

На правах рукописи



Нгуен Хоай Тхыонг

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в Воронежском государственном университете.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Сидоркин Александр Степанович

Официальные оппоненты: Коротков Леонид Николаевич
доктор физико-математических наук, профессор,
Воронежский государственный технический
университет, кафедра физики твердого тела,
профессор

Матвеев Николай Николаевич
доктор физико-математических наук, профессор,
Воронежский государственный лесотехнический
университет имени Г.Ф. Морозова, кафедра
общей и прикладной физики, заведующий

Ведущая организация: Тверской государственный университет

Защита состоится “10” ноября 2016 года в 15 час. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 в Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1. ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета, с авторефератом – на сайте ВУЗа <http://www.vsu.ru> и на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки РФ – <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан " " 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дрождин Сергей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Переход от микро- к наноэлектронике в существенной степени связан с развитием технологий получения новых материалов, в частности, нанокомпозитов, 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозита на основе нанокристаллической целлюлозы с водородсодержащим (триглицинсульфат - ТГС) и неводородсодержащим сегнетоэлектриком (нитрит натрия - 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 диапазоне ($10^{-3} - 10^6$ 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 ($T_C = +49\text{ }^\circ\text{C}$), нитрит натрия ($T_C = +164\text{ }^\circ\text{C}$).

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 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (длина волны $\lambda = 1.54\text{ \AA}$). 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 ($10^{-3} - 10^6\text{ Гц}$);

- 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_2 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 (IWRP) (Япония, 2016 г.), 2-ой Международной конференции по достижениям в области функциональных материалов (Южная Корея, AFM-2016).

Публикации и вклад автора. 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.

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, включает 65 рисунков, 38 формул и 3 таблицы. Список литературы содержит 100 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной темы, сформулирована цель и поставлены основные задачи исследования, определён объект исследования, отмечены новизна и практическая ценность полученных результатов. Изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В первой главе диссертации содержится обзор существующих экспериментальных и теоретических работ по исследованию аномальных электрофизических свойств сегнетоэлектрических наночастиц в композитах на основе различных пористых матриц. В данной главе приводятся сведения о дисперсии диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках в низко- и инфранизкочастотном диапазоне.

Исходя из проведенного анализа литературы, делается заключение о недостаточности исследований, посвященных изучению дисперсии диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрических композитов. В нескольких работах показано, что в низко- и инфранизкочастотном диапазоне большую роль играют процессы релаксации носителей заряда на границах матрица-сегнетоэлектрические частицы, приводящие к значительной дисперсии по механизму Максвелла-Вагнера. Спектр диэлектрической дисперсии в таких композитах достаточно сложен, он обусловлен характеристиками компонент и взаимодействием между ними, приводящим к возникновению новых областей дисперсии.

Вторая глава посвящена исследованию структуры и диэлектрических свойств композитов на основе матрицы в виде нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями. В первом разделе данной главы приведены методы приготовления композитов путем заполнения матрицы из гель-пленок бактериальной целлюлозы насыщенным раствором

сегнетоэлектриков с перпендикулярным и параллельным расположением наноканалов относительно поверхности образца и результаты исследования структуры полученных композитов. Во втором разделе представлены методики измерений электрических свойств образцов.

В третьем разделе описываются диэлектрические свойства композитов из нанокристаллической целлюлозы с водородсодержащим сегнетоэлектриком триглицинсульфатом (НКЦ+ТГС). Проведенные исследования показали, что температура фазового перехода в композитах смещается в область более высоких температур на 5 – 9 °С относительно точки Кюри объемного ТГС (+49 °С) (рис. 1).

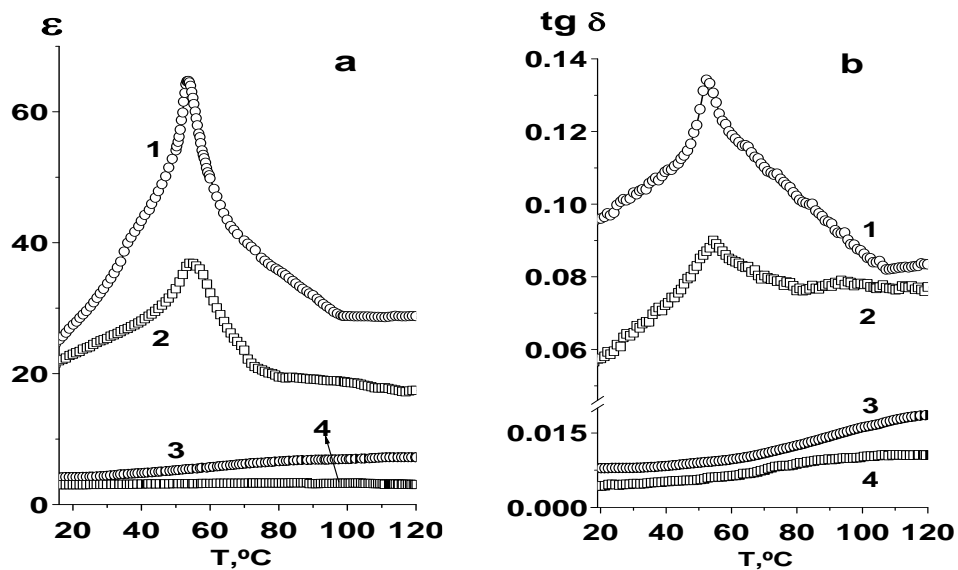


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композитов НКЦ+ТГС (1,2) и матрицы НКЦ (3,4) с перпендикулярным (1,3) и параллельным (2,4) расположением наноканалов относительно поверхности образца.

