

**ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**НГУЕН ХОАЙ ТХЫОНГ**

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИТАХ С МАТРИЦЕЙ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**

**доктор физико-математических наук,**

**профессор А.С. Сидоркин**

**Воронеж – 2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Аномальные электрофизические свойства сегнетоэлектрических композитов .....	9
1.2. Теоретическое описание фазовых переходов и дисперсии диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрических композитах .....	25
Глава 2. Фазовые превращения и диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями.....	41
2.1. Получение и структура сегнетоэлектрических композитов .....	41
2.2. Методика измерений.....	46
2.3. Диэлектрические свойства композитов нанокристаллическая целлюлоза с триглицинсульфатом.....	48
2.4. Диэлектрические свойства композитов нанокристаллическая целлюлоза с нитритом натрия .....	58
Глава 3. Дисперсия диэлектрической проницаемости композитов из нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями .....	66
3.1. Методика измерений.....	66
3.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости композитов нанокристаллическая целлюлоза с триглицинсульфатом .....	67
3.3. Дисперсия диэлектрической проницаемости композитов нанокристаллическая целлюлоза с нитритом натрия.....	85
3.4. Влияние влажности на электрофизические свойства композитов, полученных из матрицы нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями.....	93
Основные результаты работы .....	102
Литература .....	104

## **Введение**

**Актуальность темы.** Переход от микро- к наноэлектронике в существенной степени связан с развитием технологий получения новых материалов, в частности, нанокompозитов, позволяющих значительным образом менять свойства используемых материалов в соответствии с потребностями практики на основе использования размерных эффектов на наноуровне. Среди указанных материалов особое место занимают композиты с сегнетоэлектриками в качестве внедренной компоненты, для которых за счет размягченности кристаллической решетки вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние диапазон вариации свойств гетерогенного материала оказываются особенно большим.

В основе изменений указанных материалов лежат значительные изменения структуры сегнетоэлектриков на наноразмерном уровне, выражающиеся в изменении расстояний и симметрии расположения атомов в наночастицах. Другим важным фактором, отличающим свойства нанокompозитов от однородных монокристаллов, является взаимодействие наномасштабного включения с матрицей. При уменьшении размеров частиц композита растет доля поверхностных атомов и соответственно вклад поверхности в его свойства.

Указанное взаимодействие может иметь разную направленность. В случае возникновения связей между матрицей и включением их взаимодействие может приводить к фиксации полярного состояния и, таким образом, к его затягиванию в высокотемпературную область, т.е. к росту точки Кюри. В случае слабых химических связей между компонентами композита на передний план выходит различие в поляризации компонент. Обрыв вектора поляризации на границе полярного включения создает деполяризующие поля, которые стремятся опрокинуть возникающую при фазовом переходе поляризацию, т.е. приводят к понижению точки Кюри.

Отличительной особенностью сегнетоэлектрических композитов, как систем с выраженными границами между различными фазами, является

наличие значительной дисперсии диэлектрической проницаемости в широком интервале частот, обусловленной миграционной поляризацией Максвелла – Вагнера на низких частотах измерительного поля. Наличие упомянутой дисперсии при более высоких частотах предположительно связывается с особенностями движения доменных границ в сегнетоэлектрических включениях композитов.

В литературе изучению указанных аномалий посвящено сравнительно мало исследований, хотя именно частотные зависимости диэлектрических свойств лежат в основе потенциальных применений данных материалов в системах связи и электронной технике.

До настоящей работы для создания матричных сегнетоэлектрических композитов использовались в основном матрицы пористого оксида алюминия, кремния, стекла, опала. Использование нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в качестве матрицы для создания электрических композитов является относительно новым шагом. Его привлекательность связана с тем, что в отличие от ранее использованных нанопористых матриц, свойства нанокристаллической целлюлозы, как и свойства водородсодержащих сегнетоэлектриков, во многом определяются водородными связями. Поэтому сравнительное исследование свойств нанокompозита на основе нанокристаллической целлюлозы с водородсодержащим (триглицинсульфат - ТГС) и неводородсодержащим сегнетоэлектриком (нитрит натрия -  $\text{NaNO}_2$ ) представляет определенный интерес.

Исследования по теме диссертационной работы поддерживались грантом Российского научного фонда № 14-12-00583 (2014-2016 гг.) на тему «Получение и исследование новых функциональных сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов с перестраиваемыми электрическими, магнитными и механическими характеристиками».

**Целью настоящей работы** является исследование дисперсии диэлектрической проницаемости композитов, полученных из нанопористой

матрицы в виде нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями триглицинсульфата и нитрита натрия.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **основные задачи**:

- получение сегнетоэлектрических композитов из гель-пленки нанокристаллической целлюлозы с разной ориентацией ее наноканалов относительно поверхности образца с включениями водородсодержащего (триглицинсульфата) и неводородсодержащего (нитрита натрия) сегнетоэлектриков;

- исследования структуры и диэлектрических свойств полученных сегнетоэлектрических композитов;

- исследование дисперсии диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических композитов в низко- и инфранизкочастотном диапазонах ( $10^{-3} - 10^6$  Гц) при различных температурах;

- исследование влияния влажности на электрофизические свойства указанных сегнетоэлектрических композитов.

**Объект и методики исследования.** В качестве нанопористой матрицы была выбрана нанокристаллическая бактериальная целлюлоза *Acetobacter Xylinum*, а в качестве сегнетоактивного наполнителя использовались триглицинсульфат ( $T_C = +49$  °С), нитрит натрия ( $T_C = +164$  °С).

Температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь приготовленных образцов исследовались с помощью цифрового моста LCR-821. Исследования петель диэлектрического гистерезиса проводились с использованием стандартной схемы Сойлера – Тауэра на частоте 50 Гц. Исследование поверхности образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM - 6380LV. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical с антикатодом  $CuK_{\alpha 1}$  (длина волны  $\lambda = 1.54$  Å). Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости проводились с помощью анализатора импеданса «Solartron - 1260» с диэлектрическим интерфейсом «DielectricInterface - 1296».

**Научная новизна работы.** Все основные результаты данной работы являются новыми. В настоящей работе впервые:

- получены матричные сегнетоэлектрические композиты на основе матрицы в виде нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями;

- изучены закономерности диэлектрической релаксации в полученных сегнетоэлектрических композитах в низко- и инфранизкочастотном диапазоне ( $10^{-3} - 10^6$  Гц);

- исследовано влияние влажности на температурное поведение диэлектрической проницаемости и диэлектрическую релаксацию в сегнетоэлектрических композитах с нанокристаллической целлюлозой в качестве матрицы.

**Практическая ценность работы:**

- результаты работы открывают возможность создания матричных сегнетоэлектрических композитов с использованием распространенных природных материалов в виде целлюлозы в качестве нанопористой матрицы;

- результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических композитов могут быть использованы для совершенствования элементной базы разработчиками радиотехнических устройств.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Повышение температуры фазового перехода в композите НКЦ+ТГС по сравнению с чистым ТГС обусловлено фиксацией поляризации в сегнетоэлектрических включениях взаимодействием матрицы с сегнетоэлектрическими наночастицами через систему присутствующих и в матрице, и в триглицинсульфате водородных связей.

2. Понижение температуры фазового перехода в композите НКЦ+NaNO<sub>2</sub> обусловлено опрокидыванием поляризации деполяризующим полем связанных зарядов на поверхности включения.

3. Электрические свойства композитов на основе матрицы НКЦ с

сегнетоэлектрическими включениями проявляют анизотропное поведение в зависимости от ориентации наноканалов относительно поверхности образца.

4. Наличие характерной для объемного триглицинсульфата релаксации в композите с включением триглицинсульфата в области частот от 10 Гц до 1 МГц обусловлено движением доменных границ в сегнетоэлектрических включениях в данном композите.

5. Дисперсия диэлектрической проницаемости нанокompозитов на низких и инфра низких частотах обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера.

6. Изменение состояния влажности образца оказывает влияние на электрофизические свойства исследуемых композитов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационного исследования докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях: Международных научно-технических конференциях «INTERMATIC» (Москва, 2013, 2014, 2015 г.); 13-ой Международной конференции по сегнетоэлектричеству «IMF-13» (Польша, 2013 г.); Международном семинаре по релаксорным сегнетоэлектрикам «IWRP-2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.); Международной научно-технической школе-конференции «МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ - 2014» (Москва, 2014 г.); Международной конференции по силовой микроскопии пьезоотклика и наноразмерным явлениям в полярных материалах «PFM-2014» (Екатеринбург, 2014 г.); 20-ой Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков «ВКС-XX» (Красноярск, 2014 г.); Международном симпозиуме по интегрированным функциональностям и семинаре по силовой микроскопии пьезоотклика «ISAF/ISIF/PFM 2015» (Сингапур, 2015 г.); 2-ом Российско-Китайском семинаре по диэлектрическим и сегнетоэлектрическим материалам «Ru-CnWDFM 2» (Воронеж, 2015 г.), 1-ом Международном симпозиуме по физике хранения данных (Франция, 2015 г.), 13-ом Российско/СНГ/Балтийско/Японском симпозиуме по сегнетоэлектричеству (RCBJSF) и Международном семинаре по релаксорным сегнетоэлектрикам

(IWRF) (Япония, 2016 г.), 2-ой Международной конференции по достижениям в области функциональных материалов (Южная Корея, AFM-2016).

**Публикации.** Научные результаты работы опубликованы в 6-ти статьях в журналах: «Физика твердого тела» и «Ferroelectrics», входящих в перечень ВАК и 5-х статьях в материалах международных конференций.

**Личный вклад автора.** Все включенные в диссертацию данные получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор проводил все экспериментальные измерения, обработку и анализ результатов. Приготовление образцов проводилось автором совместно с к.ф.-м.н. доц. Миловидовой С.Д. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., проф. Сидоркиным А.С.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем составляет 116 страниц машинописного текста, включая 65 рисунков и 38 формул, 3 таблицы. Список литературы содержит 100 наименований.



## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Аномальные электрофизические свойства в сегнетоэлектрических композитах

В последнее время наблюдается бурное развитие «умных» материалов с удивительными характеристиками, позволяющими создать новые виды устройств наноэлектроники, систем хранения и обработки информации нового поколения. Большую роль в этом процессе играют функциональные сегнетоэлектрические композиты. Главной причиной, объясняющей, почему сегнетоэлектрические нанокompозиты становятся объектом интенсивного изучения, является широкий спектр изменения свойств данных материалов по сравнению с объемными сегнетоэлектриками из-за размерных эффектов в системе наночастиц и также их взаимодействия между собой и с диэлектрическим окружением. Значительным изменениям, особенно вблизи фазового перехода в таких сегнетоэлектрических наноструктурах подвергаются практически все диэлектрические характеристики материалов по сравнению с объемными данными, в том числе спонтанная поляризация, доменная структура, диэлектрическая восприимчивость и т. д. При уменьшении размеров частиц происходит рост доли поверхностных атомов и соответственно вклада поверхности в их свойства. При некоторых критических размерах частиц могут исчезать сегнетоэлектрические свойства.

Одним из эффективных вариантов получения указанных материалов является внедрение сегнетоэлектрических частиц в различные пористые матрицы. Преимуществом использования таких материалов является возможность за счет выбора типа матрицы регулировать размеры, форму и взаимное расположение включений сегнетоэлектрика. При этом наиболее распространенными матрицами в сегнетоэлектрических композитах до сих пор являлись пористые оксид алюминия, кремний, стекло, опал, в которые внедряются различные классические сегнетоэлектрики, такие как триглицинсульфат, сегнетовая соль, нитрит натрия, дигидрофосфата калия

(KDP) [1-13]. Большой интерес представляет также перспектива создания сегнетоэлектрических композитов на основе устойчивых зольей различной нанодисперсности по смесевой технологии. В таких структурах функциональные параметры материала определяются размерными эффектами в наночастицах и характером взаимодействия между компонентами состава [14-19]. В последнее время, диэлектрическими компонентами, которые используются для получения смесевых композитов в качестве армирующих материалов, улучшающих электрофизические параметры композитов, являются полимерные матрицы, такие как поливиниловый спирт [17,19], эпоксидная и полиэфирная смолы [20-24], поливинилиденфторид-трифторэтилен (ВДФ/ТФЭ) [25-27], биоразлагаемые полиэстер поли (3-гидроксibuтират-со-3-гидроксигексаноат) (PHВННх) [28].

Аномальные свойства в области фазового перехода сегнетоэлектрических нанокompозитов в настоящее время становится объектом интенсивного изучения. Одной из таких аномалий является смещение температуры фазового перехода относительно точки Кюри объемных сегнетоэлектриков и его размытие, что практически наблюдается во всех композитах с включениями сегнетоэлектрических наночастиц. При наличии химических взаимодействий сегнетоэлектрических наночастиц с диэлектрическим окружением обычно появляется смещающее поле, способствующее фиксации поляризованного состояния молекул сегнетоэлектрика, приводящее в результате к смещению температуры фазового перехода в область более высоких температур по сравнению с объемными образцами. Такое смещение наблюдается в большинстве как матричных, так и смесевых композитов для различных сегнетоэлектриков, таких как триглицинсульфат, сегнетова соль, KDP, нитрат калия [1-19] и изменяется от нескольких градусов до температуры разложения сегнетоэлектрических включений. Например, для сегнетовой соли, внедренной в нанопористый оксид алюминия, в которой

сегнетоэлектрические свойства включений сегнетовой соли сохраняются вплоть до полного разложения [29].

В другом случае, температура фазового перехода может быть смещена в обратную сторону. При этом отсутствуют силы, противодействующие влиянию деполяризующего поля, отвечающему за понижение температуры фазового перехода. Типичным примером является нитрит натрия, строение молекул которого достаточно компактно, что затрудняет образование новых химических связей [1]. В некоторых случаях, например, при внедрении нитрита натрия в нанопористое стекло наблюдался только рост в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, никаких аномалий диэлектрической проницаемости, указывающих на наличие сегнетоэлектрического фазового перехода, не наблюдалось [30] (рис. 1). Однако результаты дифрактометрических исследований свидетельствуют о понижении температуры фазового перехода в данном композите [31].

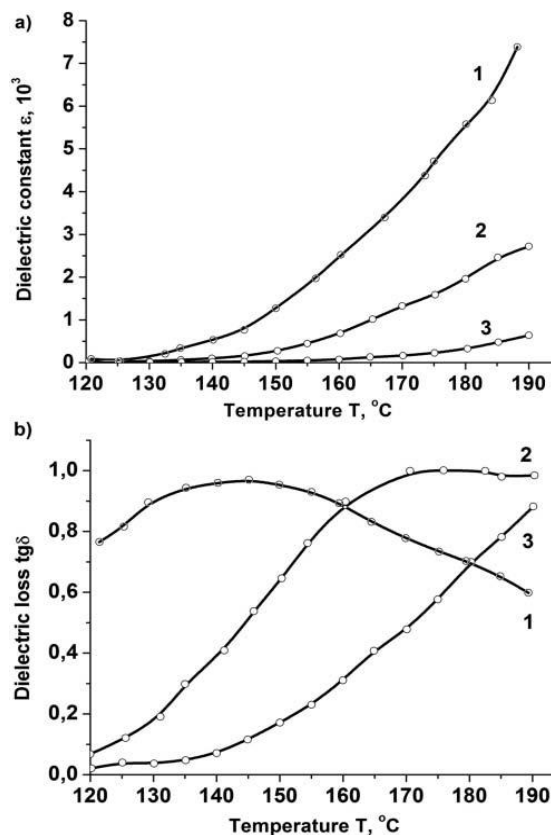


Рисунок 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaNO}_2$  на различных частотах [30].

Понижение температуры фазового перехода наблюдалось и в других композитах, таких как нанопористое стекло с гидросульфатом аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , в котором нижний фазовый переход смещается в область более низких температур [2,6,32] и в нанокompозитах МСМ-41 с нитритом калия [8].

Следует отметить, что изменение температуры фазового перехода в зависимости от размера частиц при наличии химических взаимодействий сегнетоэлектрических наночастиц с диэлектрическим окружением обладает сложным характером. Например [11], для внедренных в нанопористую матрицу стекла наночастиц KDP, температура фазового перехода увеличивается при первоначальном уменьшении радиуса частиц до определенного значения и затем уменьшается при дальнейшем уменьшении размера частиц (рис. 2).

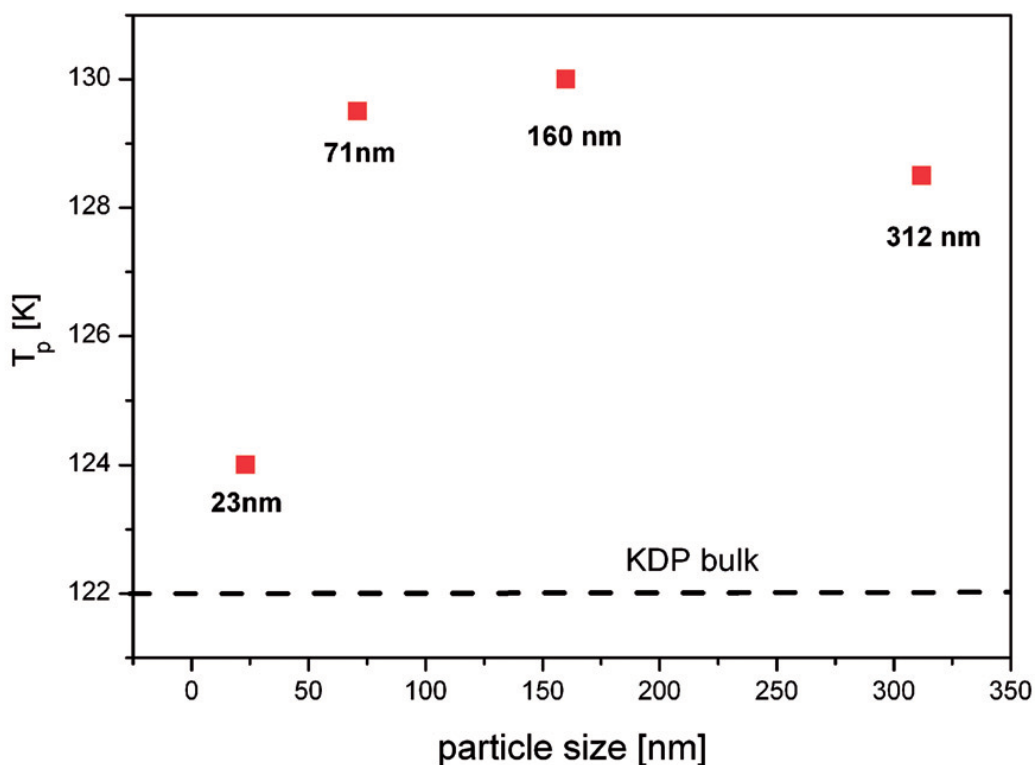


Рисунок 2. Зависимость температуры фазового перехода наночастиц KDP в нанопористой матрице стекла от их радиуса [11].

В нескольких случаях, температура фазового перехода одного сегнетоэлектрика, внедренного в одну и ту же матрицу смещается в область

либо более, либо менее высоких температур. Это объясняется тем, что на смещение температур фазовых переходов в ограниченной геометрии оказывают существенное влияние не только размеры, геометрия пор и взаимодействие между диэлектрическим окружением и наночастицами, но и другие факторы, такие как степень упорядочения частиц в порах и заполнение пор. В работе [8] проведены сравнительные исследования фазовых переходов в нанокompозитах, представляющих собой  $\text{KNO}_3$ , внедренный в пленки MCM-41 толщиной  $10 \mu\text{m}$  на алюминиевой подложке с однонаправленными порами размером  $4.0 \text{ nm}$ , и в нанокompозитах, полученных в виде заполненных  $\text{KNO}_3$  прессованных порошков MCM-41 с порами размером  $3.7 \text{ nm}$ . Структурный фазовый переход при нагреве смещался относительно перехода в объемном  $\text{KNO}_3$  в сторону низких температур для нитрата калия в пленке и в сторону высоких температур для нанокompозита на основе прессованного MCM-41 (рис. 3).

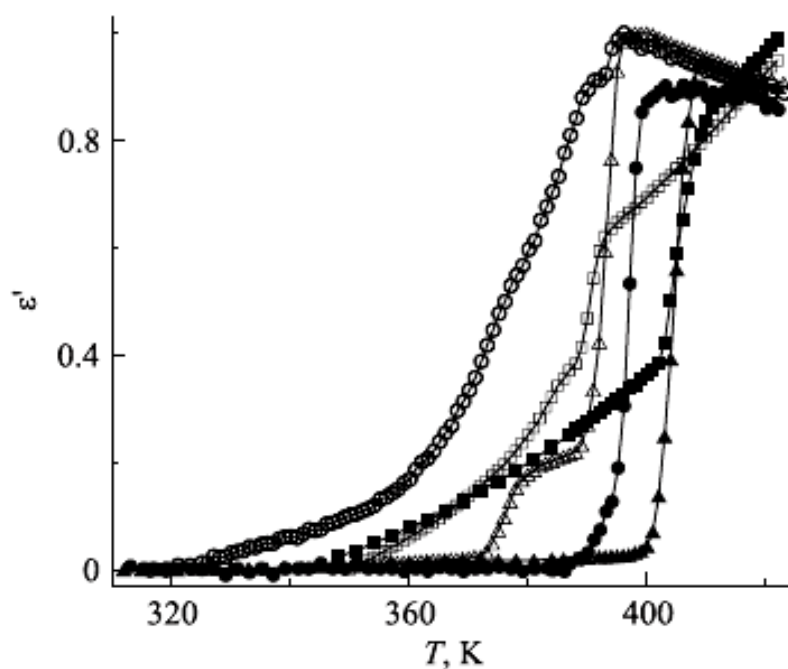


Рисунок 3. Температурные зависимости приведенной линейной диэлектрической проницаемости для  $\text{KNO}_3$  в порах пленки MCM-41 (кружки), в порах прессованного порошка MCM-41 (квадраты) и для объемного  $\text{KNO}_3$  (треугольники) на частоте 1 МГц. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение.

Смещение фазового перехода сегнетоэлектриков в ограниченной геометрии наблюдается не всегда. Авторы работы [2] показали, что температура верхнего фазового перехода второго рода для внедренных в нанопористые матрицы частиц гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  остается неизменной при уменьшении размера пор матрицы (рис. 4), что соответствует коротким длинам экстраполяции и отсутствию изменений обменных интегралов по поверхности частиц в рамках теории Ландау и модели Изинга в изолированных малых частицах соответственно.

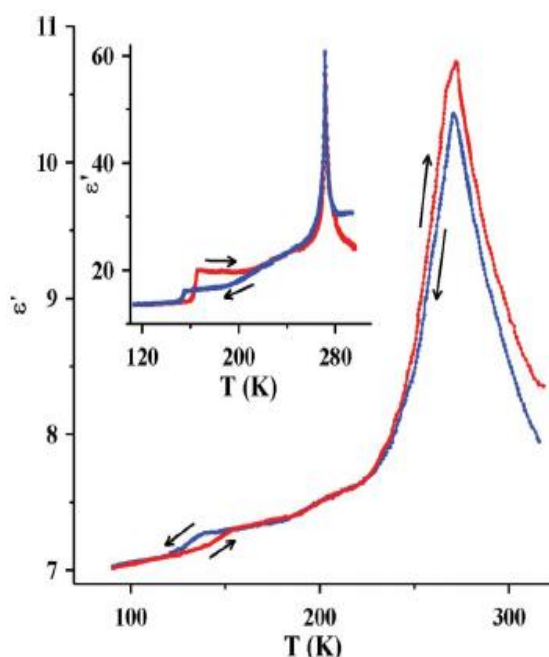


Рисунок 4. Температурные зависимости при нагреве и охлаждении для внедренных в нанопористое стекло частиц  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . На вставке – для объемного  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  [2].

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что на род фазового перехода оказывается влияние размерные эффекты. В работе [32] приведены экспериментальные результаты об аномальных изменениях энтропии (рис. 5) и теплоемкости при фазовом переходе для композитов  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , внедренного в различные нанопористые матрицы с разными размерами пор при сравнительном анализе с объемным  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и композитов на его основе, что указывает на изменение рода фазового перехода  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  на нанометровом уровне.

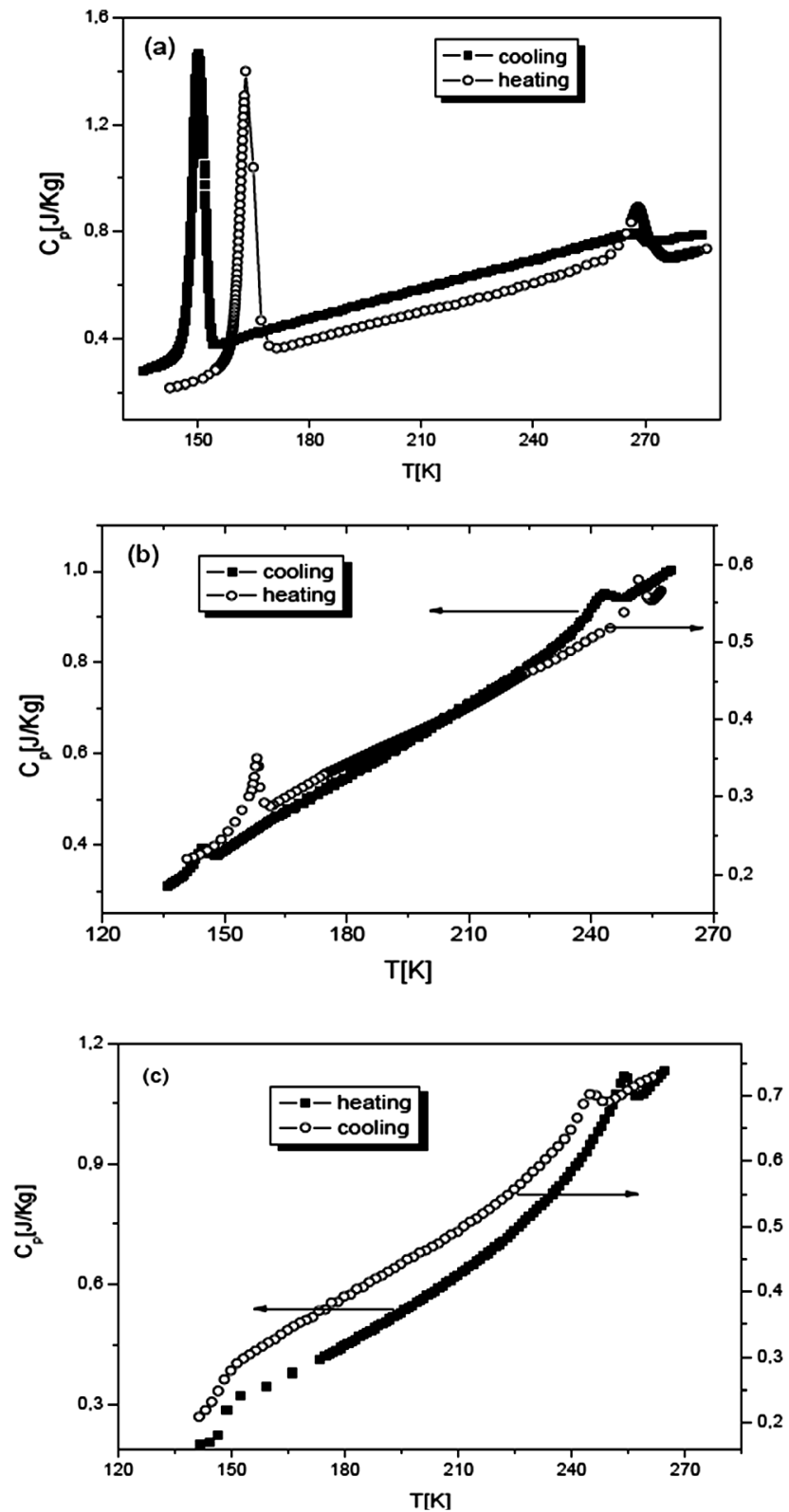


Рисунок 5. Зависимости теплоемкости от температуры в объемном  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (a) и в композитах с  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , внедренным в поры разных размеров: 160 нм (b) и 23 нм (c) [32].

Согласно полученным данным, род верхнего фазового перехода изменяется со второго на первый при уменьшении размера пор. Однако вопрос о природе этого эффекта до сих пор остается открытым. В работе [33] приведены экспериментальные результаты, указывающие на наличие влияния размерных эффектов на изменение рода фазового перехода. Наоборот, авторы в работах [34,35] подтверждали, что размерные эффекты не имеют никакого значения в изменении рода фазового перехода. В частности, авторы работы [33] показали, что род фазового перехода сильно изменяется при изменении степени зажатия со стороны композитных компонентов на частицы  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , что коррелирует с обсуждениями в рамках теории Ландау-Гинзбурга-Девошира, в которой значения и знаки коэффициентов в выражении свободной энергии зависят от степени зажатия сегнетоэлектрических включений, что указывает на изменение рода фазового перехода.

Размерные эффекты, возникающие при уменьшении размера сегнетоэлектриков до нанометрового уровня и взаимодействия сегнетоэлектрических наночастиц с диэлектрическим окружением и между собой приводят к изменению и характерных для объемных сегнетоэлектриков характеристик релаксации, таких как смещение частоты релаксации, значительной дисперсии диэлектрической проницаемости, возникновению новых типов дисперсии. Состояние сегнетоэлектриков на наноразмерном уровне обладает сложным характером. Проведенные экспериментальные исследования структуры методами ядерного магнитного резонанса и ИК-спектроскопии [1,36-38] показали, что в сегнетоэлектрических наночастицах обычно существует два состояния: объемное состояние, соответствующее объемному сегнетоэлектрику, и второе – «возбужденное», обусловленное активностью поверхностных атомов. Уменьшение размера частиц приводит к росту доли поверхностных атомов и соответственно вклада поверхности в их свойства (рис. 6).



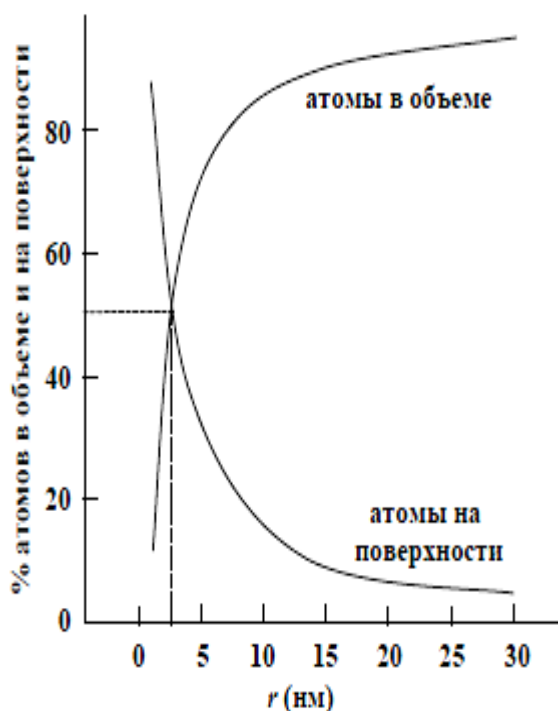


Рисунок 6. Соотношение атомов в объеме и на поверхности для наночастиц при уменьшении их размеров.

Последнее может играть большую роль в дисперсии диэлектрической проницаемости из-за высокой подвижности поверхностных ионов, приводящей к росту проводимости в композитах, и в результате, к увеличению значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, особенно на низких частотах по сравнению с объемными сегнетоэлектриками.

Самым типичным примером для указанной аномалии является нитрит натрия в ограниченной геометрии. Многие работы [31,35-37] посвящены сосуществованию двух фаз в наночастицах  $\text{NaNO}_2$ : кристаллической, соответствующей состоянию объема  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрической фазе и расплавленной фазы с наличием ионов натрия высокой подвижности, отвечающей наблюдаемым значительной дисперсии диэлектрической проницаемости (рис. 7), резкому росту проводимости при увеличении температуры (рис. 8) и также снижению температуры фазового перехода и температуры плавления по сравнению с объемным нитритом натрия.

