

## Физика и материаловедение

УДК 537.226

О.В. Ефимова, Е.В. Стукова

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА В СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ SBA-15 И 3D-SBA-15

*Исследованы диэлектрические свойства триглицинсульфата в силикатных матрицах SBA-15 и 3D-SBA-15 с размерами пор 6,91 нм и 9,43 нм соответственно в цикле нагрев-охлаждение. Установлено, что на величину диэлектрической проницаемости триглицинсульфата в нанокompозитах оказывает влияние размер пор матрицы.*

*Ключевые слова: сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость, фазовый переход, размерные эффекты.*

### DIELECTRIC PROPERTIES OF TRIGLYCINE SULFATE IN SBA-15 AND 3D-SBA-15 SILIKAT MATRICES

*The research has been conducted on the dielectric properties of triglycine sulfate in SBA-15 and 3D-SBA-15 silicate matrices with 6.91 nm and 9.43 nm pore sizes respectively in heating-cooling cycle. It has been established that dielectric constant of triglycine sulfate in nanocomposites is influenced by the pore size of the matrix.*

*Key words: ferroelectric, dielectric constant, phase transition, size effects.*

Диэлектрические свойства нанокompозитов на основе пористых матриц с внедренным сегнетоэлектрическим компонентом могут существенно отличаться от свойств соответствующего объемного материала. Ранее проведенные исследования выявили зависимость диэлектрических свойств таких нанокompозитов от размеров и геометрии сетки пор матрицы. Так, в работе [1] показано, что для пористых пленок  $Al_2O_3$  с включениями триглицинсульфата (ТГС) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдаются два максимума. Один соответствует температурному интервалу (40...45°C) перестройки доменной структуры, другой размыт и смещен в область высоких температур (60... 65°C) относительно температуры фазового перехода объемного ТГС более чем на 10. Авторы [2, 3] установили, что уширение максимума диэлектрической проницаемости на температурных зависимостях для ТГС в пористых матрицах (фильтровальная бумага, пленки  $Al_2O_3$ , силикатные матрицы SBA-15) зависит от параметров матрицы, т.е. от разброса пор по размерам и направлениям. Наименьшее размытие максимума диэлектрической проницаемости наблюдается для ТГС в матрице SBA-15, диаметр пор которой калиброван с точностью до 0,01 нм и составляет 5,1 нм. Максимум диэлектрической проницаемости для этих образцов смещен на 1 – 2°C в сторону высоких температур по сравнению с температурой Кюри поликристаллического ТГС. Было обнаружено[4], что с уменьшением размера пор матрицы температура фазового перехода ТГС становится выше по сравнению с температурой Кюри монокристалла ТГС. Так, для ТГС в матрице SBA-15, диаметр пор которой 5,1 нм, сдвиг температуры фазового перехода составляет 4 – 5°C в область высоких температур, а для ТГС в опаловой матрице (диаметр ее пор 260 – 270 нм) величина этого сдвига 1 – 2°C.

Цель нашей работы – исследование влияния размеров пор на диэлектрические свойства нанокompозитов на основе силикатных матриц SBA-15 и 3D-SBA-15 с включениями ТГС. Структура таких силикатных матриц представляет собой гексагонально упорядоченные по типу пчелиных сот 1D-каналы. В матрицах SBA-15 каналы соединены между собой мелкими порами (микропорами) [5]. У матриц 3D-SBA-15 в стенках каналов имеются «крупные разрывы» (более 20 Å), называемые суб-мезопорами. За счет этих «окон» в стенке пористая структура матрицы приобретает свойство среды, т.е. можно «войти» в одну мезопору, а «выйти» из другой [6]. Параметры матриц, используемых в нашей работе, приведены в таблице.

#### Параметры силикатных матриц

Номер матрицы	Матрица	Удельная поверхность каналов $S$ , м <sup>2</sup> /г	Размер пор $d$ , нм	Удельный объем каналов $V$ , см <sup>3</sup> /г
1	SBA-15	589	6,91	0,60
2	3D-SBA-15	497	9,43	1,18

Триглицинсульфат  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  является сегнетоэлектриком, при нагревании до температуры 49°C испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода. Имеет моноклинную систему в сегнетофазе и принадлежит к centrosymmetric классу 2/m. В парафазе зеркальная плоскость исчезает, и кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы. Полярная ось лежит вдоль моноклинной (2-го порядка) оси *b*. Структура ТГС представляет собой сетку молекул глицина  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ , связанных между собой водородными связями типа О-Н...О и N-Н...О. Величина спонтанной поляризации составляет 2,8 мкКл/см<sup>2</sup> при 20°C [7].

