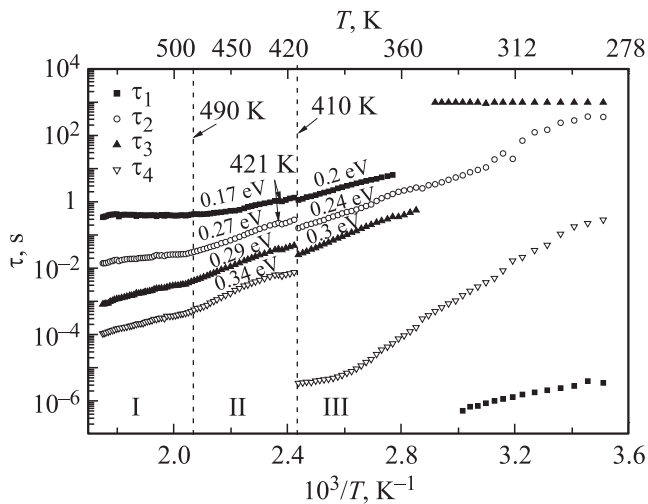


**Рис. 5.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости 7 nm пористых стекол, заполненных одновременно NaNO<sub>2</sub> и CoO и только NaNO<sub>2</sub>, на измерительной частоте 1.2 kHz.

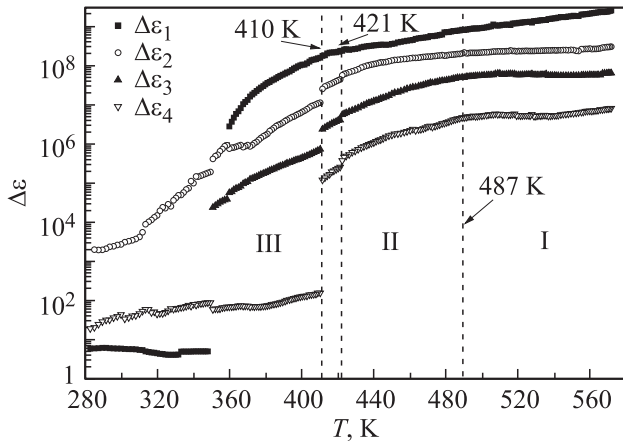
стекло на частоте 1.2 kHz. При комнатной температуре значения проницаемости практически совпадают, но при нагревании стекло с внедренными вместе с нитритом натрия частицами оксида кобальта демонстрирует существенно больший рост величины отклика. Рентгеноструктурный анализ показал, что в данном образце содержится примерно 5% от объема пор CoO и 87% NaNO<sub>2</sub>. Таким образом, эксперимент показал, что небольшое количество наночастиц оксида кобальта существенно влияет на диэлектрические свойства всего композита. Подобное поведение наблюдалось нами ранее [23] при одновременном заполнении пористых матриц частицами металла (палладия) и сегнетоэлектрика.

На рис. 4 имеет место различие между ветвями нагревания и охлаждения образца. На средних и высоких измерительных частотах на зависимостях есть перегибы при температурах 487 и 511 K, после которых резкий рост диэлектрической проницаемости и проводимости прекращается, и они практически перестают зависеть от температуры. На низких частотах эти перегибы, скорее всего, просто не видны на фоне резкого роста эффективной диэлектрической проницаемости. При данных температурах, по-видимому, начинаются плавление и кристаллизация нитрита натрия в порах. Примечательно, что данные температуры существенно ниже, чем температура плавления массивного NaNO<sub>2</sub> (544 K). Понижение температур плавления и кристаллизации является известным фактом для веществ в ограниченной геометрии [24]. Отметим также, что, как и в случае композита на основе 7 nm пористых стекол только с нитритом натрия [17], на температурной зависимости  $\epsilon'$  (рис. 4) отсутствует особенность, соответствующая сегнетоэлектрическому переходу, которая в массивном нитрите натрия наблюдается при 437 K.

Дисперсионные зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрического отклика 7 nm пористого стек-



**Рис. 6.** Температурные зависимости времен релаксации различных релаксационных процессов в 7 nm пористом стекле с CoO и NaNO<sub>2</sub>.