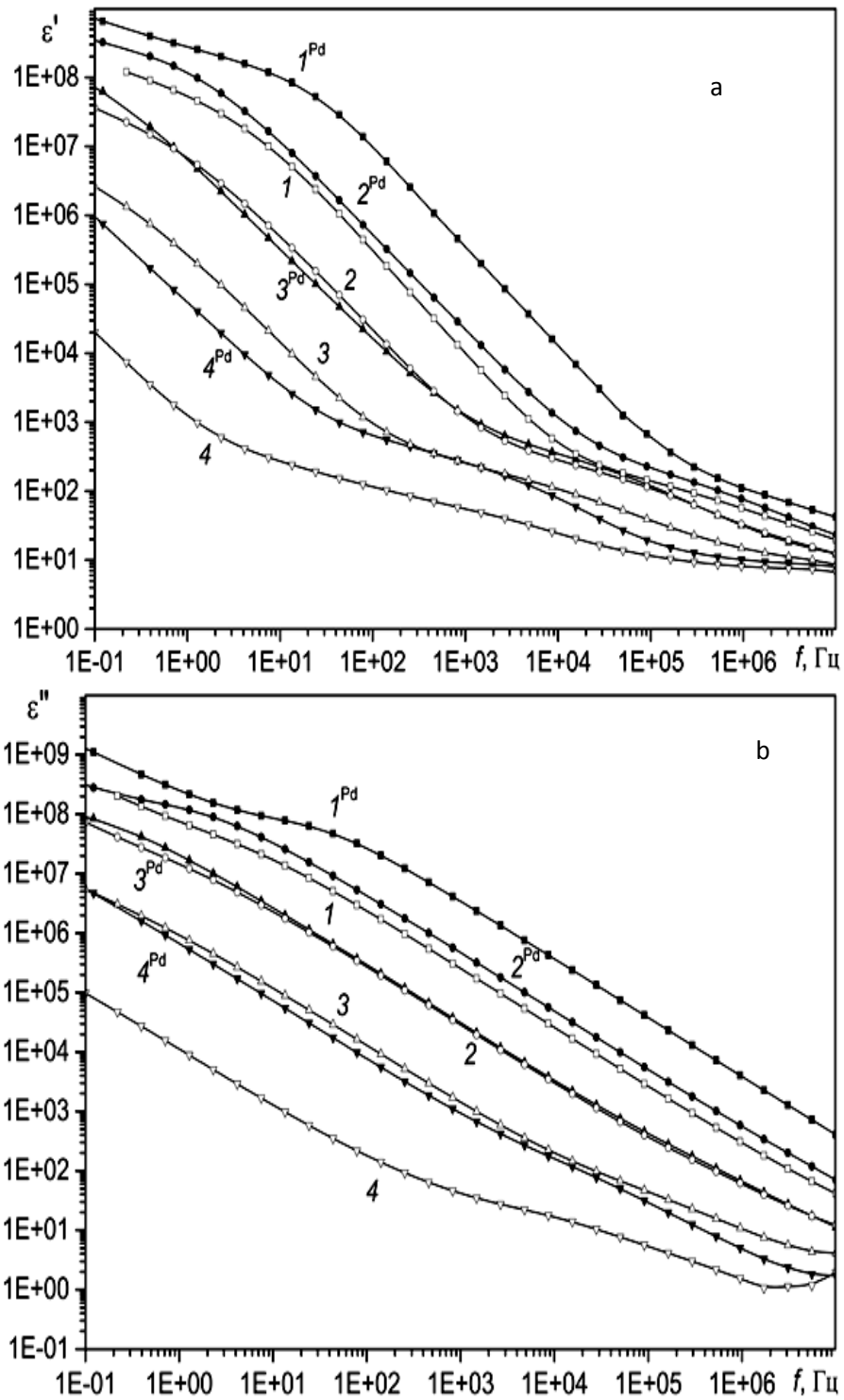


Рисунок 7. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости пористого стекла с нитритом натрия (1-4) и пористого стекла с палладием и нитриом натрия ( $1^{Pd}$ – $3^{Pd}$ ,  $5^{Pd}$ ) для нескольких температур, К: 350(1,  $1^{Pd}$ ), 400(2,  $2^{Pd}$ ), 450(3,  $3^{Pd}$ ), 483(4) [5].

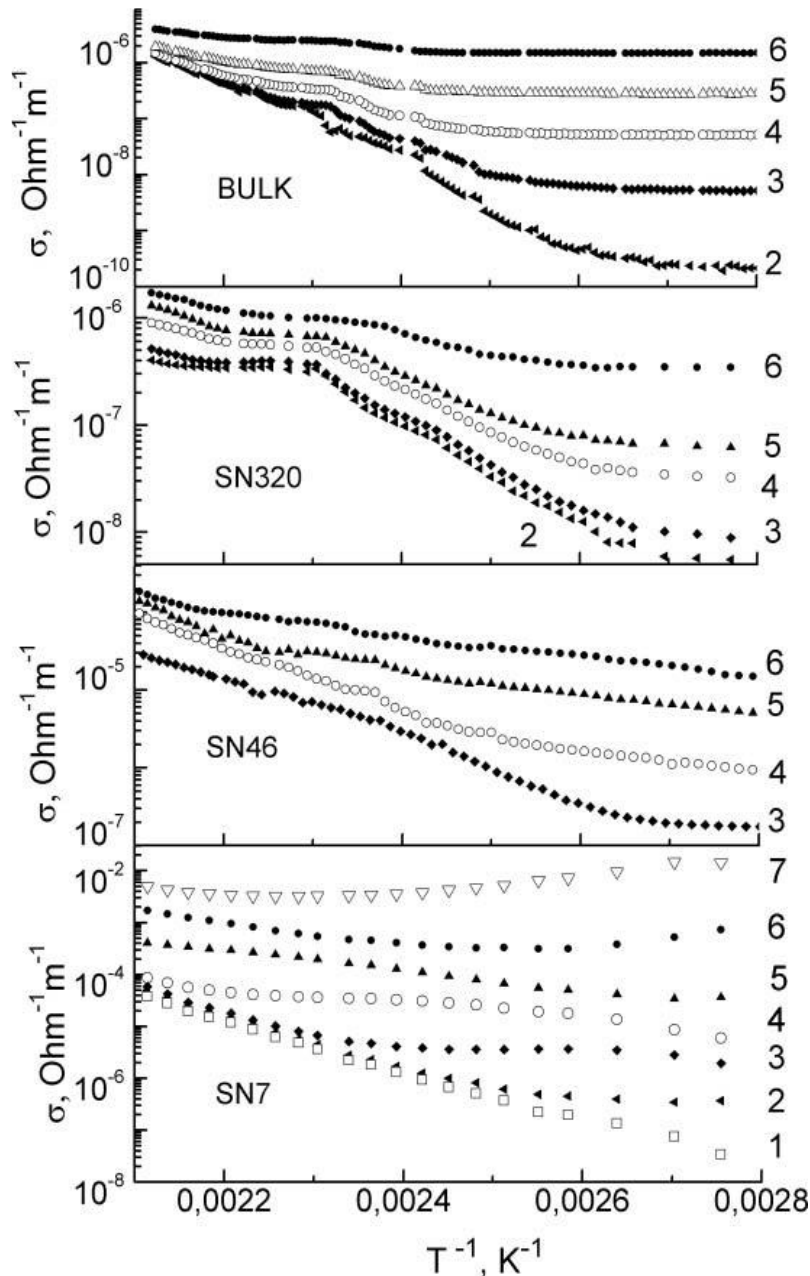


Рисунок 8. Зависимости проводимости на частоте 1 МГц для объемного  $\text{NaNO}_2$  и матрицы нанопористого стекла с введенными в поры рамерами 320, 46, 7 нм частицами  $\text{NaNO}_2$  на частотах: 1 (1), 25 (2), 500 Гц (3); 1 (4), 10 (5), 100 (6) и 1000 кГц (7) [10].

Проводимость в композитах с включением наночастиц  $\text{NaNO}_2$  значительно увеличивается при уменьшении размера частиц, что обусловлено ростом доли поверхностного слоя и активности ионов натрия на поверхности частиц. На низких частотах, при уменьшении размера частиц до некоторого критического значения, проводимость мало зависит от изменения частоты (рис. 8), что указывает на наличие статической проводимости. Кроме

того, полученные значения энергии активации меньше, чем у объемного нитрита натрия.

Другим примером являются внедренные в нанопористые стекла частицы  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и KDP, для которых дисперсия диэлектрической проницаемости наблюдалась как в сегнетофазе, так и парафазе, что обусловлено ростом ионной проводимости при уменьшении размера частиц (рис. 9 и рис. 10).

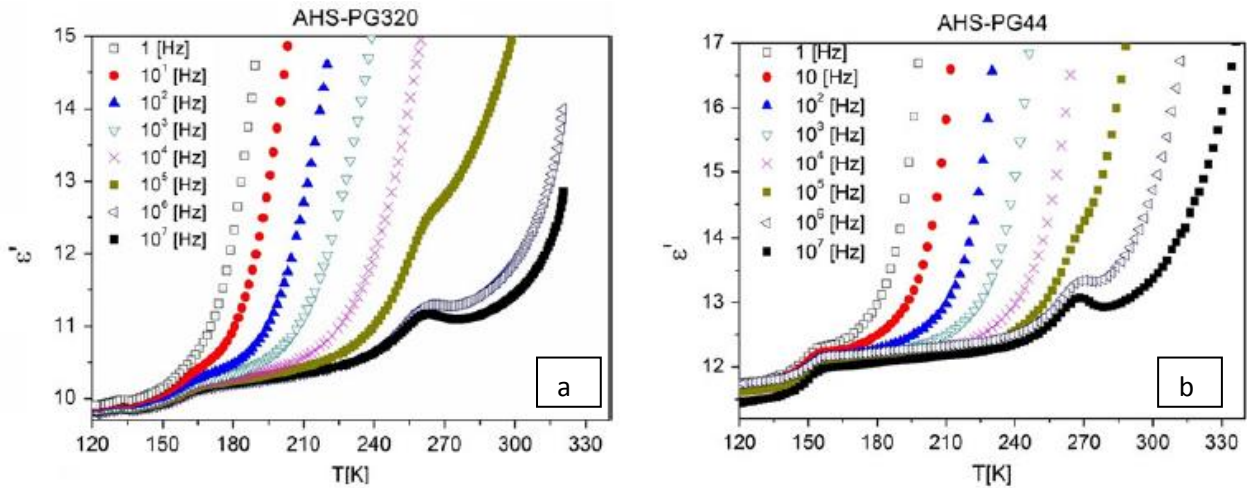


Рисунок 9. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для композитов на основе нанопористых стекол разных размеров пор: 320 нм (а) и 44 нм (б) с гидросульфатом аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  на различных частотах [6].

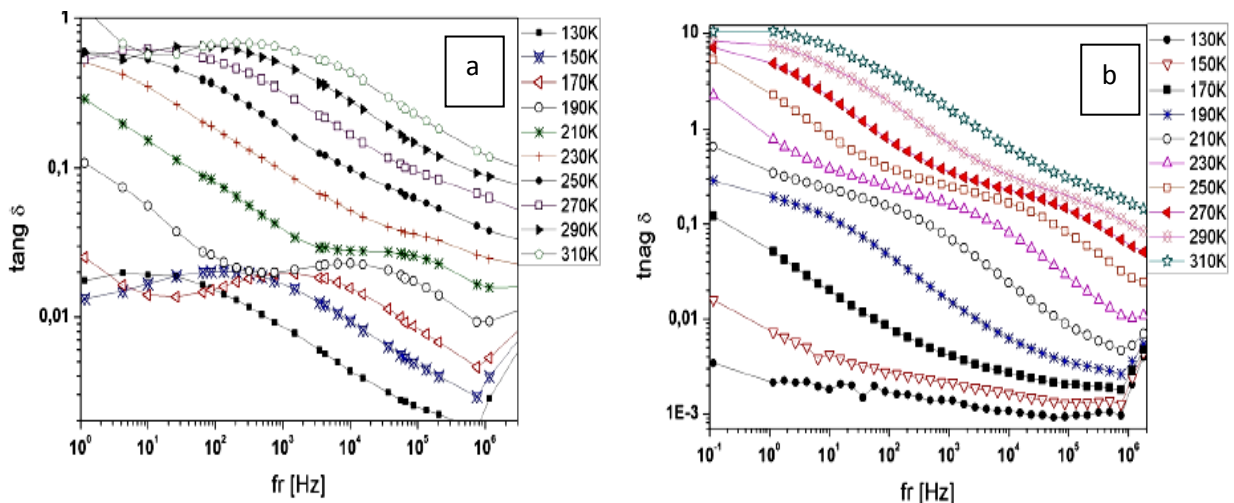


Рисунок 10. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для композитов на основе нанопористых стекол с гидросульфатом аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  при различных температурах с размерами пор 320 нм (а) и 44 нм (б) [32].

Указанная значительная дисперсия диэлектрической проницаемости при наличии проводимости в гетерогенных системах как в композитах обычно обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера. При этом носители заряда накапливаются на границах компонент и дают вклад в поляризацию, т.е. приводят к увеличению диэлектрической проницаемости материалов. В гетерогенных материалах такой вклад пропорционален объему границ между компонентами и спонтанной поляризации сегнетоэлектрических включений [16].

В последнее время интенсивно исследуется дисперсия диэлектрической проницаемости в композитах на основе наночастиц  $\text{BaTiO}_3$ , внедренных в различные полимерные матрицы из эпоксидной и полиэфирной смолы [20-24], поливинилиденфторид-трифторэтилен (ВДФ/ТФЭ) [25-27], биоразлагаемые полиэстер поли (3-гидроксibuтират-со-3-гидроксигексаноат) (РНВННх) [28] и даже в жидкие сегнетоэлектрические кристаллы в виде нанокolloидов [39]. Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  является одним из наиболее используемых материалов в современных электронных и технических устройствах. Перспектива улучшения параметров устройств при использовании наноразмерного  $\text{BaTiO}_3$  повышает требования к чистоте, дефектности и величине диэлектрических параметров этого материала.

Одной из особенностей для наночастиц  $\text{BaTiO}_3$ , внедренных в полимерные матрицы, является сложный спектр дисперсии диэлектрической проницаемости, характерный как для полимерных матриц, так и для их взаимодействия с наночастицами  $\text{BaTiO}_3$ , приводящего к возникновению новых типов релаксации. Например, в работе [23] приведены экспериментальные результаты исследований электрофизических свойств для композита на основе эпоксидной смолы с  $\text{BaTiO}_3$ , для которого в спектре дисперсии диэлектрической проницаемости наблюдалось наличие четырех процессов релаксации, связанных с движением небольших участков полимерной цепи ( $\gamma$ -мод), перестройкой боковых полярных полимерных групп ( $\beta$ -мод), переход в стеклообразное состояние ( $\alpha$ -мод) и миграционной

поляризации по механизму Максвелла-Вагнера (рис. 11). Для композитов других полимерных матриц с  $\text{BaTiO}_3$  может отсутствовать один или несколько из них.

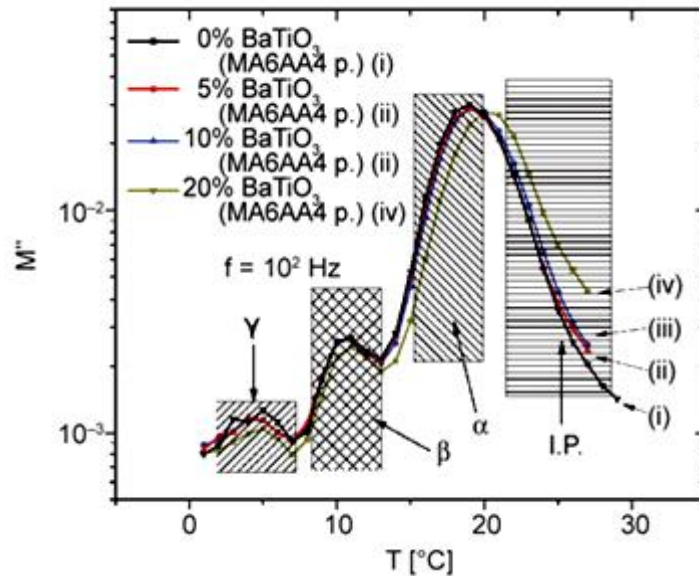


Рисунок 11. Температурные зависимости мнимой части электрического модуля для композитов эпоксидной смолы с  $\text{BaTiO}_3$  с разными концентрациями  $\text{BaTiO}_3$  [23].

Одним из методов улучшения электрофизических параметров для данных композитов является поверхностное модифицирование наночастиц  $\text{BaTiO}_3$ . Наиболее перспективный из этого метода заключается в нанесении на наночастицы  $\text{BaTiO}_3$  слоя молекул, что приводит к изменению характеристик на границах наночастиц и между частицами и матрицей, приводящему к изменению электрофизических свойств композитов. В работе [27] проводился сравнительный анализ композитов поливинилиденфторид - трифторэтилен с немодифицированными и поверхностно-модифицированными добавлением 1% силанов наночастицами  $\text{BaTiO}_3$  60% по объему. Структура  $\text{BaTiO}_3$  не изменяется после модифицирования наночастиц (рис. 12). Однако максвелл-вагнеровская релаксация на низких частотах значительно подавляется из-за перераспределения носителей заряда на границах между компонентами. При этом, значения диэлектрических потерь значительно снижаются.

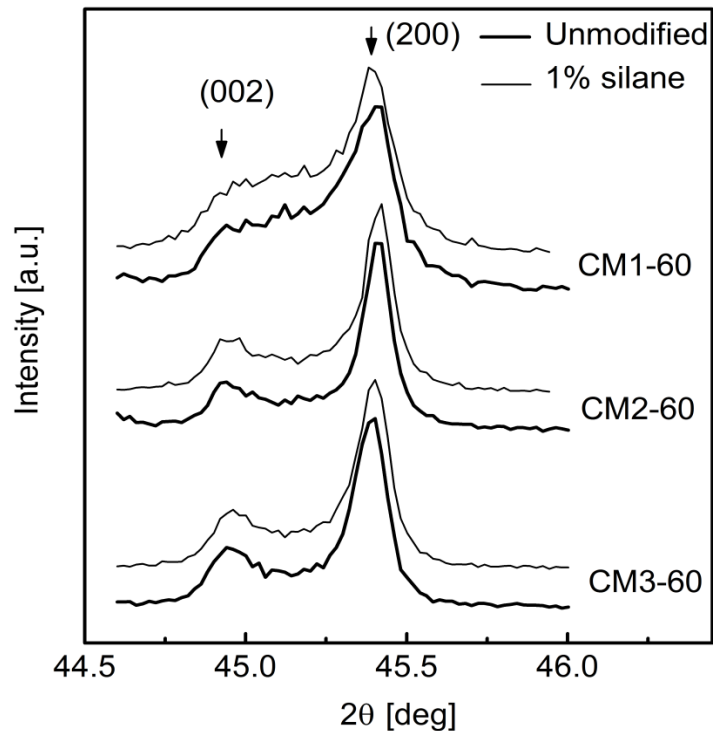


Рисунок 12. Дифрактограмма для пленок композитов поливинилиденфторид - трифторэтилен с немодифицированными и поверхностно-модифицированными наночастицами  $\text{BaTiO}_3$  60% по объему с добавлением 1% силана для различных образцов [27].

Следует отметить, что на дисперсию диэлектрической проницаемости оказывает значительное влияние концентрация  $\text{BaTiO}_3$ . При большой концентрации  $\text{BaTiO}_3$  (больше, чем порог перколяции) доминируют характерные для объемных  $\text{BaTiO}_3$  процессы релаксации и характерная для гетерогенных материалов максвелл-вагнеровская релаксация [28,40]. При концентрации, меньшей порога перколяции обычно наблюдаются все указанные выше типы релаксации. Таким образом, для композитов полимерных матриц с  $\text{BaTiO}_3$  включениями, многие аномальные свойства могут объясняться в рамках теории перколяции.

Высокая диэлектрическая проницаемость является одним из преимуществ для применения композитных материалов на практике. Для гетерогенных материалов высокая диэлектрическая проницаемость обычно обусловлена максвелло-вагнеровской поляризацией. При этом увеличение носителей заряда в композитах приводит к повышению не только значений

диэлектрической проницаемости, но и значений диэлектрических потерь. Для того, чтобы повышать диэлектрическую проницаемость и снижать диэлектрические потери при создании композитов используют графен [40-42]. Графен является двумерной аллотропной модификацией углерода, образованной слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации и соединенных посредством  $\sigma$  и  $\pi$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Графен обладает большой механической жесткостью, рекордно большой теплопроводностью ( $\sim 1$  ТПа и  $5 \cdot 10^3$  Вт.м<sup>-1</sup>.К<sup>-1</sup> соответственно) и высокой подвижностью носителей заряда. Графен в этом случае играет роль армирующего материала и значительно влияет на свойства функциональных компонентов при непосредственном участии в образовании структуры композитов на атомном уровне, и таким образом, позволяет получить необходимые для практики свойства материалов (рис. 13).

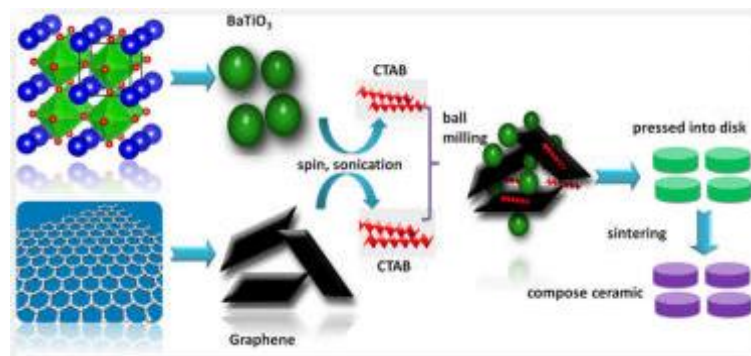


Рисунок 13. Схема получения нанокompозитов на основе графена и титаната бария [41].

Из-за того, что графен обладает высокой подвижностью носителей заряда, композиты на его основе обладают высокой проводимостью, приводящей к увеличению значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 14a). Однако значения тангенса угла диэлектрических потерь в данном материале достаточно малы (рис. 14b). Дело в том, что графен играет ключевую роль в повышении диэлектрической проницаемости, а наличие наночастиц BaTiO<sub>3</sub> снижает потери, что позволяет создать перспективные для практики материалы.



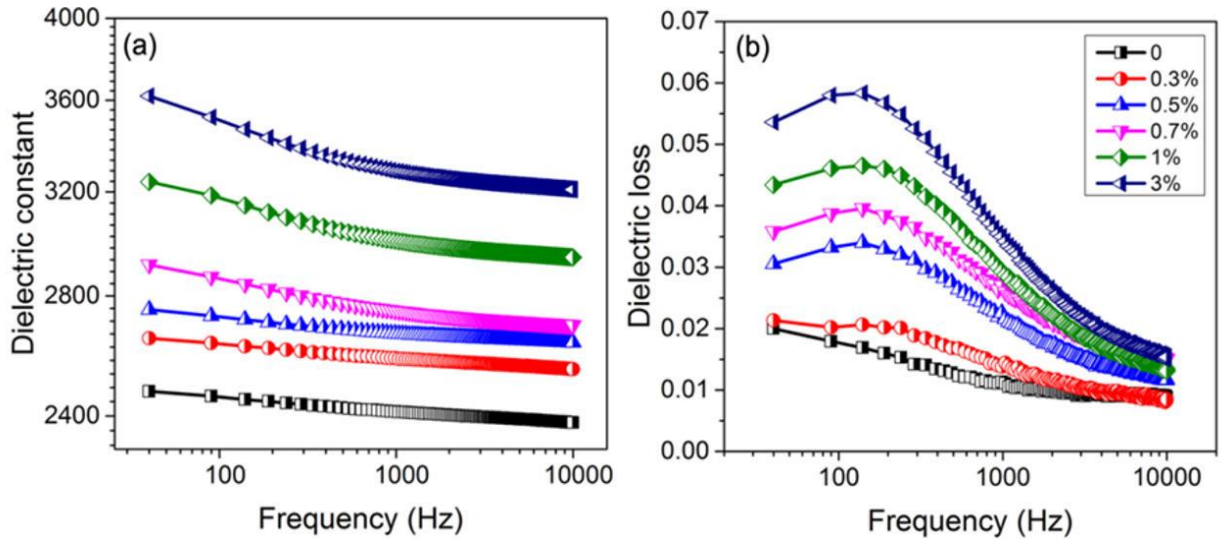


Рисунок 14. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для композита графена с включением  $\text{BaTiO}_3$  при различных концентрациях [41].

## 1.2. Теоретическое описание аномальных свойств при фазовом переходе и дисперсии диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрических композитах

Для объяснения аномальных свойств при фазовом переходе для сегнетоэлектриков в ограниченной геометрии используется феноменологическая теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира [43], в которой свободная энергия сегнетоэлектрика может быть представлена в виде

$$\Phi = \int \left[ \frac{1}{2} a (T - T_0) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} D (\nabla P)^2 \right] dV + \int \frac{1}{2} D \delta^{-1} P^2 dS, \quad (1)$$

где  $P$  – поляризация,  $T_0$  – температура Кюри, и  $a$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $D$  – температурно-независимые коэффициенты Ландау.  $\delta$  – длина экстраполяции, характерная для градиента поляризации в поверхностном слое. Интегралы по поверхности и объему соответствуют свободной энергии на поверхности и в объеме соответственно. Если значение поляризации ( $P_{surf}$ ) на поверхности больше, чем в объеме ( $P_{int}$ ), то  $\delta < 0$ . Наоборот, если  $P_{surf} < P_{int}$ , то  $\delta > 0$ . При рассмотрении системы частиц в сферической форме диаметром  $d$ ,

зависимость температуры фазового перехода от размера частиц может быть представлена в виде:

$$T_c = T_0 - \frac{6D}{\delta\alpha d} \quad (2)$$

Следует отметить, что длина экстраполяции зависит от координационного числа на поверхности кристаллитов. Вместе с этим, координационное число зависит от размера и формы сегнетоэлектрических частиц. Для сферических частиц, как видно из формулы (2), можно сделать следующие выводы:

- а) при  $\delta > 0$ , температура фазового перехода сегнетоэлектриков в ограниченной геометрии ниже, чем в объемных сегнетоэлектриках.
- б) при  $\delta < 0$ , температура фазового перехода сегнетоэлектриков в ограниченной геометрии смещается в область более высоких температуры относительно точки Кюри в объемных сегнетоэлектриках.

Таким образом, при уменьшении размера сегнетоэлектрических частиц до некоторого критического значения длина экстраполяции меняет знак. При дальнейшем уменьшении размера частиц, температура фазового перехода начинает возрастать.

В рамках феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира можно объяснить размытие фазового перехода в сегнетоэлектрических композитах. Вклад в плотность свободной энергии сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией  $P$ , может быть представлен в виде

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 - EP, \quad (3)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – температурно-независимые коэффициенты Ландау,  $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ ,  $T_0$  – температура Кюри. Следует отметить, что при  $\beta > 0$ ,  $\gamma \geq 0$  выражение (16) описывает фазовый переход второго рода, а при  $\beta < 0$ ,  $\gamma > 0$  – 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  $(\text{grad } P)^2$ , и поэтому в самом общем виде можно записать :

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

Используя вариационный подход и минимизируя свободную энергию (13), можно найти уравнение состояния в электрическом поле:

$$E = \alpha_0(T - T_0)P(\mathbf{r}) + \beta P^3(\mathbf{r}) + 2\delta(T)(\Delta P(\mathbf{r})) \quad (5)$$

Чтобы получить диэлектрическую восприимчивость  $\chi$ , необходимо найти производную по поляризации от соотношения (5):

$$\chi^{-1} = \frac{dE}{dP} = \alpha_0(T - T_0) + 3\beta P^2(\mathbf{r}) + 2\delta(T) \frac{d}{dP}(\Delta P(\mathbf{r})). \quad (6)$$

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

$$\varepsilon'(T) \approx 1 + \frac{1}{\alpha_0(T - T_0) + f(P(\mathbf{r}, T))}, \quad (7)$$

где  $f(P(\mathbf{r}), T) = 2\delta(T) \frac{d}{dP}(\Delta P(\mathbf{r})).$

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 как неодинаковым размером и формой пор, так и неоднородным распределением наночастиц, разной степенью заполнением пор.

Для широкого спектра материалов, дисперсия диэлектрической проницаемости хорошо описывается формулой Гавриляка-Негами [44]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_m)^\alpha]^\beta}, 0 < \alpha, \beta < 1 \quad (8)$$

где  $\alpha, \beta$  – эмпирические параметры;  $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$  – низко- и высокочастотный пределы области дисперсии;  $\tau_m$  – среднее время релаксации. В частном случае, при  $\alpha = \beta = 1$ , формула (7) преобразуется в Дебаевский закон релаксации. При  $\alpha \neq 1, \beta = 1$  – соответствует уравнению Коула – Коула. При  $\alpha = 1, \beta \neq 1$  – релаксации типа Коула-Девидсона.

Для сложных систем с различными релаксационными процессами, таких как наноконпозиты, диэлектрические спектры обычно анализируются в виде суперпозиции спектров их компонент, т.е. формула (7) переписывается в виде:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}]^{\beta_j}}, 0 < \alpha_j, \beta_j < 1 \quad (9)$$

При уменьшении размера частиц, характерные для объемных сегнетоэлектриков параметры могут изменяться. В работе [45] показано, что частоты релаксации сегнетоэлектрических наночастиц смещались в область более высоких частот и максимум тангенса диэлектрических потерь сильно размыт по сравнению с объемными образцами (рис. 15 и рис. 16). При уменьшении размера частиц до некоторого критического значения, характерная частота релаксации отсутствует и при этом исчезают сегнетоэлектрические свойства в наночастицах.

Для объяснения природы наблюдаемого явления была построена теория, основанная на модели двойной потенциальной ямы, в которой частота релаксации в зависимости от температуры подчинялась Аррениусовскому закону:

$$f_r = f_{r0} \exp\left(-\frac{h}{kT}\right) \quad (10)$$

где  $f_{r0}$  – частота релаксации в объемном сегнетоэлектрике,  $h$  – высота потенциального барьера.

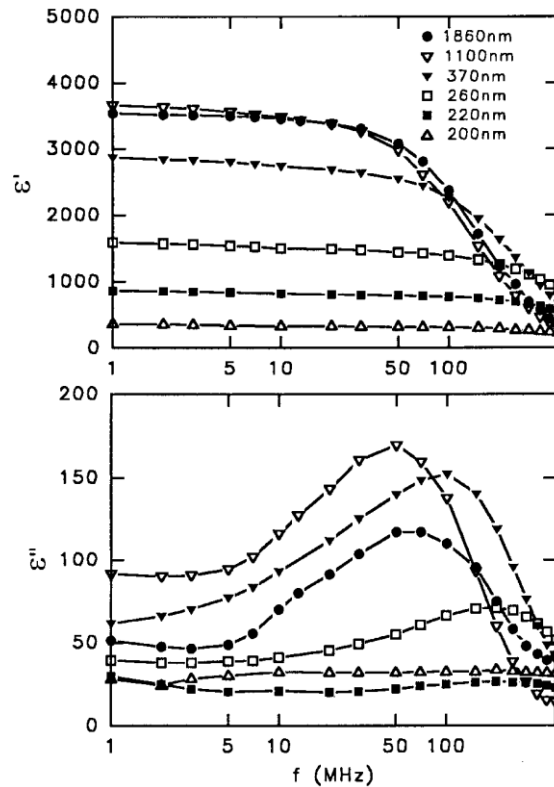


Рисунок 15. Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  разных размеров.

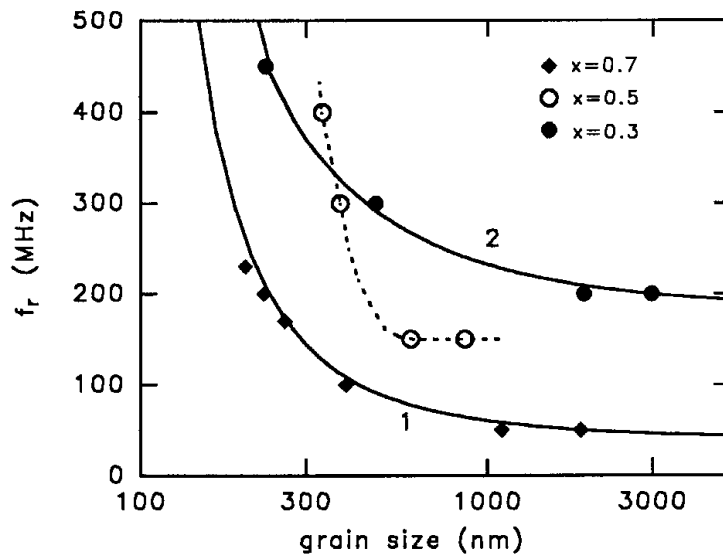
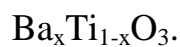


Рисунок 16. Зависимости частоты релаксации от размера частиц для



Предполагалось, что уменьшение размера частиц приводит к изменению высоты потенциального барьера, т.е. параметр  $h$  в формуле (9)

является функцией размера частиц. Из-за того, что главный вклад в аномальные свойства наночастиц играют только атомы на их поверхности (в этой модели каждая частица состояла из поверхностной и объемной частей). Полученный результат показал простое соотношение между высотой потенциального барьера и размером частиц:

$$h = h_0 - \frac{\beta}{R} \quad (11)$$

где  $h_0$  - высота потенциального барьера в объемном сегнетоэлектрике,  $\beta$  - постоянная,  $R$  - радиус частицы.

Отсюда следует, что

$$f_r = f_{r0} \exp\left(\frac{\gamma}{R}\right) \quad (12)$$

где  $f_{r0} = C \exp\left(-\frac{h_0}{kT}\right)$  - частота релаксации в объемном сегнетоэлектрике,

$\gamma = \frac{\beta}{kT}$ . Таким образом, уменьшение радиуса частицы приводит к уменьшению высоты потенциального барьера т.е. к увеличению частоты релаксации. При достаточно большом размере частицы, формула (12) преобразуется к обычному виду для объемных сегнетоэлектриков (10).

Указанная модель основана на рассмотрении изолированных частиц, их взаимодействие между собой и с диэлектрическим окружением не рассмотрено. Сегнетоэлектрические соединения со сложной структурой вступают в процессы взаимодействия с диэлектрическим окружением в составе многокомпонентных наноструктур, что сопровождается изменениями на молекулярном уровне. При этом, соответствующие модели Аррениуса и Эйринга релаксационные процессы, не всегда наблюдаются. Авторы [46] предлагали “вероятную модель” для объяснения полученных экспериментальных результатов для материалов, приготовленных внедрением частиц в различных агрегатных состояниях (молекулы воды, жидкие кристаллы и частицы меди) в нанопористные матрицы. Согласно полученным экспериментальным результатам, типичные зависимости

времени релаксации от обратной температуры для всех указанных систем имеют “V” форму, что вначале время релаксации уменьшается с ростом температуры до некоторого значения, выше которого время релаксации возрастает, т.е. процессы релаксации замедляются (рис. 17).

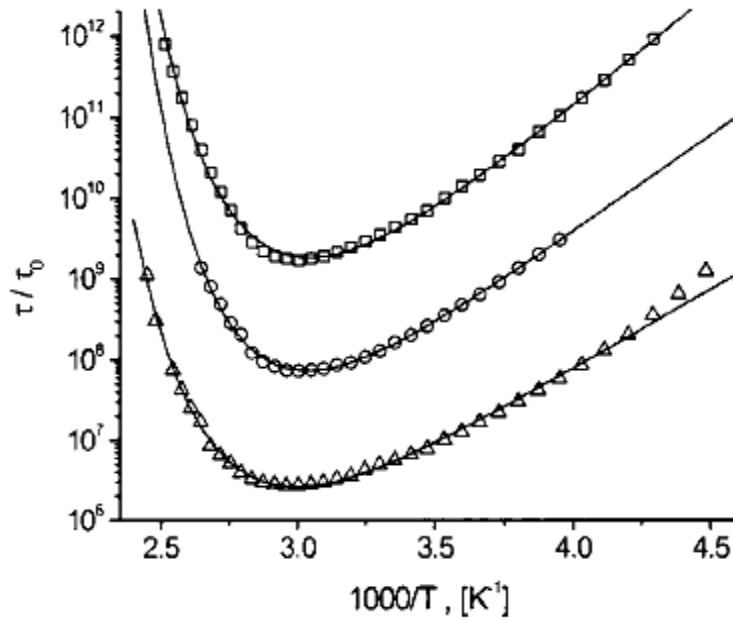


Рисунок 17. Зависимости времени релаксации от обратной температуры для наночастиц, ограниченных в нанопорах стекла [46].

