

12,13,06

Структура триглицинсульфата, внедренного в пористый оксид алюминия

© О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, И.Е. Занин, А.Е. Гриднев

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: golitsynaom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2012 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2012 г.)

Проведены рентгенодифракционные исследования нанокompозитных материалов на основе пористого оксида алюминия с включениями ТГС и АТГС, легированного *L*, α -аланином (АТГС). Обнаружено наличие текстуры ТГС и АТГС в порах пленок Al_2O_3 . Установлено, что в условиях ограниченной геометрии уширение дифракционных максимумов отражения обусловлено влиянием размерного эффекта. Построены температурные зависимости параметра порядка для пористого оксида алюминия с включениями ТГС.

1. Введение

При внедрении в пористые матрицы веществ с активными физическими свойствами функциональные возможности вводимых компонент значительно расширяются и практическая значимость таких структур существенно повышается [1–3]. Поэтому в настоящее время предметом интенсивного изучения являются наноструктурированные композиционные материалы на основе пористых оксидов [4–6], среди которых оксид алюминия (Al_2O_3) выделяется сравнительной простотой получения в электролитах серной, щавелевой и фосфорной кислот [7]. Формирующийся в процессе травления самоорганизованный массив пор отличается равномерной плотностью $\sim 10^9\text{--}10^{10}\text{ см}^{-2}$ со средним размером пор, управляемым вариациями условий травления.

Показано, что осаждение сегнетоэлектриков триглицинсульфата (ТГС) — $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ и сегнетовой соли (СС) — $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в пористый Al_2O_3 позволяет получать материалы со свойствами, отличными от свойств объемных ТГС и СС [2,8–10]. В этих материалах наблюдаются: повышение температуры фазового перехода сегнетоэлектрической компоненты [2,8,9]; существенное возрастание диэлектрического отклика [2]; гистерезис температурных зависимостей диэлектрических параметров при термоциклировании [2,9]. По мнению авторов [2,8–10], эти особенности инициированы поведением сегнетоэлектрических частиц в порах, но на данный момент эти представления основываются на достаточно противоречивых экспериментальных данных, среди которых отсутствуют результаты систематических структурных исследований. Поэтому целью настоящей работы явилось проведение рентгенодифракционных исследований нанокompозитных материалов на основе пористого оксида алюминия с включениями ТГС и АТГС, легированного *L*, α -аланином (АТГС) и сопоставление полученных результатов с результатами диэлектрических измерений.

Структура и свойства объемных кристаллов ТГС с модельным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода при температуре $T_c = 322\text{ К}$ хорошо изучены и подробно представлены в научной литературе [11–16]. Сегнетоэлектрические фазы этих кристаллов имеют пространственную группу $P2_1$ (точечная группа 2), а выше T_c — $P2_1/m$ (точечная группа 2:m). Постоянные элементарной ячейки ТГС при $T = 295\text{ К}$ имеют значения: $a = 9.416(5)\text{ \AA}$, $b = 12.626(6)\text{ \AA}$, $c = 5.735(4)\text{ \AA}$ [12]. Спонтанная поляризация P_s , направленная вдоль оси b , связана с упорядочением протонов водородных связей глицина I и сульфат-ионов. Молекулы глицина и α -аланина имеют сходную структуру. При изоморфном замещении части молекул глицина I молекулами α -аланина в объемной решетке ТГС появляется большое число необратимых полярных диполей [17].

2. Методика эксперимента

Пористые пленки оксида алюминия Al_2O_3 с регулярной системой цилиндрических пор диаметром 110 nm глубиной 5 μm формировались в ходе 30-минутного электрохимического травления в фосфорной кислоте. Для уменьшения влияния на результаты измерений воды, адсорбирующейся на поверхности пленки, свежеприготовленные образцы пористого Al_2O_3 выдерживались 24 h при комнатной температуре в вакууме $p = 10^{-4}\text{ мм Hg}$. Сегнетоэлектрик внедрялся в поры при кристаллизации ТГС и АТГС (10 wt.% *L*, α -аланина в растворе) из их пересыщенных растворов методом понижения температуры от 328 до 293 К. Микрокристаллы, образовавшиеся на поверхности пленки вне пор, удалялись тщательной полировкой поверхности образца на натуральном шелке. После этого образцы в течение трех часов отжигались при температуре 100°C.

Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 (анод $\text{CuK}\alpha_1$; длина волны $\lambda = 1.5408\text{ \AA}$) по методу порошка в непрерывном режиме сканирования поверхности, в интервале температур

293–353 К как при нагревании, так и при охлаждении. Стабильность поддержания температуры была не хуже, чем ± 0.1 К. Полученные дифрактограммы обрабатывались по стандартной методике FULLPROF [18]. Определялись межплоскостные расстояния, полуширины дифракционных профилей, интегральные интенсивности отражений с вычетом $K\alpha_2$ дублета и параметры решетки. Для расчета параметров решетки структурированных частиц ТГС использовалась стандартная программа международного центра дифракционных данных PDFEAPS JCPDS-ICDD **Edit Aids PC-90. Величина R -фактора не превышала 5%. Размеры кристаллитов определялись по полуширинам профилей дифракционных максимумов с использованием формулы Селякова–Шеррера [19].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a* приведена типичная дифрактограмма пористого Al_2O_3 , а рис. 1, *b* демонстрирует пики брэгговских отражений для поликристаллического ТГС. Сравнение дифрактограмм композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ (рис. 2, *a*) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{АТГС}$ (рис. 2, *b*) с рис. 1 показывает наличие четких дифракционных максимумов, положение которых соответствует моноклинной структуре объемного ТГС. Интересно отметить, что при температурах выше T_c объемного ТГС для композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ рефлексы рентгенограмм от плоскостей, перпендикулярных поляри-

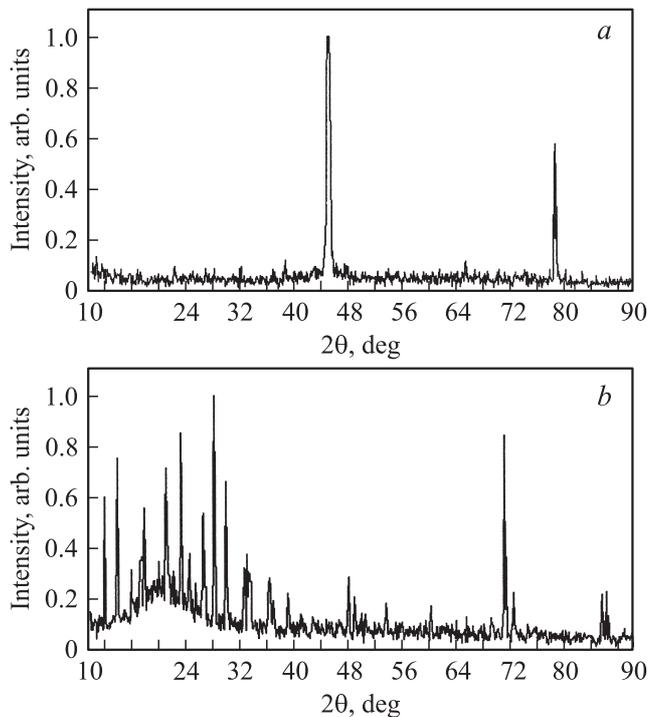


Рис. 1. Дифрактограммы пористого оксида алюминия (Al_2O_3) (*a*) и поликристаллического триглицинсульфата (*b*), полученные при комнатной температуре.