**Рис. 7.** Температурная зависимость диэлектрической силы ( $\Delta\epsilon$ ) релаксационных процессов в стекле с CoO и NaNO<sub>2</sub>.

ла, заполненного оксидом кобальта и нитритом натрия, при охлаждении были обработаны аналогично стеклу с CoO ((1) и (2)). Для описания использовалась суперпозиция: четырех вкладов Коула–Коула (1), вклада Йоншера (2) и DC-проводимости. Удалось выделить четыре термоактивационных релаксационных процесса, спектры которых уширены по сравнению с дебаевским. Температурные зависимости времен релаксации выявленных релаксационных процессов представлены на рис. 6 для наглядности в аррениусовских координатах ( $\lg \tau - 1/T$ ). Высокотемпературную часть полученных зависимостей можно условно разделить на три участка. Участок I (выше 487 K) описывает релаксационные процессы в стекле, поры которого заполнены расплавом сегнетоэлектрика и частицами CoO. Времена релаксации в данной области слабо зависят от температуры и отличаются друг от друга примерно на порядок. Сила релаксационных процессов в этой области также

практически не изменяется, что указывает на то, что число релаксирующих центров в образце с ростом температуры (в указанном диапазоне) меняется мало (рис. 7). В области II ( $T < 487$  K) процессы становятся термоактивационными (энергии активации приведены на рис. 6). Число центров релаксации слабо растет с температурой (рис. 7). В работе [25] авторы показали, что среднее время корреляции ЯМР молекул NaNO<sub>2</sub> также подчиняется закону Аррениуса с энергией активации 0.44 eV, что относительно близко к значениям, полученным нами. Нужно отметить, что в данной области зависимости  $\tau(1/T)$  испытывают слабый скачок при температуре 421.4 K. Этот скачок виден также на зависимости  $\Delta\epsilon(T)$ . Далее при охлаждении зависимости испытывают еще один (более сильный) скачок при температуре  $T = 410$  K. Данные скачки могут быть связаны с фазовыми переходами в NaNO<sub>2</sub> в несоразмерную, а затем в сегнетоэлектрическую фазу. Если это так, то в композите температура перехода нитрита натрия в несоразмерную фазу уменьшилась до 421.4 K (с 437.5 K для массивного материала), в сегнетоэлектрическую — до 410 K (с 436.7 K), тем самым температурный интервал существования несоразмерной фазы NaNO<sub>2</sub> увеличился более чем в 10 раз.

При дальнейшем охлаждении в область III температурные зависимости  $\tau(1/T)$  и  $\Delta\epsilon(T)$  претерпевают изменения. У трех менее низкочастотных процессов слегка меняется наклон (и энергии активации, см. рис. 6), а также сами величины времени релаксации. Четвертый, наиболее высокочастотный процесс исчезает. Вместо него появляется еще более высокочастотный процесс, с зависимостью  $\tau(1/T)$ , слабо изменяющейся с температурой вплоть до  $\sim 370$  K. Данный процесс по значениям и наклону температурной зависимости времени релаксации напоминает один из релаксационных процессов в стекле с CoO без NaNO<sub>2</sub> (рис. 3). Вполне возможно, что он связан именно с релаксацией частиц CoO в порах матрицы. При охлаждении ниже температуры 370 K стекло начинает адсорбировать воду, что приводит к значительному росту времени релаксации указанного процесса. В таком случае три более низкочастотных процесса связаны с релаксацией молекул нитрита натрия, находящихся в сегнетоэлектрической фазе. Два из них исчезают при температурах 360–350 K, что также может быть связано с абсорбцией воды на стенках пор матрицы.

