

І.І. Григорчак<sup>1</sup>, Р.Я. Швець<sup>1</sup>, Ф.О. Іващишин<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>2</sup>

## Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених сумішшю сегнетоелектриків $\text{NaNbO}_3$ і $\text{BaTiO}_3$ . Вплив коінкапсуляції

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, [shvets\\_roman@ukr.net](mailto:shvets_roman@ukr.net)

<sup>2</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018

Представлено результати досліджень характеристик пористої кремнеземної матриці *MCM-41* з інкапсульованими в її пори нітритом натрію та сумішшю його з титанатом барію. Встановлено характер змін частотної дисперсії імпедансу, тангенса кута електричних втрат та діелектричної проникності синтезованих інкапсулатів при нагріванні, освітленні та в магнітному полі. Знайдено умови, при яких синтезовані наногібриди можуть виявитися цікавими з точки зору формування структур квантових акумуляторів електричної енергії та ємнісних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв.

**Ключові слова:** нанопориста матриця *MCM-41*, система «господар-гість», сегнетоелектрики, імпеданс, діаграми Найквіста, діелектрична проникність, тангенс кута електричних втрат, термостимульована деполаризація.

Стаття постуила до редакції 22.09.2016; прийнята до друку 15.12.2016.

### Вступ

Останнім часом спостерігається бурхливий розвиток досліджень наногібридів, отриманих інкапсуляцією гостьових компонентів у молекулярно-граткові матриці. Властивості та структура речовини у гостьових позиціях нанопористих матриць та поза ними можуть значно відрізнятися. Суттєву роль в цьому відіграє ступінь заповнення пористої матриці, взаємодії частинок зі стінками пор та міжчастинкова взаємодія. Водночас це суттєво позначається на характеристиках самих наноконструктивів.

На сьогоднішній день досить ґрунтовно вивчені особливості поведінки в мезопористих матрицях сегнетоелектриків поблизу фазових переходів [1-4], феромагнетиків [5-8], надпровідників та суперіоніків [9-10]. Перераховані наногібриди є перспективними і для застосування в системах випромінювання і лазерної генерації на основі колоїдних фотонних кристалів, сформованих з цих частинок. Хоч формування гетероструктурованих наноконструктивних матеріалів вже більш як десятиліття приковує пильну увагу як спосіб отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей [11, 12], успіхи, досягнуті на шляху їх практичного застосування, ще не можна вважати вражаючими. Поки що накопичений лише незначний досвід і

зроблені тільки перші кроки.

Очевидно, що для подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, зокрема – для створення квантових акумуляторів, необхідно здобутий об'єм знань доповнити з'ясуванням закономірностей струмопроходження, зумовленого як носіями заряду, так і струмами зміщення, та поляризаційних процесів. На жаль, цьому аспекту проблеми найменше надавалася увага, а в багатьох випадках вона відсутня взагалі. Крім цього, викликає цікавість застосування в якості гостьового контенту сумішей речовин, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, які часто є парадоксальними. Очікується, що останні зможуть внести вагомий внесок в розвиток наноінженерії. Тому метою даної роботи є заповнення в певній мірі зазначеної прогалини в цій галузі знань.

### I. Концептуальні положення і методика експерименту

В експериментах в якості матриці-субгосподаря служила молекулярно-граткова нанопориста регулярна структура на основі  $\text{SiO}_2$  - *MCM-41* [13] торгівельної марки Sigma Aldrich. Вона має

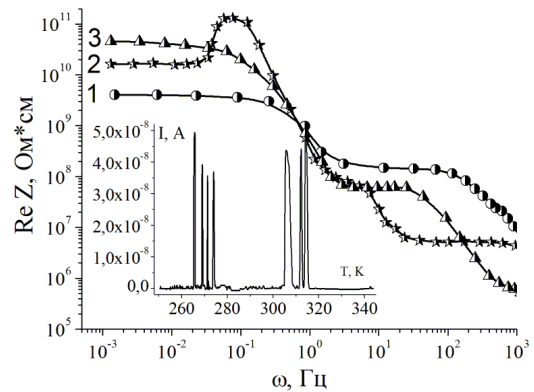
гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6...0,8 нм і каліброваним розміром пор, який можна направлено змінювати в діапазоні 3-10 нм. Згідно даних електронної мікроскопії, діаметр пор становив  $\sim 37 \text{ \AA}$ . Відповідно, питома поверхня каналів складала  $984 \text{ м}^2/\text{г}$ . Стінки пор *MCM-41* аморфні, але на великих масштабах молекулярні ґратки володіють далекосяжним порядком. В якості гостьових контентів були вибрані сегнетоелектричний нітрит натрію ( $\text{NaNO}_2$ ) та його суміш з сегнетоелектричним титанатом барію ( $\text{NaNO}_2 \oplus \text{BaTiO}_3$ ).