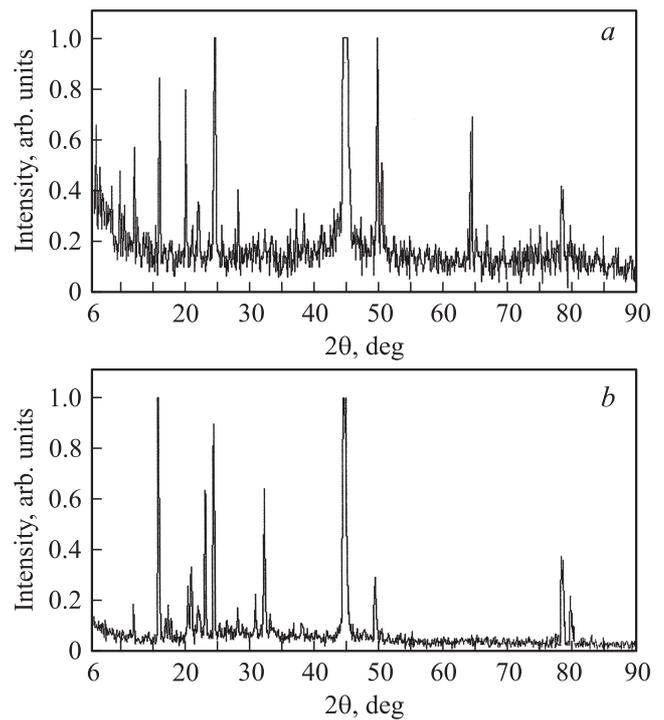


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитных материалов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ (*a*) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{АТГС}$ (*b*), полученные при комнатной температуре.

ной оси b , либо вырождаются (плоскость (020)), либо становятся менее выраженными (плоскость (040)).

Как видно из рис. 2, наибольшее число дифракционных максимумов со сравнительно высокой интенсивностью для различных отражений наблюдается при углах отражения $2\theta = 10\text{--}50^\circ$. Поэтому в работе анализ рассеяния выполнялся для этого углового интервала.

Согласно рентгенодифракционным исследованиям, проведенным на образцах $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ТГС}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{АТГС}$, обнаружено наличие текстуры ТГС и АТГС в порах пленок Al_2O_3 . Установлено, что при кристаллизации из пересыщенного раствора в условиях ограниченной геометрии поликристаллы ТГС и АТГС ориентируются преимущественно плоскостью (220) параллельно плоскости пленки. Из анализа рентгенодифрактограмм по наиболее интенсивным линиям в выделенном угловом интервале следует, что поликристаллиты ТГС имеют размеры ~ 500 нм (рис. 3, *a*), что заметно больше диаметра пор. Размеры внедренных частиц АТГС, определенные по ширине дифракционных пиков (рис. 3, *b*) в том же направлении отражения от плоскости (220), составляют ~ 100 нм.

Таким образом, размер внедряемых частиц ТГС значительно превышает средний диаметр пор исходной матрицы. Наблюдаемый эффект можно связать с участием большого количества плоскостей (220) в формировании дифракционной картины, соответствующей области когерентного рассеяния ~ 500 нм. Это возможно только в

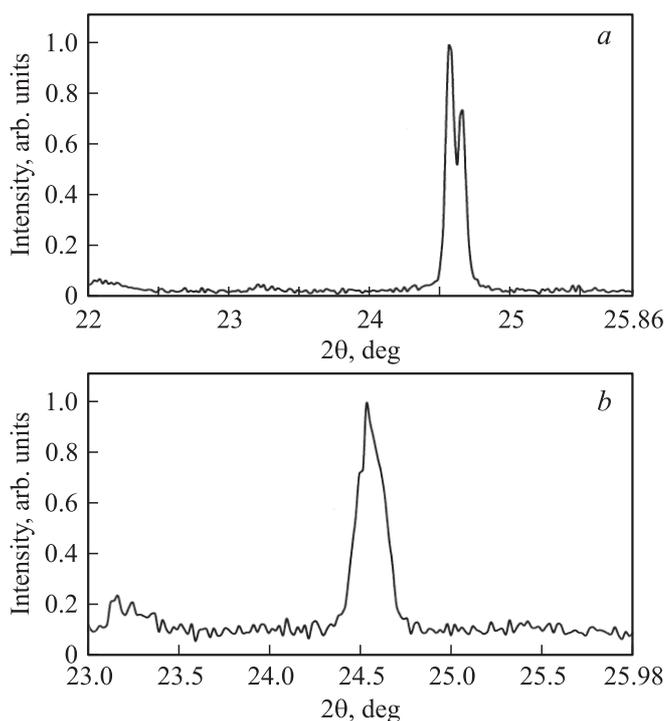


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм нанокomпозитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TGC}$ (a) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ATGC}$ (b). $T = 20^\circ\text{C}$.

