УШИРЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

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.

V. Maslov, T. Tryuhan, S. Baryshnikov

PHASE TRANSITION BROADENING FOR TRIGLITSINSULFAT IN POROUS MATRICES

Dielectric properties of TGS in different porous matrixes 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.

Keywords: ferroelectrics, dielectric permittivity, size effects.

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 нитрита натрия, в порах синтетических опалов, пористых стекол и молекулярных решеток MCM-41 (см. работы [6, с. 177; 3, с. 1430] и ссылки в них). Имеются несколько работ, посвященных сегнетовой соли и триглицинсульфата (ТГС). В частности, в работе [3, с. 1430] было обнаружено, что для пористых пленок Al₂O₃ с включениями ТГС в зависимости емкости от температуры наблюдаются два максимума. Первый из них примерно соответствует температурной области перестройки доменной структуры (39–41 °C), второй, основной максимум, смещен относительно точки Кюри объемного монокристалла ТГС на 5–6 °C в сторону высоких температур. Сведения по исследованию ТГС в пористых матрицах другого типа в литературе отсутствуют, поэтому целью нашей работы было исследование свойств ТГС в зависимости от типа матрицы.

Триглицинсульфат представляет собой классический сегнетоэлектрик второго рода и уже в течение долгого времени является объектом активных теоретических и экспериментальных исследований. Выше температуры Кюри ($T_c = 49$ °C) 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 CH₂NH₂COOH и тетраэдров SO₄, связанных между собой водородными связями типа — O–H...O и N–H.

В качестве пористых матриц в наших исследованиях использовались: фильтровальная бумага с размером пор порядка 4000 нм ($4 \cdot 10^3$ Å), окисные пленки Al₂O₃, полученные путем анодирования химически чистого алюминия в щавелевой кислоте со средним размером пор 100 нм (10^3 Å), и силикатные матрицы SBA-15 с размером пор 5,1 нм (51 Å). Внедрение триглицинсульфата в поры проводилось из насыщенного водного раствора. Для сравнения проводились также исследования соответствующих объемных образцов.

Для измерения электрических параметров образцов использовался цифровой измеритель импеданса E7-12 с рабочей частотой 10⁶ 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 °C. Исследования проводились в температурном интервале от 20 °C до 100 °C. Для исключения влияния адсорбированной воды измерения проводились в вакууме.

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 $\varepsilon'(T)$, которое определяется не размерами пор, а степенью упорядочения матрицы. Наибольшее размытие $\varepsilon'(T)$ 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 $\varepsilon'(T)$ — 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 $\varepsilon'(T)$ с ростом температуры (рис. 1), что можно объяснить ионно-миграционной поляризацией за счет увеличения числа ионов, принадлежащих поверхности.



Размытие фазового перехода является общим свойством всех сегнетоэлектрических кристаллов при увеличении в них неоднородности поляризации, причиной которой могут являться: доменные границы, зерна в керамике, поверхностные слои, тепловые флуктуации, а также дефекты и примеси. Это размытие означает, что в сильно неоднородных 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 распределения неоднородностей и дефектов по различным локальным областям кристалла [4, с. 95].

Размытие фазового перехода можно объяснить и в рамках феноменологической теории Ландау—Гинзбурга [2, с. 490]. Вклад в плотность свободной энергии сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией *P*, может быть представлен в виде

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^{2} + \frac{1}{4}\beta P^{4} + \frac{1}{6}\gamma P^{6} - EP, \qquad \alpha = \alpha_{o}(T - T_{o}), \qquad (1)$$

где α_0 , β , γ — температурно независимые коэффициенты Ландау, T_0 — температура Кюри. Отметим, что при $\beta > 0$, $\gamma \ge 0$ выражение (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 (grad*P*)², и поэтому мы можем в самом общем виде записать [5, с. 197]:

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

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

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

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

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

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

$$\varepsilon'(T) \approx 1 + \frac{1}{\alpha_o(T - T_o) + f(P(\mathbf{r}, T))} , \qquad (5)$$

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, так как она в каждом конкретном случае зависит от типа матрицы и вида сегнетоэлектрика.

