

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ, ЗАПОЛНЕННЫХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТОМ

Стукова Е.В., Барышников С.В.

*Благовещенский государственный
педагогический университет,
Благовещенск*

Изучение малых сегнетоэлектрических частиц и тонких пленок выявило изменения их свойств по сравнению с объемным образцом [1,2]. Наиболее значительные эффекты наблюдаются вблизи сегнетоэлектрических фазовых переходов. Было обнаружено, что размер частиц влияет на спонтанную поляризацию, диэлектрическую проницаемость и температуры фазовых переходов.

Малые частицы наряду с общепринятыми методами можно получить, внедряя сегнетоэлектрические материалы в пористые матрицы. В качестве таких матриц могут выступать пористые стекла, силикагели, цеолиты или мезопористые вещества. В этом случае малые частицы образуют сеть, геометрия которой подчиняется геометрии структуры пор, а размеры частиц определяются размерами пор. Для изучения поведения триглицинсульфата (ТГС) в нанопорах использовались силикатные материалы SBA-15 и MCM-41. Эти материалы имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок 0,6 - 0,8 нм и калиброванным размером каналов-пор: SBA-15 – 52А, MCM-41(C-16) – 37А, MCM-41(C-12) – 20А. (Под размером пор понимается расстояние между центрами гексагональных ячеек - рис.1).

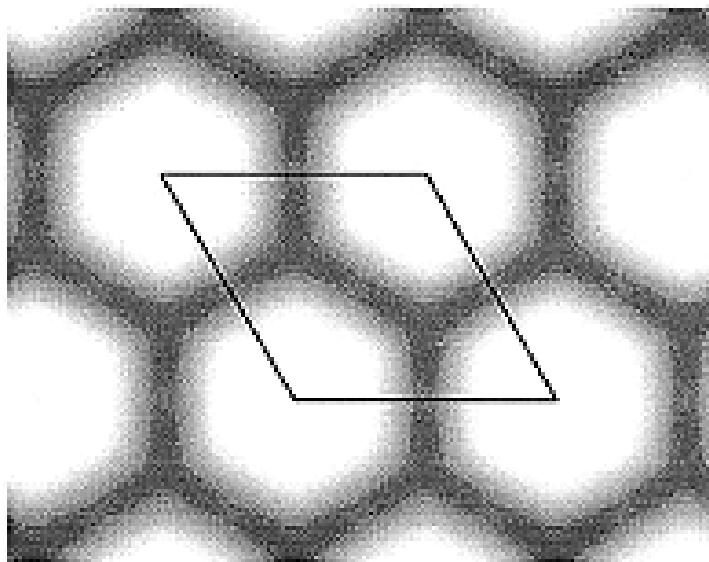


Рисунок 1. Расстояние между центрами гексагональных ячеек

Триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – классический сегнетоэлектрик типа порядок-беспорядок с фазовым переходом в районе 49 С. Параметры элементарной ячейки по литературным данным: $a=9,42\text{А}$, $b=12,64\text{А}$, $c=5,73\text{А}$. Сегнетоэлектрической осью является ось b , по которой наблюдается значительная аномалия диэлектрической проницаемости в районе фазового перехода.

Внедрения ТГС в поры осуществлялись из водного раствора. Сегнетоэлектрик растворялся в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Порошок мезопористого вещества засыпался в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из приготовленного порошка при давлении 5000-6000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 мм. Диэлектрические измерения проводились на частоте 10^4 Гц с использованием измерителя импеданса – E7-14 и на частоте 10^6 Гц с использованием LRC-метра – E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы подвергались вакуумной сушке.

Как показали исследования, в матрицах с размером пор 52А в районе сегнетоэлектрического фазового перехода на частоте 10^4 Гц диэлектрическая проницаемость составляет 850-900, в то время как для чистого прессованного ТГС это значение составляет 120 (рис.2). Кроме роста проницаемости для этих образцов наблюдается значительное увеличение тангенса диэлектрических потерь по сравнению с образцом из чистого ТГС, что связано с увеличением проводимости. Возрастание эффективной проницаемости может быть объяснено ослаблением химических связей и миграцией ионов внутри пор, что приводит к появлению Максвелл-Вагнеровской поляризации.

Со временем в образцах наблюдается уменьшение проницаемости. Процесс «старения» в зависимости от температуры может длиться от нескольких часов до месяцев. Было замечено, что при попытке поляризации образцов постоянным полем с напряженностью 2 кВ/см скорость «старения» резко увеличивается.