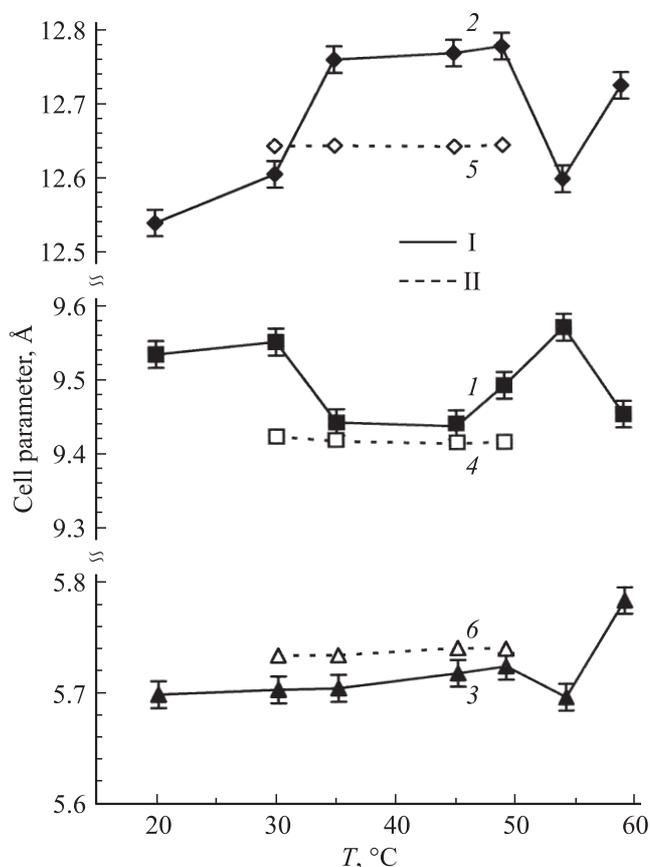


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки структурированного ТГС (I): 1, 2, 3 и объемного ТГС (II) [15]: 4, 5, 6.

случае максимального заполнения пор сегнетоэлектрическими включениями практически на всю их глубину при внедрении ТГС в матрицу Al_2O_3 .

Известно [17], молекула α -аланина больше молекулы глицина и ее вхождение в решетку создает локальное поле напряжений. Следует ожидать, что вхождение кристаллитов АТГС в матрицу Al_2O_3 становится более затруднительным и может приводить к частичной заполняемости пор. В результате сравнительно небольшое количество кристаллографических плоскостей отражения кристаллитов АТГС формирует дифракционную картину с размером кристаллитов ~ 100 nm.

Установлено, что значения параметров a и b элементарной ячейки кристаллитов ТГС в порах Al_2O_3 больше их значений в объемном ТГС (рис. 4, кривые 1, 2 и 4, 5), а параметр c практически одинаков (рис. 4, кривые 3 и 6). Поэтому и объем элементарной ячейки частиц ТГС в композите больше, чем в объемном монокристалле (рис. 5).

Обнаружено увеличение ширины пиков отражения на полувысоте для кристаллитов ТГС в $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TGC}$ по сравнению с объемным ТГС. Наблюдаемое уширение дифракционных максимумов может быть вызвано двумя причинами: размерным эффектом и появлением механических напряжений в условиях ограниченной геометрии. В первом случае ширина упругих пиков отражения пропорциональна $1/\cos\theta$; вклад механических напряжений в рассматриваемое уширение проявляется в зависимости ширины от $\tan\theta$. Как следует из рис. 6, уширение дифракционных максимумов на дифрактограммах изучаемых материалов определяется влиянием размерного эффекта.