Рассмотрим простейшую задачу, связанную с границей доменов: представим себе, что бесконечный кристалл состоит из двух доменов. Будем считать, что в одном полупространстве (z > 0) P > 0, а в другом (z < 0) P < 0, т. е. доменная стенка совпадает с плоскостью ху. В первом приближении спонтанная поляризация P(z) между этими областями примет форму ступеньки, поскольку при таком распределении в каждой точке кристалла значение параметра порядка равно либо $+|P_0|$, либо $-|P_0|$, а только этим двум значениям P и отвечает минимум термодинамического потенциала. Поэтому наличие областей с другими значениями Р означало бы энергетический проигрыш — увеличение термодинамического потенциала по сравнению с его значением при P = P₀. В действительности, однако, создав ступеньку, мы отнюдь не избежали энергетического проигрыша; наличие ступеньки означает бесконечную величину ($\partial P/\partial z$), и, стало быть, вклад в плотность термодинамического потенциала члена $0.5\delta(\partial P/\partial z)^2$ бесконечно велик в области ступеньки. Чтобы его уменьшить, нужно «размазать» ступеньку, при этом появятся области, где $|P| \neq |P_0|$. В результате то распределение Р, при котором увеличение термодинамического потенциала, обусловленное появлением доменной стенки, будет минимальным, имеет вид «размазанной» ступеньки. Явный вид этого распределения для полидоменного образца можно найти из условия минимальности термодинамического потенциала кристалла:

$$\int_{V} F dv = \int_{V} \left(F_{o} + \frac{1}{2} \alpha P^{2} + \frac{1}{4} \beta P^{4} + \frac{1}{2} \delta (\nabla P)^{2} \right) dv,$$
(6)

Отыскание функции P = P(z), которая минимизирует интеграл (6), — типичная задача вариационного исчисления; известно, что такая функция должна удовлетворять уравнению Эйлера:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial F}{\partial (\partial P / \partial z)} \right) - \frac{\partial E}{\partial P} = 0 \; .$$



Рис. 2. Распределение поляризации на доменной границе

Отсюда получим нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\alpha P + \beta P^3 - \delta \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0.$$

Регулярная процедура решения таких уравнений отсутствует. Пример решения такой задачи для плоской доменной стенки можно найти в работе [5, с. 197], где показано, что на границе P(z) удовлетворяет реше-

нию
$$P(z) = \pm \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \operatorname{th}\left(\frac{z}{2r_c}\right)$$
, где $r_c = \sqrt{-\frac{\delta}{2\alpha}}$ —

радиус корреляции.

В реальных кристаллах зарождение доменов и ориентация P_0 в зернах поликристаллов зависит от многих параметров, например: от дефектности кристалла, от соотношения размера зерна и радиуса корреляции, скорости охлаждения, от коорцитивного поля и т. д.

Для понимания 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, в двух или в 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 [1, с. 138]. 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 дальнодействующих 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 реализовываться.

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 места, хотя остаются механизмы, связанные с изменением соотношения количества атомов в объеме и на поверхности, с механическим зажатием нанокристаллов в порах и с взаимодействием отдельных частиц. Разберем возможность взаимного влияния отдельных сегнетоэлектрических частиц. А для этого рассмотрим массив наночастиц, находящихся в пористой матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае свободная энергия Гиббса системы из наночастиц может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи. Для описания фазового перехода в малой изолированной частице обычно используется тот же подход, основанный на разложении свободной энергии Ландау [2, с. 490], где поляризация играет роль параметра порядка. Кроме этого необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный поверхностной энергией с соответствующими граничными условиями и деполяризующее поле.

Таким образом, свободную энергию системы сегнетоэлектрических частиц можно записать в виде суммы объемного и поверхностного интегралов:

$$F_{i} = \int_{V_{i}} \left(F_{oi} + \frac{1}{2} \alpha P_{i}^{2} + \frac{1}{4} \beta P_{i}^{4} + \frac{1}{2} \delta (\nabla P_{i})^{2} \right) dv_{i} + \int_{S_{i}} \frac{\delta P_{i}^{2}}{2r} dS_{i} , \qquad (7)$$

где P_i — поляризация, которая является функцией температуры T и координат, r — является экстрополяционной длиной, которая определяется градиентом поляризации на границе частицы в соответствии со следующим законом:

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{\mathbf{P}}{r},$$

где **n** является единичной нормалью к поверхности частицы. В соотношении (7) деполяризующие поля не учитываются и предполагается, что в системе происходит фазовый переход II рода.