Впровадження гостьового контенту досягалося за допомогою методики інкапсуляції, описаної, наприклад, в [2, 14], за якою і формувалися зразки для досліджень. Імпедансні виміри виконані в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6 \text{ Гц}$  як в темряві, так і при освітленні, з накладанням магнітного поля напруженістю 2,75 кОе, чи без нього за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Дирихле [15, 16]. Частотні залежності комплексного імпедансу  $Z$  аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Адекватність побудованих імпедансних моделей пакету експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць першого порядку [15, 16]. Спектри термостимульованої деполаризації записувалися в режимі короткозамкнутих контактів при лінійному нагріві зі швидкістю  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

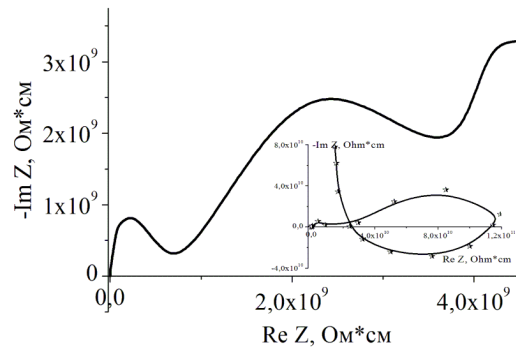
## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ( $Re Z$ ) досліджуваного *MCM-41* з впровадженим нітритом натрію, виміряні в темряві, при освітленні та в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе. Видно, що за кімнатної температури  $Re Z$  для  $\text{MCM-41} < \text{NaNO}_2 >$  в темряві і в магнітному полі веде себе звичайним чином: практично горизонтальна низькочастотна вітка переходить у низпадаючу при вищих частотах, зокрема і за рахунок вкладу перескокової провідності з участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі, або процесів збудження – захоплення носіїв у хвості зон чи в зони делокалізованих станів. При цьому  $Re Z$  є монотонною функцією частоти. При освітленні дійсна складова комплексного питомого імпедансу в частотному інтервалі  $0,02 \div 0,2 \text{ Гц}$  демонструє суттєво виражену немонотонність. Її аномальний характер (ріст зі збільшенням частоти) може бути пов'язаний із закиданням світлом і утримуванням інжекттованих носіїв на резонансних рівнях. Водночас, привертає до себе ще один неординарний ефект – ефект від'ємної фотопровідності (ЕФП), який полягає у рості при освітленні  $Re Z$ , зумовленого делокалізованими носіями. В даному разі це явище

найімовірніше пов'язане з тим, що при освітленні



**Fig. 1.** Frequency dependence of specific impedance real part of  $\text{MCM-41} < \text{NaNO}_2 >$  nanostructure, measured in darkness (1), lighting (2) and magnetic field (3). Insert is TSD current range.



**Fig. 2.** Nyquist diagrams of  $\text{MCM-41} < \text{NaNO}_2 >$ , measured in darkness. Insert is Nyquist diagram, measured in lighting.

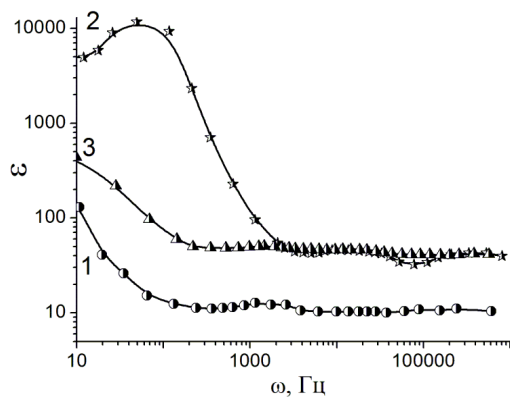
нерівноважні електрони будуть накопичуватися у квантових точках (гостьових кластерах) створюючи, тим самим, фотоіндуковані центри прилипання дірок на гетеромежі господар|гість. Локалізація на них основних носіїв струму і викличе зменшення концентрації делокалізованих носіїв струму, тобто спостережувану від'ємну фотопровідність.