Известно [15,16], что интегральная интенсивность I пиков отражения для различных направлений в объемном ТГС связана с параметром упорядочения соотношением

$$I \sim F^2 = A^2 + \eta^2 B^2,$$

где A, B — действительная и мнимая части структурного фактора F элементарной ячейки, η — параметр упорядочения для сегнетоэлектрической фазы. Это выражение использовалось в [20] при изучении температурного

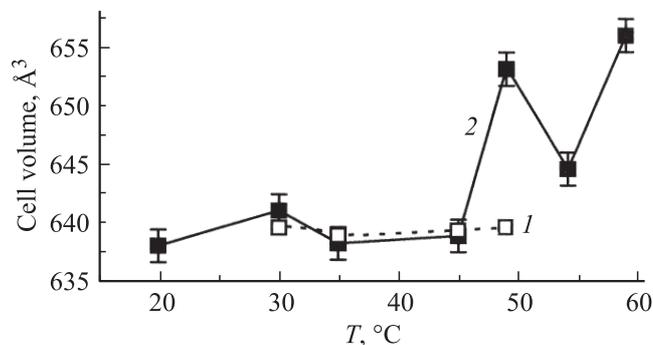


Рис. 5. Температурные зависимости объема элементарной решетки 1 — объемный ТГС [15], 2 — структурированный ТГС.

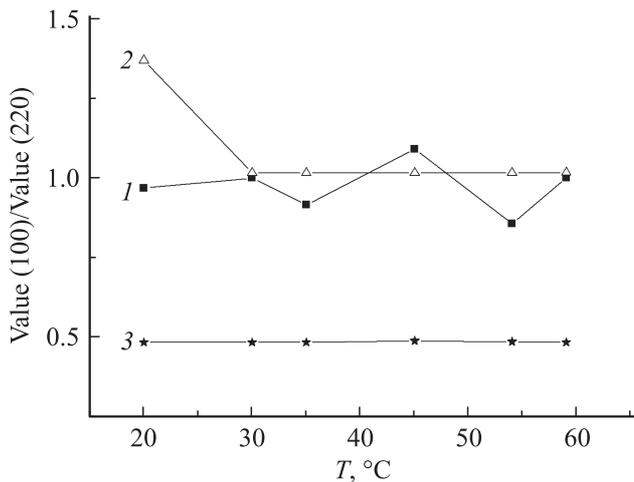


Рис. 6. Температурные зависимости: 1 — отношения полуширин профилей дифракционных отражений от плоскостей (110) и (220); 2 — отношения обратных косинусов углов отражения плоскостей (110) и (220); 3 — отношения тангенсов углов отражения плоскостей (110) и (220).

поведения параметра η для объемного нитрита натрия (NaNO_2). Значения A и B определялись на основе International Tables for X-ray Crystallography. Применение такой методики расчета параметра η при анализе экспериментальных дифрактограмм пористых стекол и опалов с внедренным в них NaNO_2 позволило исследовать температурные зависимости η структурированного нитрита натрия [21,22].

Как показывают наши исследования композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TGC}$, с ростом температуры интенсивность дифракционных максимумов I уменьшается, при последующем охлаждении значения I не восстанавливаются и остаются меньше первоначальных (рис. 7, кривые 1,2). Использование International Tables for X-ray Crystallography [23] позволило рассчитать величины A и B для ТГС в составе изучаемого нанокompозитного материала. Оказалось, что для разных кристаллографических направлений величины A и B существенно различаются. В случае $A \gg B$ интенсивность I не зависит от параметра порядка η . Для $A < B$ интегральная интенсивность $I \sim \eta^2$, и для этого случая были определены значения параметра η для отражений $(\bar{1}11)$, (131) в исследуемом температурном интервале (рис. 8). Отличительной особенностью зависимостей $\eta(T)$ по сравнению с аналогичной зависимостью для объемного ТГС — температурной зависимостью спонтанной поляризации P_s , является их размытие вблизи $T_c = 322 \text{ K}$ (рис. 8, кривые 1,2). При этом параметр η обращается в 0 при $T \sim 328 \text{ K}$ и выше этих температур уже не определяется.