Основная идея модели для объяснения замедления релаксационных процессов заключается в том, что кинетика релаксации должна удовлетворять двум статистически независимым условиям, имеющим вероятности  $p_1$  и  $p_2$  соответственно. Вероятность  $p_1$  характерна для релаксационных процессов, обладающих Аррениусным характером:

$$p_1 = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (13)$$

где  $E_a$  - энергия активации,  $k_B$  - постоянная Больцмана, а  $p_2$  представляет собой вероятность совершения переориентации дипольных моментов в системах при условии достаточного свободного объема в непосредственной близости к наночастице:

$$p_2 = \exp\left(-\frac{v_0}{v_f}\right) \quad (14)$$

где  $v_0$  - объем одной молекулы,  $v_f$  - свободной объем на одну молекулу. Эта вероятность по сути описывает замедление релаксационных процессов в системах. При  $\tau \sim 1/p$ , где  $p = p_1 p_2$ , время релаксации определяется следующим образом:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{E_a}{k_B T} + \frac{v_0}{v_f} \quad (15)$$

Отсюда следует, что при увеличении температуры, второе слагаемое в левой части формулы (8) увеличивается из-за уменьшения свободного объема в непосредственной близости к наночастицам, обусловленного неодинаковыми коэффициентами расширения компонентов системы, что приводит к увеличению времени релаксации с ростом температуры, т.е. к замедлению релаксационных процессов. Однако в нескольких случаях коэффициенты расширения компонентов системы практически одинаковы и незначительно влияют на процессы релаксации. В этом случае уменьшение свободного объема вокруг наночастиц обусловлено увеличением количества новых участвующих в процессе релаксации частиц при тепловом возбуждении. Зависимость концентрации частиц от температуры подчиняется закону Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (16)$$

Вероятностная модель, строго говоря, дает нам общий способ, основанный на принципах термодинамики для рассмотрения аномалий релаксации в сложных системах, в частности, для систем наночастиц сегнетоэлектриков, внедренных в нанопористые матрицы.

В указанных моделях приведены объяснения аномального поведения диэлектрической дисперсии в частном случае для замедления релаксационных процессов. Описание релаксационных процессов в композитах, состоящих из компонентов с различными электрофизическими параметрами на низко- и инфранизких частотах в целом является сложной



задачей. В общем случае требуется комбинированное изучение поведений частотных спектров различных диэлектрических характеристик [47-52]:

- Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$
- Комплексная проводимость  $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$
- Комплексный импеданс  $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$
- Комплексный электрический модуль  $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$

Указанные характеристики связываются друг с другом следующими отношениями:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (17)$$

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (18)$$

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = i\omega C_0 Z^*(\omega) = \frac{i\omega\varepsilon_0}{\sigma^*(\omega)} \quad (19)$$

где  $\omega$  – круговая частота измерительного поля,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $C_0$  – эквивалентная емкость конденсатора с воздухом. Частотные спектры диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\omega)$ , проводимости  $\sigma^*(\omega)$  и импеданса  $Z^*(\omega)$  традиционно используются для изучения релаксационных процессов в материалах. Каждая из этих характеристик обладает своими особенностями.

В диапазоне низких и инфра низких частот часто наблюдается значительная дисперсия в спектре  $\varepsilon^*(\omega)$  за счет проводимости. В гетерогенных средах, примерами которых являются композиты, значительная дисперсия диэлектрической проницаемости объясняется наличием областей высокой емкости - границы разных фаз в композите и границы электрод-композит за счет накопления носителей заряда в этих границах по механизму Максвелла-Вагнера [49-56]. На наличие эффектов высокой емкости на границе электрод-композит (приэлектродные эффекты) обычно указывает появление малозависящих от частоты участков в спектре эффективной проводимости  $\sigma^*(\omega)$  (рис. 18), соответствующих статической проводимости

[53,54,56-59]. Такие участки расширяются с ростом температуры. Указанные приэлектродные эффекты снижают достоверность экспериментальных результатов полученных спектров  $\varepsilon^*(\omega)$  и  $\sigma^*(\omega)$ , в которые дают вклады и приэлектродные эффекты. При этом, с помощью спектра импеданса  $Z^*(\omega)$  в виде диаграммы Коула-Коула  $-Z''(Z')$  можно наблюдать отдельные дуги, соответствующие областям релаксации, обусловленным эффектами в приэлектродном слое и на границах диэлектрик-наночастицы (рис. 19) от более низких до более высоких частот. Такой порядок основывается на факте, что время релаксации носителей на границе электрод-композит больше, чем в объеме композита [60-62].

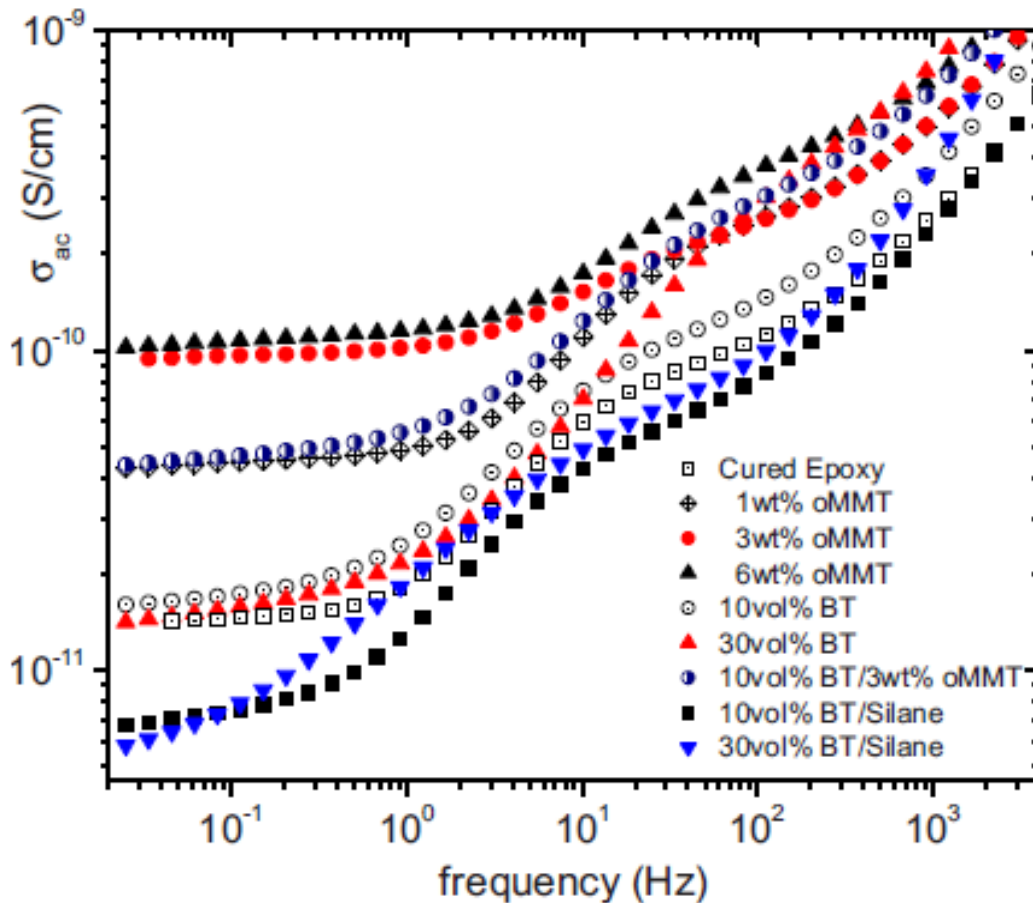


Рисунок 18. Типичные частотные зависимости проводимости на низко- и инфранизких частотах для смесевых композитов на основе эпоксидной смолы и титаната бария с разными концентрациями [54].

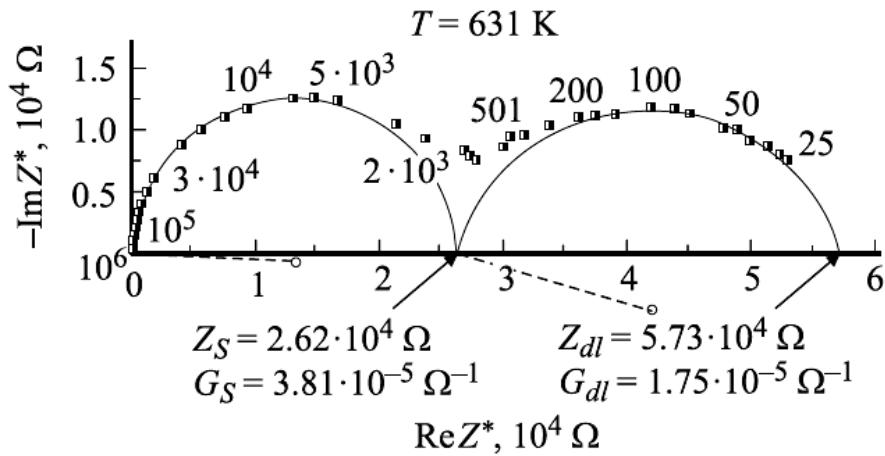


Рисунок 19. Диаграмма импеданса твердого раствора

$\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$ .  $Z_S$  — статические значения импеданса объема образца (при экстраполяции к частоте 0 Hz),  $G_S$  — статическая проводимость объема образца,  $Z_{dl}$  - импеданс двойного слоя (связан с поляризацией электродов),  $G_{dl}$  — проводимость двойного слоя [55].

Следует отметить, что в гетерогенных средах на низких и инфранизких частотах большую роль играют процессы релаксации проводимости, в которых носители заряда транспортируются в образце и накапливаются на границах разных фаз. Три указанные выше характеристики  $\varepsilon^*(\omega)$ ,  $\sigma^*(\omega)$ ,  $Z^*(\omega)$  дают нам основные информации о наличии приэлектродных эффектов и областей релаксации в композите. Однако, они не позволяют определить характеристики процессов релаксации проводимости из-за влияния приэлектродных эффектов. Для этого требуется электрический модуль  $M^*(\omega)$ . В спектре его мнимой части  $M''(\omega)$ , эффекты, связанные с высокой емкостью на границах электрод-композит и диэлектрик-наночастицы в композите подавляются. Таким образом, спектр  $M''(\omega)$  описывает только процессы релаксации проводимости в композите [47-52]. Подавление влияния таких эффектов при использовании электрического модуля для исследований релаксационных процессов на низких частотах основывается на том факте, что при последовательном соединении любого конденсатора  $C_s$  к электрической цепи с импедансом  $Z^*(i\omega)$ , частотный спектр мнимой части электрического модуля  $M''(f)$  остается неизменным [47,49]:

$$\begin{aligned}
M^*(i\omega) &= i\omega C_0 \left[ Z^*(i\omega) + \frac{1}{i\omega C_s} \right] \\
&= i\omega C_0 Z^*(i\omega) + \frac{C_0}{C_s} = \left[ M'(\omega) + \frac{C_0}{C_s} \right] + iM''(\omega) \quad (20)
\end{aligned}$$

где  $C_0$  – эквивалентная емкость конденсатора с воздухом.

Понятие электрического модуля введено авторами в классической книге [51] при рассмотрении аналогий электрических явлений с механическим модулем. С точки зрения физики, электрический модуль соответствует релаксации электрического поля  $E(t)$  в материале, когда электрическое смещение  $D(t)$  остается постоянным. В случае, если электрическое поле релаксирует по экспоненциальной зависимости от времени, спектр  $M^*(\omega)$  имеет вид:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{E(t)}{D(t)} = M_0 M_\infty \frac{1 + i\omega\tau_\sigma}{M_\infty + M_0 i\omega\tau_\sigma} \quad (21)$$

Отсюда следует, что

$$M'(\omega) = M_0 M_\infty \frac{M_\infty + M_0 \omega^2 \tau_\sigma^2}{M_\infty + M_0 \omega^2 \tau_\sigma^2} \quad (22)$$

$$M''(\omega) = M_0 M_\infty \frac{(M_\infty - M_0) \omega \tau_\sigma}{M_\infty + M_0 \omega^2 \tau_\sigma^2} \quad (23)$$

где  $M_0=1/\varepsilon_s$ ,  $M_\infty=1/\varepsilon_\infty$ ;  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_\infty$  - соответственно низко- и высокочастотные значения диэлектрической проницаемости,  $\tau_\sigma$  – время релаксации проводимости.

Согласно формулам (21) и (22), характерное для процессов релаксации проводимости поведение имеет вид показанный на рис. 20, где значения действительной части электрического модуля  $M'(f)$  возрастают до насыщения  $M_\infty=1/\varepsilon_\infty$  с ростом частоты при наличии максимумов в зависимости  $M''(f)$ ,

которые смещаются в область более высоких частот с ростом температуры по закону Аррениуса:

$$\tau_{\sigma} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (24)$$

Здесь  $\tau_{\sigma} = 1/2\pi f_M$ ,  $f_M$  – частота релаксации, соответствующая максимуму  $M''(f)$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_a$  – энергия активации.

В терминах электрического модуля время релаксации проводимости  $\tau_{\sigma}$  в формуле (20) и, соответственно, частота релаксации носителей заряда  $f_M = 1/2\pi\tau_{\sigma}$  в спектре  $M''(f)$  является границей между двумя диапазонами частот: в диапазоне более низких частот относительно этой границы, носители заряда могут перемещаться на большом расстоянии, а в диапазоне более высоких частот относительно этой границы, носители заряда перемещаются на короткие расстояния, обычно в потенциальной яме. Иначе говоря, указанная частота  $f_M$  является границей между участками статической  $\sigma_{dc}$  и переменной проводимости  $\sigma_{ac}$  в частотном спектре эффективной проводимости [48].

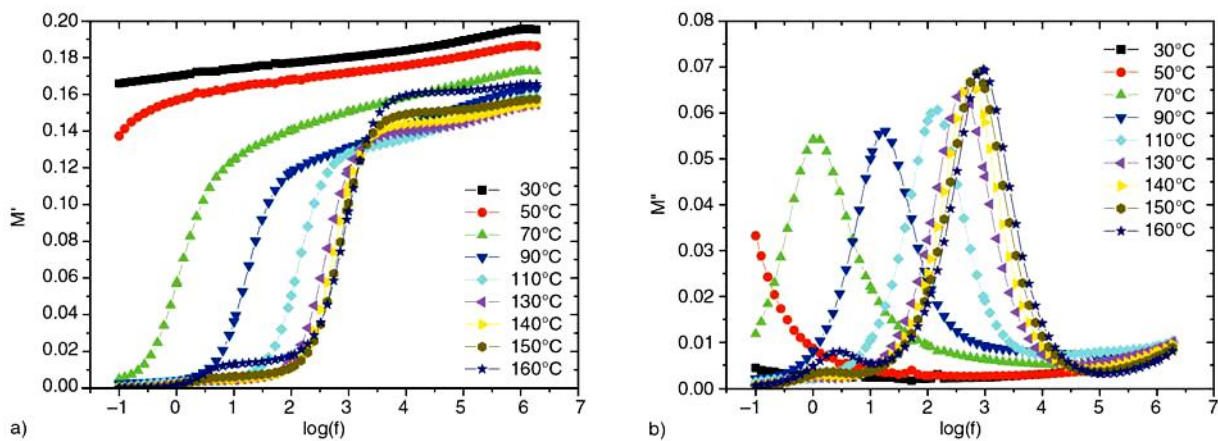


Рисунок 20. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой частей (б) электрического модуля для композитов на основе эпоксидной смолы с включением наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  при различных температурах [58].

Таким образом, для исследований релаксационных процессов в таких гетерогенных средах как нанокомпозиты на низких и инфранизких частотах требуется комбинированное использование спектров

$\varepsilon^*(\omega)$ ,  $\sigma^*(\omega)$ ,  $Z^*(\omega)$  и  $M^*(\omega)$ , особенно, при наличии значительной дисперсии диэлектрической проницаемости.

Диэлектрическая проницаемость, проводимость, импеданс и электрический модуль представляют собой макроскопические физические величины. Исследования их частотных спектров  $\varepsilon^*(\omega)$ ,  $\sigma^*(\omega)$ ,  $Z^*(\omega)$  и  $M^*(\omega)$  дают нам общее представление о макроскопических свойствах релаксационных процессов в гетерогенных материалах. Более детальным количественным методом для изучения релаксационных процессов в композите является построение модели структуры и расположения компонентов в композите. На основе этой модели рассчитываются диэлектрические характеристики материалов. Для нанокомпозитов, диэлектрические спектры обычно анализируются в виде суперпозиции спектров их компонентов с учетом различия их электрофизических параметров. Используя трехфазную модель [53], в которой каждая частица состоит из трех частей: объемной, поверхностной и матричной (рис. 21).

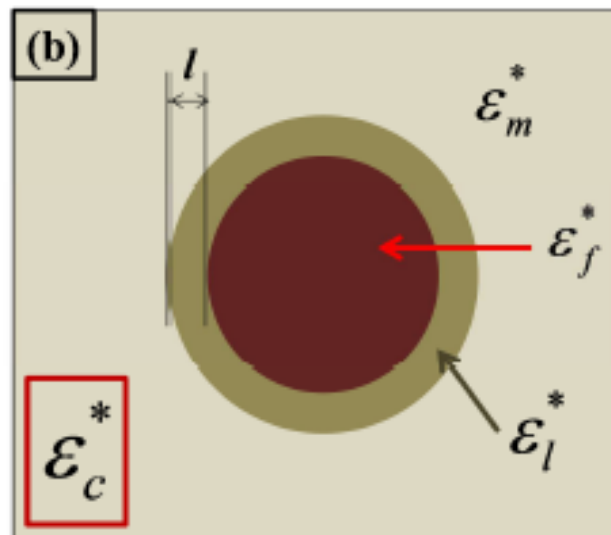


Рисунок 21. Трехфазная модель нанокомпозитов [53].

В этом случае, диэлектрический спектр определяется следующим образом:

$$\varepsilon_c^*(\omega) = \frac{\varepsilon_f^*(\omega)\varphi_f + \varepsilon_l^*(\omega)\varphi_l R^* + \varepsilon_m^*(\omega)\varphi_m S^*}{\varphi_f + \varphi_l R^* + \varphi_m S^*} \quad (25)$$

$$\text{with } R^* = \frac{2\varepsilon_l^*(\omega) + \varepsilon_f^*(\omega)}{3\varepsilon_l^*(\omega)}$$

$$S^* = \frac{(\varepsilon_l^*(\omega) + 2\varepsilon_m^*(\omega))(\varepsilon_f^*(\omega) + 2\varepsilon_l^*(\omega)) + 2d(\varepsilon_l^*(\omega) - \varepsilon_m^*(\omega))(\varepsilon_f^*(\omega) - \varepsilon_l^*(\omega))}{9\varepsilon_l^*(\omega)\varepsilon_m^*(\omega)}$$

$$d = \frac{\varphi_f}{\varphi_f + \varphi_l}$$

$$\varphi_f + \varphi_l + \varphi_m = 1$$

где  $\varphi_f$  - объемная доля наночастиц,  $\varepsilon_k^*(\omega)$ ,  $\varepsilon_m^*(\omega)$ ,  $\varepsilon_{nc}^*(\omega)$  - функции комплексной диэлектрической проницаемости для композита, матрицы и наночастиц соответственно.  $\varphi_l$ ,  $\varphi_m$  - объемная доля граничных слоев и матрицы соответственно.

На границах матрицы и наночастиц накапливаются носители заряда, которые играют большую роль в процессах релаксации, что приводит к значительной дисперсии диэлектрической проницаемости, особенно, на низких частотах по механизму Максвелла-Вагнера, обусловленному образованием на границах разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов по действием внешнего переменного электрического поля. Характерное для максвелл-вагнеровской поляризации время релаксации по трехфазной модели определяется по формуле:

$$\tau_{MWS} = \varepsilon_0 \frac{(2 + \varphi_f)\varepsilon_m + (1 - \varphi_f)\varepsilon_f}{(2 + \varphi_f)\sigma_m + (1 - \varphi_f)\sigma_f} \quad (26)$$

Таким образом, в данном разделе приведены основные подходы для изучения электрофизических свойств в гетерогенных материалах в целом, в том числе и в нанокompозитах. Для исследований релаксационных процессов

в композитах на низких и инфранизких частотах требуется комбинированное использование частотных спектров  $\varepsilon^*(\omega)$ ,  $\sigma^*(\omega)$ ,  $Z^*(\omega)$  и  $M^*(\omega)$ . Частотные спектры мнимой части электрического модуля  $M''(\omega)$  позволяют определить характеристики процессов релаксации проводимости, т.к. на спектры  $\varepsilon^*(\omega)$ ,  $\sigma^*(\omega)$ ,  $Z^*(\omega)$  значительно влияют приэлектродные эффекты.



## ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

### 2.1. Получение и структура композитов

Использованной для приготовления композитов исходной нанокристаллической целлюлозой являются гель-пленки бактериальной целлюлозы, полученной из бактерий *Acetobacter Xylinum* по методике [63]. Бактериальная целлюлоза, по сравнению с другими целлюлозами из растений, водорослей, животных обладает высокой степенью кристалличности и чистоты. Эмпирическая формула бактериальной целлюлозы -  $(C_6H_{10}O_5)_n$  – такая же, как и у растительной целлюлозы (рис. 22). Однако их физические и химические свойства существенно отличаются. Бактериальная целлюлоза относится к моноклинной сингонии ( $d = 0,61 \text{ nm}$ ). Сорбция и десорбция объясняется ориентацией целлюлозных микрофибриллярных лент, большим количеством наноканалов между ними (рис. 23). Эти ленты состоят из большого количества нанофибрил, шириной 50-100 nm и длиной, превышающей этот диаметр в тысячу раз и более, сформированных гранями  $(-110)$  и  $(110)$ , высокая поверхностная энергия которых обязана расположению на них первичных OH – групп [63-68], что позволяет сорбировать на своей поверхности значительное количество молекул воды, а также многих водорастворимых соединений.

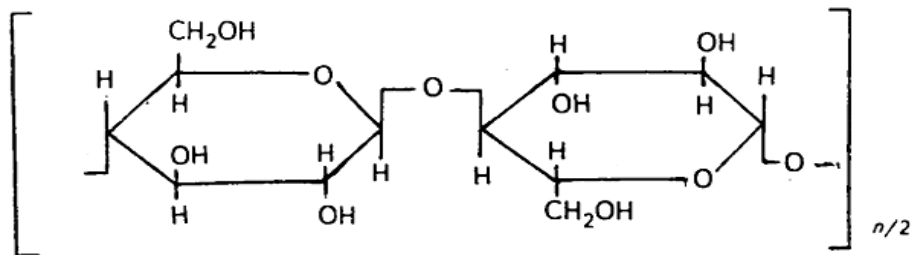


Рисунок 22. Схема для одной цепи повторяющегося звена целлюлозы

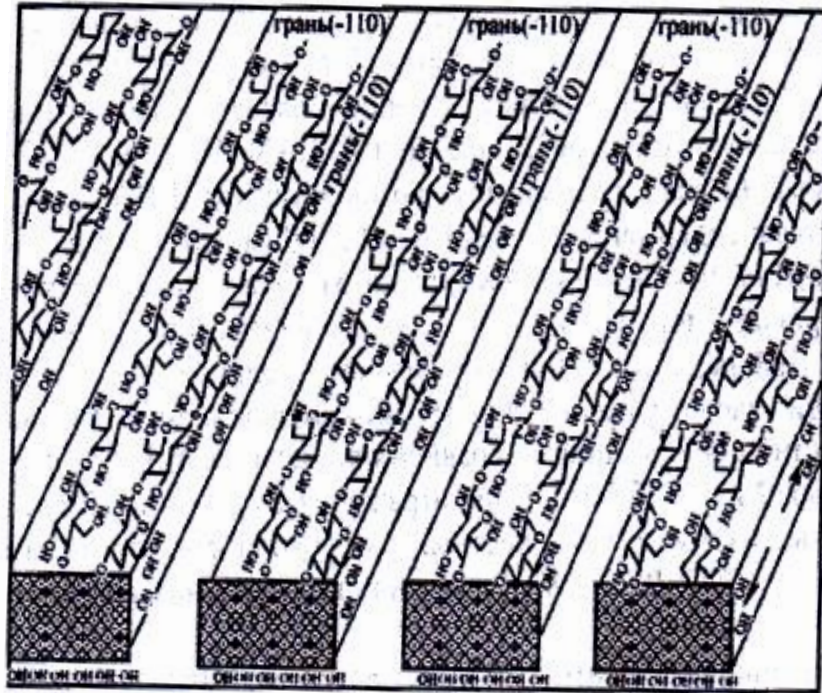


Рисунок 23. Схематическое представление структуры бактериальной целлюлозы *Acetobacter xylinum* [54].

Для исследований были приготовлены образцы композитов, полученные из частично высушенной целлюлозы по следующей методике. Исходные гель-пленки были вырезаны так, чтобы их наноканалы были либо перпендикулярны, либо параллельны поверхности образца. Из исходных гель-пленок НКЦ вода удалялась фильтровальной бумагой до уменьшения толщины заготовок примерно в два раза. На полученные таким образом гель-пленки НКЦ каплями в несколько этапов с двух сторон вводился насыщенный раствор триглицинсульфата или нитрита натрия, подогретый до  $+50^{\circ}\text{C}$ , каждый раз до полного впитывания. Подготовленные таким образом образцы пленок помещались в чашки Петри, нагревались до  $+100^{\circ}\text{C}$ , выдерживались три часа при данной температуре и затем высушивались при комнатной температуре. Из полученных пленок композитов толщиной  $\sim 0,3 \div 0,4 \text{ mm}$  вырезались образцы площадью  $\sim 35 \text{ mm}^2$ . На подготовленные образцы с помощью проводящего клея наносились электроды из сусального серебра.

Вхождение в поры частиц сегнетоэлектриков контролировалось изображениями поверхности матрицы НКЦ и приготовленных на ее основе композитов с сегнетоэлектрическими включениями, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM - 6380LV в режиме вторичных электронов для двух типов ориентации наноканалов в матрице НКЦ относительно поверхности образца. На рис. 24 представлены изображения поверхности матрицы НКЦ (а, с) и композита с включением триглицинсульфата (b, d) с перпендикулярным (а, b) и параллельным (с, d) расположением наноканалов. Видно, что углубления на поверхности композита заполняются кристаллитами ТГС.

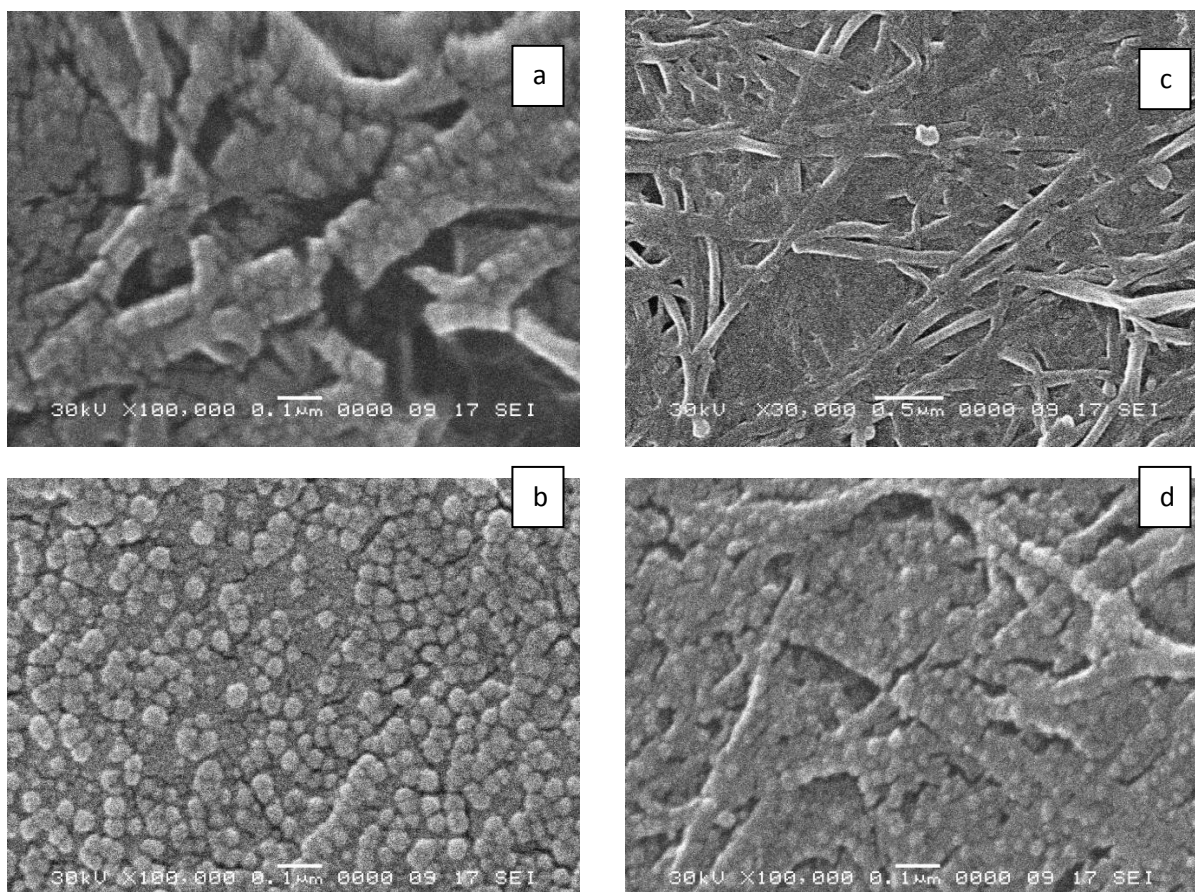


Рисунок 24. Изображения поверхностей нанокристаллической целлюлозы

НКЦ (а,с) и композита НКЦ+ТГС (b,d) с перпендикулярным (а,b) и параллельным (с,d) расположением наноканалов относительно поверхности образца, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM – 6380LV в режиме вторичных электронов.

Для получения информации о структуре приготовленных образцов использовались данные рентгеновской дифрактометрии, полученные с использованием для расшифровки экспериментальных дифрактограмм базы данных ICDD. Результаты рентгеновских исследований для матрицы нанокристаллической целлюлозы, монокристалла ТГС и нанокомпозитов с перпендикулярным и параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца представлены на рис. 25. Дифрактограммы для полностью высушенных образцов НКЦ (рис. 25а) показали наличие линий при углах отражения  $\sim 15^\circ$  и  $23^\circ$ , которые являются соответственно отражениями от плоскостей  $(-110)$  и  $(200)$ , моноклинной решетки целлюлозы  $I_\beta$  с межплоскостными расстояниями  $d = 0,610$  нм и  $d = 0,389 - 0,392$  нм [63,65].

Для композитов как с перпендикулярным, так и с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца (рис.25с и 26d) присутствуют характерные линии как для ТГС, так и для НКЦ. Для композита с перпендикулярными наноканалами относительно поверхности образца (рис. 25с) количество характерных для ТГС линий больше, чем для композита с параллельными наноканалами (рис. 25d). Интенсивные рефлексы НКЦ в композите с перпендикулярными наноканалами сохраняются, но значения интенсивности характерных линий малы по сравнению с композитом с параллельными наноканалами. Это указывает на то, что в зависимости от расположения наноканалов частицы ТГС входят по-разному. При перпендикулярном расположении наноканалов относительно поверхности образца количество частиц ТГС входит больше, чем при параллельном расположении наноканалов.

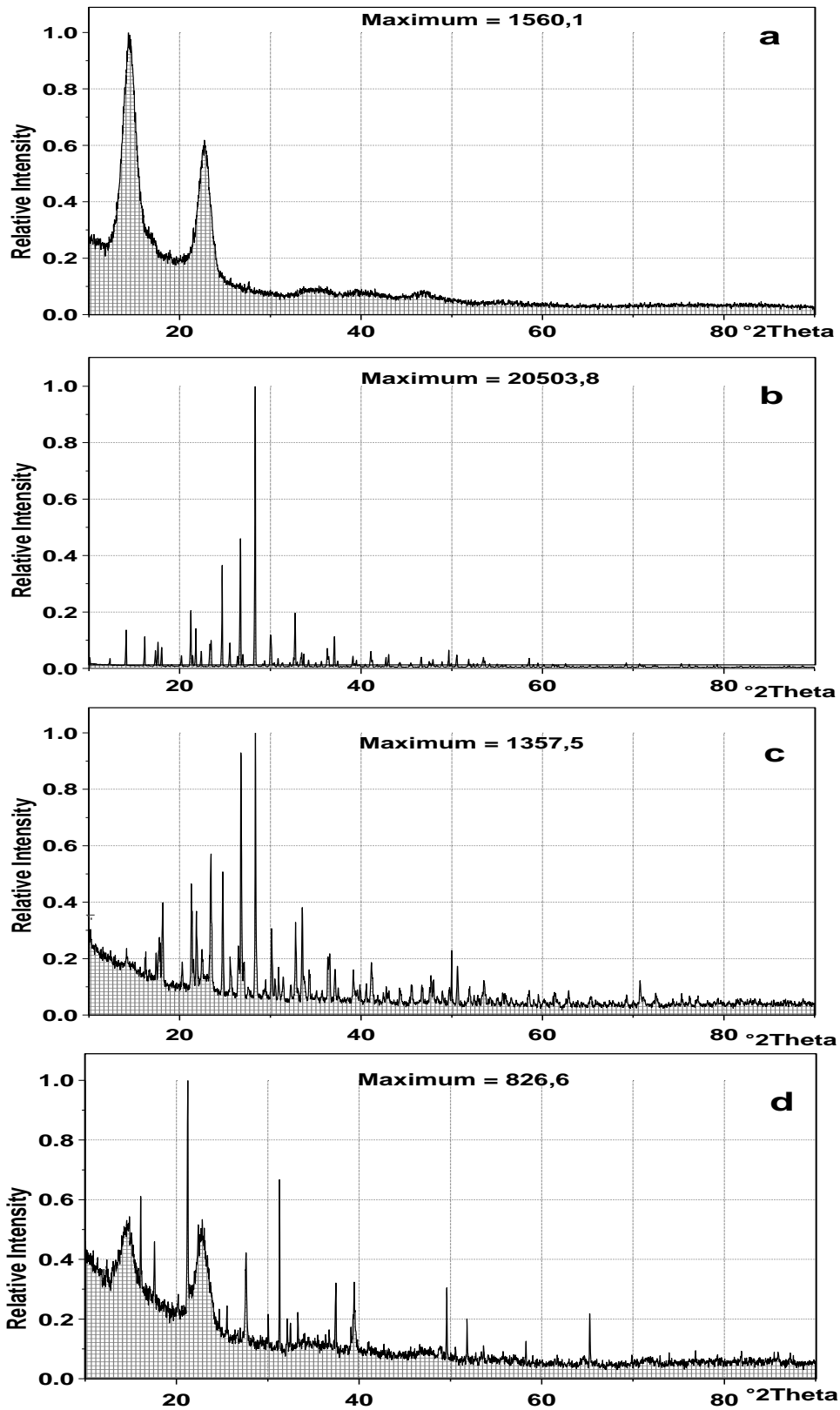


Рисунок 25. Дифрактограммы для матрицы нанокристаллической целлюлозы (а), монокристалла ТГС (b), нанокompозитов с перпендикулярным (с) и параллельным (d) расположением наноканалов относительно поверхности образца.

