

06,11,12,13

# Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода

© С.В. Барышников<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>2,5</sup>, Ю.А. Шацкая<sup>1</sup>, А.Ю. Милинский<sup>1</sup>,  
М.И. Самойлович<sup>3</sup>, D. Michel<sup>4</sup>, C. Tien<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Благовещенский государственный педагогический университет,  
Благовещенск, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> ЦНИИТИ „Техномаш“,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Department of Physics and Geosciences, Leipzig University,  
Leipzig, Germany

<sup>5</sup> Department of Physics, National Cheng Kung University,  
Tainan, Taiwan

E-mail:svbar2008@list.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2010 г.)

Представлены результаты исследований температурной зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды генерации третьей гармоники для нанокompозитов, представляющих собой нанопористые силикатные матрицы (опаловую матрицу и SBA-15) с введенным в поры триглицинсульфатом, в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Обнаружено размытие фазового перехода и повышение его температуры по сравнению с объемным триглицинсульфатом, которое становится более существенным при уменьшении размера пор. Показано, что нелинейные диэлектрические свойства нанокompозитов вблизи фазового перехода значительно отличаются от свойств объемного триглицинсульфата.

## 1. Введение

В настоящее время большой интерес вызывают исследования зависимости физических свойств малых частиц от их размеров. Одним из известных способов получения малых частиц является внедрение различных веществ в пористые матрицы, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. При введении в нанопористые матрицы сегнетоэлектрических частиц можно получать нанокompозиты с сегнетоэлектрическими свойствами. Однако на сегнетоэлектричество в условиях ограниченной геометрии оказывают влияние не только эффекты, обусловленные малым размером пор и, следовательно, малым размером образующихся в порах частиц, но и взаимодействие частиц со стенками пор и между собой. Сегнетоэлектрические свойства нанокompозитов на основе пористых матриц исследованы сравнительно мало, что в значительной степени обусловлено сложностью введения сегнетоэлектрических материалов в поры. Вследствие этого преимущественно проводились исследования композитов с частицами водорастворимых сегнетоэлектриков или сегнетоэлектриков с низкой температурой плавления.

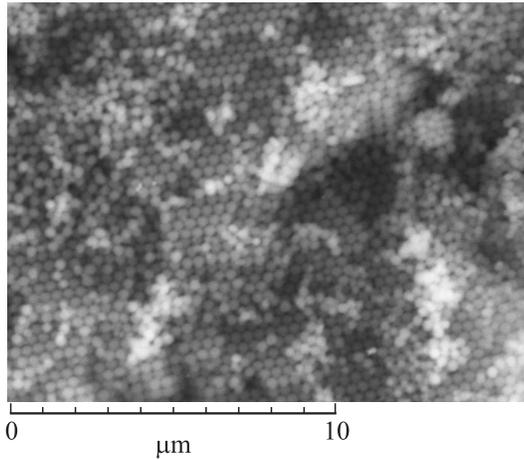
Больше всего работ посвящено изучению свойств нитрата натрия, введенного в искусственные опаловые матрицы, пористые стекла и силикатные матрицы, нанокompозитов со смешанными кристаллами на основе нитрата натрия и нитрата калия, а также сегнетовой соли (см. [1,2] и ссылки в них). Имеются отдельные

работы для триглицинсульфата (ТГС) в условиях ограниченной геометрии (см., например, [3]). Для сегнетоэлектрических частиц в нанопорах наблюдались нарушения структуры, сдвиги температур структурных фазовых переходов, значительное усиление ионной подвижности и изменение других физических свойств. При этом для изучения электрических свойств нанокompозиционных материалов в основном использовались методы линейной диэлектрической спектроскопии.

В настоящей работе сообщается о применении для исследования ТГС в ограниченной геометрии метода генерации третьей гармоники в сравнении с данными для линейной диэлектрической проницаемости. Цель работы состояла в выявлении особенности нелинейных свойств нанокompозитов с сегнетоэлектрическими включениями, а также влияния размеров пор на изменение температуры фазового перехода и его размытие. В качестве пористых матриц использовались опаловые матрицы и мезопористые силикатные матрицы SBA-15.