Таким образом, из вида температурных зависимостей параметра η следует, что в исследуемых композитных материалах на основе пористого Al_2O_3 с включениями ТГС наблюдается расширение сегнетоэлектрической фа-

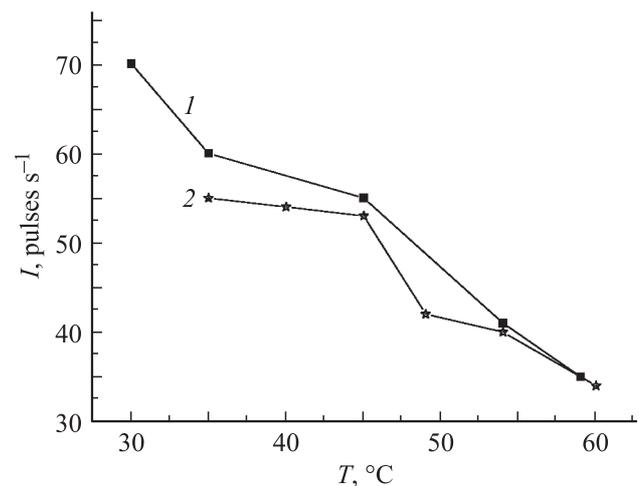


Рис. 7. Изменение интенсивности I в исследуемом температурном интервале для плоскости (040): 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

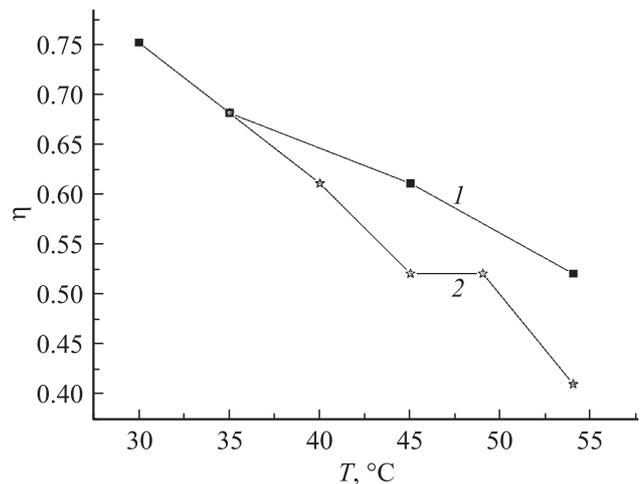


Рис. 8. Температурные зависимости параметра порядка для наноструктурированного ТГС: 1 — нагрев, 2 — охлаждение. Плоскость отражения $(\bar{1}11)$.

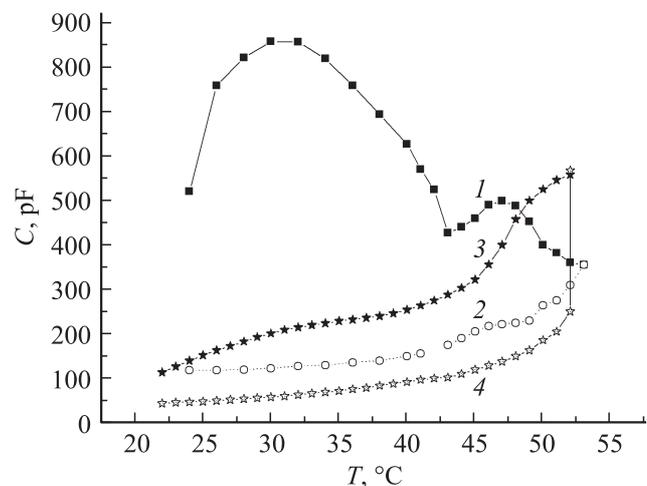


Рис. 9. Зависимости $C(T)$ для пористого оксида $\text{Al} + \text{TGC}$ — 1,2 (диаметр пор $D = 110 \text{ nm}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3 +$ сегнетова соль — 3,4 (диаметр пор $D = 40 \text{ nm}$): 1,3 — нагрев, 2,4 — охлаждение.

зы в сторону более высоких температур. Кроме того, зависимости $\eta(T)$ не совпадают при нагревании и охлаждении (рис. 8, кривые 1, 2).

При изучении диэлектрических свойств пористого Al_2O_3 с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли был обнаружен температурный гистерезис, проявляющийся в том, что кривые температурных зависимостей емкости C и проводимости G , измеренные при нагревании, располагаются выше кривых, полученных при охлаждении (рис. 9). Структурные исследования композита $Al_2O_3 + ТГС$ показывают, что наиболее вероятной причиной термического гистерезиса на зависимостях $C(T)$ и $G(T)$ является различие абсолютных значений параметра порядка η при нагреве и охлаждении в рассматриваемом температурном интервале.