Заполнение пор триглицинсульфатом проводилось из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного водного раствора. Порошок SBA-15 (3D-SBA-15) засыпался в раствор. Затем смесь высушивалась при комнатной температуре. Из высушенного порошка под давлением 6000 кг/см<sup>2</sup> прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной ~ 1мм.

Измерения диэлектрической проницаемости проводились в режиме нагрев – охлаждение в температурном интервале от 25°C до 80°C со скоростью 1 градус/мин на частотах 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц с помощью измерителя импеданса LCRmetr HIOKI 3532-50. В качестве электродов применялась In-Ga-паста. Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла 0,1°C.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для ТГС, внедренного в поры матриц SBA-15 и 3D-SBA-15, в цикле нагрев – охлаждение. Значения диэлектрической проницаемости для ТГС в матрице SBA-15 примерно в 3,5 раза выше, чем для ТГС в матрице 3D-SBA-15, что согласуется с результатами работы [8]. В образцах нанокompозитов наблюдается низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости, причем она более выражена у ТГС в матрице SBA-15. Это может быть обусловлено изменением водородных связей в молекулах ТГС и, как следствие, миграцией ионов внутри пор, что приводит к появлению поляризации Максвелла – Вагнера [8, 9].

Проведенные исследования показали, что максимум диэлектрической проницаемости для всех образцов размыт и смещен относительно температуры фазового перехода монокристалла ТГС. Величина температурного сдвига максимума диэлектрической проницаемости для ТГС в матрице SBA-15 составляет 4 – 6°C. Для ТГС в матрице 3D-SBA-15 максимум диэлектрической проницаемости находится в районе 53°C, это не более чем на 4°C выше температуры Кюри монокристалла ТГС. Как и для монокристалла, для нанокompозитов наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, величина гистерезиса составляет не более 1°C.

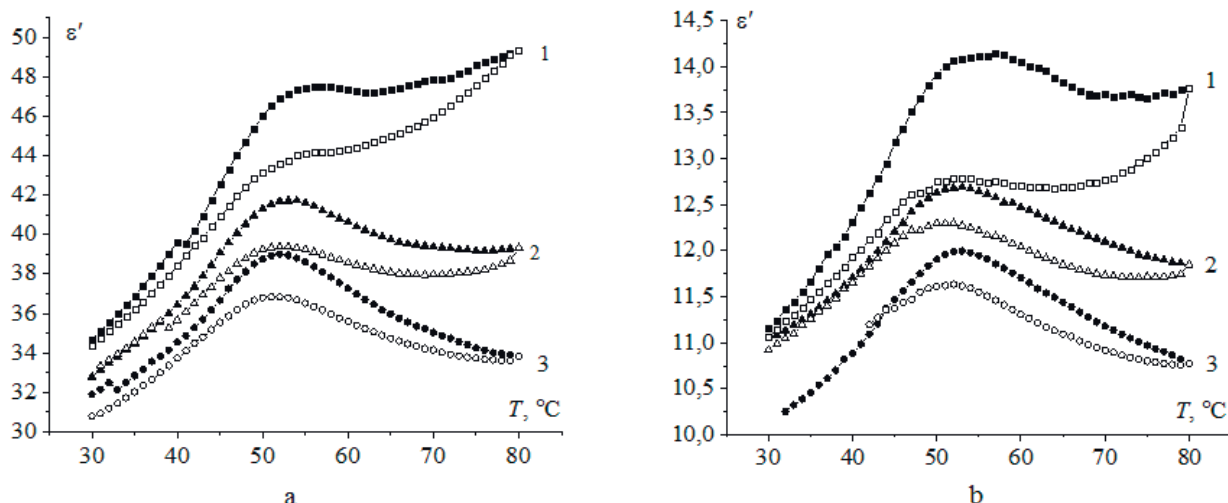


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для ТГС в силикатных матрицах SBA-15 (а) и 3D-SBA-15 (б) при нагревании (закрашенные маркеры) и охлаждении (пустые маркеры) на разных частотах: 1 – 10 кГц, 2 – 100 кГц, 3 – 1 МГц.