## 2.2. Методика измерений

Для снятия температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь при различных частотах в диапазоне от 0.012 до 200 кГц и амплитудах измерительного напряжения от 0.16 до 1 В использовался измеритель иммитанса LCR-821.

На рис. 26 представлена схема экспериментальной установки для снятия температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Образец помещался в кристаллодержатель в измерительной ячейке и равномерно нагревался. Измерения температуры проводились термопарой, соединенной с термометром. Показания емкости образца  $C$  и тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta$  снимались с помощью моста LCR-821.

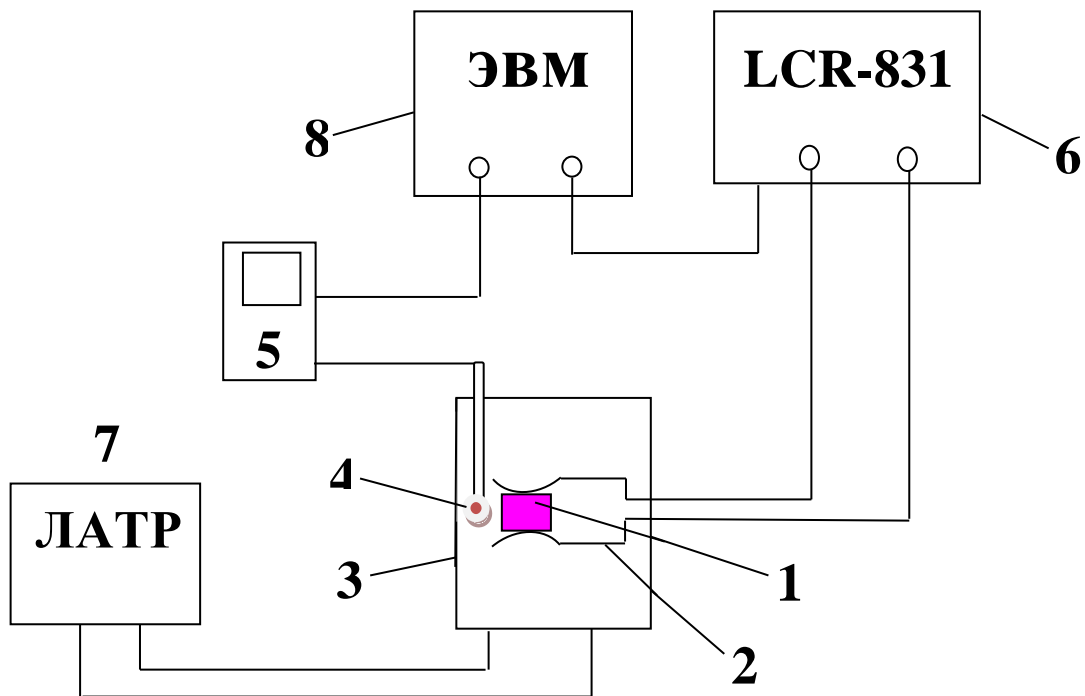


Рисунок 26. Схема экспериментальной установки для снятия температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. 1 - образец, 2 – кристаллодержатель, 3 – измерительная ячейка, 4 – термопара, 5 – термометр, 6 – измеритель иммитанса LCR-821, 7 – лабораторный трансформатор, 8 – компьютер

Значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  определяются по формулам:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (27)$$

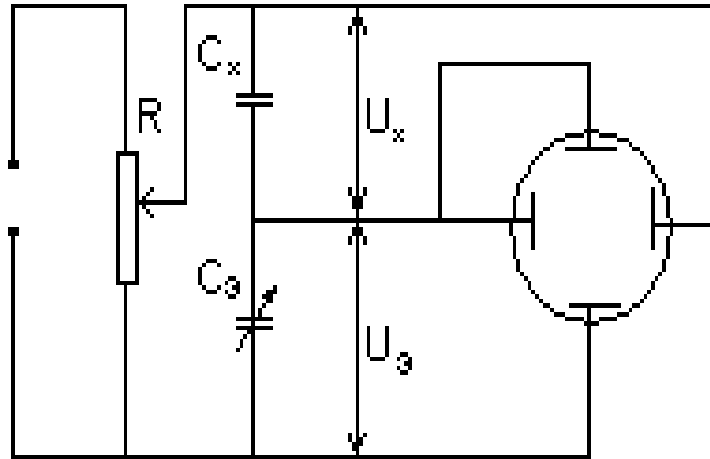
$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (28)$$

где  $S$  и  $d$  – площадь и толщина образца под электродами соответственно. На образцы с помощью проводящего клея наносились электроды из сусального серебра. Температура, показанная измерительным термометром, представляет собой температуру воздуха в измерительной ячейке. Для повышения точности измерения температуры, соответствующей реальной температуре внутри образца, термопара помещалась в измерительную ячейку в непосредственной близости к образцу. Кроме того, скорость нагревания должна быть небольшой и составляла 1 К/мин. Для включения, отключения и регулировки степени нагрева использовался лабораторный автотрансформатор (ЛАТР). Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0.1 К. Все результаты автоматически записывались и обрабатывались с помощью компьютера.

Исследования петель диэлектрического гистерезиса (зависимости поляризации  $P$  от напряженности приложенного переменного электрического поля  $E$ ) проводились с использованием стандартной схемы Соьера – Тауэра, схема которой изображена на рис. 27, на частоте 50 Гц. Петли диэлектрического гистерезиса наблюдались на электронном осциллографе. Спонтанная поляризация рассчитывалась по формуле:

$$P_s = 1,41 \frac{U_{et} \cdot C_{et}}{S}, \quad (29)$$

где  $U_{et}$  – напряжение на эталонном конденсаторе,  $C_{et}$  – емкость эталонного конденсатора,  $S$  – площадь электродов образца.



$C_x$  – исследуемый сегнетоэлектрический конденсатор,  $C_0$  – эталонный конденсатор.  $C_x \ll C_0$

Рисунок 27. Принципиальная схема наблюдения петель диэлектрического гистерезиса.

Эффективная диэлектрическая проницаемость исследуемых материалов рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{C_x d}{S}, \quad (30)$$

где  $C_x$  – емкость конденсатора, который представляет собой измерительная ячейка с помещенным в нее образцом,  $d$  – толщина образца,  $S$  – площадь поверхности под электродами. Значения  $C_x$  определялись на основе данных зависимостей  $U_{et}(U_x)$  по формуле:

$$C_x = \frac{U_{et} C_{et}}{U_x}. \quad (31)$$

### 2.3. Диэлектрические свойства композитов нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом

Исследования диэлектрических свойств композитов НКЦ+ТГС проводились для двух серий образцов с перпендикулярным и параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца. Результаты измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$



и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  для композитов НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ с разными расположениями наноканалов относительно поверхности образцов представлены на рис. 28. Температуры фазового перехода в композитах двух серий образцов одинаковы и наблюдаются при  $\sim +54\text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. смещаются в область более высоких температур (кривые 1, 2 на рис. 28а) на  $5\text{ }^\circ\text{C}$  относительно точки Кюри объемного ТГС ( $+49\text{ }^\circ\text{C}$ ). Фазовые переходы для композитов сильно размыты. Значения  $\epsilon$  в фазовом переходе для композита с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца больше, чем у композита с параллельным расположением наноканалов примерно на 2 раза. Кроме того, значения  $\epsilon$  для всех композитов достаточно малы по сравнению как с объемным ТГС, так и с композитами других пористых матриц: оксида алюминия, кремния и стекла с включением ТГС [9,69]. Значения  $\epsilon$  для матрицы НКЦ малы (от 2 до 7) по сравнению с композитами НКЦ+ТГС (кривые 3, 4 на рис. 28а). Для температурных зависимостей  $\text{tg}\delta(T)$  наблюдается поведение подобное зависимости  $\epsilon(T)$  (рис. 28b). Следует отметить, что значения  $\text{tg}\delta$  и ход кривых  $\text{tg}\delta(T)$  для матрицы НКЦ хорошо согласуются с литературными данными [63,65] (кривые 3, 4 на рис. 28b).

Смещение температуры фазового перехода в композитах НКЦ+ТГС в область более высоких температур составляет от  $5\text{ }^\circ\text{C}$  до  $21\text{ }^\circ\text{C}$ . В нескольких образцах наблюдалось наличие двух максимумов в температурной зависимости диэлектрической проницаемости (кривая 1, рис. 29). Один из них является характерным для композитов НКЦ+ТГС при  $+54\text{ }^\circ\text{C}$ , выше температуры фазового перехода объемного кристалла ТГС ( $+49\text{ }^\circ\text{C}$ ) а второй, более четко выраженный при  $+100\text{ }^\circ\text{C}$  (кривая 1 рис.29).

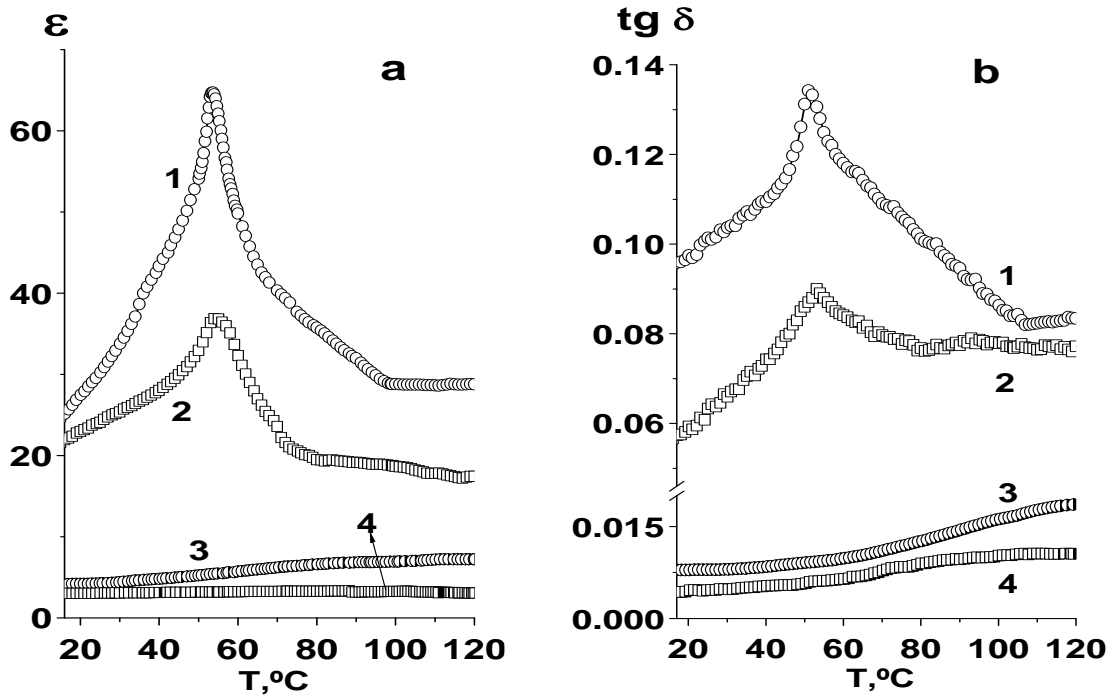


Рисунок 28. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композитов НКЦ+ТГС (1,2) и матрицы нанокристаллической целлюлозы (3,4) с перпендикулярным (1,3) и параллельным (2,4) расположением наноканалов.

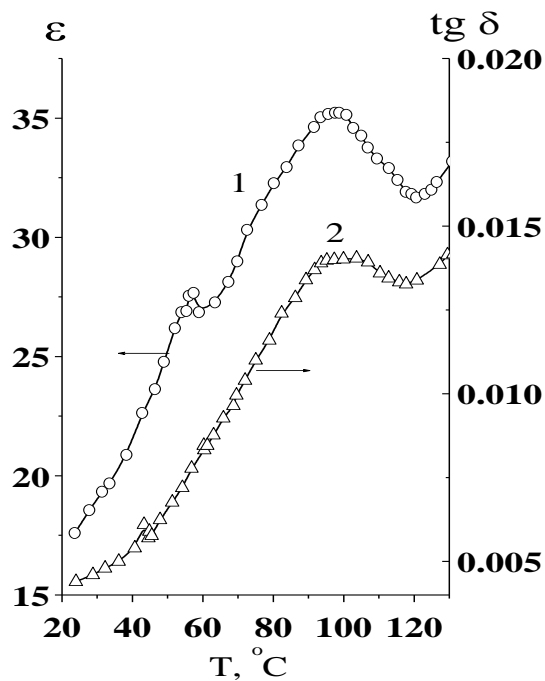


Рисунок 29. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) для композита НКЦ+ТГС при наличии двух максимумов.

Указанное наличие двух максимумов  $\varepsilon(T)$  наблюдалось как в композите нопористого кремния (рис. 30), так и в смесевых композитах нанодисперсного кремнезема (рис. 31) с включением ТГС, в которых наличие не одного, а двух максимумов в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, вероятно, можно связать с наличием областей с различными условиями фазовых превращений в композите. Часть сегнетоэлектрических частиц здесь окружена более мелкими частицами кремнезема со всех сторон в случае для смесевых композитов, или более напряженного контакта со стенками пор. В них, как и в золевом композите, фазовый переход происходит при температуре высокотемпературного максимума  $\varepsilon$ . Другие сегнетоэлектрические частицы находятся рядом с гелиевой сеткой. Эти частицы окружены меньшим числом частиц кремнезема и поэтому испытывают их меньшее фиксирующее воздействие на поляризацию. Соответственно, для них температура фазового превращения понижена по сравнению с золевым композитом и оказывается в области низкотемпературного максимума  $\varepsilon$ .

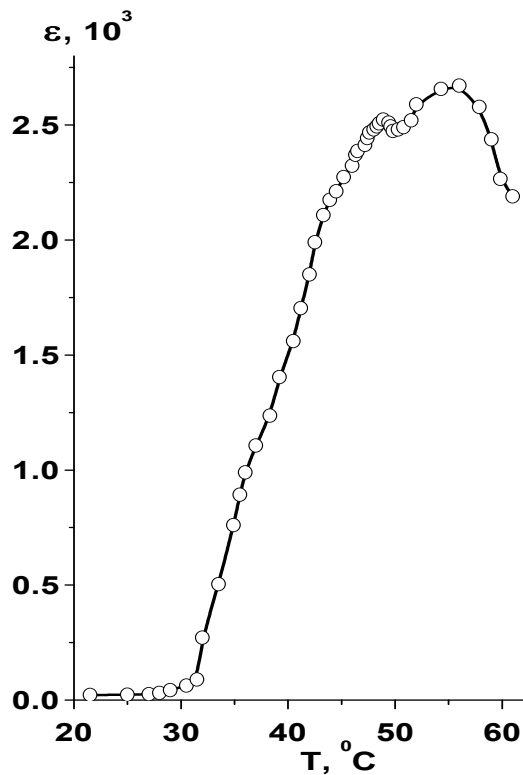


Рисунок 30. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для композита нопористой матрицы кремния с триглицинсульфатом

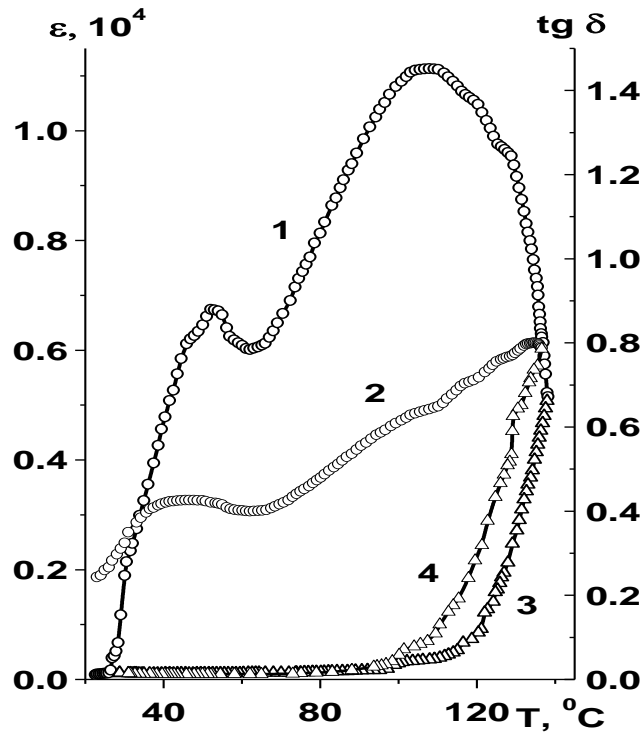


Рисунок 31. Зависимость диэлектрической проницаемости (1, 3) и тангенса угла диэлектрических потерь (2, 4) от температуры для образца смесового нанокompозита гидрогеля  $\text{SiO}_2+\text{TGS}$  с размером наночастиц в исходном гидрозоле 6 nm: 1, 2 - нагрев, 3, 4 - охлаждение.

В нашем случае наличие двух максимумов  $\epsilon(T)$  может быть обусловлено тем, что исследования структуры различных целлюлоз многочисленными методами выявили существование двух структурных модификаций  $I_\alpha$  и  $I_\beta$ , структурное различие которых приводит к возникновению двух типов взаимодействия между матрицей НКЦ и наночастицами ТГС. Отметим, что количественное соотношение и взаимное расположение их контролируется природой образца, однако вопрос о точной локализации каждой фазы в данном образце остается открытым [63, 65]. С этим, возможно, связан разброс значений диэлектрической проницаемости и температурный диапазон существования сегнетоэлектрической фазы в исследованных нами композитах наноцеллюлозы с триглицинсульфатом.

Исследования зависимостей поляризации от напряженности измерительного поля при комнатной температуре для композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (кривая 1, рис. 32) и параллельным (кривая 2, рис. 32)

расположением наноканалов относительно поверхности образцов показали линейный вид зависимостей  $P(E)$  с монотонным увеличением поляризации с ростом напряженности до 5 кВ/см. Для монокристалла ТГС насыщение поляризации  $P(E)$  наступает при напряженности  $\sim 300$  В/см с значением  $P \sim 3,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [70] (на вставке на рис. 32). Значения поляризации для композитов НКЦ+ТГС малы по сравнению с кристаллом ТГС и изменяются от  $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (кривая 2, рис. 32) до  $0,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (кривая 1, рис. 32) в поле 5 кВ/см для композитов с параллельным и перпендикулярным расположением наноканалов соответственно. Значения поляризации для композита с перпендикулярным расположением наноканалов больше, чем для композита с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образцов во всем исследуемом интервале напряженности. Значения поляризации для матрицы НКЦ малы и не превышают  $0,025 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  для двух видов расположения наноканалов (кривая 3, рис. 32).

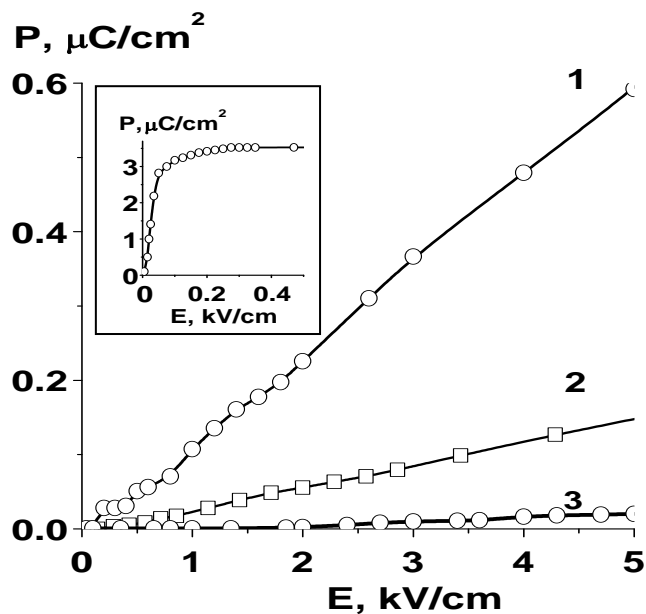


Рисунок 32. Зависимости поляризации от напряженности измерительного поля для композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (1) и параллельным (2) расположением наноканалов относительно поверхности образца, и для матрицы нанокристаллической целлюлозы НКЦ (3). На вставке – для монокристалла ТГС.

При исследовании зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости от напряженности измерительного поля  $\epsilon_{\text{eff}}(E)$  при комнатной температуре для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца наблюдается характерный для монокристалла ТГС (на вставке, рис. 33) вид зависимости  $\epsilon_{\text{eff}}(E)$  при малых значениях поля ( $E < 0.4$  кВ/см) (кривая 1, рис. 33). В данном интервале напряженности поля значения  $\epsilon_{\text{eff}}$  первоначально увеличиваются с ростом напряженности поля и достигают максимума при малом значении поля ( $E \sim 80$  В/см), затем уменьшаются при дальнейшем увеличении поля. При более высоких значениях поля ( $E > 0.4$  кВ/см), в отличие от монокристалла ТГС, значения  $\epsilon_{\text{eff}}$  увеличиваются до достижения насыщения, что соответствует наблюдаемой выше линейной зависимости  $P(E)$  (кривая 1, рис. 33). У композита НКЦ+ТГС с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца, для которого значения  $\epsilon_{\text{eff}}$  значительно меньше, чем у композита с перпендикулярным расположением наноканалов, наблюдается рост значений эффективной диэлектрической проницаемости с напряженностью до постоянного значения (кривая 2, рис. 33). Характерная для монокристалла ТГС зависимость  $\epsilon_{\text{eff}}(E)$  отсутствует. Значения  $\epsilon_{\text{eff}}$  для композитов НКЦ+ТГС на три порядка меньше, чем для монокристалла ТГС (на вставке, рис. 33). Значения эффективной диэлектрической проницаемости для матрицы НКЦ малы по сравнению с композитами НКЦ+ТГС (кривая 3, рис. 33).

Можно предположить, что в композитах НКЦ+ТГС большое коэрцитивное поле и насыщение может наступить в очень больших полях, а образцы пробивались в меньших полях. Поэтому в дальнейшем были проведены исследования зависимости поляризации от температуры.

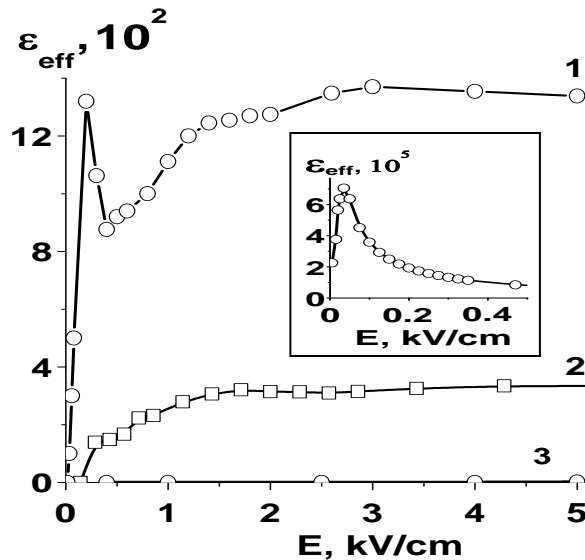


Рисунок 33. Зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от напряженности измерительного поля для композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (1) и параллельным (2) расположением наноканалов относительно поверхности образца, и для матрицы нанокристаллической целлюлозы НКЦ (3). На вставке – для монокристалла ТГС.

Типичная зависимость  $P(T)$  для монокристалла ТГС при комнатной температуре показала насыщение поляризации при первоначальном нагреве, затем с ростом температуры она начинает плавно уменьшаться и в окрестности температуры фазового перехода ( $+49\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) обращается в ноль (рис. 34). Для композитов НКЦ+ТГС, в отличие от монокристалла ТГС, значения поляризации не обращаются в ноль (рис. 35), а уменьшаются до некоторого значения в окрестности фазового перехода ( $\sim +54\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При дальнейшем нагреве, значения поляризации начинают расти. Значения поляризации для композита с перпендикулярным расположением наноканалов больше, чем для композита с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образцов во всем исследуемом температурном интервале. Для образцов с параллельным расположением наноканалов значения поляризации незначительно уменьшаются до размытого минимума, затем опять растут при дальнейшем нагревании (рис. 35).

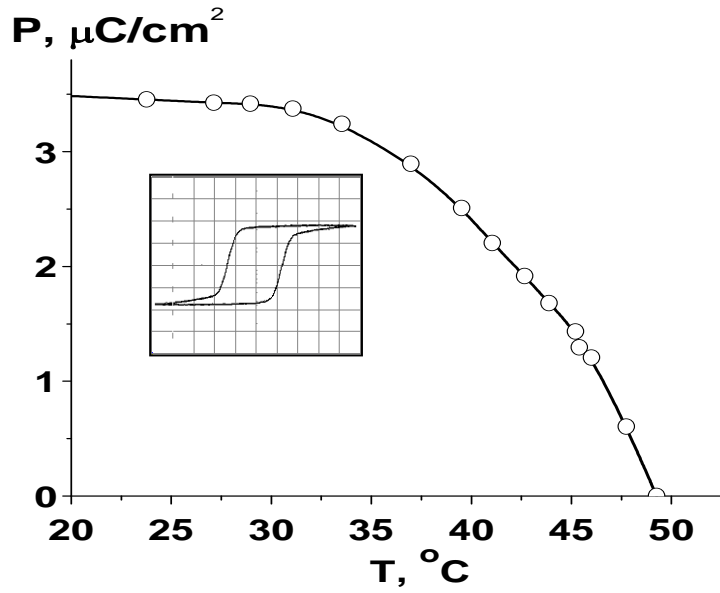


Рисунок 34. Зависимости поляризации от температуры для монокристалла ТГС в измерительном поле 300 В/см. На вставке – насыщенные петли при комнатной температуре.

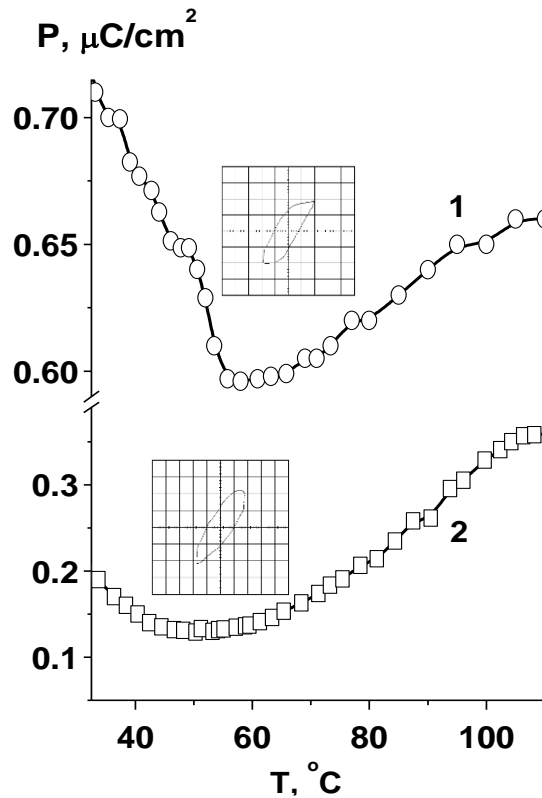


Рисунок 35. Зависимости поляризации от температуры для композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (1) и параллельным (2) расположением наноканалов относительно поверхности образцов. На вставке - петли при комнатной темпетатуре.



Аналогичные исследования зависимостей  $P(T)$  для матрицы НКЦ с перпендикулярным (кривая 1, рис. 36) и параллельным (кривая 2, рис. 36) расположением наноканалов относительно поверхности образцов показали первоначальный рост поляризации с температурой, насыщение для которого наступает при  $T > +90$  °С. Это может быть обусловлено тем, что образованные за счет смещения группы ОН дипольные моменты достигают максимального растяжения.

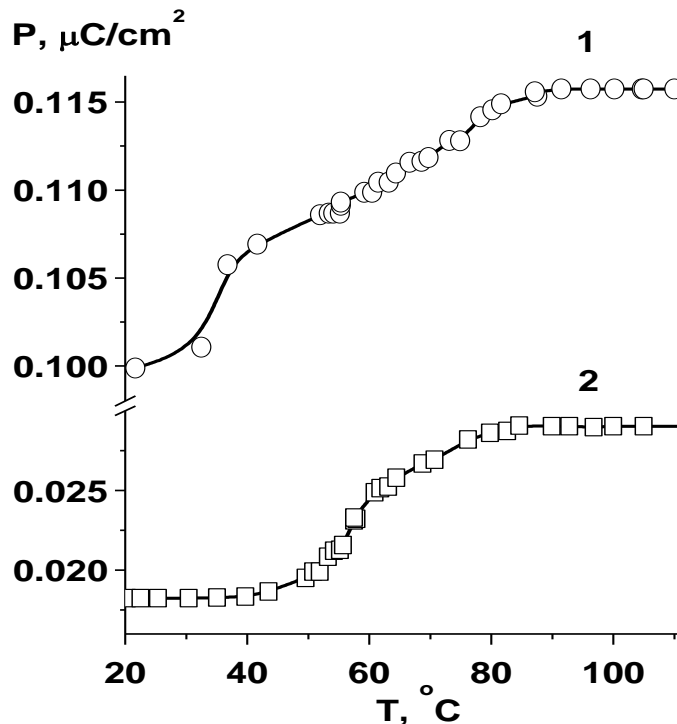


Рисунок 36. Зависимости поляризации от температуры для образцов матрицы с перпендикулярным (1) и параллельным (2) расположением наноканалов относительно поверхности образцов.

Смещение фазового перехода в синтезированных нанокompозитах НКЦ+ТГС в область более высоких температур может быть связано с с фиксацией поляризации в сегнетоэлектрических включениях водородными связями с матрицей.

Наблюдаемое размытие максимума диэлектрической проницаемости, очевидно, связано с наблюдаемым разбросом диаметров наноканалов в

исходной матрице НКЦ и с неодинаковым их заполнением нанокристаллами ТГС.

Невысокие значения диэлектрической проницаемости в композитах с матрицей из НКЦ обусловлены, по-видимому, малой степенью ее заполнения триглицинсульфатом. Однако, нельзя исключать влияние водородных связей на границе НКЦ и ТГС.

Более высокий максимум диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  для композита с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца вероятно связан с преимущественной ориентацией дипольных моментов наночастиц ТГС вдоль наноканалов, а также с большим содержанием наночастиц ТГС в таком композите, на что указывают данные рентгеновских исследований.

#### **2.4. Диэлектрические свойства композитов нанокристаллической целлюлозы с нитритом натрия**

Свойства как матрицы НКЦ, так и триглицинсульфата во многом определяются водородными связями. Как предполагалось выше, полученные невысокие значения диэлектрической проницаемости в композитах НКЦ+ТГС по сравнению с другими матричными композитами с включением ТГС при фазовом переходе в слабых электрических полях с частотой 1 кГц обусловлены сильным взаимодействием между кристаллитами ТГС и матрицей НКЦ из-за водородных связей, затрудняющим переориентацию дипольных моментов кристаллитов ТГС в данном композите. Иначе говоря, при введении водородосодержащих сегнетоэлектриков в поры нанокристаллической целлюлозы, на стенках которых лежат активные первичные ОН-групп, скорее всего, образуется система водородных связей между сегнетоэлектрическими наночастицами и матрицей НКЦ. Отсюда представляет интерес исследование композитов на основе матрицы из НКЦ с включением неводородосодержащего сегнетоэлектрика. Одним из этих таких сегнетоэлектриков является нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ).

Чистый нитрит натрия является сегнетоэлектриком при комнатной температуре со структурой, принадлежащей к объемноцентрированной ромбической группе. Размеры элементарной ячейки по данным рентгеновских исследований [70] при 338 К имеют значения:  $a = 3.5817 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5873 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.3869 \text{ \AA}$ ,  $V_c = 107.801 \text{ \AA}^3$ . При  $T = T_C \approx 436 \text{ К}$  происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. В настоящее время нитрит натрия стал модельным объектом для исследования свойств сегнетоэлектриков в условиях ограниченной геометрии. Из-за большой смачиваемости наночастицы  $\text{NaNO}_2$  легко внедряются в матрицы с порами нанометрового масштаба: пористое стекло, оксид алюминия, SBA-15 и опал [71-77]. Одной из особенностей состояния наночастиц  $\text{NaNO}_2$  в условиях ограниченной геометрии является сосуществование двух фаз: кристаллической, соответствующей состоянию объема  $\text{NaNO}_2$  в сегнетоэлектрической фазе и расплавленной фазы с наличием ионов натрия высокой подвижности, отвечающей высоким значениям диэлектрической проницаемости и проводимости [76,78-84]. В нескольких случаях наблюдался только рост значений диэлектрической проницаемости при нагреве в области фазового перехода, например, для композита на основе оксида алюминия с нитритом натрия [4,30].