4. Заключение

Рентгенодифракционные исследования пористого оксида Al с включениями ТГС и АТГС показали:

— наличие текстуры ТГС и АТГС в порах матрицы Al_2O_3 ; при осаждении в пористую подложку кристаллиты ТГС и АТГС ориентируются преимущественно в направлении [220];

— в условиях ограниченной геометрии объем элементарной ячейки ТГС увеличивается по сравнению с объемным монокристаллом; уменьшение размеров кристаллитов приводит к уширению дифракционных максимумов отражения, основной причиной которого является размерный эффект.

Температурные зависимости параметра порядка η для ТГС в пористом оксиде Al свидетельствуют о повышении температуры фазового перехода сегнетоэлектрической компоненты в композите по сравнению с массивным ТГС.

Температурный гистерезис в поведении $\eta(T)$ является наиболее вероятной причиной несовпадения температурных зависимостей емкости и проводимости исследованных композитов при термоциклировании.

Список литературы

- [1] О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, А.Н. Кускова, А.С. Сигов. *Нано- и микросистемная техника* **12**, 2 (2008).
- [2] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, А.Е. Гриднев, В.В. Чернышев, И.Е. Занин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1347 (2010).
- [3] Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин. *ФТТ* **50**, 1317 (2008).
- [4] J.F. Scott. *Ferroelectrics* **316**, 13 (2005).
- [5] M.I. Yanovskaya, L.I. Solov'eva, E.P. Kovsman, I.E. Obvinzeva, K.A. Vorotilov, N.Ya. Turova. *Integrated Ferroelectrics* **4**, 275 (1994).
- [6] К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов. *ФТТ* **51**, 1268 (2009).
- [7] M. Steinhart, Ch. Liang, G. Lynn, U. Gsele, Sh. Dai. *Chem. Mater.* **19**, 2383 (2007).
- [8] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова, А.Ю. Миллинский, Cheng Tien. *ФТТ* **52**, 1347 (2010).
- [9] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Миллинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. *ФТТ* **53**, 1146 (2011).
- [10] E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Sieradzki, E.V. Radojewska. *J. Non-Cryst. Solids*. **351**, 2703 (2005).
- [11] И.С. Желудев. *Основы сегнетоэлектричества*. Атомиздат, М. (1973). 472 с.
- [12] Е.В. Колонцова, С.В. Редько, Ю.Т. Стручков, А.И. Яновский. *Кристаллография* **35**, 209 (1990).
- [13] S. Hoshino, I. Okaya, R. Pepinski. *Phys. Rev.* **115**, 323 (1959).
- [14] S.R. Fletcher, E.T. Keve, A.C. Skapski. *Ferroelectrics* **14**, 775 (1976).
- [15] X. Solans, M. Font-Altaba, C. Miravittles, M. Aguilo. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found Crystallogr.* **40**, 153 (1984).
- [16] T. Kikuta, T. Yamazaki, N. Nakatani. *Ferroelectrics* **403**, 111 (2010).
- [17] М.С. Цедрик. *Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата*. Наука и техника, Минск (1986). 216 с.
- [18] J. Ridriguez-Carvajal. *Program FULLPROF. Version 2000, LLB CEA (Saclay)*.
- [19] Р. Джеймс. *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*. ИИЛ, М. (1950). 572 с.
- [20] A. da Costa Lamas, S.-L. Chang, S. Caticha-Ellis. *Phys. Status Solidi (a)* **68**, 173 (1981).
- [21] С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.В. Фокин, Л.Н. Коротков, М. Tovar, E.V. Colla. *Нанотехника* **1**, 18 (2006).
- [22] А.И. Бескровный, С.Г. Васильевский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, М. Tovar, E. Rysiakiewicz-Pasek, P. Jagus. *ФТТ* **52**, 1021 (2010).
- [23] *International Tables for X-ray Crystallography I* (1952); *II* (1959).