В нескольких образцах наблюдалось наличие двух максимумов в температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Одним из них является указанный для композитов НКЦ+ТГС фазовый переход при +54 °С, а второй - более четко выраженный при +100 °С. Фазовые переходы сильно размыты. Значения ϵ в фазовом переходе и значения поляризации для образцов с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца больше, чем у композита с параллельным расположением наноканалов. Значения ϵ для композитов достаточно малы по сравнению как с объемным ТГС, так и с композитами на основе других пористых матриц, таких как оксид алюминия, кремний и стекло с включениями ТГС.

Показано, что смещение фазового перехода в синтезированных нанокompозитах НКЦ+ТГС в область более высоких температур может быть

связано с фиксацией поляризации в сегнетоэлектрических включениях водородными связями с матрицей.

Наблюдаемое размытие максимума диэлектрической проницаемости, очевидно, связано с разбросом диаметров наноканалов в матрице НКЦ и с неодинаковым их заполнением нанокристаллами ТГС.

Невысокие значения диэлектрической проницаемости в композите с матрицей из нанокристаллической целлюлозы могут быть обусловлены малой степенью заполнения целлюлозы триглицинсульфатом.

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.

В четвертом разделе данной главы описываются диэлектрические свойства композитов нанокристаллической целлюлозы с нитритом натрия, который, в отличие от триглицинсульфата, не содержит водородные связи. Полученные здесь результаты показали резкий рост значений диэлектрической проницаемости с увеличением температуры от комнатной до 170 °С без наличия характерного для объемного NaNO_2 максимума $\varepsilon(T)$ (рис. 2). Значения диэлектрической проницаемости в данном композите, в отличие от композита НКЦ+ТГС, сопоставимы с другими композитами на основе других нанопористых матриц, таких как оксид алюминия, стекло с включением NaNO_2 в исследуемом температурном интервале на соответствующих частотах.

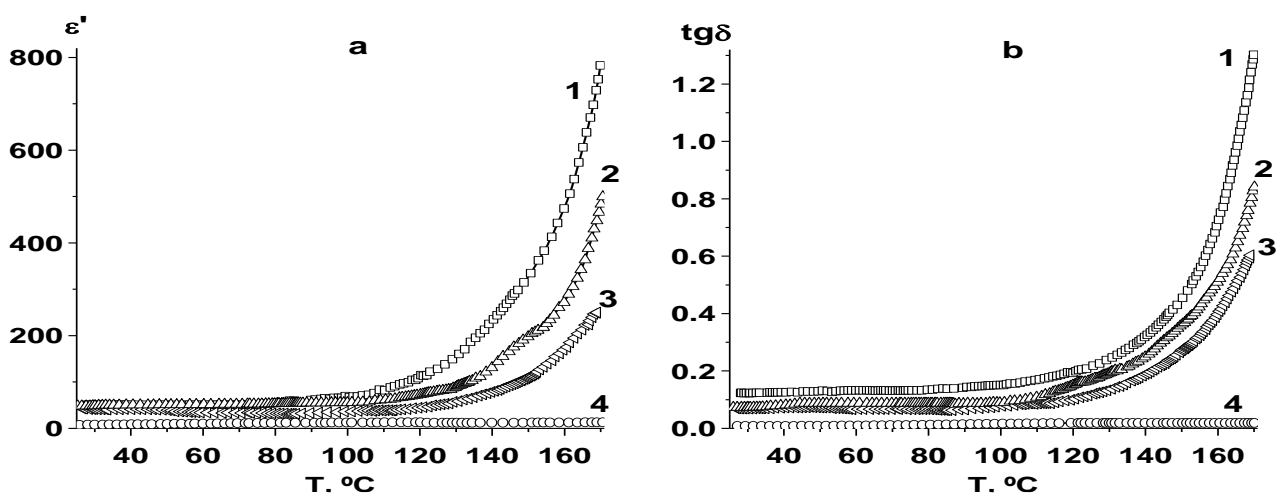


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) для композита НКЦ+ NaNO_2 на различных частотах: 1 – 0.12 kHz, 2 – 0.5 kHz, 3 – 1 kHz и 4 -для матрицы НКЦ на частоте 1 kHz.

Несмотря на то, что характерный для объемного NaNO_2 максимум $\varepsilon(T)$ в композите отсутствует, исследования поведений поляризации и электропроводности в зависимости от температуры и напряженности электрического поля показали наличие фазового перехода в данном композите при $\sim +110$ °С т.е. ниже температуры фазового перехода в объемном NaNO_2 .

Отсутствие характерного для фазового перехода в объеме NaNO_2 максимума в зависимости $\varepsilon(T)$ вероятно связано с быстрым увеличением объема расплавленной фазы с температурой, т.е. с быстрым уменьшением объема характерной для объемного NaNO_2 кристаллической фазы в наночастицах NaNO_2 при нагреве. Наличие одновременно расплавленной и кристаллической фаз в наночастицах NaNO_2 всегда наблюдается во всех композитах на основе других пористых матриц, таких как оксид алюминия и стекло с включениями NaNO_2 . При этом возникают ионы Na^+ с высокой подвижностью, приводящие к росту электропроводности в композитах, и, следовательно, к наблюдаемому резкому росту значений диэлектрической проницаемости при нагреве.

Снижение температуры фазового перехода в наночастицах NaNO_2 обусловлено отсутствием сильного химического взаимодействия матрицы с внедренным веществом. Одновременно с этим присутствует опрокидывающее влияние деполяризующего поля связанных зарядов на поверхности включения.