## 2. Образцы и эксперимент

Использовавшиеся опаловые матрицы состоят из плотноупакованных однородных по размерам рентгеноаморфных сфер  $\text{SiO}_2$  с диаметром 260–270 nm (рис. 1). Пустоты между сферами имеют регулярное периодическое распределение. Как показывают вычисления в предположении жестких сфер, пустоты (октаэдрические



**Рис. 1.** Электронная микрофотография поверхности образца опаловой матрицы перед внедрением ТГС.

и тетраэдрические) должны иметь размеры (диаметры вписанных в них сфер)  $\sim 110$  и  $\sim 60$  nm соответственно. При идеальной форме сфер  $\text{SiO}_2$  пустоты в опаловой матрице соединяются каналами, имеющими в сечении форму треугольника с вогнутыми сторонами. Диаметр вписанного в него цилиндра составляет  $\sim 35\text{--}45$  nm [4]. Такие каналы-капилляры обеспечивают последовательное заполнение всех пор веществом с образованием кластеров при помещении исходных опаловых матриц в соответствующую среду. Следует отметить, однако, что в реальных опаловых матрицах, прошедших процессы упрочнения, размеры пор и каналов меньше теоретических.

Силикатные матрицы SBA-15 имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок  $0.6\text{--}0.8$  nm и калиброванным размером каналов-пор. Размер пор для матрицы SBA-15, использованной в настоящей работе, вычислялся из изотерм адсорбции-десорбции азота и по данным дифракции рентгеновского излучения и составляет  $5.2$  nm. Удельная поверхность каналов —  $764 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , удельный объем пор — порядка  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

ТГС представляет собой классический сегнетоэлектрик с фазовым переходом второго рода и уже в течение длительного времени является объектом активных теоретических и экспериментальных исследований. Выше температуры Кюри ( $T_c = 49^\circ\text{C}$ ) кристалл ТГС имеет моноклинную симметрию и принадлежит к центросимметричному классу  $2/m$ . Ниже  $T_c$  кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы (зеркальная плоскость исчезает). Полярная ось направлена вдоль моноклинной оси второго порядка. Одна элементарная ячейка кристалла ТГС содержит более 10 атомов. Структура ТГС сложна и представляет собой сетку молекул глицина  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ , связанных между собой водородными связями.

Внедрение ТГС в поры опаловой матрицы и SBA-15 проводилось из насыщенного водного раствора. После

заполнения раствором образцы высушивались при температуре около  $90^\circ\text{C}$ , и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Пластины опаловой матрицы имели размер  $8 \times 8$  mm с толщиной  $1$  mm. Из порошка SBA-15, заполненного ТГС, при давлении  $5000\text{--}6000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  прессовались образцы в виде таблеток диаметром  $12$  mm и толщиной порядка  $1$  mm.

Для измерения линейной комплексной диэлектрической проницаемости использовался цифровой измеритель импеданса LCR-819 с частотным диапазоном  $20\text{--}10^5$  Hz. Температура измерялась с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Исследования проводились в температурном интервале от  $20$  до  $70^\circ\text{C}$ . В качестве эталонных образцов использовались монокристаллы ТГС.

Установка для температурных исследований амплитуд высших гармоник содержала генератор с рабочей частотой  $2$  kHz и максимальной амплитудой выходного напряжения  $10$  V. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого использовался персональный компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. При этом регистрировался модуль амплитуды нелинейных гармоник.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Известно, что генерация гармоник значительно усиливается вблизи сегнетоэлектрических фазовых переходов. Амплитуда гармоник пропорциональна нелинейным диэлектрическим проницаемостям  $\varepsilon_i$ , которые входят в разложение электрического смещения  $D$  в ряд по степеням напряженности поля  $E$