На рис. 37 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  для композита НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  на различных частотах и для матрицы НКЦ на частоте 1 кГц в области от комнатной до возможно максимальной для НКЦ температуры нагрева (+170 °С). Как видно из рис.37а, для композита НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  наблюдается только рост  $\varepsilon$  с увеличением температуры без наличия характерного для объемного  $\text{NaNO}_2$  максимума на всех исследуемых частотах, что также наблюдалось у композита нанопористой матрицы оксида алюминия с включением  $\text{NaNO}_2$  [4,30]. Значения диэлектрической проницаемости в данном композите, в отличие от композита НКЦ+ТГС, сопоставимы с композитами на основе других нанопористых матриц, таких

как оксид алюминия, стекло с включением  $\text{NaNO}_2$ . Для тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 37b), значения  $\text{tg}\delta$  возрастают с ростом температуры без максимума. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для композита НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  во всем исследуемом температурном интервале увеличиваются с ростом частоты. Для матрицы НКЦ, значения  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  малы по сравнению с композитом НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  и изменяются от 2 до 10 (кривая 4, рис.37a) и от 0.001 до 0.02 (кривая 4, рис.37b) соответственно.

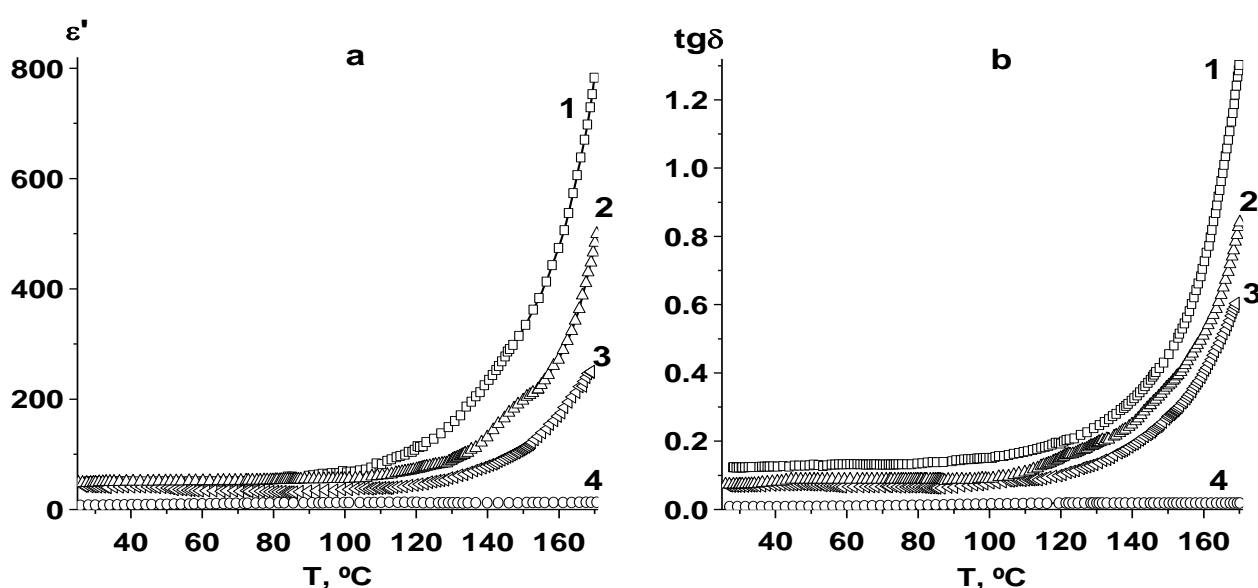


Рисунок 37. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и тангенса диэлектрических потерь (b) для композита НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  на различных частотах: 1 – 0.12 kHz, 2 – 0.5 kHz, 3 – 1 kHz и 4 - для матрицы НКЦ на частоте 1 kHz.

Следует отметить, что в композите на основе оксида алюминия с  $\text{NaNO}_2$ , несмотря на то, что характерный для объема  $\text{NaNO}_2$  максимум  $\epsilon(T)$  отсутствует, дифрактометрические исследования подтверждают наличие фазового перехода в данных композитах ниже температуры фазового перехода в объеме  $\text{NaNO}_2$  [31]. Возможность существования фазового перехода и сегнетоэлектрической природы в исследуемом композите НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  в данном исследуемом температурном интервале будет показана ниже.

На рис. 38 представлены зависимости поляризации от амплитуды внешнего электрического поля для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> при различных температурах и матрицы НКЦ без включений. Композит демонстрирует нелинейный рост поляризации с ростом амплитуды поля, характерный для сегнетоэлектрических материалов до достижения области насыщения. Такая картина наблюдалась для большинства образцов. При дальнейшем увеличении амплитуды внешнего переменного электрического поля образцы пробивались. Для матрицы НКЦ значения поляризации малы по сравнению с композитом и линейно увеличиваются с ростом амплитуды измерительного поля при всех исследуемых температурах (на вставке, рис. 38). Полученные значения поляризации изменяются от нуля до 1.2 и 0.38 при температурах 50 °С и 105 °С соответственно при амплитуде 2 кВ/см, что сопоставимо с композитом на основе нанопористой матрицы SiO<sub>2</sub> с нитритом натрия [30]. Однако, для композита SiO<sub>2</sub> + NaNO<sub>2</sub>, значения поляризации достигают насыщения в поле 2 кВ/см, а в нашем случае в НКЦ+NaNO<sub>2</sub> наблюдается резкий рост P(E).

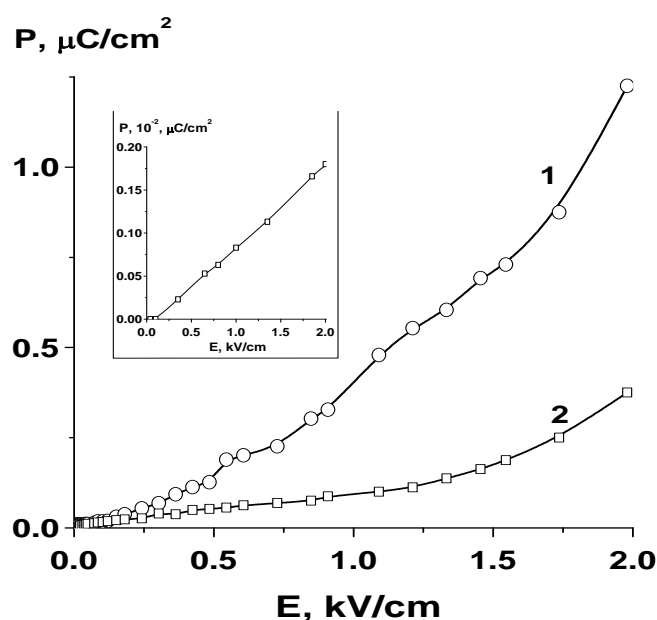


Рисунок 38. Зависимости поляризации от напряженности измерительного поля для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> при температурах 90 °С (1) и 105 °С (2). На вставке - для матрицы НКЦ.

Сегнетоэлектрическая природа исследуемого композита НКЦ + NaNO<sub>2</sub> более выражена в температурной зависимости поляризации P(T) (рис. 39). Из рис. 39 видно, что значения поляризации уменьшаются с ростом температуры. Однако, в этом случае для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> значения поляризации не обращаются в ноль при увеличении температуры, а уменьшаются с ростом температуры до некоторого значения (~ 0,12 мкКл/см<sup>2</sup>) (кривая 1, рис. 39). При дальнейшем нагревании, значения поляризации практически не изменяются. Это объясняется тем, что для матрицы НКЦ значения поляризации увеличиваются с ростом температуры и при T > +90 °С достигают насыщенного значения (~ 0,115 мкКл/см<sup>2</sup>), близкого к значению указанной выше «остаточной поляризации» для композита (на вставке, рис. 39).

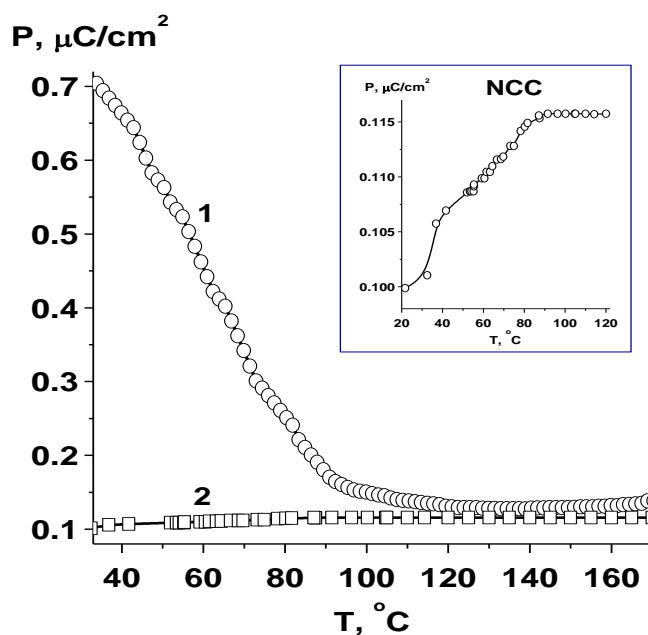


Рисунок 39. Зависимости поляризации от температуры для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> (1) и матрицы НКЦ (2). На вставке - матрицы НКЦ.

На возможность существования фазового перехода в композите НКЦ+NaNO<sub>2</sub> может указывать поведение показанной на рис. 40 зависимости эффективной проводимости от обратной температуры на различных частотах. Эффективная проводимость, связанная с диэлектрическими потерями определяется по формуле:

$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (32)$$

где  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота измерительного поля,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума,  $\varepsilon'$  – действительная часть диэлектрической проницаемости,  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь. Как видно из рис. 40, зависимости проводимости от обратной температуры в исследуемом температурном интервале обладают разрывом при температуре 110 °С. Для объемного  $\text{NaNO}_2$ , зависимость проводимости от обратной температуры определяется формулой [83,84]:

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_1 + \sigma_{01} \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) & \text{при } T < T_c \\ \sigma_2 + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right) & \text{при } T > T_c \end{cases} \quad (33)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\sigma_{01}$  и  $\sigma_{02}$  – константы,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – составляющие проводимости, обусловленные другими механизмами,  $U_1$  и  $U_2$  – энергии активации в области температур  $T < T_c$  и  $T > T_c$  соответственно.

Таким образом, указанное поведение зависимости  $\sigma_{ac}(1/T)$  для композита имеет характерный для объемного  $\text{NaNO}_2$  вид. Однако, для объемного  $\text{NaNO}_2$ , значения энергии активации  $U$  уменьшаются при переходе от сегнетоэлектрической к параэлектрической фазе [83,84]. В нашем случае, наоборот, наклон кривой  $\sigma_{ac}(1/T)$  увеличивается после разрыва, что соответствует увеличению энергии активации (см. таблицу 1). Вместе с этим, полученные значения энергии активации для композита НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  на всех исследуемых частотах меньше, чем у объемного  $\text{NaNO}_2$ . Для объемного  $\text{NaNO}_2$ , значения энергии активации составляют 1.7 эВ и 1.0 эВ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах соответственно.

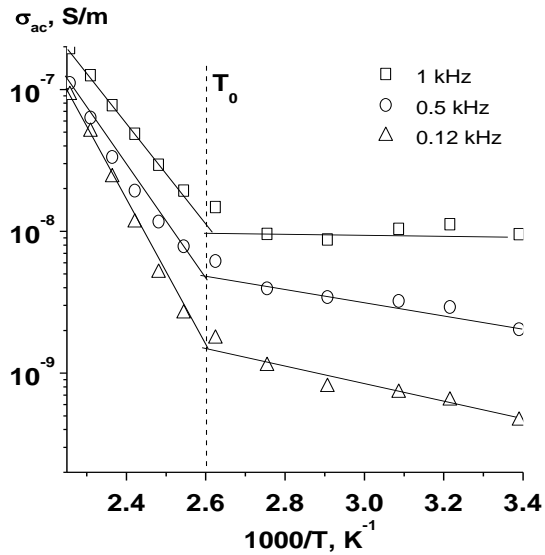


Рисунок 40. Зависимости проводимости от обратной температуры для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> на различных

Таблица 1 – Значения энергии активации для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> на различных частотах.

f, kHz	0.12	0.5	1
T < T <sub>0</sub>	0.12	0.09	0.001
T > T <sub>0</sub>	0.98	0.82	0.74

Несмотря на то, что характерный для фазового перехода в объеме NaNO<sub>2</sub> максимум в зависимости  $\varepsilon(T)$  отсутствует, нелинейный характер зависимости поляризации от амплитуды измерительного поля, уменьшение поляризации с ростом температуры до минимального значения при температуре 110 °С, при которой наблюдается аномальный разрыв проводимости, могут свидетельствовать о сегнетоэлектрической природе композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub>. При этом, температура 110 °С скорее всего является температурой фазового перехода в данном композите, которая в композите смещается в область более низких температур относительно объемного NaNO<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> = + 164 °С).



Снижение температуры фазового перехода в наночастицах  $\text{NaNO}_2$  может быть обусловлено отсутствием сильного химического взаимодействия матрицы с внедренным веществом из-за компактного молекулярного строения нитрита натрия [1]. Одновременно с этим присутствует опрокидывающее влияние деполяризующего поля связанных зарядов на поверхности включения.

Резкий рост значений диэлектрической проницаемости с ростом температуры и отсутствие характерного для фазового перехода в объеме  $\text{NaNO}_2$  максимума в зависимости  $\varepsilon(T)$  может быть обусловлено наличием ионов  $\text{Na}^+$  с высокой подвижностью в расплавленной фазе в наночастицах  $\text{NaNO}_2$  при нагреве.

Полученные значения диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+ $\text{NaNO}_2$ , в отличие от композита НКЦ+ТГС, сопоставимы с композитами других нанопористых матриц, например, оксида алюминия, стекла с включением  $\text{NaNO}_2$ . Косвенно это подтверждает, что для композита НКЦ+ТГС, переориентацию дипольных моментов в сегнетоэлектрических частицах сильно затрудняет взаимодействие между матрицей и сегнетоэлектрическими наночастицами из-за наличия между ними водородных связей. Такое взаимодействие не существует в композите НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  из-за отсутствия водородных связей в нитрите натрия.

### ГЛАВА 3. ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТОВ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

#### 3.1. Методика измерений

Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости проводились с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик «Solartron – 1260А» с диэлектрическим интерфейсом «Dielectric Interface - 1296». Установка позволяет плавно менять частоту, что дало возможность получить практически непрерывный спектр. Solartron – 1260А в свою очередь предназначена для измерения амплитудно-фазовых характеристик, групповой задержки и импеданса в диапазоне от 10 мкГц до 32 МГц. Возбуждающий генератор в Solartron – 1260А может служить источником напряжения и тока с эффективным значением переменной составляющей 5 мВ – 3 В и 100 мкА – 60 мА и постоянной составляющей 0 - 40.95 В и 0 – 100 мА соответственно. Диэлектрический интерфейс используется в сочетании с анализатором Solartron для расширения возможностей измерения диэлектрических характеристик материалов с высоким импедансом. Измерительная ячейка соединялась с диэлектрическим интерфейсом (рис. 41). Установка управлялась с помощью программного обеспечения, называемого «SMART» на персональном компьютере. Программа позволяла создать эксперименты с заданными параметрами измерительного поля, диапазона частот, сохранить полученные экспериментальные данные в виде EXCEL для обработки и строить графики. Температура в измерительной ячейке стабилизировалась с точностью 0,1 К. Относительная погрешность измерений не превышала 0,1%.

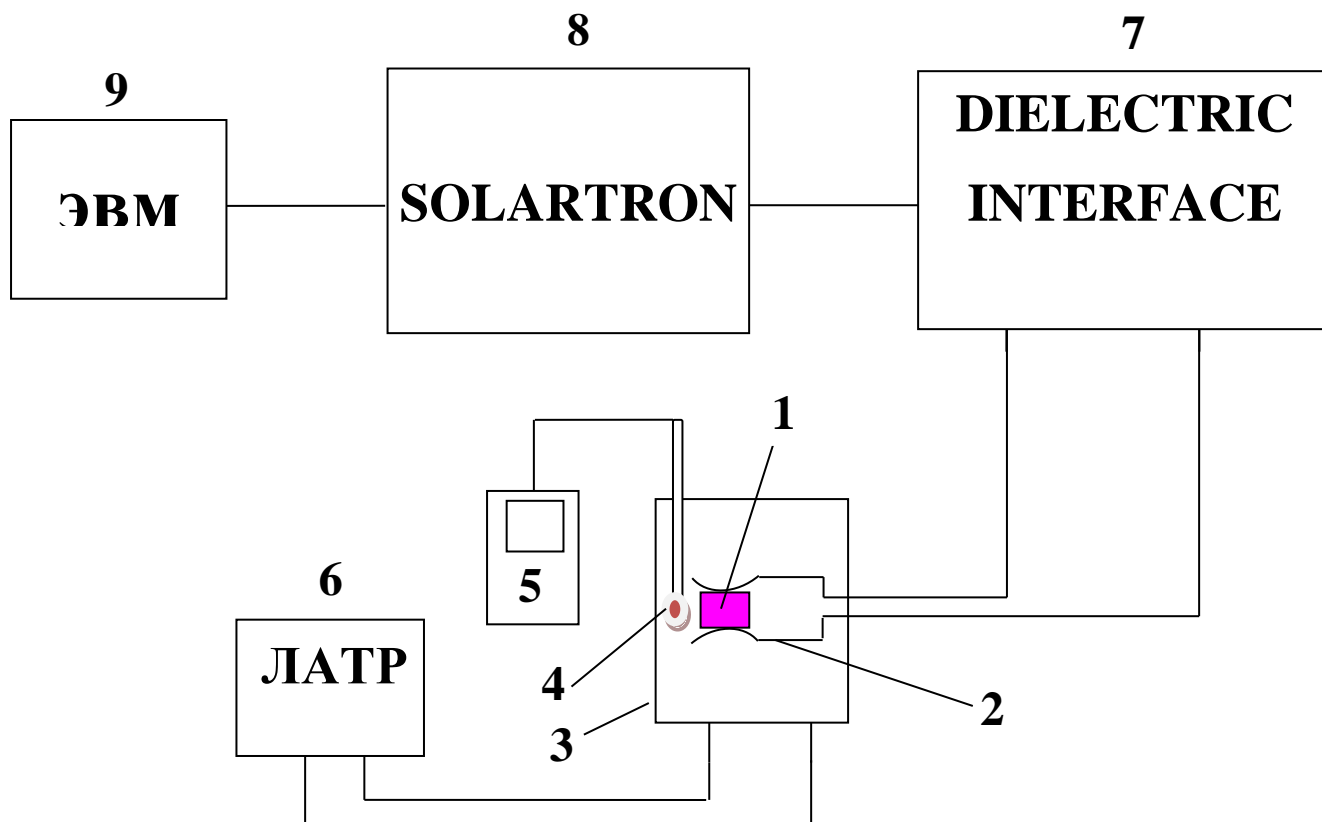


Рисунок 41. Схема экспериментальной установки для снятия частотной зависимости диэлектрических характеристик при фиксированных температурах. 1 – образец, 2- кристаллодержатель, 3 - измерительная ячейка, 4 - термопара, 5 - термометр, 6 - лабораторный трансформатор, 7 – диэлектрический интерфейс 1296, 8 – анализатор Solartron – 1260А, 9 – компьютер.

### 3.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости композитов нанокристаллическая целлюлоза с триглицинсульфатом

Исследование диэлектрической дисперсии относится к числу важнейших методов, позволяющих получать интересную и важную информацию об электрофизических свойствах материалов. В низко- и инфранизкочастотном диапазоне, исследование дисперсии диэлектрической проницаемости дает информацию о природе процессов переноса носителей заряда, наличие которых часто приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, обусловленному максвелл-вагнеровской поляризацией в

гетерогенных сегнетоэлектрических композитах по сравнению с объемными сегнетоэлектриками. Вместе с этим, низко- и инфранизкочастотный диэлектрический отклик для монокристалла ТГС в сегнетоэлектрической фазе в основном обусловлен движением доменных стенок. Таким образом, исследование диэлектрической дисперсии для нанокомпозитов с включением ТГС является актуальной задачей.

Частотные зависимости действительной  $\epsilon'(f)$  и мнимой  $\epsilon''(f)$  частей диэлектрической проницаемости в диапазоне инфранизких и низких частот ( $10^{-3}$  –  $10^3$  Гц) при различных температурах в области от комнатной до  $+60$  °С, включающей температуру фазового перехода в композите НКЦ+ТГС ( $+54$  °С), а также для матрицы НКЦ при комнатной температуре представлены на рис. 42 в двойном логарифмическом масштабе.

Как видно из рис. 42, в указанном диапазоне частот, значения как  $\epsilon'$ , так и  $\epsilon''$  увеличиваются с ростом температуры, т.е. характерный для сегнетоэлектрического фазового перехода максимум  $\epsilon'(T)$  не наблюдается. Частотные зависимости как  $\epsilon'(f)$ , так и  $\epsilon''(f)$  имеют две области дисперсии при всех исследуемых температурах: в более низкочастотной области (от  $10^{-3}$  до  $10$  Гц) значения действительной  $\epsilon'(f)$  и мнимой  $\epsilon''(f)$  частей диэлектрической проницаемости уменьшаются с ростом частоты по универсальному степенному закону релаксации ( $\epsilon', \epsilon'' \propto 1/f^n$ ) [85,86], в более высокочастотной области (от  $10$  до  $10^3$  Гц) наблюдается незначительное уменьшение значений  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$  с ростом частоты измерительного поля. Рассчитанные с использованием вышеприведенных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости от частоты близкие к единице значения  $n$  для композита НКЦ+ТГС при исследуемых температурах (см.таблицу 2) подтверждают значительную зависимость значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты.

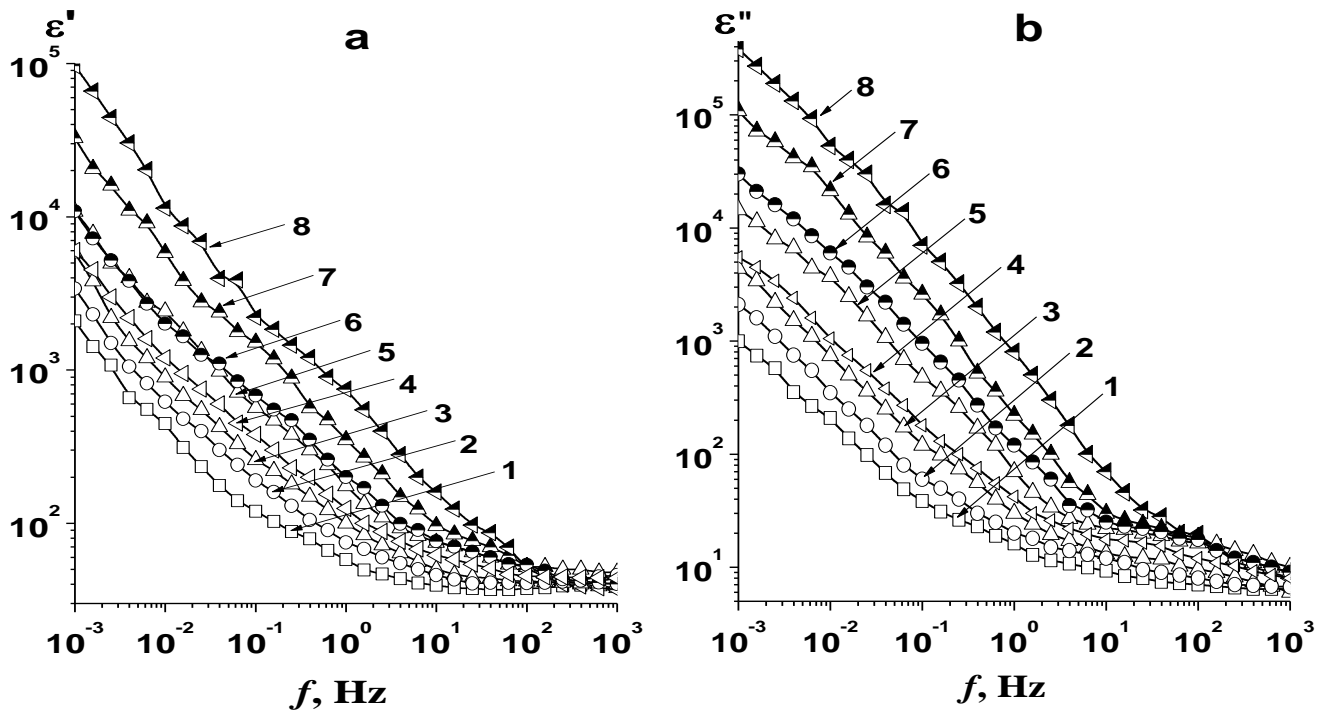


Рисунок 42. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах: 1 - 25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 - 54 °С, 6 - 56 °С, 7 - 58 °С, 8 - 60 °С.

Соответственно, частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(f)$  (рис. 43) в более низкочастотной области показали наличие максимумов, которые более выражены при увеличении температуры. Чем больше температура, тем больше значения  $\text{tg}\delta$ . Указанное поведение  $\varepsilon'(f)$ ,  $\varepsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$ , по-видимому, обусловлено наличием проводимости в композите. Отметим, что значения  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  и  $\text{tg}\delta$  для композита НКЦ+ТГС в более низкочастотной области оказываются значительно большими, чем для монокристалла ТГС при соответствующих исследуемых температурах. Например, значение  $\varepsilon'$  при фазовом переходе на частоте  $10^{-3}$  Гц для монокристалла ТГС равно  $\sim 10^3$  [87], а для композита НКЦ+ТГС оно достигает  $\sim 10^4$ . Следует также отметить, что частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для композита НКЦ+ТГС показывают наличие области маломеняющихся значений  $\text{tg}\delta$  при изменении частоты (рис. 43), что

указывает на продолжение наблюдаемой линейной зависимости  $\varepsilon'(\varepsilon'')$  в диапазоне  $10^3$ - $10^6$  Гц (см. ниже).

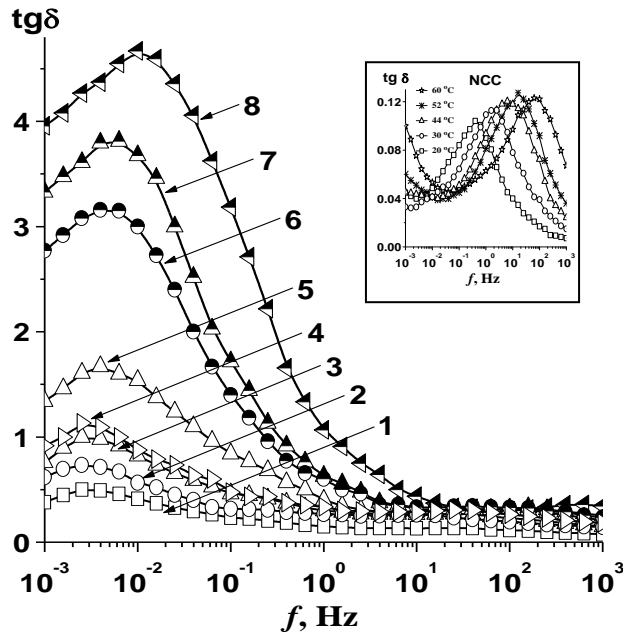


Рисунок 43. Частотные зависимости диэлектрических потерь для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах: 1 -25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 -54 °С, 6 – 56 °С , 7 - 58 °С, 8 - 60 °С. На вставке - частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для матрицы НКЦ при различных температурах.

Наличие максимумов тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(f)$  наблюдается и для матрицы НКЦ при всех исследуемых температурах (на вставке, рис. 43). Однако значения как  $\text{tg}\delta$ , так и  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  для матрицы малы по сравнению с композитом НКЦ+ТГС. Отметим, что значения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  для матрицы увеличиваются при уменьшении частоты, незначительно увеличиваются с ростом температуры и не превышают 1200 и 100 соответственно во всем исследуемом диапазоне частот при всех исследуемых температурах.

Таблица 2 – Значения показателя степенного закона в частотных зависимостях действительной и мнимой частей в диапазоне инфранизких частот от 1 мГц до 10 Гц для композита НКЦ+ТГС

Т, °С	n	
	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$
25	0.67	0.73
35	0.58	0.79
45	0.58	0.81
50	0.60	0.82
54	0.61	0.83
55	0.65	0.89
57	0.75	0.91
60	0.80	0.87

Указанные частотные зависимости  $\varepsilon'(f)$ ,  $\varepsilon''(f)$  по универсальному степенному закону релаксации и наличие максимумов тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta(f)$  в инфранизкочастотном диапазоне, по-видимому, обусловлено наличием проводимости в композите. Для более детального исследования механизма диэлектрической релаксации в диапазоне  $10^{-3} - 10^3$  Гц удобно рассмотреть поведение частотных зависимостей эффективной проводимости, связанных с диэлектрическими потерями по формуле (25). Полученные результаты представлены на рис. 44. Как видно из рис. 44, чем больше температура, тем более выраженными становятся пологие независящие от частоты участки зависимости эффективной проводимости от частоты. Указанные участки расширяются в сторону более высоких частот при повышении температуры. Помимо этого, на более низких частотах значения проводимости значительно увеличиваются с ростом температуры.

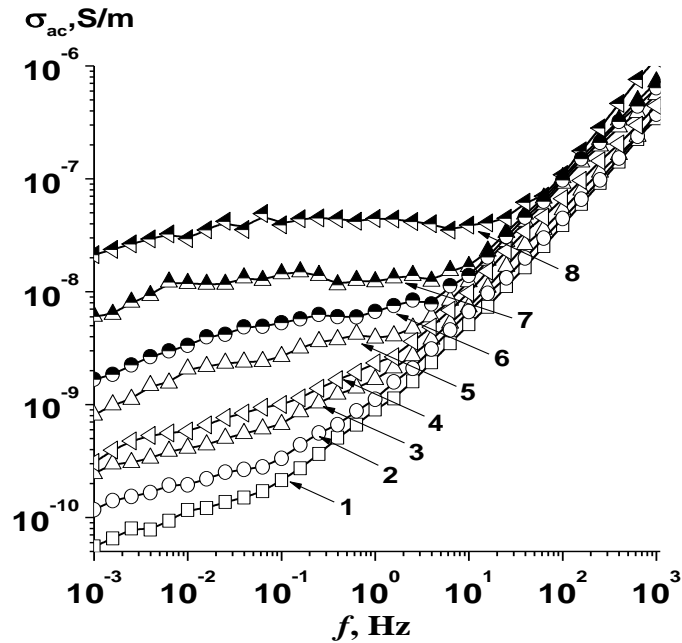


Рисунок 44. Частотные зависимости проводимости для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах: 1 - 25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 - 54 °С, 6 – 56 °С, 7 - 58 °С, 8 - 60 °С.

Наличие пологих независящих от частоты участков  $\sigma_{ac}$ , соответствующих статической проводимости обычно связано с приэлектродной поляризацией, обусловленной накоплением зарядов на границе композит-электрод (приэлектродные эффекты). Из-за того, что время релаксации зарядов на границе композит-электрод обычно больше, чем в композите на границе диэлектрик-наночастицы [59-62], в импедансной диаграмме Коула-Коула  $-Z''(Z')$  показан участок на более низких частотах, который оказывается более выраженным с ростом температуры (рис. 45). Как видно из рис. 45, на релаксационные процессы в композите НКЦ+ТГС значительно влияют приэлектродные эффекты в области инфранизких частот при увеличении температуры.



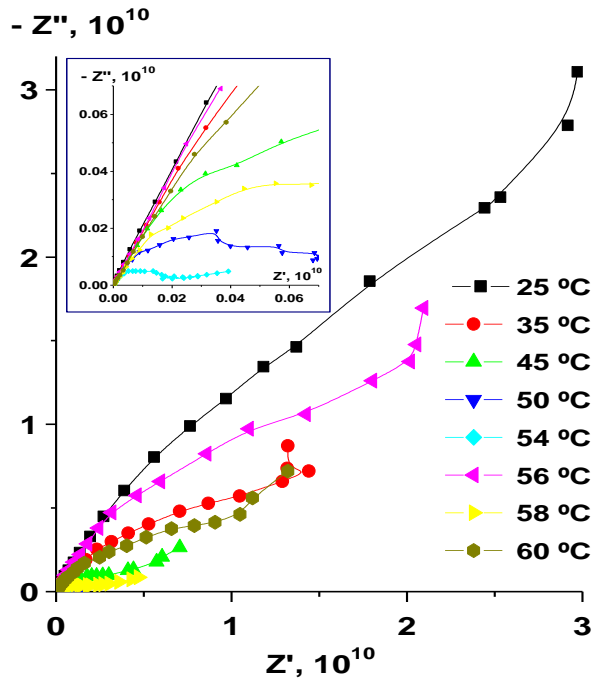


Рисунок 45. Диаграммы Коула-Коула комплексного импеданса для композита НКЦ+ТГС при различных температурах.

Для исключения влияния указанных эффектов на релаксацию проводимости композита НКЦ+ТГС удобно использовать электрический модуль, который определяется в виде обратной комплексной диэлектрической проницаемости по формуле (19).