У магнітному полі візуалізується колосальний додатний магніторезистивний ефект: зростання  $Re Z$  в магнітному полі більш як у 15 разів у частотній області струмопроходження, зумовленого делокалізованими носіями. Найімовірніше, що він зумовлений їх зеєманівською локалізацією на пасткових центрах, густина яких, як свідчать дані вимірів струмів термостимульованої дополяризації (вставка до рис. 1), є досить високою.

Діаграма Найквіста для  $\text{MCM-41} < \text{NaNO}_2 >$  має добре виражений тридугувий характер (рис. 2), який відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю *MCM-41* (високочастотна дуга), прошарок гостьового контенту (середньочастотна) та через межу поділу „господар – гість” (низькочастотна). А ось, вище відзначена немонотонність низькочастотної ділянки  $Re Z(\omega)$  при освітленні, як правило, спряжена з

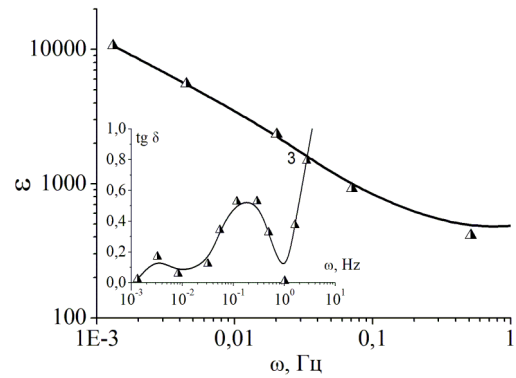
появою індуктивного відгуку [17]. І дійсно, як бачимо зі вставки до рис. 2 низькочастотна вітка відповідного годографу переходить у IV – індуктивний квадрант.

Вищенаведені особливості механізмів струмопроходження в зовнішніх фізичних полях повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях, хоча б за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Для експериментального обґрунтування цього був проведений аналіз поляризаційних характеристик проводився у діапазоні частот 10 Гц – 1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) є суттєво меншим від одиниці, що є важливим для практичних застосувань у технології конденсаторів. У цій частотній області діелектрична проникність наногібриду має значення, істотно менше від характерних для сегнетоелектриків (рис. 3).



**Fig. 3.** Frequency dependence of dielectric constant real part of MCM-41 <NaNO<sub>2</sub>> nanostructure, measured in darkness (1), lighting (2) and magnetic field (3).

Однак бачимо прояв гігантських магнітоємнісного і фотодіелектричного ефектів – сильного зростання  $\epsilon$  як в магнітному полі (що з практичної точки зору є перспективним для технології сенсорів магнітного поля ємнісного типу), так і при освітленні. В останньому випадку в частотному інтервалі 10 ÷ 1000 Гц він набуває ознак аномального, досягаючи 10<sup>4</sup>-кратного значення. Це означає, що синтезований наногібрид є надзвичайно перспективним для створення високодобротних фотодіелектричних радіочастотного діапазону надвисокої ємності. Але найціннішою особливістю з точки зору розкриття механізмів квантового накопичення електричної енергії є виявлений неординарний факт – набуття меншого від одиниці значення тангенса кута електричних втрат у найнижкочастотнішій області в магнітному полі (рис. 4). Власне його поєднання з колосальним значенням діелектричної проникності і забезпечує можливість створення

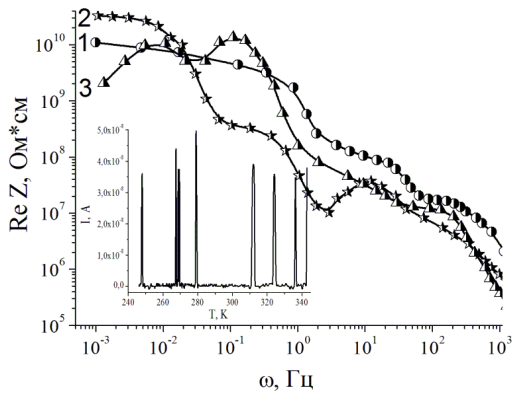


**Fig. 4.** Frequency dependence of dielectric constant and electric loss tangent (insert) in the infra low-frequency range of MCM-41 <NaNO<sub>2</sub>>, measured in a magnetic field.