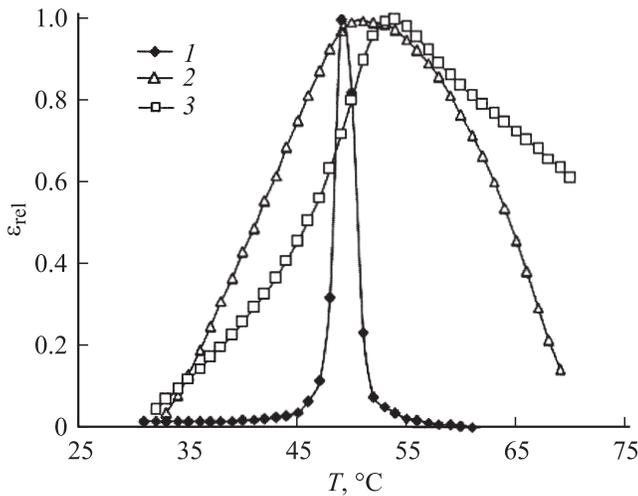
$$D = P_s + \frac{dP}{dE} \varepsilon_0 E + \frac{1}{2!} \frac{d^2P}{dE^2} \varepsilon_0^2 E^2 + \dots$$

$$= P_s + \varepsilon_1 \varepsilon_0 E + \varepsilon_2 \varepsilon_0^2 E^2 + \varepsilon_3 \varepsilon_0^3 E^3 + \dots, \quad (1)$$

где  $P_s$  — спонтанная поляризация, коэффициент  $\varepsilon_1$  обозначает линейную диэлектрическую проницаемость,  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_3$  — диэлектрические проницаемости второго и третьего порядка соответственно.

В результате нелинейности  $D(E)$  при приложении к образцу синусоидального электрического поля в выходном сигнале появляются гармоники с частотами  $n\omega$  ( $n = 2, 3, \dots$ ). Амплитуды второй и высших гармоник пропорциональны модулям диэлектрических проницаемостей второго и высшего порядков соответственно. Анализируя поведение амплитуд нелинейных гармоник, можно получить информацию о поведении спонтанной поляризации и характере фазового перехода [5].

Согласно феноменологической теории Ландау–Гинзбурга [6], вклад в свободную энергию сегнетоэлектрика



**Рис. 2.** Температурный ход относительной диэлектрической проницаемости на частоте 2 kHz  $\epsilon_{rel} = (\epsilon - \epsilon_{min}) / (\epsilon_{max} - \epsilon_{min})$  для монокристалла ТГС (1), опаловой матрицы с ТГС (2) и матрицы SBA-15 с ТГС (3).

с фазовым переходом второго рода, обусловленный поляризацией  $P$ , может быть представлен в виде

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

где  $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ ,  $\alpha_0$  и  $\beta$  — не зависящие от температуры положительные коэффициенты,  $T_c$  — температура Кюри. Авторами работы [7] были получены выражения для  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_3$  через коэффициенты Ландау в случае фазового перехода второго рода

$$\epsilon_2 = -3\chi^3\beta P_s \epsilon_0, \quad (3)$$

$$\epsilon_3 = -\chi^4(\beta\epsilon_0 - 18\beta^2 P_s^2 \epsilon_0^2). \quad (4)$$

В (3) и (4)  $\chi$  — линейная восприимчивость. Используя выражение для спонтанной поляризации через феноменологические коэффициенты разложения Ландау, можно получить, что  $\epsilon_3 = 8\beta\chi^4\epsilon_0$  ниже фазового перехода и  $\epsilon_3 = -\beta\chi^4\epsilon_0$  выше фазового перехода. Выражение (4) показывает, что модуль амплитуды третьей гармоники должен возрастать в сегнетофазе при повышении температуры и приближении к переходу, обращаться в нуль при переходе и после быстрого небольшого роста уменьшаться при дальнейшем повышении температуры.