Полученные на основании (2) частотные зависимости действительной  $M'(f)$  и мнимой  $M''(f)$  частей электрического модуля для композита НКЦ+ТГС приведены на рис. 46. Как видно из рис. 46, поведение  $M'(f)$  и  $M''(f)$  характеризуется типичным для процессов релаксации проводимости поведением: значения действительной части электрического модуля  $M'$  возрастают до насыщения с ростом частоты (рис. 46а) при наличии максимума  $M''(f)$ , который смещается в область более высоких частот с ростом температуры (рис. 46б). Частота релаксации в каждом максимуме, в терминах электрического модуля [47-52], является границей между двумя диапазонами частот: в диапазоне более низких частот относительно этой границы носители заряда могут перемещаться на большом расстоянии, а в диапазоне более высоких частот относительно этой границы, носители заряда

перемещаются на короткие расстояния, обычно в потенциальной яме. Указанное поведение для  $M'(f)$  и  $M''(f)$  наблюдается также для матрицы НКЦ в данном диапазоне частот (рис. 46с и рис. 46д).

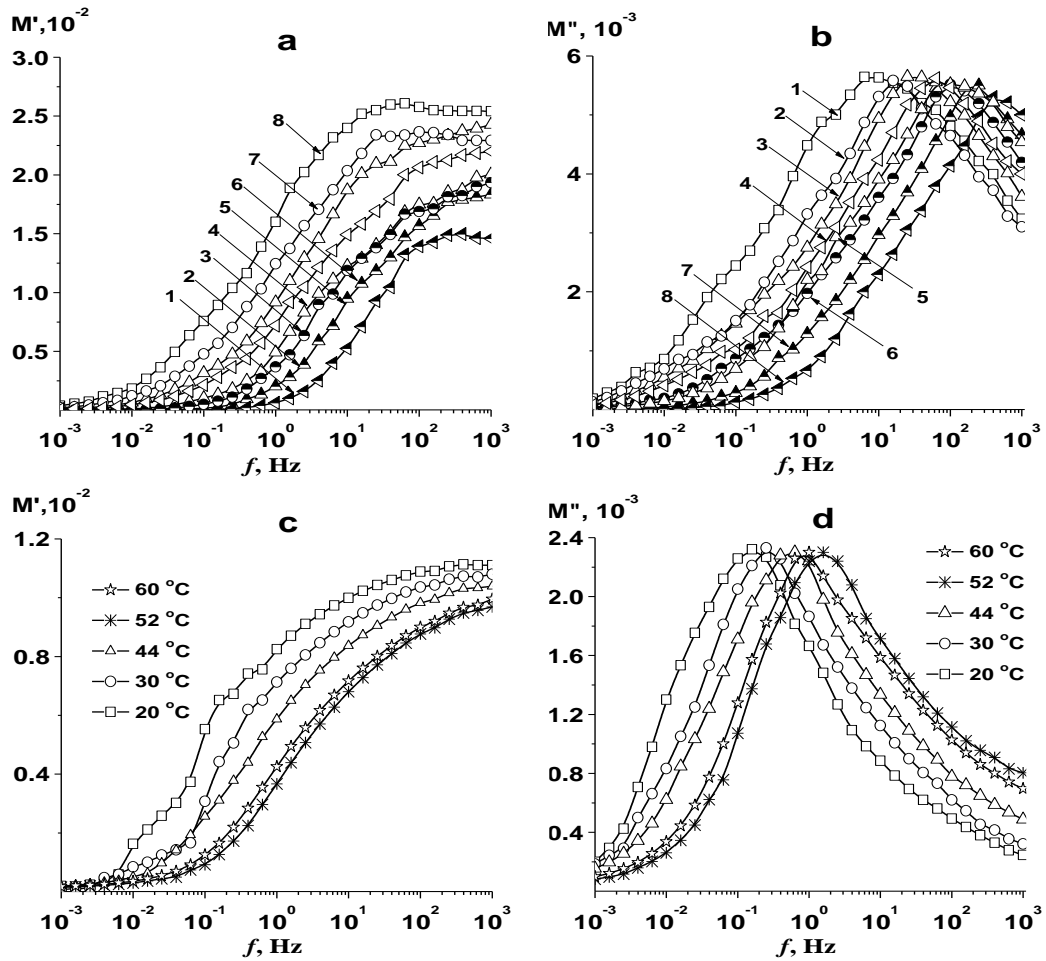


Рисунок 46. Частотные зависимости действительной (а,с) и мнимой (b,d) частей электрического модуля для композита НКЦ+ТГС (а,b): 1 -25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 -54 °С, 6 – 56 °С , 7 - 58 °С, 8 - 60 °С и для матрицы (с,d) при различных температурах.

Зависимости времени релаксации  $\tau_m$  от температуры ( $\tau_m = 1/2\pi f$ , где  $f$  – частота релаксации, соответствующая максимумам  $M''(f)$ ) для композита НКЦ+ТГС и НКЦ показали хорошее согласие с законом Аррениуса по формуле (24) (рис. 47). Полученные значения энергии активации составляют 0.52 эВ и 0.96 эВ для композита НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ соответственно.

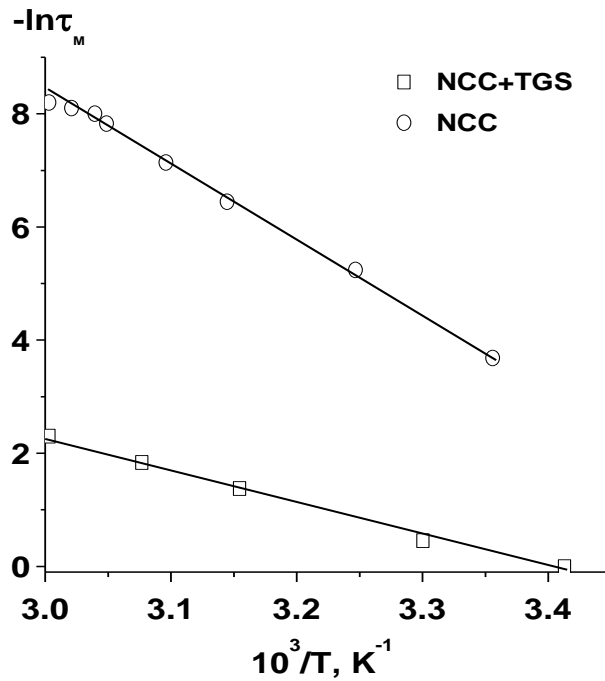


Рисунок 47. Зависимости времени релаксации от обратной температуры для композита НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ.

Следует отметить, что частотные зависимости  $\varepsilon'(f)$ ,  $\varepsilon''(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$  для композитов НКЦ+ТГС с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца обладает подобным поведением, обусловленным процессом релаксации проводимости.

Полученные результаты по частотным зависимостям действительной  $\varepsilon'(f)$  и мнимой  $\varepsilon''(f)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости для монокристалла ТГС, композитов НКЦ+ТГС с разным расположением наноканалов относительно поверхности образца, и матрицы НКЦ при комнатной температуре представлены на рис. 48. Для монокристалла ТГС в данном диапазоне частот диэлектрическая дисперсия имеет коул-коуловский характер [88,89]. Значения  $\varepsilon'$  монотонно уменьшаются с частотой (кривая 1, рис. 48а) при наличии максимума  $\varepsilon''(f)$  (кривая 1, рис. 48б). Диаграммы Коула – Коула, построенные для монокристаллов ТГС в данном диапазоне частот, характеризуются двумя дугами (кривые 1, 2 на рис. 49).

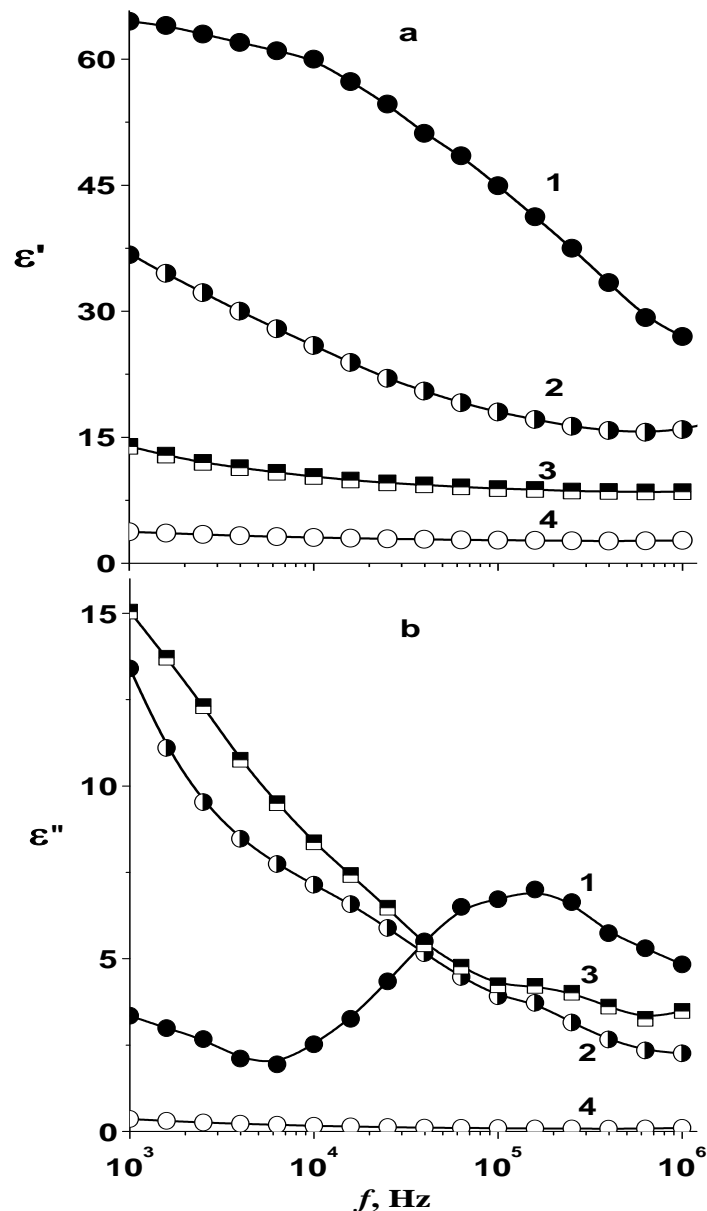


Рисунок 48. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для монокристалла ТГС (1), композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (2) и параллельным (3) расположением наноканалов относительно поверхности образца и для НКЦ (4) при комнатной температуре.

Для композитов с перпендикулярным (кривая 2, рис. 48b) и параллельным (кривая 3, рис. 48b) расположением наноканалов, в отличие от монокристалла ТГС, характерный для монокристалла ТГС максимум  $\epsilon''(f)$  отсутствует. Значения  $\epsilon'$  для композита с перпендикулярным расположением наноканалов (кривая 2, рис. 48a) больше, значения  $\epsilon''$  (кривая 2, рис. 48b) меньше, чем для композита с параллельными наноканалами (кривые 3 на рис.

48a и 48b соответственно) во всем исследуемом диапазоне частот при комнатной температуре.

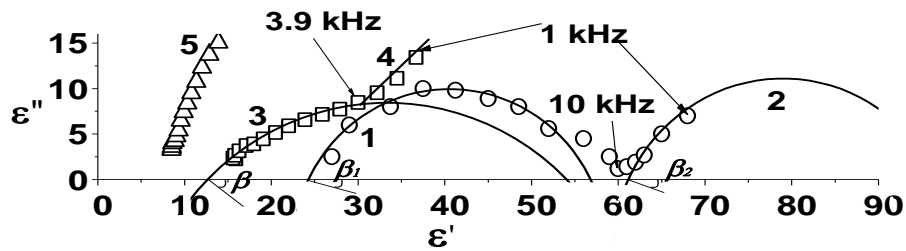


Рисунок 49. Диаграмма Коула-Коула для монокристалла ТГС (1,2), композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (3,4) и параллельным (5) расположением наноканалов относительно поверхности образца при комнатной температуре.

Диаграммы Коула – Коула для образцов композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца показали характерный для монокристалла НКЦ вид (кривые 3, 4 на рис. 49). На это указывает наличие двух участков зависимости  $\epsilon''(\epsilon')$ . Первый участок (от 6.3 кГц до 1 МГц) лежит на попуокружности (кривая 3, рис. 49), а второй (1кГц – 3.9 кГц), в отличие от монокристалла НКЦ, представляет собой линейную зависимость  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  (кривая 4, рис. 49). Для образцов композита НКЦ+ТГС с параллельным расположением наноканалов, зависимость  $\epsilon''(\epsilon')$  имеет линейный вид во всем исследуемом диапазоне частот (кривая 5, рис. 49). Согласно полученным экспериментальным данным, указанная линейная зависимость  $\epsilon''(\epsilon')$  для двух типов композитов наблюдается до 10 Hz.

Для образцов матрицы НКЦ как с перпендикулярным, так и параллельным расположением наноканалов, значения как  $\epsilon'$ , так и  $\epsilon''$  оказываются малыми во всем исследуемом частотном диапазоне по сравнению с монокристаллом НКЦ (кривые 4, рис. 48a и 48b). На рис. 48 показаны только частотные зависимости  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$  для образцов НКЦ с перпендикулярными наноканалами, т.к. кривые  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$  для образцов НКЦ второго типа практически совпадают с НКЦ на этом фоне.

При более высоких температурах в частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(f)$  композитов первого типа (рис. 50) и второго типа (рис. 50) наблюдается появление характерного для монокристалла ТГС максимума. Для образцов композита первого типа, выраженный максимум  $\varepsilon''(f)$  появляется при  $T > 40$  °С, а для композита второго типа – при температурах вблизи фазового перехода ( $T > 52$  °С). Кроме того, указанные максимумы  $\varepsilon''(f)$  как для композита первого типа, так и второго типа оказываются более выраженными с ростом температуры. В то же время, коул-коуловская релаксация для двух типов композитов здесь доминирует и также оказывается более выраженной с увеличением температуры (рис. 52). Для образцов композита первого типа, участок линейной дисперсии оказывается менее выраженным и полностью исчезает при фазовом переходе (+54 °С), а для второго типа – не исчезает (не все точки лежат на полуокружности  $\varepsilon''(\varepsilon')$ ) (рис. 53). Как мы видели, наличие максимума  $\varepsilon''(f)$  и коул-коуловская релаксации для композитов нанокристаллическая целлюлоза-триглицидсульфат в данном диапазоне частот характерно и для монокристалла ТГС.

Следует отметить, что наблюдаемые максимумы  $\varepsilon''(f)$  в композите как первого (рис. 50b), так и второго типа (рис. 51b) лежат в области более низких частот (от  $10^4$  Hz до  $10^5$  Hz) по сравнению с монокристаллом ТГС (от  $10^5$  Hz до  $10^6$  Hz).

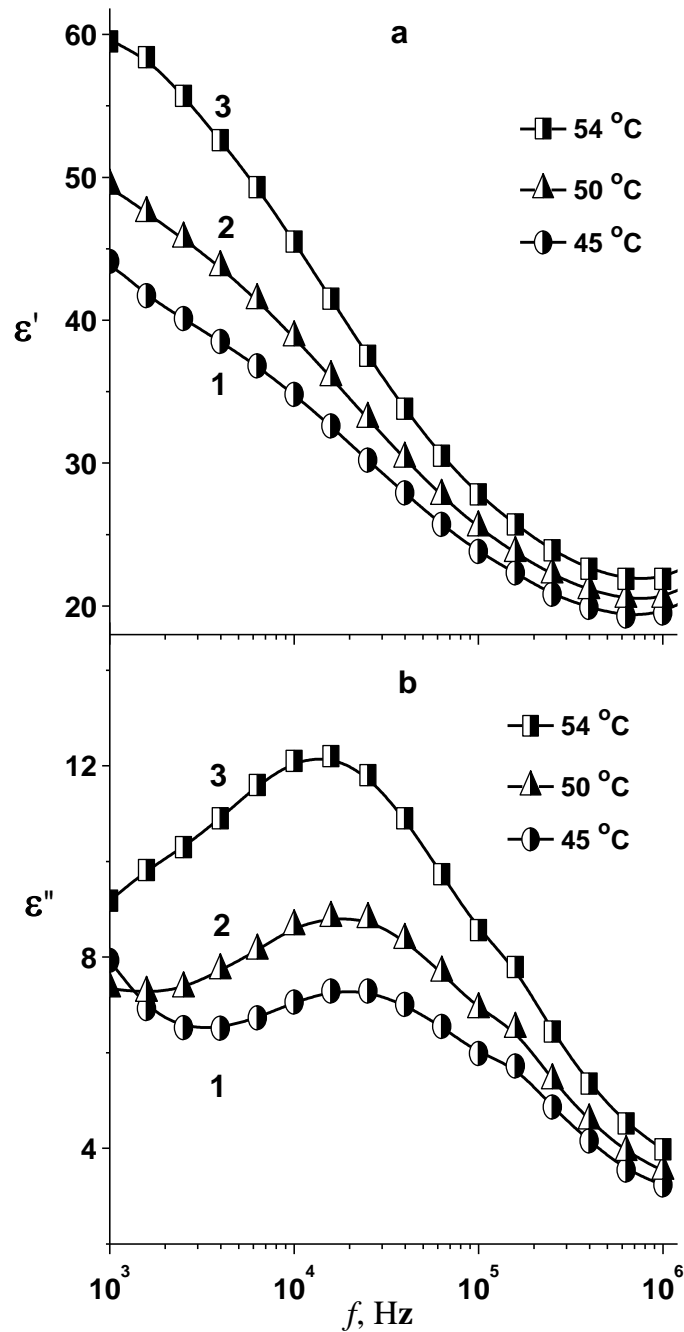


Рисунок 50. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (b) частей комплексной диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах ниже температуры фазового перехода.

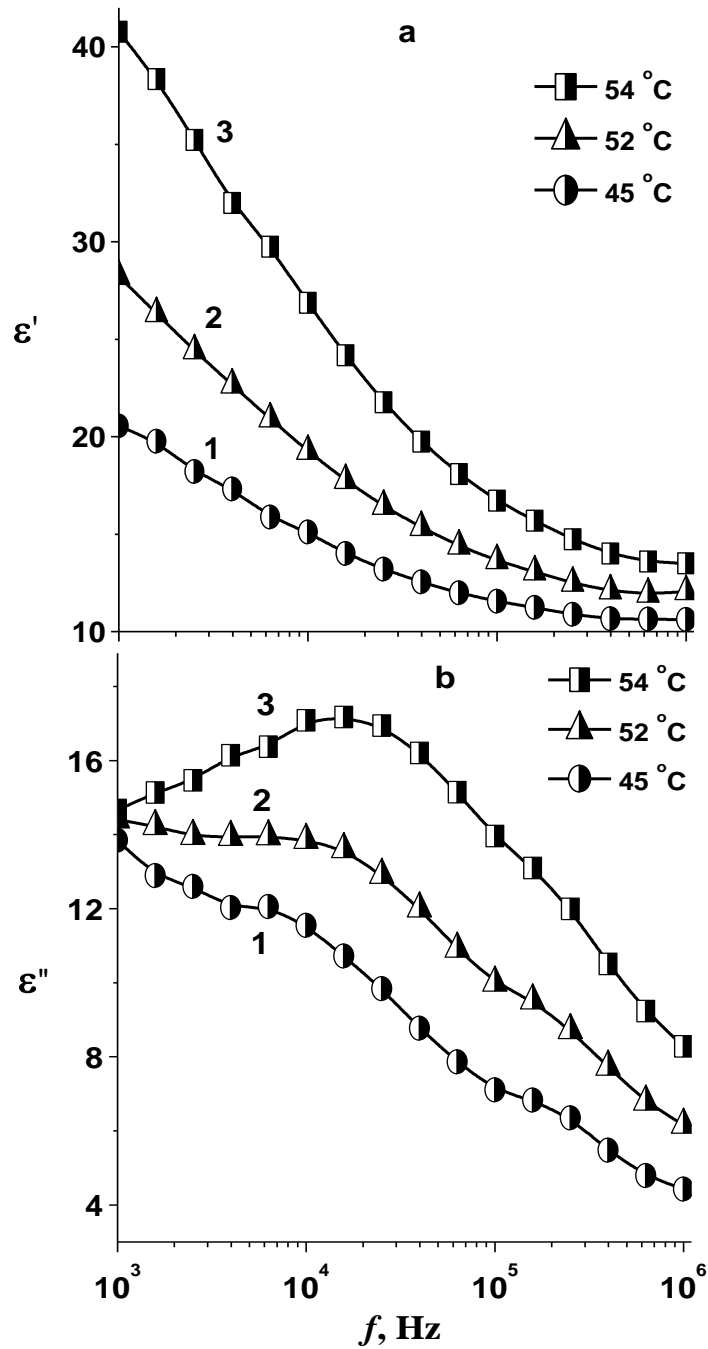


Рисунок 51. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+ТГС с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах ниже температуры фазового перехода.



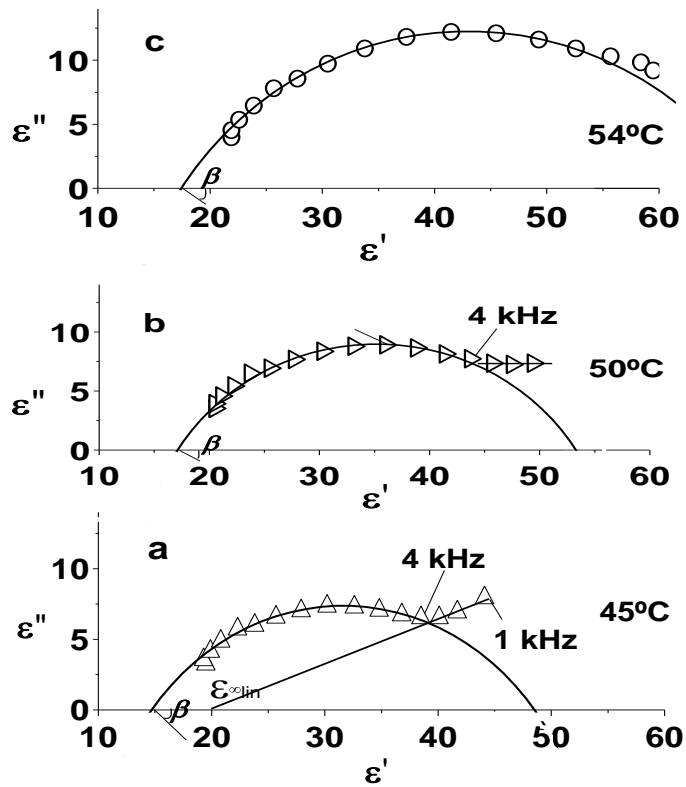


Рисунок 52. Диаграммы Коула-Коула для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах ниже температуры фазового перехода.

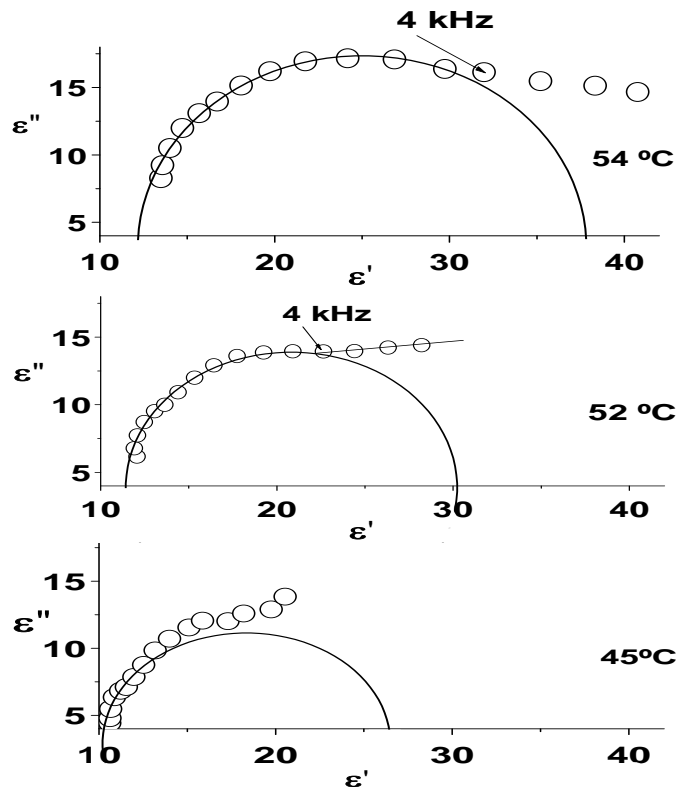


Рисунок 53. Диаграммы Коула-Коула для композита НКЦ+ТГС с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца при различных температурах ниже температуры фазового перехода.

Для температур больших температуры фазового перехода в композите НКЦ+ТГС на несколько градусов ( $\sim 4$  °С) также наблюдается характерная коул-коуловская релаксация, как следует из частотных зависимостей  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$  и соответствующих им диаграмм Коула-Коула соответственно (рис. 54 и рис. 55). В этом диапазоне частот и температур, линейная дисперсия  $\varepsilon'(\varepsilon'')$  отсутствует. При  $T > 58$  °С исчезают как коуловская, так и линейная дисперсии.

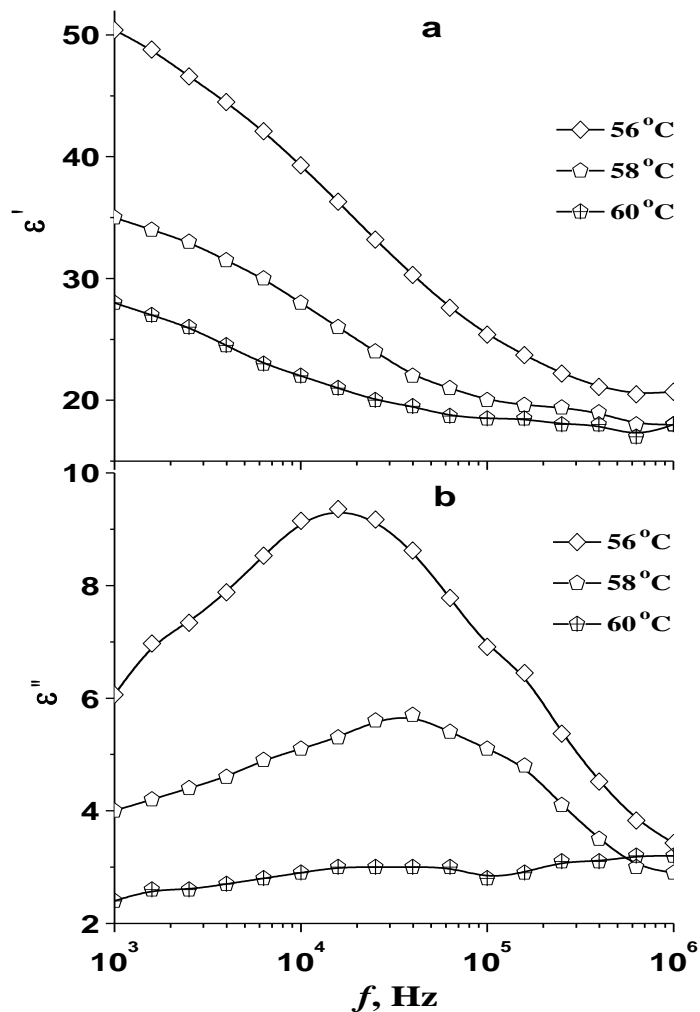


Рисунок 54. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+ТГС при различных температурах выше температуры фазового перехода.

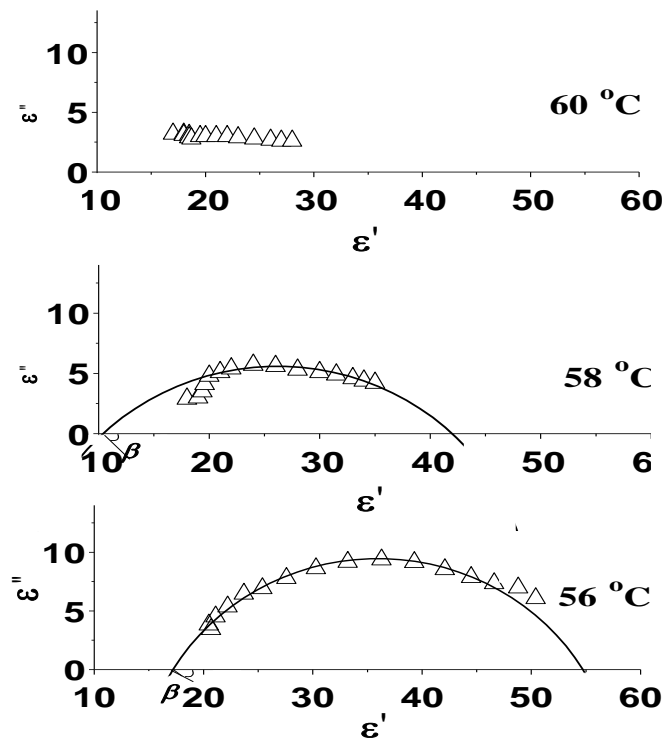


Рисунок 55. Диаграммы Коула-Коула для композита НКЦ+ТГС при различных температурах выше температуры фазового перехода.

На основании полученных данных можно высказать следующие суждения о процессах, происходящих в композитном сегнетоэлектрике НКЦ+ТГС.

Наличие характерной для объема триглицинсульфата коул-коуловской релаксации для нескольких градусов выше температуры фазового перехода в данном композите может быть связано с существованием областей, в которых температуры фазового перехода выше, чем «средняя» температура фазового перехода  $T_c = 54$  °С. С этим коррелирует и наблюдаемое большое размытие диэлектрических характеристик в области фазового перехода.

Характерная для триглицинсульфата коул-коуловская релаксация диэлектрической проницаемости в диапазоне частот  $10^3 - 10^6$  Гц, очевидно, описывается классическим уравнением Коула – Коула [89-94]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty Col} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \quad (34)$$

где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{0\text{Col}} - \varepsilon_{\infty\text{Col}}$  – глубина дисперсии,  $\varepsilon_{0\text{Col}}, \varepsilon_{\infty\text{Col}}$  – низко- и высокочастотный пределы коул-коуловской дисперсии соответственно,  $\tau_m$  – среднее время релаксации,  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации.

Закономерности линейной дисперсии в диапазоне частот  $10^3 - 10^6$  Гц хорошо описываются уравнением, соответствующим форме «универсального» диэлектрического отклика («universal» law) [85,86]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty\text{lin}} = \varepsilon_{\infty\text{lin}} (j\omega\tau_{\text{lin}})^{-\alpha_{\text{lin}}} \quad (35)$$

где  $\varepsilon_{\infty\text{lin}}, \tau_{\text{lin}}, \alpha_{\text{lin}}$  имеют тот же смысл, что  $\varepsilon_{\infty\text{Col}}, \tau_m$  и  $\alpha$  в (1). Значение  $\varepsilon_{\infty\text{lin}}$  определяется из диаграммы Коула – Коула.

Физической причиной указанных типов релаксации может являться [90,91,93,95] обратимое движение доменных стенок (ДС) в сегнетоэлектрике TGS, описываемое формулой:

$$kx + \eta\dot{x} = 2P_s E \quad (36)$$

( $k$  и  $\eta$  – соответственно эффективные коэффициенты упругости и вязкости;  $x$  и  $\dot{x}$  – смещение и скорость ДС;  $P_s$  – спонтанная поляризация;  $E$  – напряженность измерительного поля) и соответственно необратимое движение ДС, описываемое формулой:

$$\eta\dot{x} = 2P_s E \quad (37)$$

Наличие максимумов  $\varepsilon''(f)$  в области более низких частот ( $10^3 - 10^4$  Гц) по сравнению с монокристаллом триглицинсульфата ( $10^5 - 10^6$  Гц) может быть обусловлено повышением вязкости движения доменных границ в композитах из-за напряженного состояния контакта матрица-наночастицы при наличии системы водородных связей в композитах. Такое напряженное состояние, затрудняющее переориентацию дипольных моментов кристаллитов ТГС в наноканалах, может отвечать за невысокие значения диэлектрической проницаемости в композитах с матрицей из НКЦ и также за меньшие значения диэлектрической проницаемости нанокомпозитов на

основе нанокристаллической целлюлозы с триглицидсульфатом во всем исследованном интервале температур в композитах на основе других нанопористых матриц, таких как пористые алюминий, кремний, стекло с триглицидсульфатом.

В диапазоне более низких частот ( $10^{-3}$  – 10 Гц), в отличие от релаксации на более высоких частотах (10 –  $10^6$  Гц), доминируют процессы релаксации проводимости. Подобное поведение дисперсии диэлектрической проницаемости для НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ в данном диапазоне частот указывает на наличие указанного эффекта уже собственно в целлюлозе. При этом большую роль могут играть заряженные примеси, содержащиеся во всегда присутствующей в ней воде. Следует отметить, что при хранении образцов при обычных условиях, целлюлоза может поглощать влагу из воздуха [96].

Более высокие значения диэлектрической проницаемости для нанокompозита НКЦ+ТГС по сравнению с матрицей НКЦ и объемным триглицидсульфатом и также значительная дисперсия диэлектрической проницаемости на инфранизких частотах, очевидно, обусловлены миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера. Указанное выше подобное поведение дисперсии диэлектрической проницаемости для НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ в диапазоне 1 мГц - 10 Гц указывает на наличие указанного эффекта уже собственно в целлюлозе. При этом большую роль могут играть заряженные примеси, содержащиеся во всегда присутствующей в ней воде.

### **3.3. Дисперсия диэлектрической проницаемости композитов нанокристаллической целлюлозы с нитритом натрия**

Предположение о наличии ионов  $\text{Na}^+$  с высокой подвижностью, приводящих к резкому росту значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при увеличении температуры в композите НКЦ+ $\text{NaNO}_2$  (см. раздел 2.4.), представляет интерес для

исследований природы процессов переноса носителей в данном композите. С целью получения информации о механизме переноса носителей в композите НКЦ+NaNO<sub>2</sub> и для сравнения с полученными результатами для композита НКЦ+ТГС проводилось исследование дисперсии диэлектрической проницаемости композитов нанокристаллической целлюлозы с нитритом натрия в диапазоне частот 10<sup>-3</sup> -10<sup>6</sup> Гц при различных температурах от комнатной до 170 °С в слабых электрических полях (1 В/см<sup>-1</sup>).

