

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

© 2010 Т.А. Трюхан, Е.В. Стукова, С.В. Барышников

Амурский государственный университет, г. Благовещенск

Поступила в редакцию 10.11.2009

Исследованы диэлектрические свойства триглицинсульфата в различных пористых матрицах с размерами пор от 4 мкм до 50 Å. Обнаружено, что степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода зависит от типа пористой матрицы. Предложено объяснение на основе феноменологической теории сегнетоэлектричества.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, размерные эффекты.

## ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные исследования, проведенные для малых частиц, выявили зависимость их физических свойств от размеров. Одним из способов получения малых частиц является внедрение исследуемого вещества в пористые матрицы, характерный размер пор которых лежит в микрометровом или нанометровом диапазоне. Физические свойства малых частиц в таких матрицах связаны с размерами и геометрией сетки пор. Кроме того, существенную роль играют степень заполнения пористой матрицы, взаимодействие частиц со стенками матрицы и связь частиц между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики частиц в ограниченной геометрии могут значительно отличаться от характеристик, как соответствующих объемных материалов, так и изолированных малых частиц.

Сегнетоэлектрические свойства частиц, введенных в нанопористые матрицы, изучены сравнительно слабо. Наибольшее количество публикаций посвящено исследованиям малых частиц нитрата натрия в порах синтетических опалов, пористых стекол и молекулярных решеток МСМ-41 (см. [1-3] и ссылки в них). Имеются несколько работ посвященных сегнетовой соли и триглицинсульфата (ТГС). В частности, в [3] было обнаружено, что для пористых пленок  $Al_2O_3$  с включениями ТГС в зависимости емкости от температуры наблюдаются два максимума. Первый из них примерно соответствует температурной области перестройки доменной струк-

туры (39-41°C), второй, основной максимум, смещен относительно точки Кюри объемного монокристалла ТГС на 5-6 °С в сторону высоких температур. Сведения по исследованию ТГС в пористых матрицах другого типа, насколько нам известно, в литературе отсутствуют, поэтому целью нашей работы было исследование свойств ТГС в зависимости от типа матрицы.

## ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Триглицинсульфат представляет собой классический сегнетоэлектрик с фазовым переходом второго рода и уже в течение долгого времени является объектом активных теоретических и экспериментальных исследований. Выше температуры Кюри ( $T_c = 49$  °С) кристалл ТГС имеет моноклинную симметрию и принадлежит к центросимметричному классу  $2/m$ . Ниже  $T_c$  зеркальная плоскость исчезает и кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы. Полярная ось лежит вдоль моноклинной (2-го порядка) оси  $b$ . Параметры решетки при комнатной температуре равны:  $a=9,15$  Å,  $b=12,69$  Å,  $c=5,73$  Å. На элементарную ячейку приходится более 100 атомов. Структура ТГС сложна и представляет собой сетку молекул глицина  $CH_2NH_2COOH$  и тетраэдров  $SO_4$ , связанных между собой водородными связями типа –О-Н...О и N-H.

В качестве пористых матриц в наших исследованиях использовались: фильтровальная бумага с размером пор порядка 4 мкм, окисные пленки  $Al_2O_3$ , полученные путем анодирования химически чистого алюминия в щавелевой кислоте, со средним размером пор 100 нм и силикатные матрицы SBA-15 с размером пор 51 Å. Внедрение триглицинсульфата в поры проводилось из насыщенного водного раствора. Для сравнения проводились также исследования соответствующих объемных образцов.

*Трюхан Татьяна Анатольевна, аспирант кафедры теоретической и экспериментальной физики.*

*E-mail: tat-tryukhan@yandex.ru*

*Стукова Елена Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики. E-mail: lenast@bk.ru*

*Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики. E-mail: svbar2003@list.ru*

Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровой измеритель импеданса E7-12 с рабочей частотой  $10^6$  Гц. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Для измерения температуры применялся электронный термометр CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла  $0,1$  °С. Исследования проводились в температурном интервале от  $20$  °С до  $100$  °С. Для исключения влияния адсорбированной воды измерения проводились в вакууме.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что максимум диэлектрической проницаемости для всех образцов не отличается более чем на  $1-2$  °С от температуры фазового перехода для объемного поликристаллического образца (рис. 1). Во всех матричных образцах наблюдается размытие максимума  $\epsilon'(T)$ , которое определяется не размерами пор, а степенью упорядочения матрицы. Наибольшее размытие  $\epsilon'(T)$  имеют образцы из фильтровальной бумаги, где наибольший разброс по размерам и направлениям пор. Меньшую ширину фазового перехода имеют образцы из окисной пленки  $Al_2O_3$ , и еще меньшая ширина  $\epsilon'(T)$  для силикатных матриц SBA-15, где размеры пор калиброваны с точностью до  $0,1$  Å.