В третьей главе приведены результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости композитов НКЦ+ТГС и НКЦ+ NaNO_2 на низко- и инфра низких частотах от 10^{-3} до 10^6 Гц в слабых электрических полях 1 В/см. В данной главе обсуждается также влияние влажности на электрофизические свойства композитов, полученных из матрицы в виде нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями.

В первом разделе данной главы описываются методика дисперсионных измерений и используемое оборудование. Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости проводились с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик «Solartron – 1260А» с диэлектрическим интерфейсом «Dielectric Interface - 1296». Диэлектрический интерфейс используется в сочетании с анализатором Solartron для расширения возможностей измерения диэлектрических характеристик материалов с высоким импедансом.

Во втором разделе данной главы приведены результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости композитов НКЦ+ТГС. В исследуемом диапазоне частот (10^{-3} - 10^6 Гц) в нем присутствуют два механизма диэлектрической релаксации: релаксация проводимости по

механизму Максвелла-Вагнера и коул-коуловская релаксация, обусловленная движением доменных стенок в кристаллитах ТГС.

В диапазоне инфранизких частот от 10^{-3} до 10 Гц наблюдается значительная дисперсия диэлектрической постоянной, обусловленная миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера. В этом диапазоне, значения действительной $\epsilon'(f)$ и мнимой $\epsilon''(f)$ частей диэлектрической проницаемости уменьшаются с ростом частоты по универсальному степенному закону релаксации ($\epsilon', \epsilon'' \propto 1/f^n$), $n \sim 0.67 - 0.87$ (рис. 3а, б). Соответственно, частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ в указанном диапазоне частот показали наличие максимумов, которые оказываются более выраженными при увеличении температуры (рис. 3с). Чем больше температура, тем больше значения $\text{tg}\delta$. Указанное поведение $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$, по-видимому, обусловлено наличием проводимости в композите.

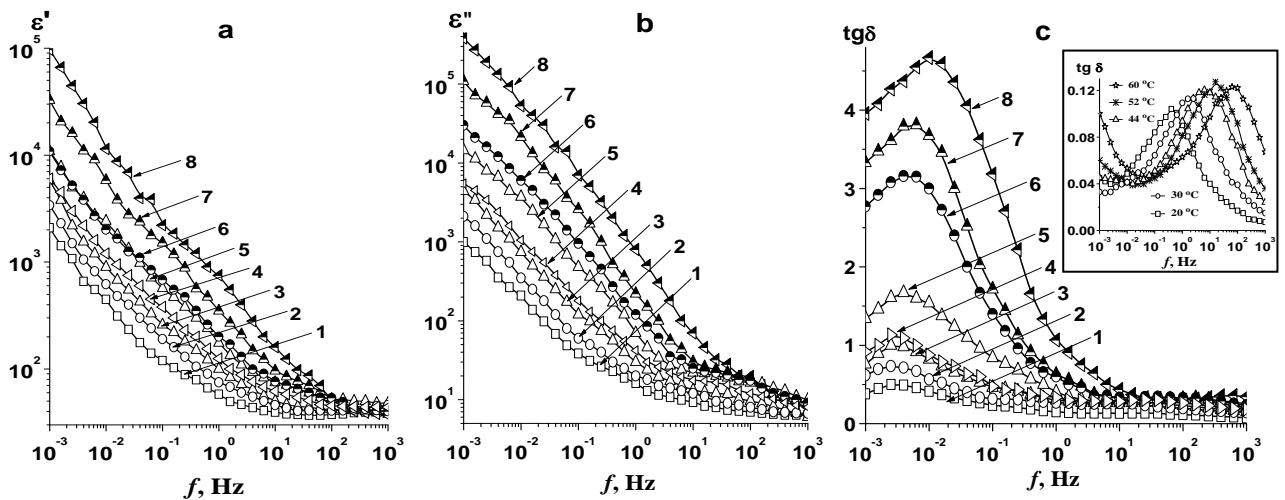


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (с) для композита НКЦ+ТГС при различных температурах: 1 -25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 -54 °С, 6 – 56 °С, 7 - 58 °С, 8 - 60 °С. На вставке - для матрицы НКЦ при различных температурах.

На релаксацию проводимости в данном частотном диапазоне указывают и поведения частотных зависимостей эффективной проводимости

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \text{tg} \delta \quad (1)$$

где ω – круговая частота ($\omega = 2\pi f$), и электрического модуля

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + i.M'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (2)$$

В спектре $\sigma_{ac}(f)$ наблюдается наличие пологих независимых от частоты участков σ_{ac} , соответствующих статической проводимости (рис. 4). Указанные участки расширяются в сторону более высоких частот при повышении температуры. Помимо этого, полученные на основании (2) частотные зависимости действительной $M'(f)$ и мнимой $M''(f)$ частей электрического модуля для композита характеризуются типичным для процессов релаксации поведением: значения действительной части электрического модуля M' возрастают до насыщения с ростом частоты при наличии максимумов $M''(f)$, которые смещаются в область более высоких частот с ростом температуры (рис. 5). Частота релаксации, соответствующая каждому максимуму, в терминах электрического модуля, является границей между двумя диапазонами частот: при более низких частотах относительно этой границы носители заряда могут перемещаться на большие расстояния, при более высоких частотах, чем частота, соответствующая максимуму, носители заряда перемещаются на короткие расстояния - обычно смещаются в пределах потенциальной ямы для сегнетоактивных частиц.