На рис. 56 показаны частотные зависимости действительной  $\epsilon'(f)$  (рис. 56а) и мнимой  $\epsilon''(f)$  (рис. 56б) частей комплексной диэлектрической проницаемости, и тангенса диэлектрических потерь  $tg\delta(f)$  (рис. 56с) при различных температурах для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> и матрицы НКЦ. При всех исследуемых температурах, значения как  $\epsilon'$ , так и  $\epsilon''$  резко увеличиваются с уменьшением частоты. Чем больше температура, тем больше значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости как в композите НКЦ+ТГС в диапазоне 10<sup>-3</sup> – 10 Гц имеют вид универсального степенного закона  $\epsilon'' \propto f^{-n}$ . Значения  $n$  увеличиваются с ростом температуры (см. таблицу 3) от 0.49 при комнатной температуре до значения 0.94, близкого к единице при 170 °С, что указывает на доминирование процессов релаксации проводимости при нагревании образцов. Универсальный степенный закон, в отличие от композита НКЦ+ТГС, выполняется во всем исследуемом частотном диапазоне.

Вместе с этим, для тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta(f)$ , выраженные максимумы появляются при температурах выше 108 °С на инфранизких частотах (от 6.31 мГц при 108 °С до 1.6 Гц при 170 °С) и смещаются в область более высоких частот. Значения максимумов  $tg\delta$  велики и увеличиваются с ростом температуры (рис. 56с). В диапазоне более высоких частот (на вставке для рис. 56с (рис. 56д)) наблюдаются дополнительные максимумы  $tg\delta(f)$ , которые оказываются менее выраженными с ростом температуры и практически исчезают при исследуемой максимальной температуре 170 °С из-за, очевидно,

доминирования релаксационных процессов, соответствующих указанным максимумам  $\text{tg}\delta(f)$  на более низких частотах.

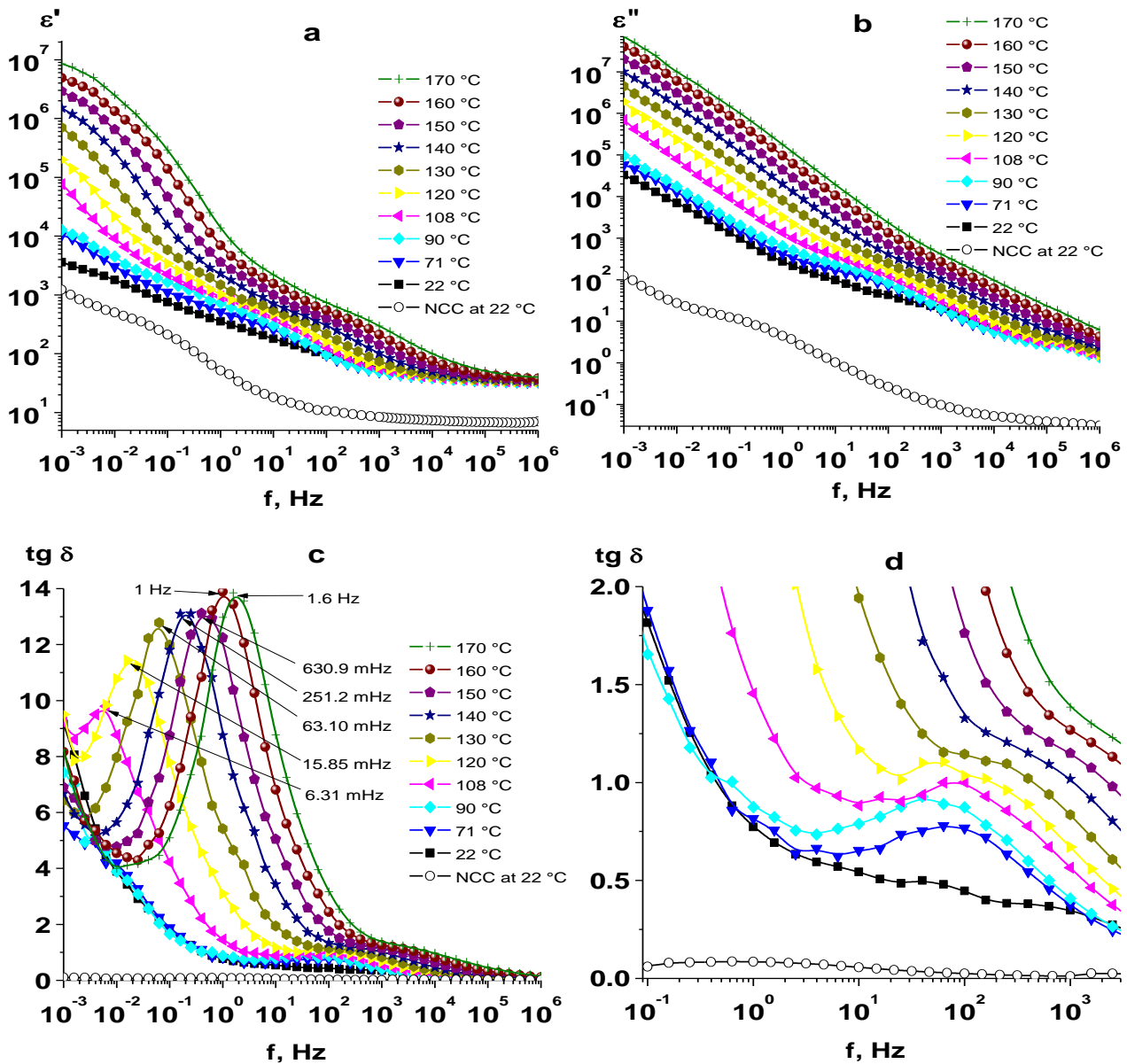


Рисунок 56. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь (с) при различных температурах для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> и матрицы НКЦ. d – вставка к рис. 57с в диапазоне от 0.1 Hz до 3 kHz.

Таблица 3 – Значения показателя степенного закона в частотной зависимости мнимой части для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub>

T, °C	22	71	90	108	120	130	140	150	160	170
n	0.49	0.5	0.51	0.62	0.73	0.82	0.88	0.92	0.93	0.94

Полученные результаты частотных зависимостей проводимости, которая определяется по формуле (25), для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> представлены на рис. 57. Как видно из рис. 57, значения проводимости резко возрастают с ростом частоты при температурах ниже 108 °C. При более высоких температурах наблюдаются пологие независимые от частоты участки, которые расширяются с ростом температуры. В диапазоне более низких частот значения проводимости сильнее зависят от температуры.

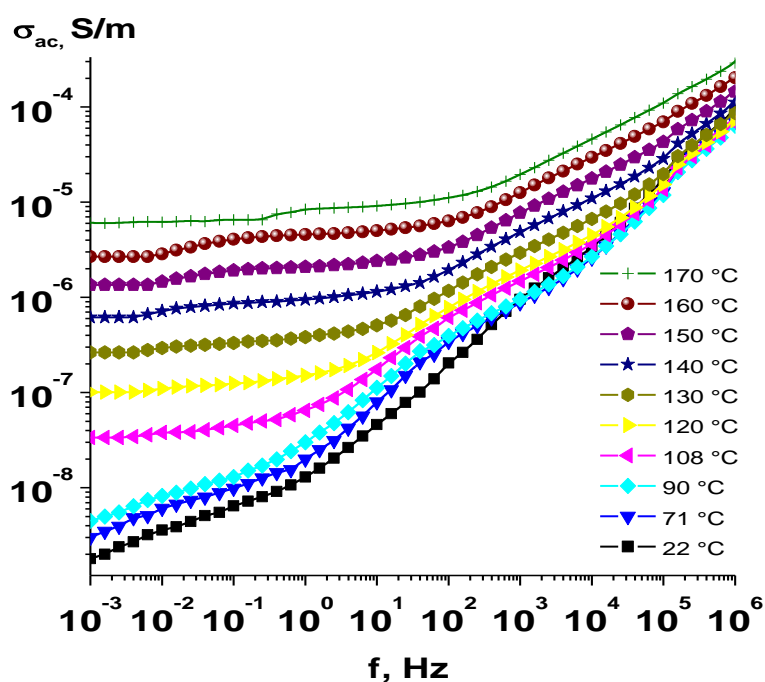


Рисунок 57. Частотные зависимости электропроводности для композита NCC+NaNO<sub>2</sub> при различных температурах.

Следует отметить, что полученные значения тангенса угла диэлектрических потерь и электропроводности сопоставимы с композитом пористого стекла с включением NaNO<sub>2</sub> в исследуемом частотном диапазоне



при соответствующих температурах и значительно больше, чем у чистого  $\text{NaNO}_2$  [84, 97].

Для подтверждения наличия электродной поляризации и для различия поверхностных и характерных для композита объемных эффектов, связанных с переносом носителей зарядов в образце и дающих вклад в диэлектрическую проницаемость на инфранизких частотах используются диаграммы Коула-Коула комплексного импеданса [47-52], который определяется из рис. 56а и рис. 56б по формуле:

$$Z^* = Z' - Z'' = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*} = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0 (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} - i \frac{\varepsilon'}{\omega C_0 (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (38)$$

где  $C_0$  – эквивалентная емкость конденсатора с воздухом. Полученные диаграммы Коула-Коула комплексного импеданса при различных температурах (рис. 58) показали возникновение второй полуокружности, которая более выражена с ростом температуры и лежит на более низкочастотном участке. Кроме того, частоты, соответствующие переходам между двумя полуокружностями, как отмечено на рис. 58 при различных температурах, совпадают с частотами инфранизких максимумов  $\text{tg}\delta(f)$  на рис. 56с. Вместе с этим, известно [60-62], что приэлектродная поляризация характеризуется временем релаксации, большим, чем время релаксации в объеме образца, что приводит к формированию двух полуокружностей на диаграммах Коула-Коула импеданса. Отметим, что чем больше температура, тем более выражены низкочастотные полуокружности (рис. 58). Таким образом, наблюдаемая полуокружность на более низкочастотном участке соответствует релаксационному процессу, обусловленному приэлектродной поляризацией, а полуокружность на более высоких частотах характерна для релаксационного процесса в объеме композита.

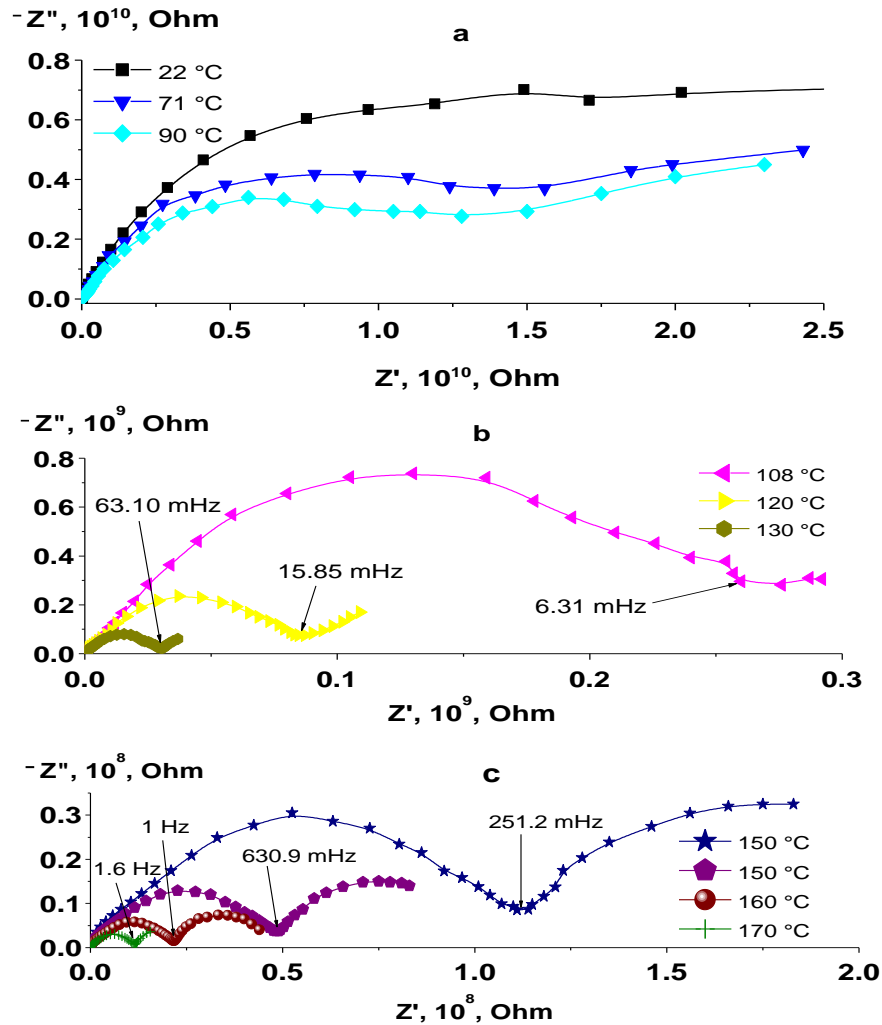


Рисунок 58. Диаграммы Коула-Коула комплексного импеданса для композита NCC+NaNO<sub>2</sub> при различных температурах.

В терминах импедансного формализма можно различить характерные для релаксации зарядов на границах зерен в объеме композита процессы и поверхностные эффекты. Однако импедансный формализм не позволяет подробно исследовать механизмы релаксации зарядов в объеме композита и исключить влияние приэлектродных эффектов на свойства композита. В этом случае следует использовать электрический модуль, действительная и мнимая части которого определяются по формуле (19).

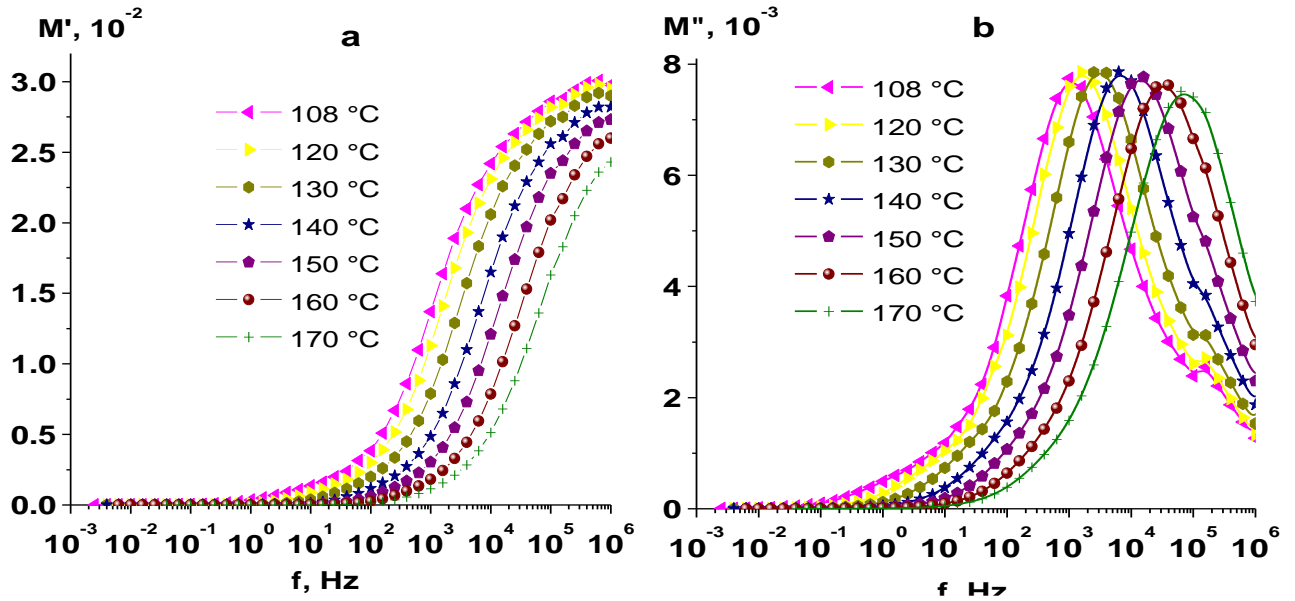


Рисунок 59. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей электрического модуля для композита NCC+NaNO<sub>2</sub> при различных температурах.

Полученные результаты для действительной  $M'(f)$  и мнимой  $M''(f)$  частей электрического модуля в зависимости от частоты измерительного поля для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> при различных температурах представлены на рис. 59. Как видно из рис. 59, приэлектродные эффекты не проявляются в спектре электрического модуля. Зависимости действительной  $M'(f)$  и мнимой  $M''(f)$  частей электрического модуля имеют характерный для процессов релаксации проводимости вид. Таким образом, наблюдаемое смещение максимумов в область более высоких частот при увеличении температуры соответствует активационному процессу перемещения носителей заряда в композите. Как показано на рис. 60, зависимость времени релаксации от обратной температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса по формуле (24). Энергия активации составляет  $E_a \approx 1.06$  eV. Полученное значение энергии активации больше, чем в соответствующей области температур значения энергии активации для композита пористого стекла с нитритом натрия [77], и для массивного нитрита натрия [83,84]. Однако полученные значения проводимости и тангенса диэлектрических потерь в

нашем случае для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> или для композитов с NaNO<sub>2</sub> включением в целом всегда больше, чем для объема NaNO<sub>2</sub>.

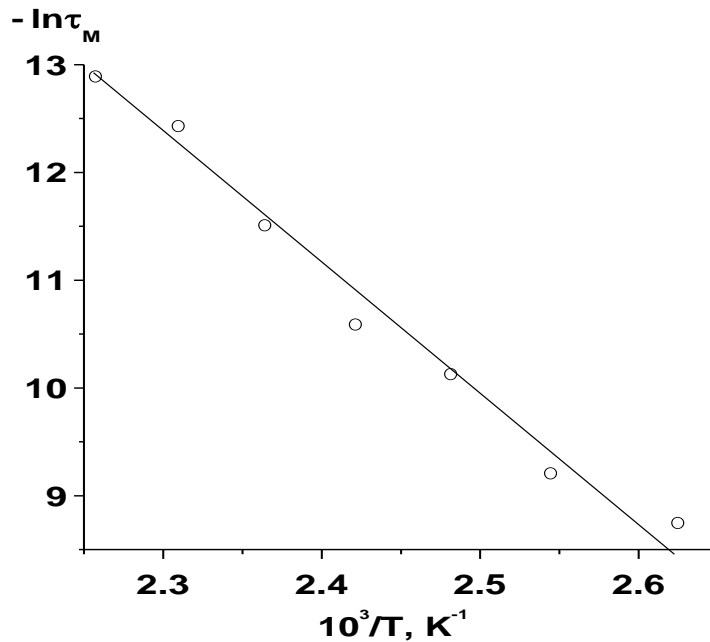


Рисунок 60. Температурная зависимость времени релаксации проводимости в аррениусовских координатах для композита NCC+NaNO<sub>2</sub>.

Наблюдаемая значительная дисперсия диэлектрической проницаемости и также высокие значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости могут быть связаны с высокой подвижностью ионов нитрита Na<sup>+</sup> в композитах, которые могут накапливаться на границах зерен нитрита натрия и матрицы в объеме композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub>, что дает большой вклад в поляризацию по механизму Максвелла-Вагнера. Вместе с этим, на указанные аномалии дисперсии диэлектрической проницаемости сильно влияют эффекты на границе электрод-композит, дающие дополнительный вклад в поляризацию образца.

Следует отметить, что в спектре  $M''(f)$  для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> в диапазоне более высоких частот наблюдаются дополнительные максимумы, которые менее выражены при увеличении температуры (рис. 59b) и соответствуют наблюдаемым невыраженным максимумам для  $\text{tg}\delta(f)$  (рис. 56d). Дополнительные максимумы тангенса диэлектрических потерь на более

высоких частотах, которые оказываются менее выраженными с ростом температуры для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub>, по-видимому, характерны для матрицы НКЦ, для которой всегда наблюдается наличие максимума  $tg\delta(f)$  в инфранизком диапазоне частот, что может быть связано с заряженными примесями, содержащимися во всегда присутствующей в НКЦ воде.

#### **3.4. Влияние влажности на электрофизические свойства композитов, полученных из матрицы нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями**

Свойства матрицы из нанокристаллической целлюлозы, в отличие от ранее использованных наноматриц, например оксида алюминия, кремния, стекла [1-8, 11-13] во многом определяются водородными связями, как и свойства водородсодержащих сегнетоэлектриков, например, триглицинсульфата. Из-за расположения на стенках наноканалов первичных ОН-групп, нанокристаллическая целлюлоза может поглощать влагу из атмосферы даже при обычных условиях [98,99]. В результате в процессе поглощения влаги свойства таких матриц меняются с течением времени вследствие осаждения воды на поверхность образца. При получении композитов из водного раствора, внедряющаяся в наноматрицу вода может входить внутрь ее пор и удерживаться там даже при относительно высокой температуре порядка 250 °С [98]. В связи с этим представляет интерес исследование влияния влажности на свойства композитов НКЦ+ТГС.

С этой целью в настоящей работе проведены исследования диэлектрических характеристик композитов при сравнительном анализе образцов до и после термической обработки для композитов с перпендикулярными и параллельными наноканалами нанокристаллической целлюлозы относительно поверхности образца в слабых электрических полях 1 В/см<sup>-1</sup> на частоте 1 кГц.

На рис. 61 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  (рис. 61a) и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta(T)$

(рис. 61b) для композитов НКЦ+ТГС с разным расположением наноканалов относительно поверхности образца, а также для матрицы НКЦ до и после отжига образцов. Значения диэлектрической проницаемости композитов для всех образцов малы по сравнению с объемным ТГС в области фазового перехода. Для свежеприготовленных образцов композита НКЦ+ТГС как первой (кривая 1, рис. 61a), так и второй серии (кривая 2, рис. 61a) наблюдается два максимума в зависимостях  $\varepsilon(T)$ . Низкотемпературный максимум проявляется при  $\sim +20$  °С, а высокотемпературный - при более высоких температурах  $\sim +54$  °С. После отжига низкотемпературный максимум исчезает для обеих серий образцов (кривые 1' и 2', рис. 61a), а высокотемпературный максимум становится более выраженным. Температура высокотемпературного максимума практически не меняется после термической обработки. Значения и диэлектрической проницаемости (рис. 61a), и тангенса диэлектрических потерь (рис. 61b) в композитах после отжига образцов значительно снижаются во всем исследуемом температурном интервале. Для композита с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца значения  $\varepsilon$  и  $tg\delta$  (кривые 1 и 1', рис. 61) больше, чем для композита с параллельным расположением наноканалов (кривые 2 и 2', рис. 61). Для исходной матрицы НКЦ низкотемпературные максимумы  $\varepsilon(T)$  и  $tg\delta(T)$  проявляются до отжига при  $T = \sim +30$  °С, сильно размыты, и исчезают после отжига образцов. Значения  $\varepsilon$  и  $tg\delta$  малы и мало изменяются при изменении температуры по сравнению с композитами НКЦ+ТГС.

Аналогичное поведение влияния влажности на диэлектрические свойства для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> показано на рис. 62. Как видно из рис. 62, для свежеприготовленных образцов наблюдается низкотемпературный максимум для  $\varepsilon(T)$ , и  $tg\delta(T)$  при температуре  $\sim +50$  °С. Значения  $\varepsilon$  уменьшаются с ростом температуры при первоначальном нагреве, достигают минимума при температуре  $\sim +85$  °С и начинают возрастать при дальнейшем

нагревании. Значения  $\varepsilon$  и  $\text{tg}\delta$  значительно снижаются после термической обработки образцов.

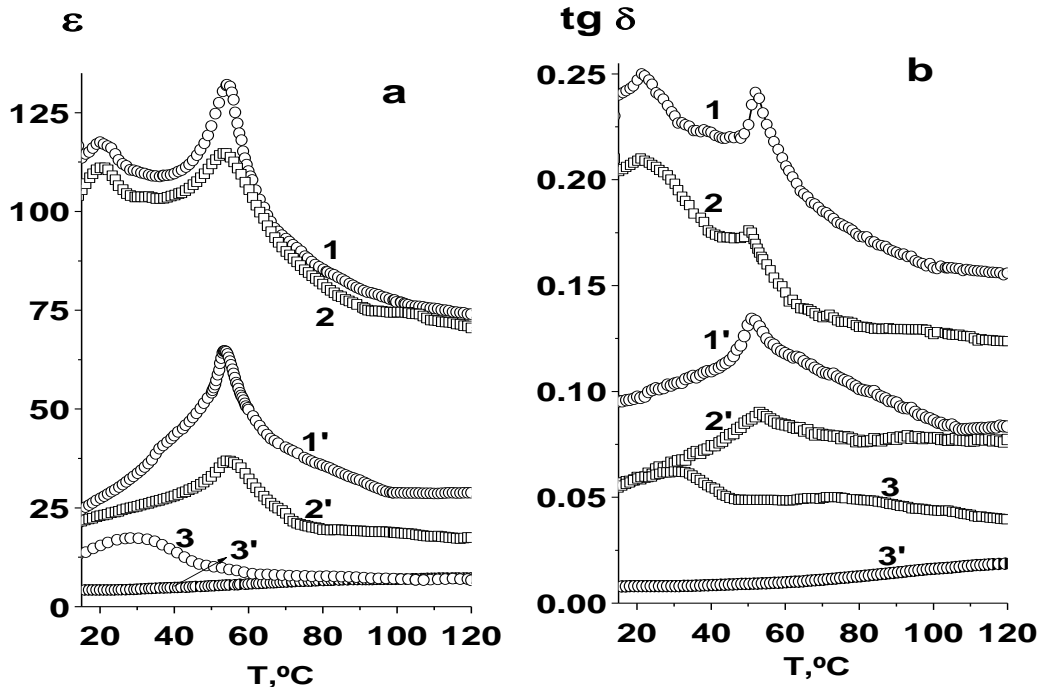


Рисунок 61. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (1, 1') и параллельным (2, 2') расположением наноканалов относительно поверхности образца, и матрицы НКЦ (3, 3') до (1 - 3) и после отжига (1' - 3').

Результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(f)$  в низко- и инфранизкочастотном диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^3$  Гц при комнатной температуре для монокристалла ТГС, матрицы НКЦ и композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца до и после отжига представлены на рис. 63. Измерения частотных зависимостей диэлектрических характеристик композитов проводились с помощью анализатора импеданса «SOLARTRON-1260» с диэлектрическим интерфейсом «Dielectric Interface». Методика измерений дисперсии диэлектрической проницаемости подробно описана в главе 3 в

настоящей работе. Относительная погрешность измерений не превышала 0,1%.

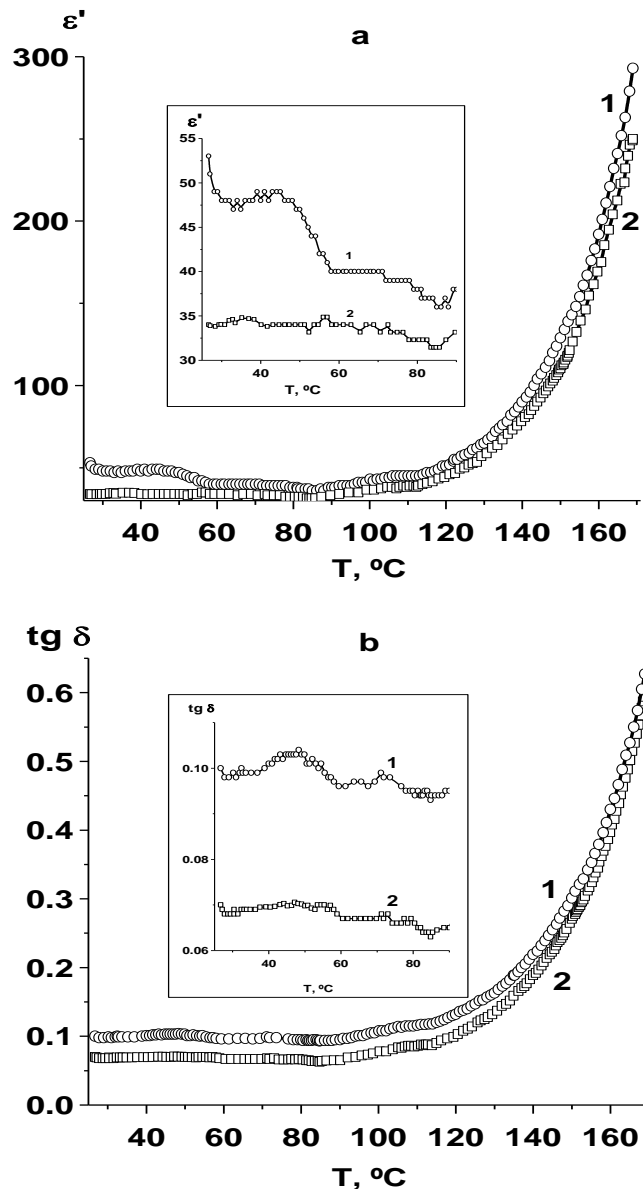


Рисунок 62. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композитов НКЦ+ NaNO<sub>2</sub> до (1) и после отжига (2') образцов.

Для монокристалла ТГС дисперсия  $\epsilon(f)$  имеет характерный вид в данном частотном диапазоне, в котором значения  $\epsilon$  увеличиваются при уменьшении частоты до некоторого определенного значения (в нашем случае до  $f \sim 0,04$  Гц). Затем при дальнейшем уменьшении частот наблюдаются колебания диэлектрической проницаемости, которые в работе [87]



связываются с эффектом Баркгаузена (кривая 1, рис. 63). Для композита НКЦ+ТГС наблюдается большая дисперсия по сравнению с объемным ТГС для всех образцов и до, и после отжига (кривые 2 и 2', рис. 63). Значения  $\varepsilon$  значительно снижаются после отжига образцов во всем исследуемом диапазоне частот. Кроме того в композите НКЦ+ТГС резкий рост  $\varepsilon(f)$  проявляется при  $f < 25$  Гц (кривая 2, рис. 63) до отжига и  $f < 10$  Гц после отжига образцов (кривая 2', рис. 63), т.е. значительная дисперсия в композите наблюдается на более низких частотах после термической обработки образцов. Подобное поведение наблюдается и для матрицы НКЦ со снижением значений  $\varepsilon$  и появлением большой дисперсии  $\varepsilon(f)$  на более низких частотах при  $f < 10$  Гц (кривая 2, рис. 63) и  $f < 0,1$  Гц (кривая 2', рис. 63) до и после отжига образцов соответственно. Более того значения  $\varepsilon$  для композита НКЦ велики по сравнению с матрицей НКЦ во всем исследуемом диапазоне частот. Например, на частоте 1 мГц значения  $\varepsilon$  составляют  $\sim 50000$  и  $\sim 5000$  для композита НКЦ+ТГС,  $\sim 2500$  и  $\sim 1100$  для матрицы НКЦ до и после отжига соответственно.

На рис. 64 показаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при комнатной температуре для монокристалла ТГС и композита НКЦ+ТГС до и после отжига образцов с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца до и после отжига образцов. Для свежеприготовленных образцов композита НКЦ+ТГС тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  имеет большие значения с наличием двух максимумов на частотах 40 Гц и 1,6 мГц (кривая 1, рис. 64). После отжига образцов низкочастотный максимум  $tg\delta(f)$  исчезает, а высокочастотный максимум смещается в область низких частот (на частоте 10 Гц) (кривая 1', рис. 64). Значения  $tg\delta$  для отожженных образцов сильно снижаются (кривая 1', рис. 64). Для монокристалла ТГС наблюдается плавный рост  $tg\delta(f)$  с небольшой аномалией при  $f \sim 0,04$  Гц (кривая 2, рис. 64).

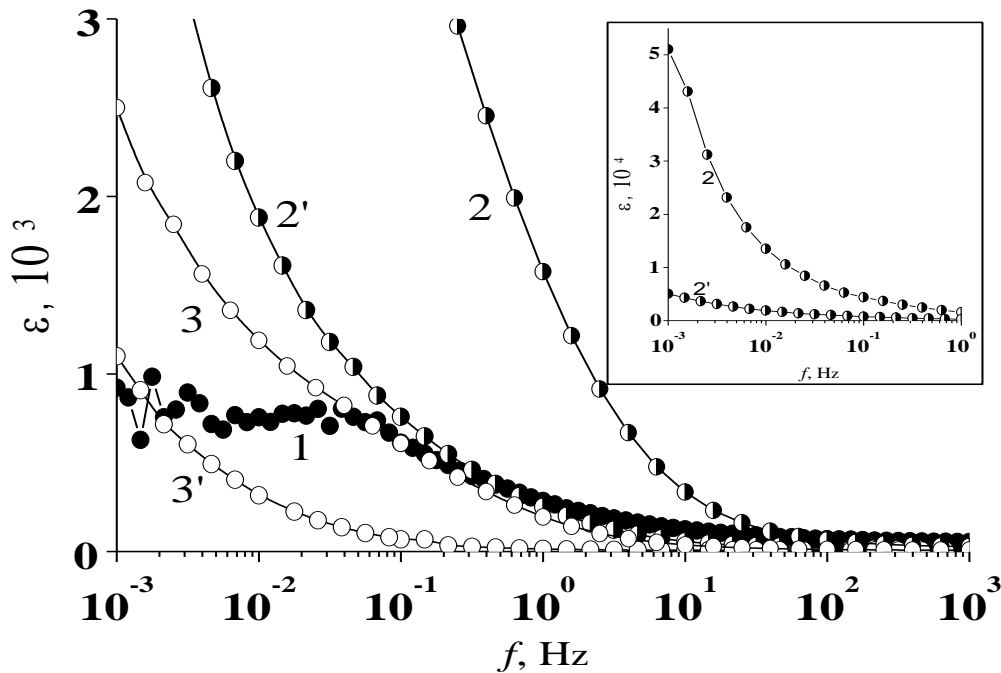


Рисунок 63. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов монокристалла ТКЦ (1), матрицы НКЦ (2, 2') и композита НКЦ+ТКЦ (3, 3') с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца до (2, 3) и после (2', 3') отжига. На вставке - зависимость  $\varepsilon(f)$  для композита.

Аналогично композитам, два максимума  $tg\delta(f)$  наблюдаются для свежеприготовленных образцов самой матрицы НКЦ на 0.25 мГц и 40 Гц (кривая 1, рис. 65). После термической обработки значения  $tg\delta$  снижаются, низкочастотный максимум  $tg\delta(f)$  исчезает, а высокочастотный максимум  $tg\delta(f)$  смещается в область низких частот на 0.12 Гц (кривая 1', рис. 65).