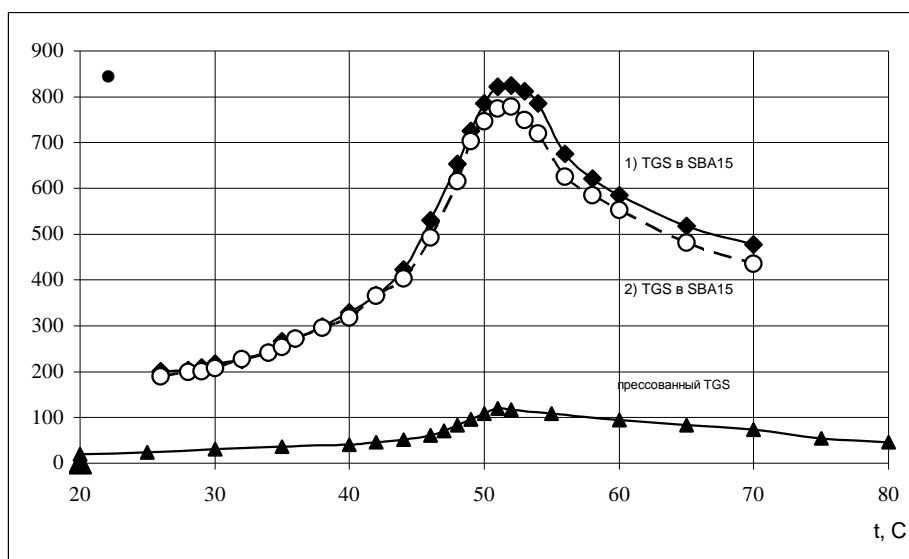


Рисунок 2. Показания исследований

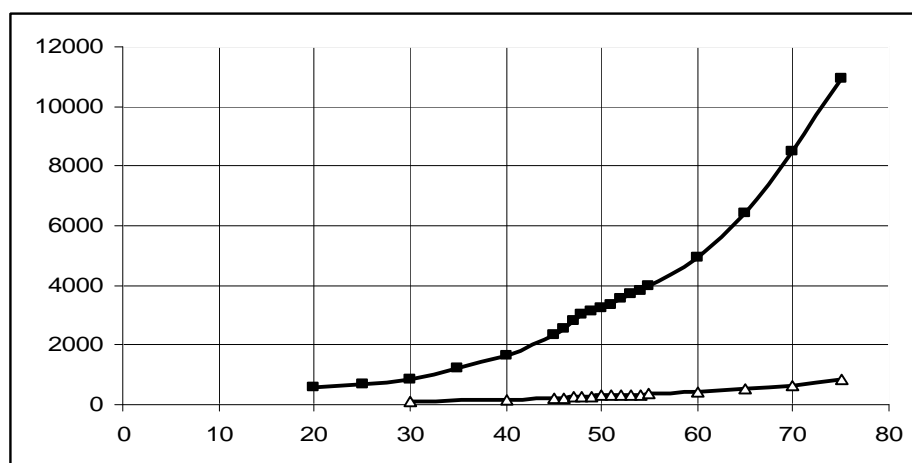


Рисунок 3. Показания исследований

По мере уменьшения размера пор (37А, 20А) наблюдается возрастание ионно-миграционной поляризации, а аномалия диэлектрической проницаемости в районе фазового перехода исчезает (рис.3).

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. При помещении ТГС в поры:

1. В силикатных матрицах с размерами пор 52А наблюдается увеличение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, что связано с увеличением проводимости и возникновением межслоевой поляризации на границах.

2. С уменьшением размера пор уменьшается энергия активации; оценки, сделанные из температурного хода проводимости, дают $E_a = 0,624$ эВ для 37 А и $E_a = 0,417$ эВ для 20 А. Последнее приводит к увеличению потерь и ионно-миграционной поляризации.

3. При отношении размера пор к большому размеру элементарной ячейки ≤ 3 аномалия диэлектрической проницаемости ТГС на фазовом переходе не наблюдается, что, вероятно, связано с невозможностью существования сегнетоэлектрического фазового перехода в частицах таких размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.F.Scott, C.A.Paz de Aranjо. Science **246**, 1400 (1989).
2. Ferroelectric Ceramics, ed. By N. Setter and E.L. Colla (Birkhause, Basel, 1993).

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СФЕР В КРИСТАЛЛАХ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ НА ЭВМ

Суппес В.Г., Вопилов А. В.

Одной из характеристик кристаллической решетки является характер расположения узлов вокруг некоторого узла, выбранного в качестве центрального, например, находящегося в начале координат. Если на расстоянии r от выбранного узла имеется k узлов, мысленно проводится сфера радиуса r с центром в выбранном узле, которая называется координационной сферой, а k - координационным числом для данной сферы. В кристаллографии принято нумеровать координационные сферы числами натурального ряда в порядке возрастания r . Число для первой координационной сферы называют