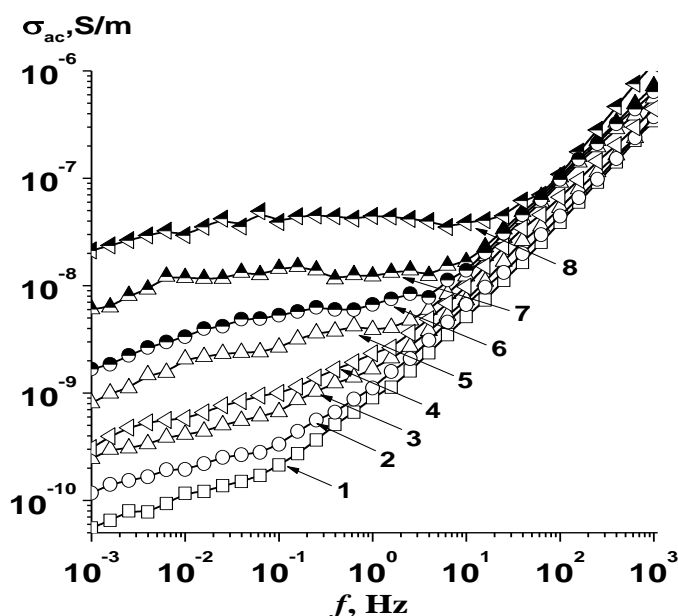


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости для композита НКЦ+ТГС при различных температурах: 1 - 25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 - 54 °С, 6 - 56 °С, 7 - 58 °С, 8 - 60 °С.

Следует отметить, что указанные поведения $\text{tg}\delta(f)$, $\sigma_{ac}(f)$, $M'(f)$ и $M''(f)$ наблюдаются и для матрицы НКЦ. Однако, полученные значения указанных параметров для матрицы малы по сравнению с композитом НКЦ+ТГС.

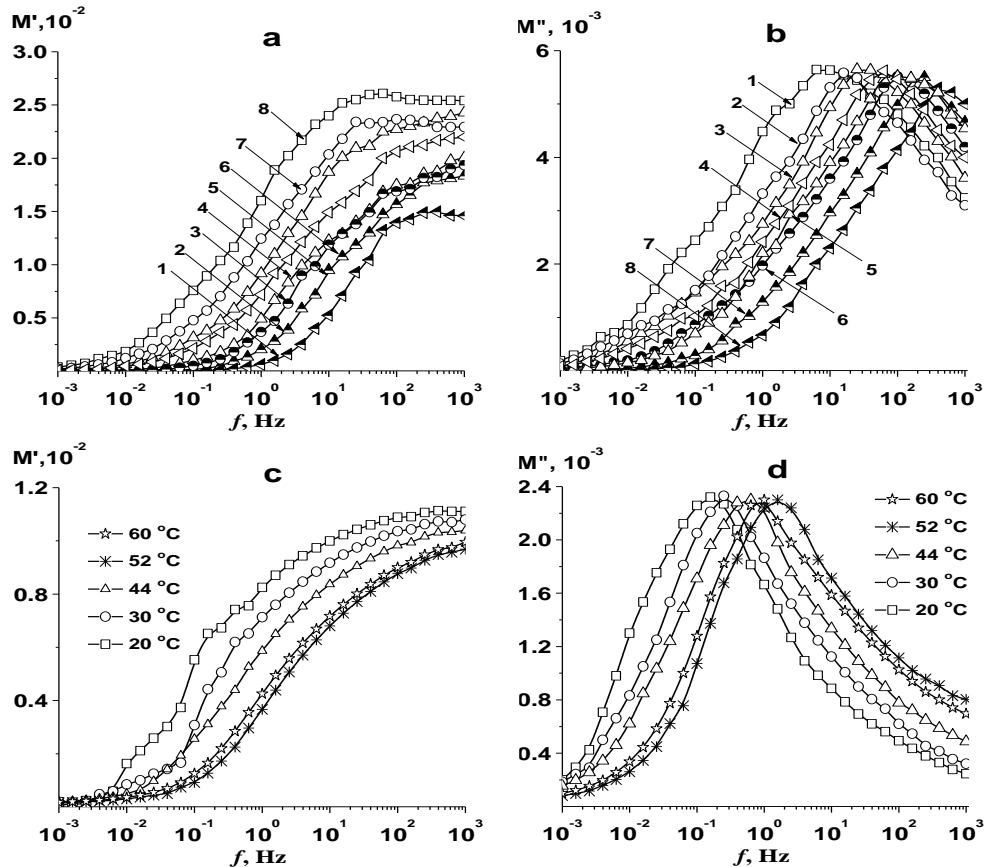


Рис. 5. Частотные зависимости действительной (a,c) и мнимой (b,d) частей электрического модуля для композита НКЦ+ТГС (a,b): 1 -25 °С, 2 - 35 °С, 3 - 45 °С, 4 - 50 °С, 5 -54 °С, 6 – 56 °С , 7 - 58 °С, 8 - 60 °С и для матрицы (c,d). при различных температурах.

Зависимости времени релаксации τ_M от температуры ($\tau_M = 1/2\pi f$, где f – частота релаксации, соответствующая максимумам $M''(f)$) для композита НКЦ+ТГС и для НКЦ показали хорошее согласие с законом Аррениуса:

$$\tau_M = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

где k_B - постоянная Больцмана, E_a – энергия активации. Полученные значения энергии активации составляют 0.52 эВ и 0.96 эВ для композита НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ соответственно.