Размытие фазового перехода нанокompозита может быть обусловлено неоднородностью поляризации, причиной которой могут являться доменные границы, поверхностные слои, тепловые флуктуации, дефекты. В кристаллах, входящих в состав композита, появляется некоторое распределение локальных температур перехода, значения которых зависят от распределения неоднородностей и дефектов по различным областям кристалла [10].

Расширение температурного интервала существования сегнетофазы ТГС в силикатных матрицах SBA-15 и 3D-SBA-15 может являться следствием химического взаимодействия на границе между диэлектрической матрицей и сегнетоэлектрическим включением. В результате этого взаимодействия изменяется характер водородных связей в молекулах ТГС и происходит образование устойчивых связей с молекулами матрицы, что способствует фиксации полярного состояния молекул триглицинсульфата, составляющих поверхностный слой сегнетоэлектрического кристаллита. Причем с уменьшением размера сегнетоэлектрических частиц увеличивается вклад внешнего слоя молекул ТГС в формирование сегнетоэлектрических свойств композита в целом [9].

Одним из факторов, приводящих к размытию фазового перехода и изменению его температуры по сравнению с монокристаллом ТГС, может быть диполь-дипольное взаимодействие. Поры матриц в нанокompозите ориентированы случайным образом, а значит, и векторы поляризации направлены хаотично, т.е. в одних областях они могут быть сонаправлены, тогда температура фазового перехода понижается до некоторого значения  $T_1$ , в других могут быть противоположно направлены, и температура будет повышаться до некоторого значения  $T_2$ , в подавляющем большинстве областей векторы будут расположены под разными углами, что приведет к некоторым промежуточным значениям температуры  $T_1 < T < T_2$ . Влияние на  $T_C$  нанокompозита оказывает и механическое зажатие частиц в порах, вследствие которого кристаллическая решетка может испытывать сжатие или растяжение. Из-за взаимодействия ТГС с поверхностью пор во время кристаллизации кристаллиты находятся под механическим напряжением, т.е. могут быть деформированы, а это приводит к изменению температуры фазового перехода [11].

По изложенным экспериментальным данным можно сделать следующие выводы:

1) на величину диэлектрической проницаемости триглицинсульфата в нанокompозитах на основе пористых матрицах SBA-15 и 3D-SBA-15 влияют геометрия и размер пор этих матриц: с умень-

шением размера пор значения диэлектрической проницаемости увеличиваются, низкочастотная дисперсия становится более выраженной;

2) максимумы диэлектрической проницаемости, соответствующие фазовым переходам триглицинсульфата в матрицах SBA-15 и 3D-SBA-15, смещены относительно  $T_C$  монокристалла триглицинсульфата в область высоких температур не более чем на 4 – 6°C и на 4°C соответственно.

---

1. Поправко, Н.Г., Тучина, Ю.С. Структура и электрические свойства нанокompозитов с включениями ТГС // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 731-736.

2. Трюхан, Т.А., Стукова, Е.В., Барышников, С.В. Диэлектрические свойства триглицинсульфата в пористых матрицах // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Т.12, № 4. – С. 97-99.

3. Маслов, В.В., Трюхан, Т.А., Барышников, С.В. Уширение фазового перехода для триглицинсульфата в пористых матрицах // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2010. – № 122. – С. 84-90.

4. Барышников, С.В., Чарная, Е.В., Шацкая, Ю.А., Милинский, А.Ю., Самойлович, М.И., Michel, D., Tien, C. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, вып. 6. – С.1146-1149.

5. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. Copolymer Syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // Science. – 1998. – V. 279, Is. 5350. – P. 548-552.

6. Fan, J., Yu, Ch., Wang, L., Tu, B., Zhao, D., Sakamoto, Y., Terasaki, O. Mesotunnels on the silica wall of ordered SBA-15 to generate three-dimensional large-pore mesoporous networks // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123 – P. 12113-12114.

7. Лайнс, М., Гласс, А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

8. Стукова, Е.В., Барышников, С.В. Диэлектрическая проницаемость пористых матриц, заполненных триглицинсульфатом // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – № 1. – С.63-64.

9. Popravko, N.G., Sidorkin, A.S., Milovidova, S.D., Rogazinskaya, O.V. IR spectroscopy of ferroelectric composites // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57, № 3. – P. 522-526.

10. Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 95-101.

11. Глинчук, М.Д., Елисеева, Е.А., Морозовская, А.Н. Размерные эффекты в сегнетоэлектрических наноматериалах // Украинский физический журнал. – 2009. – № 5. – С. 34-62.