3.3. Проводимость композитов по постоянному току. При аппроксимации спектров каждого из исследуемых композитов определялся вклад DC-проводимости. На рис. 8 представлены температурные зависимости DC-проводимости стекла с CoO и пустого пористого стекла с диаметром пор 7 nm. Зависимости хорошо аппроксимируются законом Аррениуса–Френкеля для ионной проводимости

$$\sigma_{DC}T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \tag{4}$$

где  $\sigma_0$  — константа,  $E_a$  — энергия активации. Энергии активации проводимости совпадают в пределах

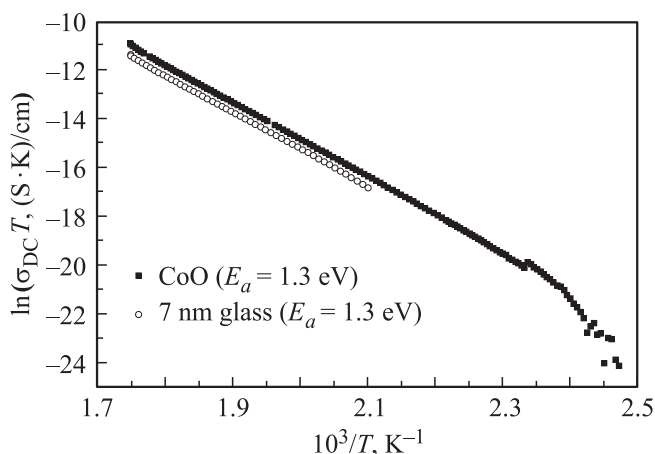


Рис. 8. DC-проводимость 7 nm пористого стекла с CoO и незаполненного пористого стекла.

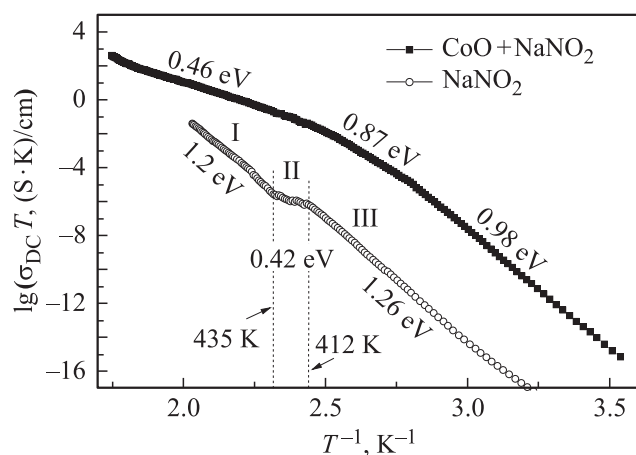


Рис. 9. DC-проводимости 7 nm пористых стекол, заполненных сегнетоэлектриком и магнетиком и только сегнетоэлектриком.

погрешности, а сама проводимость стекла с магнитными частицами немного увеличивается. Таким образом, внедрение магнитных наночастиц в поры матрицы не меняет механизма проводимости по постоянному току. Магнитные частицы практически не участвуют в процессе проводимости, что и следовало ожидать, так как они не образуют связанного кластера и слабо взаимодействуют друг с другом. Пористое стекло с CoO остается хорошим диэлектриком. Ситуация кардинально меняется при заполнении оставшегося объема пор нитритом натрия. Полученные с помощью аппроксимации температурные зависимости DC-проводимости 7 nm стекол, заполненных нитритом натрия и оксидом кобальта и (для сравнения) только NaNO<sub>2</sub>, приведены на рис. 9. По сравнению со стеклами без нитрита натрия проводимость выросла на 14 порядков (до 10<sup>-5</sup>–10<sup>-3</sup> S/cm в области температур 420–570 K) и определяется уже не проводимостью в стекле, а проводимостью по кластерам нитрита натрия и, возможно, оксида кобальта. Авторами [26] было показано, что носителями заряда в случае