В диапазоне более высоких частот (от 10^1 до 10^3 Гц) наблюдается незначительное уменьшение значений $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ с ростом частоты измерительного поля. Соответственно, частотные зависимости $\text{tg}\delta(f)$ для композита НКЦ+ТГС показывают наличие области мало меняющихся значений $\text{tg}\delta$ при изменении частоты (рис.3).

В области 10^3 - 10^6 Гц, диэлектрическая дисперсия для композита НКЦ+ТГС обладает характерным для объемного ТГС поведением: значения ϵ'

монотонно падают с одновременным появлением максимума $\varepsilon''(f)$, который оказывается более выраженным с ростом температуры (рис. 6), а диаграмма Коула-Коула обладает двумя участками $\varepsilon''(\varepsilon')$ в данном диапазоне частот (рис. 7). Однако, для композита НКЦ+ТГС, в отличие от объемного ТГС, наблюдается наличие линейной зависимости ε'' от ε' , которая менее выражена с ростом температуры и исчезает при приближении к фазовому переходу в композите (+54 °С), а коул-коуловская часть оказывается более выраженной с ростом температуры. Кроме того, частоты релаксации, соответствующие максимумам $\varepsilon''(f)$ практически не смещаются с ростом температуры и лежат в области более низких частот ($10^3 - 10^4$ Гц) по сравнению с объемным ТГС ($10^5 - 10^6$ Гц). Указанная коул-коуловская релаксация оказывается менее выраженной при дальнейшем нагреве и полностью исчезает при температурах примерно на +4 °С больше, чем $T_c = +54$ °С.

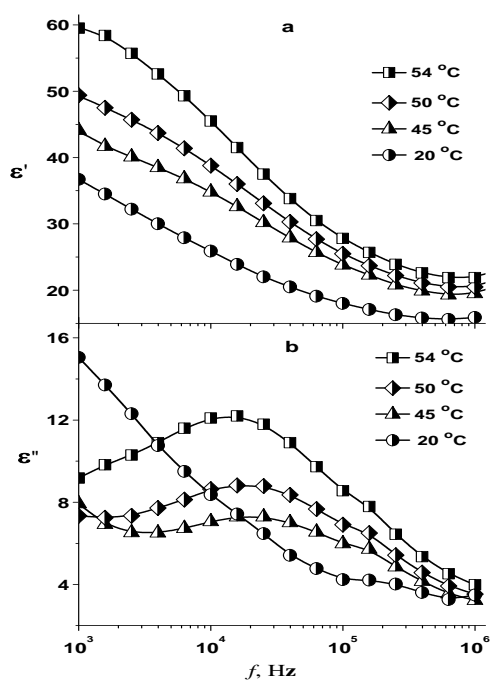


Рис. 6. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости для композитов НКЦ+ТГС при различных температурах.

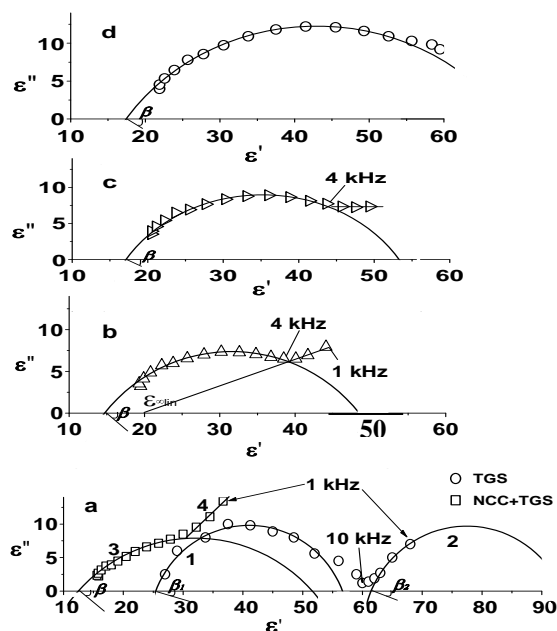


Рис. 7. Диаграммы Коула-Коула для монокристалла ТГС (кривые 1,2 (а)) при комнатной температуре и композита НКЦ+ТГС при комнатной (а), 45 °С (б), 50 °С (с), 54 °С (д).

Характерная для объема ТГС коул-коуловская релаксация в данном случае в композите НКЦ+ТГС в диапазоне частот $10^3 - 10^6$ Гц, очевидно, описывается классическим уравнением Коула – Коула:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty Col} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \quad (4)$$

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

Закономерности линейной дисперсии в диапазоне частот $10^3 - 10^6$ Гц хорошо описывается уравнением, соответствующим форме «универсального» закона диэлектрического отклика:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_{\infty lin} = \varepsilon_{\infty lin} (j\omega\tau_{lin})^{-\alpha_{lin}} \quad (5)$$

где $\varepsilon_{\infty lin}$, τ_{lin} , α_{lin} имеют тот же смысл, что $\varepsilon_{\infty Col}$, τ_m и α в (4). Значение $\varepsilon_{\infty lin}$ определяется из диаграммы Коула – Коула.

Физической причиной указанных типов релаксации может являться обратимое движение доменных стенок (ДС) в сегнетоэлектрике ТГС, описываемое формулой:

$$kx + \eta\dot{x} = 2P_s E \quad (6)$$

(k и η – 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:

$$\eta\dot{x} = 2P_s E \quad (7)$$

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 более дефектного состояния области контакта матрица - наночастицы.

Наличие характерной для объема ТГС коул-коуловской релаксации на несколько 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, что коррелирует с наблюдаемым большим размытием области фазового перехода.