Чтобы учесть связь между частицами, мы предположим, что расстояние между сегнетоэлектрическими частицами в несколько раз превышает размеры частиц. С учетом этого энергию диполь-дипольного взаимодействия *i*-й и *j*-й частиц можно записать в виде [7, с. 75]:

$$F_{ij} = \int_{V_i} dV_i \int_{V_j} dV_j \left[\frac{\left(\mathbf{P}_i \mathbf{P}_j\right)}{R_{ij}^3} - \frac{3\left(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{P}_i\right) \left(\mathbf{R}_{ij} \mathbf{P}_j\right)}{R_{ij}^5} \right] g_i g_j , \qquad (8)$$

где g_{i},g_{j} — коэффициенты, учитывающие уменьшение диполь-дипольного взаимодействия за счет зарядов на поверхности частиц. Для упрощения дальнейших расчетов можно неоднородную поляризацию малых частиц заменить эффективной однородной поляризацией **p**_i, полученной путем усреднения по объему. В результате такой замены термодинамический потенциал для сегнетоэлектрика с фазовым переходом II рода с учетом энергии взаимодействия частиц можно записать в виде

$$F_i = \left(\frac{1}{2}\alpha p_i^2 + \frac{1}{4}\beta p_i^4\right)V_i \qquad \text{M} \qquad F_{ij} = \left[\frac{\left(\mathbf{p}_i\mathbf{p}_j\right)}{r_{ij}^3} - \frac{3\left(\mathbf{r}_{ij}\mathbf{p}_i\right)\left(\mathbf{r}_{ij}\mathbf{p}_j\right)}{r_{ij}^5}\right]g_ig_j,$$

где V_i — объем *i*-й частицы, коэффициент α_{oi} и V_{oi} линейно зависит от температуры $\alpha_i = \alpha_{oi} [T - T_{oi}(V_i)].$

Таким образом, свободная энергия системы взаимодействующих малых частиц будет определяться соотношением

$$F = \sum_{j} F_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{i,j} .$$
(9)

Для большого регулярного массива одинаковых малых частиц задача сводится к сумме равных энергий отдельных частиц и энергии сцепления [7, с. 75]:

$$F_{1} = \left(\frac{1}{2}\alpha_{o}(T - T_{o})p^{2} + \frac{1}{4}\beta p^{4}\right)V_{o} + Kp^{2}V_{o}^{2}g^{2}.$$
 (10)

Из соотношения (10) следует, что температура фазового перехода системы связанных частиц по сравнению с температурой фазового перехода в изолированных малых частицах будет определяться соотношением

$$T_o^{-1} = T_o - \frac{2KV_o g^2}{\alpha_o}.$$

Величина коэффициента K определяется формой, взаимным расположением частиц в матрице и направлением поляризации. В зависимости от этих характеристик знак K может быть отрицательным или положительным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурсиан Э. В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М.: Наука, 1974. 295 с.

2. Гинзбург В. Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. 1949. Т. 38. С. 490.

3. Рогазинская О. В., Миловидова С. Д., Сидоркин А. С., Чернышев В. В., Бабиче-

ва Н. Г. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1430.

4. Струков Б. А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 95.

5. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 302 с.

6. 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 NaNO₂ // Ferroelectrics 2008. 363. P. 177.

7. Charnaya E. V., Pirozerskii A. L., Cheng Tien, Lee M. K. Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles // Ferroelectrics. 2007. 350. P. 75.

REFERENCES

1. Bursian Je. V. Nelinejnyj kristall. Titanat barija. M.: Nauka, 1974. 295 s.

2. Ginzburg V. L. Teorija segnetoelektricheskih javlenij // UFN. 1949. T. 38. C. 490.

3. Rogazinskaja O. V., Milovidova S. D., Sidorkin A. S., Chernyshev V. V., Babicheva N. G. Svojstva nanoporistogo oksida aluminija s vkluchenijami triglicinsul'fata i segnetovoj soli // FTT. 2009. T. 51. C. 1430.

4. *Strukov B. A.* Fazovye perehody v segnetoelektricheskih kristallah s defektami // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. № 12. C. 95.

5. *Strukov B. A., Levanuk A. P.* Fizicheskie osnovy segnetoelektricheskih javlenij v kristallah. M.: Nauka, 1995. 302 s.

6. 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 NaNO₂ // Ferroelectrics. 2008. 363. P. 177.

7. *Charnaya E. V., Pirozerskii A. L., Cheng Tien, Lee M. K.* Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles // Ferroelectrics. 2007. 350. P. 75.