Для образцов ТГС в силикатных матрицах SBA-15 кроме уширения фазового перехода наблюдается активационный рост  $\epsilon'(T)$  с ростом температуры (рис. 2), что можно объяснить ионно-миграционной поляризацией за счет увеличения числа ионов принадлежащих поверхности.

Для понимания незначительного изменения температуры фазового перехода при уменьшении размера пор обратимся к теории ГАК (Гинзбурга-Андерсона-Кохрэна), где природа сегнетоэлектричества связывается с существованием в кристалле низкочастотного температурно-зависимого поперечного оптического колебания “мягкой моды”.

При сокращении размеров кристалла в одном, двух или трех измерениях (пленка, нить, сфера) из-за отсутствия трансляционной симметрии при анализе динамики решеточных колебаний нельзя уже использовать циклические условия Борна-Кармана. Последние должны быть заменены граничными условиями на поверхности. В результате, прежде всего не реализуются длинные волны с  $\lambda/2 > d$  ( $q < \pi/d$ ), где  $d$  – меньший размер кристалла, а  $q = 2\pi/\lambda$  – волновой вектор [4]. В обычных кристаллах оптические ветви LO и TO почти не имеют дисперсии и на них такое отсечение почти не влияет. В сегнетоэлектриках, благодаря большой роли даль-

нодействующих кулоновских сил, частота ветви TO для длинных волн резко падает и размер  $d$  может существенно влиять на спектр решеточных колебаний. Последнее приводит к тому, что при определенных размерах частиц длинноволновые колебания не возникают и сегнетоэлектрические свойства уже не будут реализоваться.

Строго говоря, приведенные выше выводы получены: во-первых, для изолированных сегнетоэлектрических частиц; во-вторых, для веществ, где “мягкая мода” имеет малое затухание. Для сегнетоэлектриков типа порядок–беспорядок, сегнетоэлектрическое колебание имеет релаксационный характер с большим коэффициентом затухания, и говорить о длине волны и граничных условиях не совсем корректно.

Из вышеизложенного можно предположить, что в сегнетоэлектриках типа ТГС механизм, связанный с ограничением длины волны “мягкой моды”, не будет иметь место, хотя остаются механизмы, связанные с изменением соотношения количества атомов в объеме и на поверхности, механическим зажатием нанокристаллов в порах и т.д.

Размытие фазового перехода является общим свойством всех сегнетоэлектрических кристаллов при увеличении концентрации дефектов. Это размытие означает, что в сильно дефектных кристаллах сингулярность в поведении материальных констант исчезает. По-видимому, это связано с тем, что в таких кристаллах фазовый переход при температуре  $T_0$  происходит не по всему объему образца, а появляется некоторое распределение локальных температур перехода, значения которых зависят от распределе-

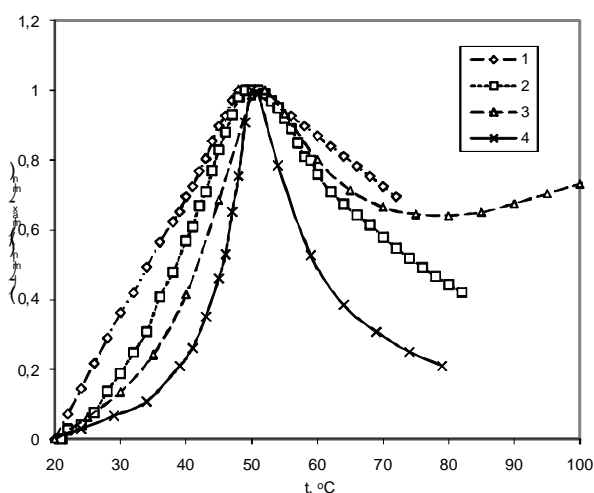


Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости для ТГС в различных матрицах:  
 1 – фильтровальная бумага ( $\square$  4 мкм),  
 2 – пористая пленка  $Al_2O_3$  ( $\square$  100 нм),  
 3 – силикатная матрица SBA-15 ( $\square$  5,1 нм),  
 4 – прессованный объемный ТГС

ния дефектов по различным локальным областям кристалла [5].