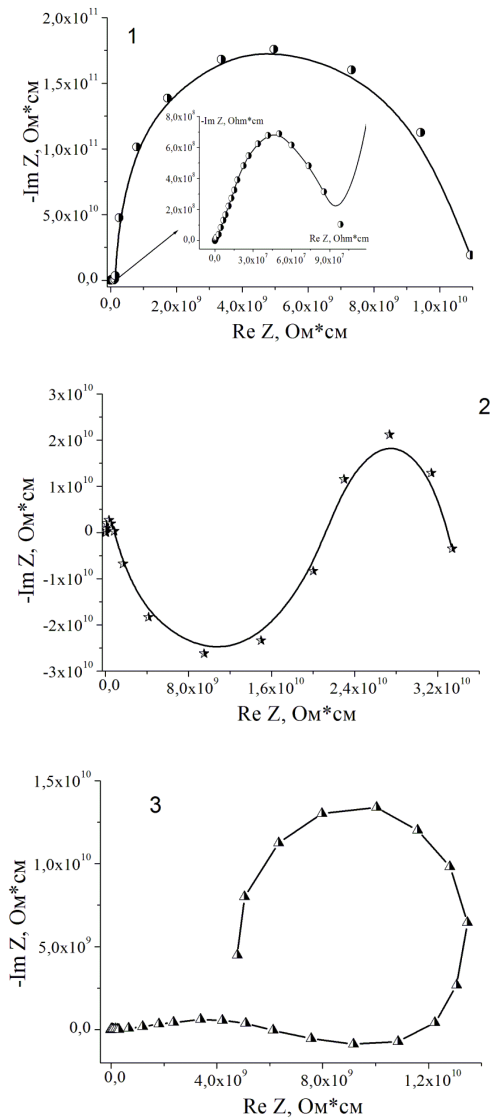
комерційно привабливого квантового акумулятора.

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваних об'єктів. Виходячи з архітектури синтезованих наногібридів найімовірніше допустити, що гостьовий контент за своєю суттю представляє собою координаційні дефекти, структура яких відмінна від вихідної матриці, з від'ємною кореляційною енергією. Ці дефекти утворюють квазінеперервний спектр локалізованих станів, що і підтверджується спектром струмів ТСД (вставка до рис. 1). При накладанні зовнішніх фізичних полів відбуватиметься перерозподіл носіїв заряду між нанокластерами внаслідок різного значення хімпотенціалу фаз, чи тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим (індуктивний відгук – вставка до рис. 2) і система буде заряджена. За такого перерозподілу, сусідні пари різних фаз заряджені протилежними знаками і їх можна розглядати як диполі, які вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність за рахунок зарядової поляризації. Водночас, відзначене вище захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в область нанокластера – процеси, еквівалентні перемикаю кванзідиполів у зовнішньому полі. При цьому, просторовий заряд, відповідальний за поляризаційний процес, формується перерозподілом носіїв заряду по локальних станах, зумовлених наявністю заряджених дефектів і потенціальних бар'єрів між основною матрицею і кластерами з підвищеною координацією. Іншими словами, освітлення, наприклад, таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів. Це в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто фотодіелектричний ефект (ФДЕ). У змінних електричних полях ФДЕ характеризується цілою низкою додаткових особливостей, оскільки існування складного спектра локалізованих станів зумовлює

вклад в поляризаційні процеси різних енергетичних



**Fig. 5.** Frequency dependence of specific impedance real part of MCM-41  $\langle \text{NaNO}_2 + \text{BaTiO}_3 \rangle$  nanostructure, measured in darkness (1), lighting (2) and magnetic field (3). Insert is TSD current range.



**Fig. 6.** Nyquist diagrams of MCM-41  $\langle \text{NaNO}_2 + \text{BaTiO}_3 \rangle$ , measured in darkness (1), lighting (2) and magnetic field (3).

вклад в поляризаційні процеси різних енергетичних рівнів в залежності від частоти електричного поля і освітленості. Подібну функцію виконує і зеєманівське розщеплення рівнів дефектів у магнітному полі.

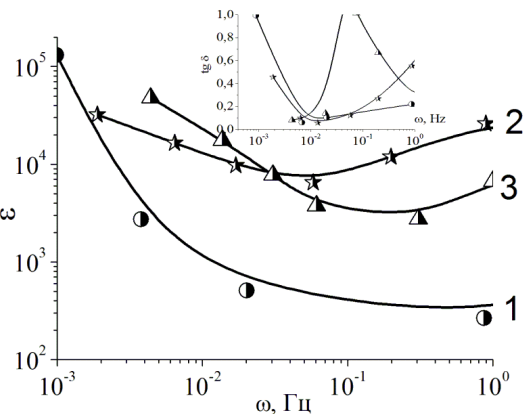
Коінтеркаляція з нітридом натрію іншого сегнетоелектрика -  $\text{BaTiO}_3$  призводить до більш як двократного зростання  $Re Z$  у найнижчочастотнішій області (рис. 5).