Наблюдаемое подобие поведения релаксации проводимости для НКЦ+ТГС и матрицы НКЦ в диапазоне инфранизких частот $10^{-3} - 10$ Гц указывает на наличие указанного эффекта уже собственно в целлюлозе. В роли носителей заряда при этом могут выступать заряженные примеси, содержащиеся во всегда присутствующей в ней воде. Следует отметить, что при хранении образцов при обычных условиях, целлюлоза может поглощать влагу из воздуха.

В третьем разделе третьей главы описаны результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости в композите НКЦ+NaNO₂. Исследования поведения частотных зависимостей действительной $\epsilon'(f)$ (рис. 8a) и мнимой $\epsilon''(f)$ (рис. 8b) частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ (рис. 8c) при различных температурах для композита НКЦ +NaNO₂ показали, что значения как ϵ' , так и ϵ'' здесь резко увеличиваются с уменьшением частоты при всех исследуемых температурах. Чем больше температура, тем больше значения ϵ' и ϵ'' . Значения ϵ' достаточно велики по сравнению с объемным NaNO₂ и достигают 10^7 на частоте 10^{-3} Гц. Частотные зависимости $\epsilon''(f)$, как в случае композита НКЦ+ТГС, в диапазоне $10^{-3} - 10$ Гц подчиняются универсальному степенному закону $\epsilon'' \propto f^{-n}$ во всем исследуемом диапазоне частот. Значения n увеличиваются с ростом температуры 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.

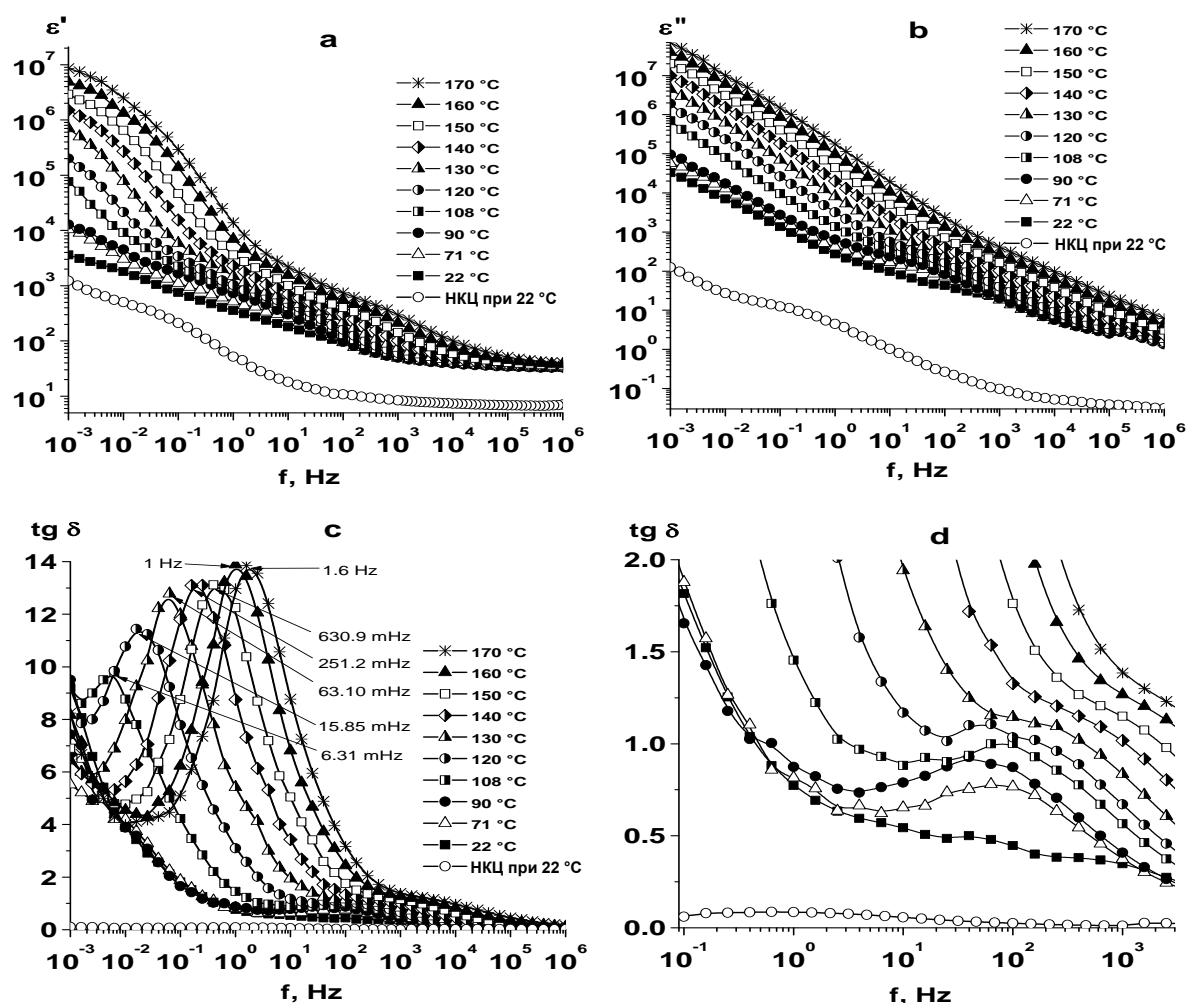


Рис. 8. Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости, и тангенса диэлектрических потерь (c) при различных температурах для композита НКЦ+NaNO₂ и матрицы НКЦ. d – вставка к рис. 8c в диапазоне от 0.1 Hz до 3 kHz.