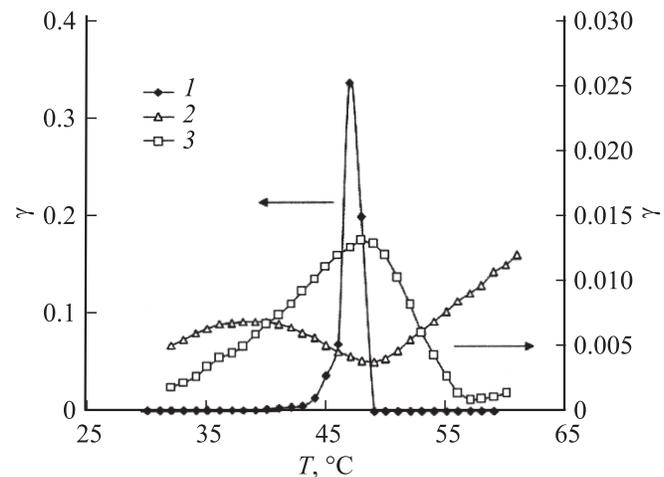
Проведенные исследования показали, что для монокристалла ТГС при приложении переменного поля вдоль  $P_s$  максимум сигнала на основной частоте совпадает с температурой фазового перехода, а амплитуда третьей гармоники имеет максимум несколько ниже  $T_c$  (ниже 47°C) и обращается в нуль при  $T_c$  (рис. 2, 3). Такое поведение нелинейной гармоники в целом согласуется с выражением (4).

Для опаловой матрицы и SBA-15, заполненных ТГС, фазовые переходы сильно размываются и смещаются в сторону высоких температур. При этом размывание

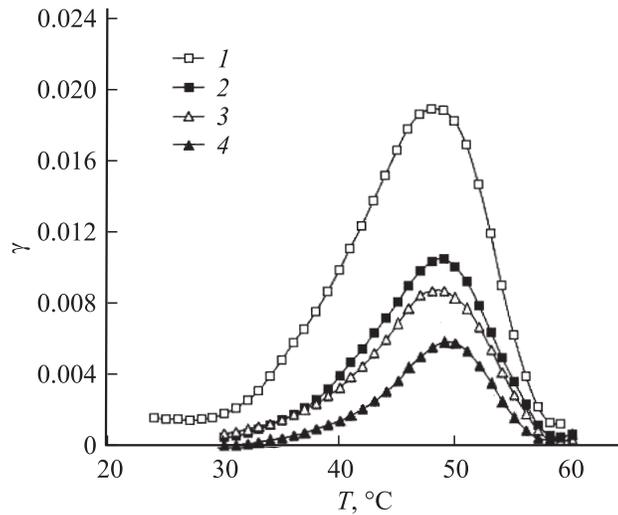
фазового перехода по данным для линейной проницаемости сильнее для композита на основе опаловой матрицы (рис. 2), несмотря на значительно больший размер пор. В то же время сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, соответствующей положению максимума диэлектрической проницаемости, демонстрирует размерную зависимость (рис. 2). Для силикатных матриц SBA-15, заполненных ТГС, температура фазового перехода повышается на 4–5°C относительно монокристалла, тогда как сдвиг температуры перехода для частиц ТГС в опаловой матрице составляет величину порядка 1–2°C.

Результаты измерений амплитуды третьей гармоники для матриц опала и SBA-15, заполненных ТГС, представлены на рис. 3. Для композитов коэффициент генерации третьей гармоники  $\gamma = |U_{3\omega}|/U_\omega$  ( $U_\omega$  и  $U_{3\omega}$  — амплитуды подаваемого напряжения и снимаемого сигнала на утроенной частоте соответственно) в области фазового перехода значительно меньше по величине, чем в монокристаллическом образце. Причинами ослабления нелинейности являются, вероятно, уменьшение относительного объема ТГС и размывание фазового перехода. Для матрицы SBA-15 максимум амплитуды третьей гармоники сдвинут относительно того же максимума в монокристалле в сторону высоких температур, но заметно слабее, чем сдвигается фазовый переход по данным для линейной диэлектрической проницаемости. При этом минимум генерации, которому в отсутствие размывания, согласно теоретическому соотношению (4), отвечает температура перехода в параэлектрическую фазу, сдвинут вверх относительно монокристалла примерно на 8°C.

Для ТГС в порах опаловой матрицы характер температурной зависимости коэффициента генерации третьей гармоники существенно различается. Наблюдается усиление генерации при увеличении температуры в параэлектрической фазе и сдвиг максимума генерации



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициентов генерации третьей гармоники  $\gamma$  для монокристалла ТГС (1), ТГС в опаловой матрице (2) и ТГС в матрице SBA-15 (3).