Як і без коінтеркаляції, спостерігається її ріст при освітленні у зазначеній частотній області. А ось додатній магніторезистивний ефект міняється на від'ємний. Причому, деформація  $Re Z(\omega)$ , зумовленої делокалізованими носіями, проявляється тепер у магнітному полі. Найімовірнішою причиною цього є відмінність в домішковій енергетичній топології, яка полягає, зокрема, в зростанні енергетичної дисперсії густини станів, що включає появу широкого спектру більш мільких пасткових центрів (вставка до рис. 5). Судячи з вигляду діаграм Найквіста (рис. 6), це зумовлено зміною енергетичного рельєфу наногібриду, особливо в частині, що стосується гостьового контенту та міжфазної межі господар-гість.

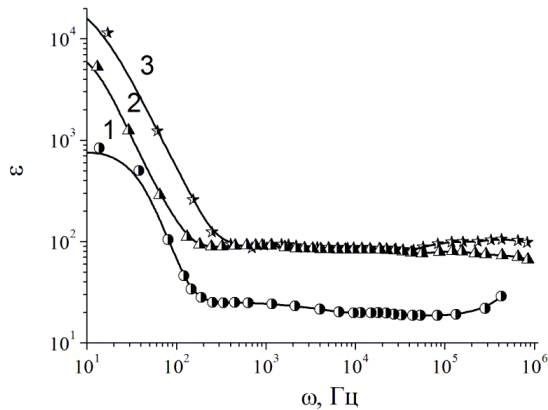
Можливо, саме з цим пов'язане зміщення індуктивного відгуку в середньочастотну область при освітленні.

Для коінкапсулатного наногібриду  $\text{MCM-41} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{BaTiO}_3 \rangle$  частотний інтервал значень тангенса кута електричних втрат менших від одиниці практично не змінився. Зміна у його числових значеннях при частотах  $1 \div 100$  Гц – двократне зменшення  $\text{tg} \delta$  за нормальних умов. Проте важливим є те, що завдяки коінтеркаляції що у інфранизькому частотному діапазоні тангенс кута електричних втрат є меншим від одиниці і без накладання зовнішніх фізичних полів (рис. 7).

Для частотного діапазону  $1 - 10^6$  Гц частотна дисперсія діелектричної проникності коінкапсулату наведена на рис. 8. Бачимо її суттєве зростання при



**Fig. 7.** Frequency dependence of the dielectric constant and electric loss tangent (insert) in the infra low-frequency range of MCM-41  $\langle \text{NaNO}_2 + \text{BaTiO}_3 \rangle$ , measured in darkness (1), lighting (2) and magnetic field (3).



**Fig. 8.** Frequency dependence of dielectric constant of MCM-41 <NaNO<sub>2</sub>+BaTiO<sub>3</sub>>, measured in darkness (1), lighting (2) and magnetic field (3).

частотах 10 – 100 Гц.

Спостережувані гігантські магніто- і фотоємнісні ефекти (які відсутні у вихідній молекулярно-гратковій матриці), очевидно, своїм походженням зобов'язані гостьовому контенту. Серед особливих його властивостей, що спричиняють зазначені кардинальні зміни у струмопроходженні і поляризаційних процесах, насамперед слід відзначити наявність неспареного електрону на атомах азоту нітриту натрія. В результаті сильних донорних властивостей і стає можливим формування квазідиполів та поляризації ґратки.

## Висновки

1. Для MCM-41<NaNO<sub>2</sub>> візуалізується колосальний додатний магніторезистивний ефект: зростання  $Re Z$  в магнітному полі напруженості

2,75 кОе більш як у 15 разів у частотній області струмопроходження, зумовленого делокалізованими носіями.

2. У MCM-41<NaNO<sub>2</sub>> проявляються гігантські магнітоємнісний і фотодіелектричний ефекти, що з практичної точки зору є перспективним для технології сенсорів магнітного поля ємнісного типу та створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

3. Коінтеркаляція з нітритом натрію іншого сегнетоелектрика - BaTiO<sub>3</sub> призводить до більш як двократного зростання  $Re Z$  у найнижкочастотнішій області. Як і без коінтеркаляції, спостерігається від'ємна фотопровідність. А ось додатний магніторезистивний ефект міняється на від'ємний. Причому, деформація  $Re Z(\omega)$ , зумовленої делокалізованими носіями, проявляється тепер у магнітному полі.