заполненной NaNO<sub>2</sub> матрицы являются ионы Na<sup>+</sup>. При этом, как и в случае с пустым пористым стеклом, вопрос о том, как именно происходит транспорт ионов, остается открытым. Температурная зависимость DC-проводимости пористого стекла, заполненного только нитритом натрия, претерпевает два излома, образуя три линейных участка с различными значениями энергии активации. Заметим, что похожая ситуация наблюдается в объемном нитрите натрия (образец из прессованного порошка) [27]. Энергии активации участка I в объемном NaNO<sub>2</sub> составляет 1.64 eV, участка II — 2.07 eV и участка III — 1.22 eV, а температуры при которых меняются энергии активации — 436.5 и 448 K. Мы наблюдаем уменьшение энергий активации и понижение соответствующих температур по сравнению с величинами для объемного нитрита натрия. Добавление CoO существенно меняет как величину, так и характер проводимости композита. DC-проводимость композита с NaNO<sub>2</sub> и CoO на несколько порядков превышает проводимость стекла только с NaNO<sub>2</sub> (10<sup>-5</sup>–10<sup>-2</sup> S/cm в области температур 400–550 K), энергия активации в области высоких температур меньше, чем без CoO. Ранее нами было обнаружено, что дополнительное внедрение наночастиц палладия в пористые стекла также увеличивает DC-проводимость композита по сравнению с величиной для композита только с нитритом натрия [23]. В работе [20] авторы для стекла с частицами Pd в порах (без NaNO<sub>2</sub>) получили значение энергии активации DC-проводимости 1 eV, указав при этом, что оно соответствует механизму электронной прыжковой проводимости.

#### 4. Заключение

В работе были получены экспериментальные зависимости комплексного диэлектрического отклика нанокompозита на основе пористых стекол с магнитной примесью CoO до и после заполнения сегнетоэлектриком NaNO<sub>2</sub> в широком температурном (270–570 K) и частотном (10<sup>-1</sup>–10<sup>7</sup> Hz) диапазонах. В стеклах с магнитными частицами на основе анализа полученных спектров были выявлены релаксационные процессы, ответственные за релаксацию магнитных частиц в порах. Показано, что данные процессы имеют термоактивационный характер. В температурной области 20–300°C выявлен релаксационный процесс, энергия активации которого (0.08 eV) в стекле с оксидом кобальта совпадает с энергией активации релаксационного процесса в массивном оксиде кобальта при T < 40°C.

Проанализированы спектры диэлектрического отклика 7 nm пористых стекол, заполненных оксидом кобальта и нитритом натрия. Обнаружено, что величина диэлектрического отклика и проводимости данного композита на порядки выше, чем в случае аналогичных стекол, заполненных только NaNO<sub>2</sub>. В исследованных композитах выявлено четыре релаксационных процесса, ответственных за релаксацию NaNO<sub>2</sub> в порах. Получены темпе-

ратурные зависимости параметров этих релаксационных процессов, в том числе температурная зависимость характерного времени релаксации. На температурных зависимостях параметров этих процессов обнаружены особенности, которые, по всей видимости, связаны с фазовыми переходами в сегнетоэлектрике и процессами плавления и кристаллизации, откуда определены эти температуры. Показано, что температуры плавления и кристаллизации  $\text{NaNO}_2$  в порах (511 и 487 К соответственно) лежат ниже точки плавления объемного нитрита натрия 544 К. В стекле с  $\text{CoO}$  нитрит натрия претерпевает фазовые переходы в несоразмерную фазу при 421 К и сегнетоэлектрическую фазу при 410 К. Обе температуры ниже, чем в объемном нитрите натрия (437.5 и 436.7 К соответственно). Таким образом, температурный диапазон существования несоразмерной фазы увеличился более чем в 10 раз. Получены и проанализированы температурные зависимости DC-проводимости всех исследуемых образцов. Показано, что она носит термоактивационный характер. В стеклах с  $\text{CoO}$  до заполнения сегнетоэлектриком полученная зависимость практически совпадает с аналогичной зависимостью для пористого стекла, что указывает на то, что частицы  $\text{CoO}$  не участвуют в процессе проводимости. Как и в аналогичном стекле с наночастицами металла (палладия) и нитритом натрия [23], DC-проводимость стекла с  $\text{CoO}$  и  $\text{NaNO}_2$  на несколько порядков превышает проводимость аналогичного стекла только с  $\text{NaNO}_2$ . При этом энергии активации проводимости заметно уменьшаются во всей исследованной температурной области. Это можно объяснить тем, что в данном случае частицы  $\text{CoO}$  вносят свой вклад в проводимость композита. Таким образом, в результате проведенных исследований нам удалось выявить влияние ограниченной геометрии на диэлектрические свойства магнитных оксидов и параметры происходящих в них фазовых переходов, а также исследовать диэлектрические свойства нанокompозитного материала, в котором одновременно присутствуют сегнетоэлектрический и магнитный компоненты и который может рассматриваться как перспективный материал для создания искусственных мультиферроиков. В дальнейшем предполагается исследовать влияние магнитного поля на диэлектрические свойства полученного композита.