Качественно аналогичное поведение дисперсии диэлектрической проницаемости наблюдалось и в композите НКЦ+ТКЦ с параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца.

Значительное снижение значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь и исчезновение низкотемпературного максимума  $\varepsilon(T)$  и низкочастотного максимума  $tg\delta(f)$  в композитах НКЦ+ТКЦ и матрицы НКЦ после термической обработки, очевидно, обусловлены

удалением остаточной воды из свежеприготовленных образцов. В пользу этого говорит, например [100] то, что для пленок на основе желатина с триглицинсульфатом абсолютные значения диэлектрических характеристик значительно увеличиваются после выдержки образцов во влажной среде.

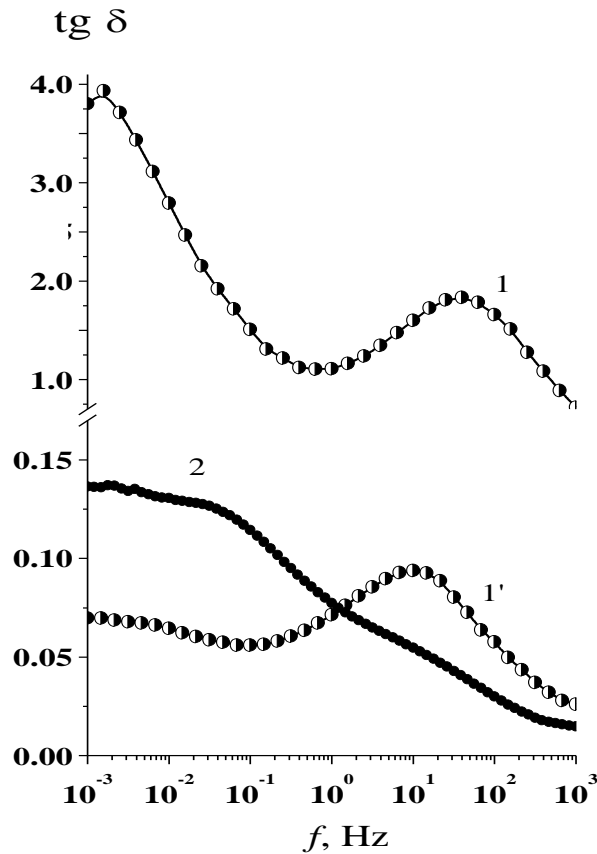


Рисунок 64. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца до (1) и после (1') отжига, и монокристалла ТГС (2).

Низкотемпературный максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости, вероятнее всего, связан с процессом испарения воды с поверхности образца. На поверхности свежеприготовленных образцов всегда присутствуют молекулы воды, слабо связанные с частицами ТГС в композитах, которые легко испаряются в начале нагрева. При дальнейшем нагреве начинают испаряться молекулы воды из внутренних частей образца после их отрыва от водородных связей, образованных в результате взаимодействия между дипольными моментами

молекул воды и карбонильных групп  $-C=O$  молекул глицина. Следует отметить, что аналогичный рассматриваемому максимум диэлектрической проницаемости наблюдался в полимерах в присутствии связанных молекул воды.

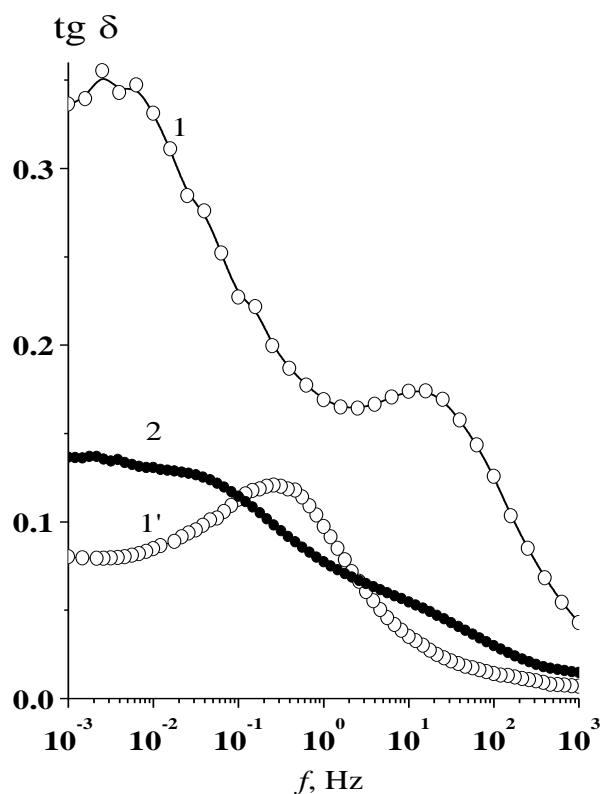


Рисунок 65. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для матрицы НКЦ до (1) и после (1') отжига, и монокристалла ТГС (2).

Высокотемпературный максимум ( $\sim +54$  °С), присутствующий в композитах НКЦ+ТГС после отжига образцов, и, кроме того, отсутствующий для матрицы НКЦ до и после отжига, очевидно, может быть интерпретирован как максимум, соответствующий фазовому переходу в композите НКЦ+ТГС, смещенному в область более высоких температур примерно на 21 °С относительно точки Кюри объемного триглицинсульфата ( $T_k = +49$  °С). Полученный разброс температур максимума диэлектрической проницаемости и также размытие фазового перехода могут быть связаны с различием диаметров наноканалов в исходной НКЦ, а также с неоднородным их заполнением нанокристаллами ТГС. Причина смещения указанного

максимума предположительно связана с возникновением напряженного состояния приконтактной области сегнетоэлектрическое включение – матрица.

Большие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в композите нанокристаллическая целлюлоза – триглицинсульфат до отжига могут быть связаны с большой концентрацией носителей заряда, либо с увеличением их подвижностей при наличии молекул остаточной воды.

Низкочастотный максимум частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для свежеприготовленных образцов композита НКЦ+ТГС скорее всего обусловлен приэлектродной поляризацией при накоплении носителей заряда на границе слоя электрод – композит, которая обычно наблюдается в инфранизком диапазоне частот.

### Основные результаты работы

1. В сегнетоэлектрическом композите НКЦ+ТГС температура фазового перехода в полярное состояние смещена в область более высоких температур относительно точки Кюри объемного ТГС на 5-9 °С, что связывается с фиксацией поляризации в сегнетоэлектрическом включении водородными связями с матрицей. Размытие фазового перехода обусловлено разбросом диаметров наноканалов в исходной матрице НКЦ и неодинаковым их заполнением нанокристаллами ТГС.
2. Для композита НКЦ+ТГС выявлено наличие трех областей диэлектрической дисперсии в диапазоне частот  $10^{-3}$  –  $10^6$  Гц: на инфранизких частотах ( $10^{-3}$  – 10 Гц) – значительная дисперсия диэлектрической постоянной, обусловленная миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера, в диапазоне более высоких частот от 10 до  $10^6$  Гц - характерная для триглицинсульфата в сегнетоэлектрической фазе коул-коуловская релаксация и дисперсия линейного типа, обусловленные соответственно обратимым и необратимым движением доменных стенок в кристаллитах триглицинсульфата в композите.
3. Диэлектрическая проницаемость композита НКЦ+ТГС обладает анизотропным поведением. Более высокие значения диэлектрической проницаемости и поляризации для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца обусловлены тем, что дипольные моменты наночастиц ТГС преимущественно ориентируются вдоль нановолокон.
4. В композите НКЦ+NaNO<sub>2</sub> фазовый переход в полярное состояние происходит при температуре 110 °С, т.е. значительно ниже точки Кюри для объемного NaNO<sub>2</sub> ( $T_K = 164$  °С). Аномальный рост без максимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости во всем температурном интервале от комнатной до 170 °С связан с быстрым увеличением всегда существующей в наночастицах NaNO<sub>2</sub> расплавленной фазы в ограниченной геометрии.

5. Значительная дисперсия диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+NaNO<sub>2</sub> во всем исследуемом диапазоне частот (10<sup>-3</sup> – 10<sup>6</sup> Гц) обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера за счет возникновения ионов Na<sup>+</sup> в расплавленной фазе в наночастицах NaNO<sub>2</sub>.
6. Наличие остаточной воды в композитах приводит к появлению низкотемпературных максимумов в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, исчезающих после тепловой обработки.

## Литература

1. Поправко Н.Г. ИК-спектроскопия сегнетоэлектрических композитов / Н.Г. Поправко, А.С. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская // Физика твердого тела. - 2015, Т. 57, №. 3. – С. 510 – 514.
2. Baryshnikov S. V. Dielectric studies of ferroelectric  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  nanoparticles embedded into porous matrices / S. V. Baryshnikov, A. Yu. Milinskiy, E. V. Charnaya, A. S. Bugaev, M. I.Samoylovich // Ferroelectrics. – 2016. – V. 493. – No.1. – P. 85–92.
3. Neeraj M. Ferroelectric and Switching Properties of Spray Deposited  $\text{NaNO}_2$ : PVA Composite Films on Porous Silicon / M. Neeraj, D. Navneet , N. Arvind, S. H. Jasbir , G. D. Varma, N. P. Pathak, R. Nath // Ferroelectrics Letters Section. – 2015. – V. 42. – No.4-6. – P. 75–86.
4. Rogazinskaya O. V. Dielectric and Repolarization Properties of Nanocomposites Based on Porous Matrix with Sodium Nitrite Ferroelectrics / O. V. Rogazinskaya , A. S. Sidorkin, N. G. Popravko, S. D. Milovidova, A. A. Naberezhnov, E. V. Grokhotova // Ferroelectrics. – 2014. – V. 469. – No.1. – P. 138–143.
5. Королева Е.Ю. Диэлектрические свойства нанокompози та палладий – нитрит натрия в пористом стекле / Е.Ю. Королева, Д.А. Бурдин, Ю.А. Кумзеров, А.А. Сыроева, А.В. Филимонов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. - 2014, Т. 206, №. 4. – С. 19 – 29.
6. Cizman A. Phase transition in  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -porous glasses nanocomposites / A. Cizman, M. Tomasz, E. Dirk, B. Andrei, P. Ryszard// J. Nanopart. Res. – 2013. – V. 15. – P. 1756 (1– 7) .
7. Барышников С.В. Диэлектрические свойства нанопористой матрицы МСМ-41, заполненной сегнетоэлектриком  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, А.Ю. Гойхман, С. Тien, М.К. Lee, L.J. Chang // Физика твердого тела. - 2013, Т. 55, №. 5. – С. 987 – 990.



8. Барышников С.В. Фазовые переходы в  $\text{KNO}_3$ , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев // Физика твердого тела. - 2013, Т. 55, №. 12. – С. 2439 – 2443.
9. Cizman A. Size-driven ferroelectric–paraelectric phase transition in TGS nanocomposites / A. Cizman, T. Antropova, I. Anfimova, I. Drozdova, E. Rysiakiewicz-Pasek, E. B. Radojewska, R. Poprawski // J. Nanopart. Res. – 2013. – V. 15. – P. 1087(1– 6).
10. Korotkov L. Electrical Conductivity of  $\text{NaNO}_2$  Confined within Porous Glass Ferroelectrics / L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A. Naberezhnov, Ewa Rysiakiewicz-Pasek // Ferroelectrics. – 2013. – V. 444. – No.1. – P. 100– 106.
11. Cizman A. Size effects in KDP-porous glass ferroelectric nanocomposites, Phase Transitions / A. Cizman, T. Marcinişzyn , E. Rysiakiewicz-Pasek , A. Sieradzki , T.V. Antropova, R. Poprawski // A Multinational Journal. – 2013. – V. 86. – No.9. – P. 910– 916.
12. Sieradzki A. Electrical conductivity and phase transitions in kdp- and adp-porous glass nanocomposites / A. Sieradzki, A. Cizman, R. Poprawski, T. Marcinişzyn, E. Rysiakiewicz-Pasek // Journal of Advanced Dielectrics. – 2011. – V. 1. – No.3. – P. 337– 343.
13. Popravko N. G. Structure and Electrical Properties of Nanocomposites with TGS Inclusions / N. G. Popravko, A. S. Sidorkin, S. D. Milovidova, O. V. Rogazinskaya // Ferroelectrics. – 2013. – V. 443. – No.1. – P. 8–15.
14. Milovidova S. D. Dielectric properties of the mixed nanocomposites: Triglycine sulfate - silica / S. D. Milovidova, A. S. Sidorkin, O. V. Rogazinskaya & E. V. Vorotnikov // Ferroelectrics. – 2016. – V. 497. – No.1. – P. 69-73.
15. Pritula M. Some characteristic features of formation of composite material based on KDP single crystal with incorporated  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles / M. Pritula, A. V. Kosinova, M. I. Kolybaeva, O. N. Bezkrovnaaya, V. V.

- Grebenev, A. E. Voloshin, D. A. Vorontsov, D. S. Sofronov, O. M. Vovk, V. N. Baumer // *Crystal Research and Technology*. – 2014. – V. 49. – No.5. – P. 345-352.
16. Baryshnikov S. Dielectric properties of the ferroelectric composite (NaNO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>/(BaTiO<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> / S. Baryshnikov, E. Stukova, E. Koroleva // *Composites: Part B*. – 2014. – V. 66. – P. 190-193.
17. Uddin M. J. Room temperature ferroelectric effect and enhanced dielectric permittivity in Rochelle salt/PVA percolative composite films / M. J. Uddin, T.R. Middy, B.K. Chaudhuri // *Current Applied Physics*. – 2013. – V. 13. – No.3. – P. 461-466.
18. Миловидова С. Д. Сегнетоэлектрические свойства нанокompозита SiO<sub>2</sub>-ТГС / С. Д. Миловидова, О. В. Рогазинская, А. С. Сидоркин, Н. Г. Поправко, Н. А. Шабанова, Т. Н. Пояркова, Л. Ю. Меркулова // *Известия РАН. Серия Физическая*. - 2011. - Т. 75. - №. 10. – С. 1406 – 1409.
19. Singh L. Structural Analysis of Enhanced Ferroelectricity in Nano-Composite Films of Sodium Nitrite in poly-Vinyl Alcohol Matrix Fabricated at Moderate Elevated Temperature / Lakhbir Singh<sup>1,2,6</sup>, Baljinder Kaur<sup>1,2,6</sup>, Neeraj Kumar<sup>3</sup>, Dae-Yong Jeong<sup>4</sup>, Navneet Dabra<sup>5</sup>, Jasbir S.Hundal // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2016. – V. 11. – P. 4037-4049.
20. Kim D. S. Enhanced dielectric permittivity of BaTiO<sub>3</sub>/epoxy resin composites by particle alignment / D. S. Kim, C. Baek, H. J. Ma, D. K. Kim // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 7141-7147.
21. Bingcheng L. Synthesis, characterization and dielectric properties of surface functionalized ferroelectric ceramic/epoxy resin composites with high dielectric permittivity / L. Bingcheng, W. Xiaohui, Z. Qiancheng, L. Longtu // *Composites Science and Technology*. – 2015. – V. 112. – P. 1-7.
22. Keun H. L. Dielectric properties of barium titanate supramolecular nanocomposites / H. L. Keun, K. Joseph, S. P. Saman, C. Gabriel, X. Ting // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – P. 3526-3531.

23. Asimakopoulos I. A. Barium titanate/polyester resin nanocomposites: Development, structure-properties relationship and energy storage capability / I. A. Asimakopoulos, G. C. Psarras, L. Zoumpoulakis // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2014. – V. 8. – No.9. – P. 692-707.
24. Ávila H. A. Dielectric Behavior of Epoxy/BaTiO<sub>3</sub> Composites Using Nanostructured Ceramic Fibers Obtained by Electrospinning / H. A. Ávila, L. A. Ramajo, M. S. Góes, M. M. Reboredo, M. S. Castro, R. Parra // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – V. 5. – No.3. – P. 505-510.
25. Hang L. Highly enhanced dielectric strength and energy storage density in hydantoin@BaTiO<sub>3</sub>-P(VDF-HFP) composites with a sandwich-structure / Luo Hang, Zhang Dou, Wang Lu, Chen Chao, Jing Zhou, Zhou Kechao // *RSC Adv*. – 2015. – V. 5. – P. 52809-52816.
26. Siponkoski T. BaTiO<sub>3</sub>-P(VDF-TrFE) composite ink properties for printed decoupling capacitors / T. Siponkoski, M. Nelo, J. Peräntie, J. Juuti, H. Jantunen // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – V. 70. – No.1. – P. 201-205.
27. Sara D. V. Effect of silane coupling agent on the morphology, structure and properties of poly(vinylidene fluoride – trifluoroethylene)/BaTiO<sub>3</sub> composites / D. V. Sara, O. Fabiane, L. Yves, M. Véronique, D. Dragan, E. M. Jan-Anders // *Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 49. – No.13. – P. 4552-4564.
28. Shanming K. Dielectric behaviors of PHBHHx-BaTiO<sub>3</sub> multifunctional composite films / K. Shanming, Y. Yi, R. Li, W. Yingjun, L. Yiyang, H. Haitao // *Composites Science and Technology*. – 2012. – V. 72. – No.2. – P. 370-375.
29. Рогазинская О.В. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли / О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева // *Физика твердого тела*. - 2009, Т. 51, №.7. – С. 1430 – 1432.

30. Rogazinskaya O. V. Repolarization Properties of Nanocomposites Based on Porous Glass and Aluminum Oxide with Inclusions of Sodium Nitrite / O. V. Rogazinskaya , S. D. Milovidova , N. G. Popravko, A. S. Sidorkin , A. A. Naberezhnov, E. V. Grokhotova // *Ferroelectrics*. – 2013. – V. 444. – No.1. – P. 107-110.
31. Fokin A. Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites / A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman // *J. Electriceram.* – 2009. – V. 22. – P. 270-275.
32. Agnieszka C. Pressure effect on the ferroelectric phase transition in nanosized  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  / C. Agnieszka, M. Tomasz, P. Ryszard // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 112. – P. 034104(1-6).
33. Zdravko K. Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix / K. Zdravko, V. Boris, B. Robert, V. F. Alexander, A. K. Yuri, S. B. Vakhrushev // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 084708(1-5).
34. Charnaya E. V. Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles / E. V. Charnaya, A. L. Pirozerskii, T. Cheng , M. K. Lee // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 350. – No.1. – P. 75-80.
35. Zhong W. L. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles / W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, B. D. Qu // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – No.2. – P. 698-703.
36. Горчаков А.Г. ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия, при вращении под магическим углом / А. Г. Горчаков, П. С. Седых, Е.В. Чарная, С.В. Барышников, Cheng Tien, D. Michel // *Физика твердого тела*. - 2009, Т. 51, №.10. – С. 2028 – 2032.
37. Vakhrushev S. B.  $^{23}\text{Na}$  spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S. B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. Fokin, A. A. Naberezhnov // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – P. 132102(1-3).

38. Cheng T. NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded in mesoporous sieves / Cheng Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, D. Michel, W. Bohlmann // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 215205(1-6).
39. Arkadiusz R. Size dependence of harvested BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles on the electro-optic and dielectric properties of ferroelectric liquid crystal nanocolloids / R. Arkadiusz, R. E. Dean, C. Gary, H. Wolfgang // *APPLIED OPTICS.* – 2013. – V. 22. – No. 22. – P. 6-14.
40. Jingni L. Enhanced dielectric permittivity of a flexible three-phase polyimide–graphene–BaTiO<sub>3</sub> composite material / L. Jingni, T. Guofeng, Q. Shengli, W. Zhanpeng, W. Dezhen // *Materials Letters.* – 2014. – V. 124. – P. 117-119.
41. Bingcheng L. Dielectric Enhancement in Graphene/Barium Titanate Nanocomposites / L. Bingcheng, W. Xiaohui, T. Enke, G. Huiling, Z. Qiancheng, S. Zhengbo, X. Yan, X. Xiaoyue, L. Longtu // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2016. – V. 8. – No. 5. – P. 3340-3348.
42. Yang S. Dielectric behavior of graphene/BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride nanocomposite under high electric field / S. Yang, G. Yuhan, H. Yuhan, L. Yuechuan, S. Yu, L. Yuanhua, N. Ce-Wen // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 1-3.
43. Batra I. P. Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films / I. P. Batra, P. Wurfel, B. D. Silverman // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8. – No. 7. – P. 3257-3265.
44. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. – Киев: Вища школа, 1980. – 400 с.
45. Zhanga L. Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics / L. Zhanga, W. L. Zhong, C. L. Wang, Y. P. Peng, Y.G. Wang // *Eur. Phys. J.* – 1999. – V. 11. – No. 4. – P. 565-573.

46. Yaroslav E. R. Nonmonotonic relaxation kinetics of confined systems / E. R. Yaroslav, P. Alexander, F. Yuri // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – P. 014204(1-10).
47. Hodge I. M. Comments on the electric modulus function / I. M. Hodge, K. L. Ngai , C. T. Moynihan // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2005. – V. 351. – P. 104–115.
48. Peng-FeiCheng. Modulus spectroscopy of grain–grain boundary binary system / Peng-FeiCheng, JiangSong, Sheng-TaoLi, HuiWang // *Physica B*. – 2015. – V. 459. – P. 105–109.
49. Hodge I. M. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes / I. M. Hodge, M. D. Ingram, A. R. West // *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. – 1976. – V. 74. – P. 125–143.
50. Ngai K. L. Relating macroscopic electrical relaxation to microscopic movements of the ions in ionically conducting materials by theory and experiment / K. L. Ngai, C. Leon // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 60. – No. 3. – P. 9396–9405.
51. McCrum N. G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids / N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams / New York: Wiley. – 1967.
52. Molak A. Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting  $(\text{Na}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})(\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$  ceramics / A. Molak, M. Paluch, S. Pawlus, J. Klimontko, Z. Ujma, I. Gruszka // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – No. 9. – P. 1450–1460.
53. Shiwang C. Revealing spatially heterogeneous relaxation in a model nanocomposite / C. Shiwang, M. Stephen, Y. C. Jan-Michael, B. Vera , G. S. Bobby, S. S. Kenneth, P. S. Alexei // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143. – P. 194704(1-45).
54. Tomer V. Epoxy-based nanocomposites for electrical energy storage. I: Effects of montmorillonite and barium titanate nanofillers / V. Tomer, G. Polizos, E. Manias, C. A. Randall // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – P. 074116(1-13).

55. Борманис К. Диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.07}\text{Na}_{0.93}\text{Ta}_{0.111}\text{Nb}_{0.889}\text{O}_3$  / К. Борманис, М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, В. В. Ефремов, И. Н. Ефремов, В. А. Сандлер // Физика твердого тела. - 2012, Т. 54, №.5. – С. 903 – 904.
56. Pathmanathan K. Dipolar and conductivity relaxations in LiCl–propylene glycol systems / K. Pathmanathan, G. P. Johari // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 95. – P. 5990-5998.
57. Tsangaris G.M. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems / G. M Tsangaris, G. C Psarras, N Kouloumbi // Journal of Materials Science. – 1998. – V. 33. – No. 8. – P. 2027-2037.
58. Patsidis A. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites / A. Patsidis, G. C. Psarras // eXPRESS Polymer Letters. – 2008. – V. 2. – No. 10. – P. 718-726.
59. Lu H. Influence of the relaxatin of Maxwell-Wagner-Sillars polarization and dc conductivity on the dielectric behaviors of nylon 1010 / H. Lu, X. Zhang, H. Zhang // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 054104 (1-7).
60. Emmert S. Electrode Polarization Effects in Broadband Dielectric Spectroscopy /S. Emmert, M. Wolf, R. Gulich, S. Krohns, S. Kastner, P. Lunkenheimer, A. Loidl// Eur. Phys. J. B . – 2011. – V. 83. – P. 20439 (1-8).
61. Gomaa M. M. Effect of electrode contact impedence on A.C. electrical properties of a wet hematite sample / M. M. Gomaa, P. Alikaj // Mar. Geophys. Res. – 2009. – V. 30. – P. 265–276.
62. Paul B. I. Electrode polarization in dielectric measurements: a review / B. I. Paul, S. T. Mark, C. Andreas, L. Evgeniya, F. Yuri //Meas. Sci. Technol. – 2013. – V. 24. – P. 102001 (1-21).
63. Baklagina Yu. G. Structural Parameters of Cellulose Produced by Acetobacter Xylinum and Their Variation in the Course of Drying of Gel Films /Yu. G. Baklagina, A. K. Khripunov, A. A. Tkachenko, S. V. Gladchenko, V. K. Lavrentev, A. Ya. Volkov, V. K. Nilova, V. M.

- Denisov, T. E. Sukhanova, I. S. Zaneskina, V.V. Klechkovskaya, L. A. Feigin // *J. Appl. Chem.* – 2003. – V. 76. – P. 989-996.
64. Khripunov A. K. Formation of a composite from Se<sup>0</sup> nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone and *Acetobacter xylinum* cellulose gel films / A. K. Khripunov, A. A. Tkachenko, Yu. G. Baklagina, L. N. Borovikiva, V. K. Nilova, R. Yu. Smyslov, V.V. Klechkovskaya, N. A. Matveeva, A. Ya. Volkov, V. K. Lavrentev, M. E. Vylegzhanina, T. E. Sukhanova, V. V. Kopeikin // *J. Appl. Chem.* – 2007. – V. 80. – P. 1549-1557.
65. Baklagina Yu. G. Sorption properties of gel films of bacterial cellulose / Yu. G. Baklagina, A. K. Khripunov, A. A. Tkachenko, V. V. Kopeikin, N. A. Matveeva, V. K. Lavrentev, V. K. Nilova, T. E. Sukhanova, R. Yu. Smyslov, I. S. Zaneskina, V.V. Klechkovskaya and L. A. Feigin // *J. Appl. Chem.* – 2005. – V. 78. – P. 1176-1181.
66. Ying L. Evaluation of the Effect of the Structure of Bacterial Cellulose on Full Thickness Skin Wound Repair on a Microfluidic Chip / L. Ying , W. Shiwen, H. Rong , H. Zhuo , H. Binfeng , Zheng W., Yang G., Jiang X. // *Biomacromolecules.* – 2015. – V. 16. – No. 3. – P. 780 –789.
67. Mitrofanov R. Y. Preparation and Properties of Bacterial Cellulose Gel Films / R. Y. Mitrofanov, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich // *Chemistry for Sustainable Development.* – 2010. – V. 18. – P. 503 –508.
68. Kunihiro W. Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture / W. Kunihiro, T. Mari, M. Yasushi, Y. Fumihiko // *Cellulose.* – 1998. – V. 5. – P. 187 –200.
69. Rogazinskaya O. V. Dielectric properties of ferroelectric composites with TGS inclusions / O. V. Rogazinskaya, S. D. Milovidova, A. S. Sidorkin, N.G. Popravko, M. A. Bosykh, V. S. Enshina // *Ferroelectrics.* – 2010. – V. 397. – No. 1. – P. 191-197.
70. Lines M. *Ferroelectrics and related materials* / M. Lines, A. Glass. – M.: Mir, 1981.



71. Gohda T. X-ray study on of the ferroelectric phase of  $\text{NaNO}_2$  / T. Gohda, M. Ichikawa // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 63. – P. 141011-141017.
72. Rogazinskaya O. V. Repolarization Properties of Nanocomposites Based on Porous Glass and Aluminum Oxide with Inclusions of Sodium Nitrite. / O. V. Rogazinskaya, S. D. Milovidova, Nadezhda G. Popravko, A. S. Sidorkin, A. A. Naberezhnov, E. V. Grokhotova // *Ferroelectrics.* – 2013. – V. 444. – No. 1. – P. 107-110.
73. Rogazinskaya O. V. Dielectric and Repolarization Properties of Nanocomposites Based on Porous Matrix with Sodium Nitrite / O. V. Rogazinskaya, A. S. Sidorkin, Nadezhda G. Popravko, S. D. Milovidova, A. A. Naberezhnov, E. V. Grokhotova // *Ferroelectrics.* – 2014. – V. 469. – No. 1. – P. 138-143.
74. Rysiakiewicz-Pasek E. Properties of porous glasses with embedded ferroelectric materials / E. Rysiakiewicz-Pasek, Ryszard Poprawski, J. Polanska, Adam Michal Urbanowicz, Adam Sieradzki // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 4309-4314.
75. Pan'kova S. V. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles / S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, V. G. Solov'ev // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1996. – V. 8. – No. 1. – P. 203-206.
76. Tien C. Evolution of  $\text{NaNO}_2$  in porous matrices / C. Tien, E. V. Charnaya, S. V. Baryshnikov, M. K. Lee, S. Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann // *Physics of the Solid State.* – 2004. – V. 46. – No. 12. – P. 2301-2305.
77. Korotkov L. N. Dielectric and elastic responses of nanostructured sodium nitrite in a porous glass / L. N. Korotkov, V. S. Dvornikov, V. A. Dyad'kin, A. A. Naberezhnov, A. A. Sysoeva // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2007. – V. 71. – No. 10. – P. 1404-1407.
78. Vakhrushev S. B.  $^{23}\text{Na}$  spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S. B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. Fokin, A. A.

- Naberezhnov, B. Zalar, R. Blinc // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70. – No. 13. – P. 132102(1-3).
79. Fokin A.V. Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry / A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 89. – No. 7. – P. 175503 (1-4).
80. Baryshnikov S. V. Dielectric and NMR Studies of Nanoporous Matrices Loaded with Sodium Nitrite / S. V. Baryshnikov , E. V. Stukova , E. V. Charnaya, C. Tien , M. K. Lee, W. Böhlmann , D. Michel // *Physics of the Solid State*. – 2006. – V. 48. – No. 3. – P. 593–599.
81. Gorchakov A. G. MAS NMR Studies of Nanoporous Matrices Filled with Sodium Nitrite / A. G. Gorchakov, P. S. Sedykh, E. Charnaya, S. V. Baryshnikov, C. Tien, D. Michel // *Physics of the Solid State*. – 2009. – V. 51. – No. 10. – P. 2152–2156.
82. Fokin A. Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites / A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman // *J. Electriceram.* – 2009. – V. 22. – P. 270–275.
83. Asao Y. The electrical resistivities of  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{KNO}_3$  crystals / Y. Asao, I. Yoshida, R. Ando, and S. Sawada // *J Phys Soc Jap.* – 1962. – V. 17. – P. 442–446.
84. Yoon S. DC conductivity of gamma-ray irradiated  $\text{NaNO}_2$  / S. Yoon, J-G. Yoon, S-I. Kwun // *J. Korean Phys. Soc.* – 1986. – V. 19. – P. 244–245.
85. Jonscher A. K. Universal relaxation law / *Nature (London)*. – 1977. – 267 pages.
86. Jonscher A. K. *Dielectric Relaxation in Solids* / Chelsea Dielectric: Press (London). – 1983.
87. Lotonov A. M. About dielectric dispersion of triglycien sulfate (TGS) in a wide temperature range / A. M. Lotonov, V. K. Novik, N. D. Galiyarova // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* – 2006. – V. 5. – P. 27–31.

88. Alexandru V. Dielectric relaxation of TGS crystal in the second order phase transition / V. Alexandru, Carmen Mindru, C. Berbecaru // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2012. – V. 7. – P. 1353 – 1364.
89. Batra A. K. Dielectric Dispersion in Triglycine Sulphate Single Crystals / A. K. Batra, S. C. Mathur and A. Mansingh // Phys. Status Solidi – 1983. – V. 87. – P. 399 – 404.
90. Галиярова Н.М. Медленная релаксация поляризации и особенности низкочастотного диэлектрического спектра триглицинсульфата в области фазового перехода / Н.М. Галиярова // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – № 11. – P. 248 – 252.
91. Galiyarova N. M. Critical slowing down of relaxing domain walls and interfaces in phase transition vicinities // Ferroelectrics. – 1995. – V. 170. – P. 111 – 121.
92. Mindru C. Dielectric relaxation of pure TGS crystals / C. Mindru, C. P. Ganea, H. V. Alexandru // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2012. – V. 14. – No. 1-2. – P. 157–162.
93. Zhang J. Dynamical property of domain walls of triglycine sulfate in the vicinity of  $T_C$  // Ferroelectrics. – 2002. – V. 281. – No. 1. – P. 105–122.
94. Poplavko Y. M. Physics of dielectrics / Kiev: Vyshcha shkola 1980. – p. 249 – 261.
95. Шильников А. В. Особенности амплитудной эволюции параметров спектров низко- и инфранизкочастотной релаксационной дисперсии диэлектрической проницаемости в кристаллах триглицинсульфата / А.В. Шильников, Н.М. Галиярова, Д. Г. Васильев, С. В. Горин, Л. А. Шувалов // Известия академии наук. Серия физическая. – 1996. – Т. 60. – № 9. – P. 192 – 200.
96. Baranov A. I. Dielectric Properties and Dipole Glass Transition in Cellulose Acetobacter Xylinium / A. I. Baranov, V. N. Anisimova, A. K. Khripunov Yu. G. Baklagina // Ferroelectrics. – 2003. – V. 286. – No. 1. – P. 141–151.

97. Asao Y. The Effect of Gamma-Ray Irradiation on the Dielectric Properties of Single Crystals of Sodium Nitrite / Ya. Asao, T. Yoshida, R. Ando, S. Sawada // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1964. – V. 19. – No. 5. – P. 632–639.
98. Atakhanov A. A. Comparative studies of sorption properties and capillary-porous structures of cellulose, microcrystalline cellulose and nanocellulose / A. A. Atakhanov, M.Yu. Yunusov, A. A. Sarymsakov, S. S. Rashidov // *J. Chem. of plant raw materials.* – 2012. – V. 3. – P. 45–48.
99. Markin G. V. Interaction of polymer matrix and bound water in poly (N-vinylcaprolaktam) films / G. V. Markin, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, E. E. Makhaeva, T. E. Grigoriev // *Mosc. U. Phys. B+.* – 2008. – V. 63. – P. 410–415.
100. Khutorsky V. E. Very strong influence of moisture on pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulfate-gelatin films / V. E. Khutorsky, S. B. Lang // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – P. 1288–1292.