В спектре $tg\delta(f)$ наблюдаются выраженные максимумы на инфранизких частотах (от 6.31 мГц при 108 °С до 1.6 Нз при 170 °С), которые появляются при температурах выше 108 °С и смещаются в область более высоких частот. Вместе с этим, в области более высоких частот наблюдаются максимумы, которые оказываются менее выраженными с ростом температуры (рис. 8d). Значения $tg\delta$ велики по сравнению с объемным $NaNO_2$ и с матрицей НКЦ.

Проведенные исследования поведения проводимости и импеданса показали высокие значения постоянной проводимости на инфранизких частотах и наличие влияния приэлектродных эффектов на свойства композита НКЦ+ $NaNO_2$. Использование электрического модуля для подавления таких эффектов показали типичный вид зависимостей $M'(f)$ и $M''(f)$, характерных для процессов релаксации проводимости (рис. 9). При этом в зависимости $M''(f)$ наблюдаются дополнительные максимумы в области более высоких частот, которые оказываются менее выраженными при увеличении температуры (рис. 9b).

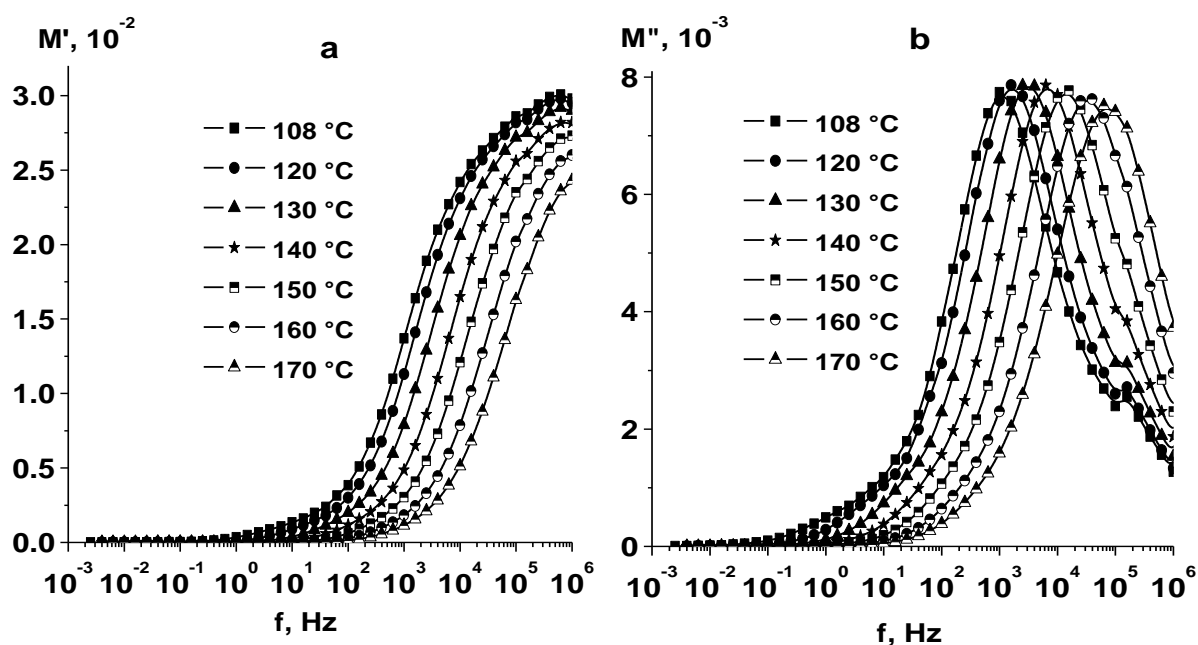


Рис. 9. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей электрического модуля для композита НКЦ+ $NaNO_2$ при различных температурах.

Наблюдаемая значительная дисперсия диэлектрической проницаемости и высокие значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости в композите НКЦ+ $NaNO_2$ могут быть обусловлены наличием ионов Na^+ с высокой подвижностью в данном композите, которые могут накапливаться на границах зерен нитрита натрия и матрицы в объеме композита, что дает большой вклад в поляризацию по

механизму Максвелла-Вагнера. Наблюдаемые дополнительные максимумы $tg\delta(f)$ на более высоких частотах, по-видимому, обусловлены наличием заряженных примесей в матрице НКЦ, содержащихся во всегда присутствующей в НКЦ воде.

В четвертом разделе третьей главы обсуждается влияние влажности на электрофизические свойства композитов, полученных из матрицы нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями. С этой целью в настоящей работе были 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.

Диэлектрические исследования для свежеприготовленных образцов композитов НКЦ+ТГС до термической обработки показали наличие двух максимумов в зависимостях $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$. Низкотемпературный максимум проявляется при $\sim +20$ °С, а высокотемпературный - при более высокой температуре $\sim +54$ °С, соответствующей температуре фазового перехода в данном композите. После отжига низкотемпературный максимум исчезает для обеих серий образцов (кривые 1' и 2', рис. 10а), а высокотемпературный максимум становится более выраженным. Температура высокотемпературного максимума практически не меняется после термической обработки. Значения и диэлектрической проницаемости (рис. 10а), и тангенса диэлектрических потерь (рис. 10б) в композитах после отжига образцов значительно снижаются во всем исследуемом температурном интервале. Для композита с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца значения ϵ и $tg\delta$ (кривые 1 и 1', рис.10) больше, чем для композита с параллельным расположением наноканалов. Наличие низкотемпературного максимума наблюдается как для композита НКЦ+ $NaNO_2$, так и для матрицы НКЦ.