4. Завдяки коінкапсуляції діапазоні тангенс кута електричних втрат у інфранижкочастотному є меншим від одиниці і без накладання зовнішніх фізичних полів, причому спряжений з високим значенням діелектричної проникності, що є перспективним для створення квантових акумуляторів.

**Григорчак І.І.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства;

**Швець Р.Я.** – кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства;

**Івацішин Ф.О.** – кандидат технічних наук, докторант кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства;

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, A.Ju. Milinskij, Ju.V. Patrushev, FTT 55(12), 2439 (2013).
- [2] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, A.Ju. Milinskij, E.V. Stukova, C. Tien, W. Bohlmann, D. Michel, FTT 51(6), 1172 (2010).
- [3] O.M. Zhigalina, K.A. Vorotilov, A.N. Kuskova, A.S. Sigov, FTT 51(7), 1400 (2009).
- [4] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, E.V. Stukova, A.Ju. Milinskij, FTT 52(7), 1347 (2010).
- [5] A.M. Danishevskij, T.L. Makarova, A.A. Sitnikova, B.D. Shanina, FTT 53(5), 956 (2011).
- [6] G.A. Buhtjarova, O.N. Mart'jano, S.S. Jakushkin, M.A. Shuvaeva, O.A. Bajukov, FTT 52(4), 771 (2010).
- [7] S.N. Ivicheva, Ju.F. Kargin, E.A. Ovchenkov, Ju.A. Koksharov, G.Ju. Jurkov, FTT 53(6), 1053 (2011).
- [8] S.V. Komogorcev, T.N. Patrusheva, D.A. Balaev, E.A. Denisova, I.V. Ponomarenko, Pis'ma v ZhTF 35(19), 6 (2009).
- [9] G.H. Panova, A.A. Nikonov, A.A. Naberezhnov, A.V. Fokin, FTT 51(11), 2098 (2009).
- [10] S.V. Baryshnikov, S. Tien, E.V. Charnaja, M.K. Lee, D. Michel, W. Bohlmann, N.P. Andrijanova, FTT 50(7), 1290 (2008).
- [11] J.H. Choy, S.J. Kwon, G.S. Park, Science, 280 (5369), 1589 (1998).
- [12] J.H. Choy, S.Y. Kwak, J.S. Park, Y.J. Jeong, J. Portier, J. Am. Chem. Soc. 121(6), 1399(1999).
- [13] Guo Xuefeng, Lai Min, Kong Yan, Ding Weiping, Yan Qijie and C.T. Langmuir, 20(7), 2879 (2004).
- [14] T.M. Bishhanjuk, I.I. Grigorchak, F.O. Ivashishin, D.V. Matulka, S.I. Budzuljak, L.S. Jablon', Fizika i himija tverdogo tila 15(3), 653 (2014).
- [15] Z.B. Stojnov, B.M. Grafov, B. Savova-Stojnova, V.V. Elkin, Jelektrohimeskij impedans (Nauka, Moskva, 1991).

- [16] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application (Wiley interscience, Canada, 2005).  
[17] I. Mora-Sero, J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte etc., Nano Letters 6 (4), 640 (2006).

I.I. Grygorchak<sup>1</sup>, R.Ya. Shvets<sup>1</sup>, F.O. Ivashchyshyn<sup>1</sup>, I.M. Budzulyak<sup>2</sup>

## **Properties and Practical Application of Nanoporous Silicate Matrices, Filled with Mixture of $\text{NaNO}_2$ and $\text{BaTiO}_3$ Ferroelectrics. influence of Co-Encapsulation**

<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12, st. S.Bandery, Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: [shvets\\_roman@ukr.net](mailto:shvets_roman@ukr.net)*  
<sup>2</sup>*Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Results of research the characteristics of MCM-41 porous silica matrix, encapsulated into her pores by sodium nitrite and its mix with barium titanate were presented. Nature of changes the impedance frequency dispersion, electric loss tangent and dielectric permittivity of intercalates, synthesized under heating, lighting and magnetic field were identified. The conditions, under which the synthesized nanohibrydes can be interesting in terms of formation the structures of electric energy quantum battery and capacitive apexes for reading information from magnetic media, were found.

**Keywords:** MCM-41 nanoporous matrix, "host-guest" system, ferroelectric, impedance, Nyquist diagram, dielectric constant, electric loss tangent, thermoinduced depolarization.