Размытие фазового перехода можно объяснить в рамках феноменологической теории Ландау - Гинзбурга [6]. Вклад в плотность свободной энергии сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией  $P$ , может быть представлен в виде:

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 - EP, \quad \alpha = \alpha_0(T - T_0), \quad (1)$$

где  $\alpha_0, \beta, \gamma$  – температурно-независимые коэффициенты Ландау,  $T_0$  – температура Кюри. Отметим, что при  $\beta > 0, \gamma \geq 0$  (1) описывает фазовый переход второго рода, а при  $\beta < 0, \gamma > 0$  – переход первого рода.

Разложение Ландау для плотности свободной энергии неоднородной системы содержит не только различные степени параметра порядка, но также и производные от параметра порядка по координатам. В случае идеализированной изотропной системы первые производные параметра порядка могут входить в разложение только в виде скалярной комбинации  $(\text{grad } P)^2$ , и поэтому мы можем в самом общем виде записать [7].

$$F(P(\mathbf{r}), T) = \frac{1}{2} \alpha(T) P^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \beta P^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \delta(T) (\text{grad } P(\mathbf{r}))^2 - EP \quad (2)$$

Используя вариационный подход и минимизируя свободную энергию (2), можно найти уравнение состояния в электрическом поле:

$$E = a_0(T - T_0)P(\mathbf{r}) + \beta P^3(\mathbf{r}) + 2\delta(T)(\Delta P(\mathbf{r})). \quad (3)$$

Чтобы получить диэлектрическую восприимчивость  $\chi$ , нам необходимо найти производную по поляризации от соотношения (3):

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = a_0(T - T_0) + 3\beta P^2(\mathbf{r}) + 2\delta(T) \frac{d}{dP}(\Delta P(\mathbf{r})). \quad (4)$$

Или ограничиваясь, первыми членами разложения, и выражая, диэлектрическую проницаемость получим:

$$\varepsilon'(T) \approx 1 + \frac{1}{\alpha_0(T - T_0) + f(P(\mathbf{r}, T))}, \quad (5)$$

где  $f(P(\mathbf{r}), T) = 2\delta(T) \frac{d}{dP}(\Delta P(\mathbf{r}, T))$ .

Из вышеизложенного следует, что для неоднородных систем в знаменателе закона Кюри-Вейсса появляется дополнительное слагаемое, приводящее к размытию кривой  $\varepsilon(T)$ . Степень размытия будет определяться неоднородностью композита матрица-сегнетоэлектрик, которую проблематично выразить в общем виде, т.к. она зависит от распределения поляризации по образцу.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baryshnikov S.V., Cheng Tien, Charnaya E.V., Lee M. K., Michel D., Böhlmann W., Stukova E.V. Dielectric Properties of Mesoporous Sieves Filled with  $\text{NaNO}_2$  // *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 363. Issue 1. P. 177 – 186. URL: <http://www.informaworld.com/smpp/title-content=g794016835~db=all?stem=2#messages> (дата обращения 12.09.09).
2. Вахрушев С.Б., Голосовский И.В., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Окунева Н.М., Смирнов О.П., Фокин А.В., Товар М., Глазман М. Структура и диэлектрический отклик нанокompозитных твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  // *ФТТ*. 2008. Т. 50. Вып. 8. С. 1489.
3. Розгазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Чернышев В.В., Бабичева Н.Г. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли // *ФТТ*. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1430.
4. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М.: Наука, 1974. 295 с.
5. Струков Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // *Соросовский образовательный журнал*. 1996. №12. С. 95.
6. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // *УФН*. 1949. Т. 38. С. 490.
7. Близиц Р., Жекиш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975. 398 с.

### DIELECTRIC PROPERTIES TRIGLITSINSULFAT IN POROUS MATRICES

© 2010 T.A. Tryukhan, E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov

Amur State University, Blagoveshchensk

Dielectric properties of TGS in different porous matrix with pore sizes from 4 mkm to 5.1 nm were examined and compared with the results obtained for their bulk counterparts. It was found out that the broadening of ferroelectric phase transition depends on the type of porous matrix. The results are explained on the basis of Landau-Ginzburg-Devonshire theory.

Key words: ferroelektrics, dielectric permittivity, size effects.

Elena Tryukhan, Graduate Student at the Theoretical and Experimental Physics Department. E-mail: [tat-tryukhan@yandex.ru](mailto:tat-tryukhan@yandex.ru).

Tatiana Stukova, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Theoretical and Experimental Physics Department. E-mail: [lenast@bk.ru](mailto:lenast@bk.ru).

Sergei Baryshnikov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Theoretical and Experimental Physics Department. E-mail: [svbar2003@list.ru](mailto:svbar2003@list.ru)