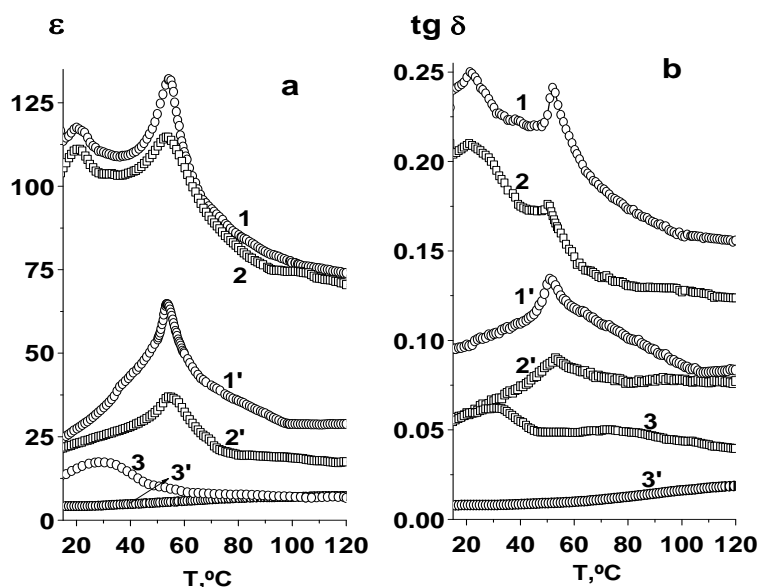


Рис. 10. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композитов НКЦ+ТГС с перпендикулярным (1, 1') и параллельным (2,2') расположением наноканалов относительно поверхности образца, и матрицы НКЦ (3, 3') до (1 - 3) и после отжига (1' - 3').

Появление низкотемпературного максимума в температурной зависимости диэлектрической проницаемости в свежеприготовленных образцах вероятнее всего связано с наличием на поверхности образца молекул воды, слабо связанных с сегнетоэлектрическими частицами в композитах и с ОН-группами целлюлозы, которые легко испаряются в начале нагрева.

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+NaNO₂ фазовый переход в полярное состояние происходит при температуре 110 °С, т.е. значительно ниже точки Кюри для объемного NaNO₂ (T_к = 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 NaNO₂ расплавленной фазы в ограниченной геометрии.
5. Значительная дисперсия диэлектрической проницаемости для композита НКЦ+NaNO₂ во всем исследуемом диапазоне частот (10⁻³ – 10⁶ Гц) обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера за счет возникновения ионов Na⁺ в расплавленной фазе в наночастицах NaNO₂.
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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рекомендованных ВАК научных журналах и изданиях:

1. **Х.Т. Нгуен**, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин. Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом. Физика твердого тела, 2015, Т.57, В.3, С.491-494.
2. **Н.Т. Nguyen**, A.S.Sidorkin, S.D. Milovidova, O.V. Rogazinskaya. Investigation of dielectric relaxation in ferroelectric composite nanocrystalline cellulose – triglycine sulfate. Ferroelectrics, 2016, V.498, P.27-35.
3. S.D. Milovidova, O.V. Rogazinskaya, A.S. Sidorkin, **Nguyen Hoai Thuong**, E.V. Grohotova, N.G. Popravko. Dielectric Properties of Composites Based on Nanocrystalline Cellulose and Triglycine Sulfate. Ferroelectrics, 2014, V.469, P.116-119.

4. O.V. Rogazinskaya, S.D. Milovidova, A.S. Sidorkin, **N.H. Thuong**, E.V. Vorotnikov. Investigations of the phase Transition in ferroelectric composite porous silicon – triglycine sulfate. *Ferroelectrics*, 2015, V.476, P.105-108.
5. С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, Е.В. Воротников, **Х.Т. Нгуен**, А.П. Лазарев. Диэлектрические свойства смесевых композитов, полученных из нанодисперсного кремнезема и триглицинсульфата. *Физика твердого тела*, 2015, Т.57, В.3, С.498-500.
6. С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, **Х.Т. Нгуен**, А.В. Быкова. Влияние изопропанола на сегнетоэлектрические свойства кристаллов TGS. *Физика твердого тела*, 2015, Т.57, В.3, С.495-497.

В других журналах и изданиях:

7. **Н.Т. Nguyen**, A.S.Sidorkin, S.D.Milovidova, O.V. Rogazinskaya Dielectric dispersion in ferroelectric composite nanocrystalline cellulose – triglycine sulfate. *IEEE Xplore Digital Library*, 2015, P.272-275.
8. **Х.Т. Нгуен**, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская. Влияние влажности на диэлектрические свойства композитов нанокристаллическая целлюлоза – триглицинсульфат. *Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» – INTERMATIC – 2014, часть 1, Москва, 2014, С.116-118.*
9. **Х.Т. Нгуен**, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская. Влияние отжига на релаксационные процессы в композитах нанокристаллическая целлюлоза – триглицинсульфат. *Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» – INTERMATIC – 2015, часть 2, Москва, 2015, С.108-111.*
10. С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, **Нгуен Хоай Тхыонг**, Е.И. Максимова, Е.В. Воротников. Свойства композитов на основе наноцеллюлозы с триглицинсульфатом. *Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» – INTERMATIC – 2013, часть 1, Москва, 2013, С.143-145.*
11. С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин, **Нгуен Хоай Тхыонг**, Е.И. Максимова, Е.В. Воротников. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ТГС с изопропанолом. *Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» – INTERMATIC – 2013, часть 2, Москва, 2013, С.118-121.*