## Список литературы

- [1] И.В. Голосовский, И. Мирбо, Ж. Андре, М. Товар, Д.М. Тоббенс, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кумзеров. ФТТ **48**, 11, 2010 (2006).
- [2] M.D. Reichtin, S.C. Moss, B.L. Averbach. Phys. Rev. Lett. **24**, 1485 (1970).
- [3] P.J. van der Zaag, Y. Ijiri, J.A. Borchers, L.F. Feiner, R.M. Wolf, J.M. Gaines, R.W. Erwin, M.A. Verheijen. Phys. Rev. Lett. **84**, 6102 (2000).
- [4] M.J. Carey, A.E. Berkowitz, J.A. Borchers, R.W. Erwin. Phys. Rev. B **47**, 9952 (1993).
- [5] Y.J. Tang, D.J. Smith, B.L. Zink, F. Hellman, A.E. Berkowitz. Phys. Rev. B **67**, 054408 (2003).
- [6] E.N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, F.E. Berkowitz. Phys. Rev. Lett. **77**, 3451 (1996).
- [7] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. Andre, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **86**, 5783 (2001).
- [8] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **69**, 132301 (2004).
- [9] I. Hatta, A. Ikushima. J. Phys. Chem. Solids **34**, 57 (1972).
- [10] S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, V.G. Solov'ev. J. Phys.: Condens. Matter **8**, L203 (1996).
- [11] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, Y.A. Kumzerov, B.N. Savenko, S.B. Vakhrushev. Ferroelectrics Lett. **20**, 143 (1996).
- [12] Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. J. Chem. Phys. **123**, 084708 (2005).
- [13] S. Borisov, T. Hansen, Yu. Kumzerov, A. Naberezhnov, V. Simkin, O. Smirnov, A. Sotnikov, M. Tovar, S. Vakhrushev. Physica B **350**, E1119 (2004).
- [14] С.И. Барышников, Е.И. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. ФТТ **49**, 4, 751 (2007).
- [15] A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner. Eur. Phys. J. E **12**, s21 (2003).
- [16] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. Phys. Rev. Lett. **89**, 175503 (2002).
- [17] С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, М. Товар, М. Глазман. ФТТ **50**, 8, 1489 (2008).
- [18] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics Press, London (1983). 380 p.
- [19] M. Wubbenhorst, J. van Turnhout. J. Non-Cryst. Solids **305**, 40 (2002).
- [20] L.I. Trakhtenberg, M.A. Kozhushner, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, V.L. Bodneva, T.V. Antropova, E. Axelrod, A. Greenbaum (Gutina), Yu. Feldman. J. Non-Cryst. Solids **356**, 642 (2010).
- [21] K.V. Rao, A. Smakula. J. Appl. Phys. **36**, 2031 (1965).
- [22] F. Brouers, A. Ramsamugh. J. Phys. C **21**, 1839 (1988).
- [23] Е.Ю. Королева, Д.А. Бурдин, Ю.А. Кумзеров, А.А. Сысоева, А.В. Филимонов. Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки **4** (206), 19 (2014).
- [24] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. H.S. Halwa. American Scientific Publ., Los Angeles (2004). V. 7. P. 811–849.
- [25] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, M.K. Lee, W. Bohlmann, D. Michel. ФТТ **48**, 3, 551 (2006).
- [26] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. Phys. Rev. B **70**, 132102 (2004).
- [27] S.A. Ahmed, M.H. Ali. Phys. Status Solidi B **194**, 517 (1996).