**Рис. 4.** Уменьшение амплитуды коэффициента генерации третьей гармоники  $\gamma$  для ТГС в матрице SBA-15 при проведении двух последовательных циклов (1–2 и 3–4) нагрев–охлаждение. Светлые символы — нагрев, темные — охлаждение.

в глубь сегнетоэлектрической фазы. Учитывая размытие фазового перехода, проявляющееся в уширении максимума линейной проницаемости для ТГС в опаловой матрице (рис. 2), можно предположить, что оно играет основную роль и в изменении нелинейных свойств этого композита. Возможно, на размытие сегнетоэлектрического перехода для ТГС в опаловой матрице сказывается влияние остаточной воды, которая труднее удаляется из сплошной матрицы в сравнении с порошком SBA-15.

Следует отметить, что при первом прогреве максимумы коэффициентов генерации третьей гармоники ярко выражены как для опаловой матрицы, так и для SBA-15. Однако при следующих циклах максимумы уменьшаются и размываются (рис. 4), становясь практически незаметными уже при пятом проходе. После выдержки образцов на воздухе в течение порядка 10 h при комнатной температуре их нелинейные параметры восстанавливаются. Такой результат согласуется с существенной ролью адсорбированной воды в порах.

Возрастание температуры структурного фазового перехода для ТГС в условиях ограниченной геометрии не согласуется с предсказаниями теоретических моделей размерных эффектов в сегнетоэлектриках, основанных на теории Ландау или модели Изинга [8,9]. Эти модели предсказывают сдвиг сегнетоэлектрического перехода в глубь сегнетоэлектрической фазы, т. е. в случае ТГС — к низким температурам. Ранее для нитрита натрия в порах молекулярных сит MCM-41 и SBA-15 и опалов, а также сегнетовой соли в порах молекулярных сит было получено понижение температуры фазового перехода [10–12]. С другой стороны, для тех же сегнетоэлектриков в пористом оксиде алюминия наблюдалось расширение области существования сегнетоэлектрической фазы [3,13,14]. Повышение фазового перехода связывалось со взаимодействием сегнетоэлектрических частиц

в порах со стенками матриц [13–16], с геометрией пор (см. [14] и ссылки в этой работе), а также с диполь-дипольным взаимодействием между отдельными сегнетоэлектрическими частицами композита [17]. Учитывая, что для композита с ТГС возрастание температуры перехода наблюдалось для тех же матриц, в которых для ряда других сегнетоэлектриков было обнаружено понижение температуры перехода, следует предположить, что основную роль в сдвиге фазового перехода играет взаимодействие частиц со стенками пор.

## 4. Заключение

Таким образом, можно отметить следующие особенности свойств ТГС в наноразмерных матрицах в сравнении с объемными монокристаллическими образцами. Наблюдается повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, которое становится более существенным при уменьшении размера пор. Фазовый переход для частиц ТГС в порах значительно размывается, что сказывается на линейных и нелинейных свойствах композитов в области перехода.

## Список литературы

- [1] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel. *Physica B* **405**, 3299 (2010).
- [2] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, Cheng C. Tien, D. Michel. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 325 902 (2009).
- [3] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. *ФТТ* **51**, 1430 (2009).
- [4] В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин, Д.А. Курдюков, Т.М. Павлова, Дж. Хатчисон. *ФТТ* **39**, 2090 (1997).
- [5] С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, Н.Н. Петухова, С.П. Палто. *Письма в ЖЭТФ* **70**, 625 (1999).
- [6] В.Г. Гинзбург. *УФН* **38**, 490 (1949).
- [7] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y.J. Wada. *Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).
- [8] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11 423 (2000).
- [9] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [10] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [11] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [12] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [13] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Милинский, С. Тien. *ФТТ* **52**, 1347 (2010).
- [14] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov. *Phys. Status Solidi B* **246**, 2346 (2009).
- [15] X.Y. Lang, Q. Jiang. *J. Nanoparticle Res.* **9**, 595 (2007).
- [16] C.C. Yang, Q. Jiang. *Acta Mater.* **53**, 3305 (2005).
- [17] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. *Ferroelectrics* **350**, 75 (2007).