

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА - ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ

© 2016 г. С.Д. МИЛОВИДОВА, Х.Т. НГУЕН, А.С. СИДОРКИН,
О.В. РОГАЗИНСКАЯ, Е.И. МАКСИМОВА*, М.А. ЗОЛОТУХИНА

Воронежский государственный университет,
*Воронежский государственный технический университет
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

В настоящее время продолжается активное исследование композитов на основе нанопористых матриц с сегнетоэлектриками. Появляется возможность применения таких нанокompозитов в различных современных устройствах и приборах нано- и микроэлектроники. С другой стороны, актуальным остается изучение свойств сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии. Наиболее изученными матрицами в сегнетоэлектрических композитах в основном являлись нанопористые оксид алюминия, кремний и стекло [1-3]. В настоящее время проводятся исследования композитов (не только с сегнетоэлектриками), в которых матрицей служит нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ), структура которой обладает большим количеством наноканалов шириной от 50 нм до 100 нм и длиной до 1000 нм [4-5].

Проведенные нами исследования диэлектрических свойств композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом (НКЦ+ТГС) показали уширение сегнетоэлектрической фазы на 5 °С- 9 °С по сравнению с монокристаллом ТГС с большим размытием фазового перехода [6,7]. Исследования релаксационных процессов показали большую дисперсию диэлектрической проницаемости в низко- и инфранизкочастотном диапазоне (10^{-3} - 10^3 Гц) [7].

В настоящей работе приводятся исследования диэлектрической нелинейности нанокompозитов (НКЦ+ТГС) в температурном интервале от комнатной до +120 °С. Методика приготовления образцов подробно описана в работе [6,7]. Диэлектрическая нелинейность исследовалась по стандартной схеме Соьера – Тауэра в электрических полях напряженностью до 5 кВ/см на частоте 50 Гц.. Температура измерялась цифровым термометром с точностью 0.1 К.

Исследования зависимостей поляризации P от напряженности измерительного поля E при комнатной температуре для композитов НКЦ+ТГС и также для матрицы НКЦ показали линейный вид $P(E)$ с монотонным увеличением поляризации без насыщения с ростом напряженности до 5 кВ/см в отличие от монокристалла ТГС. Для монокристалла ТГС насыщение поляризации $P(E)$ наступает в полях напряженностью ~300 В/см и достигает значений ~ 3,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [5]. Значения поляризации для композитов НКЦ+ТГС малы по сравнению с кристаллом ТГС и не превышают 0,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Для чистой нанокристаллической целлюлозы поляризация еще меньше и не превышает значений 0,025 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ для всех исследованных образцов.

Попытки получить насыщенные петли гистерезиса в композитах с сегнетоэлектриками, внедренными и в другие нанопористые матрицы, также не увенчались успехом [8]. На рис. 1 показана характерная зависимость поляризации от температуры для одного из образцов нанокompозита НКЦ+ТГС, полученная в измерительном поле ~ 3 кВ/см. На вставке показан вид ненасыщенной петли гистерезиса. При увеличении напряженности электрического поля до 5 кВ/см образцы начинают пробиваться.

Подобные зависимости наблюдаются и для объемного кристалла ТГС, в полях, значительно меньших коэрцитивных. На рис. 2 приведены полученные зависимости $P(T)$ для одного из образцов чистого монокристалла ТГС при приложении измерительного поля, намного меньшего коэрцитивного (20 В/см).

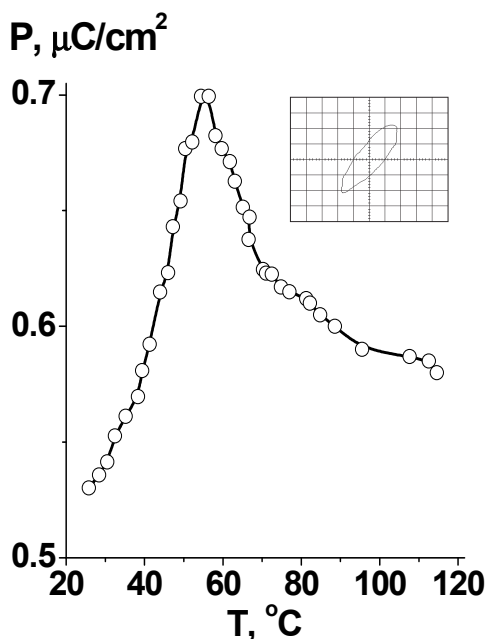


Рис. 1. Зависимость поляризации от температуры для образца композита НКЦ+ТГС.

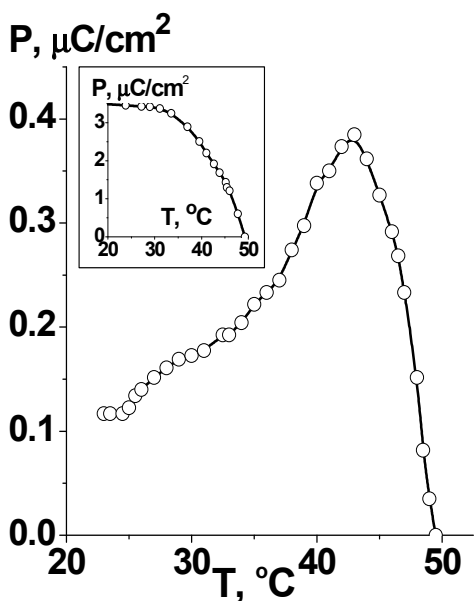


Рис. 2. Зависимость поляризации от температуры для образца кристалла ТГС в измерительном поле $E = 20$ В/см, на вставке $E = 300$ В/см.

Типичная зависимость $P(T)$ для объемного кристалла ТГС, полученная для случая насыщенной петли гистерезиса, при амплитуде внешнего электрического поля ~ 300 В/см, представлена на вставке рис. 2. При комнатной температуре наблюдается насыщение поляризации, затем с ростом температуры она начинает плавно уменьшаться и в окрестности температуры фазового перехода ($+49^\circ\text{C}$) обращается в нуль [9].

В случае малого измерительного поля (рис. 2) с ростом температуры от комнатной значения поляризации растут, а затем при температуре примерно $+45^\circ\text{C}$ достигают своего максимума, дальше поляризация начинает падать и в окрестности $+49^\circ\text{C}$ обращается в нуль. Первоначальный рост поляризации с температурой связан, по всей видимости, с ростом числа доменов, которые начинают переориентироваться в переменном электрическом поле при уменьшении коэрцитивного поля.

В случае ненасыщенной петли диэлектрического гистерезиса при амплитудах внешнего электрического поля от 5 до 50 В/см характер изменения поляризации с температурой остается неизменным. При 5 В/см максимум указанной зависимости со значением поляризации в нем $0,07 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ наблюдается ниже точки Кюри на 1 К. С увеличением полей до 50 В/см указанный максимум все больше смещается в область более низких температур с одновременным увеличением значений поляризации в максимуме. Для 50 В/см поляризация достигает максимума ($0,84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) при $+43^\circ\text{C}$. Следует отметить, что при температурах на спадающих участках всех кривых $P(E)$ в малых полях для образцов объемного монокристалла ТГС не наблюдаются петли гистерезиса, несмотря на уменьшение коэрцитивных полей.

В отличие от кристалла ТГС значение поляризации для композитов НКЦ+ТГС не обращается в нуль в окрестности их фазового перехода. Это может быть обусловлено большими механическими напряжениями между кристаллитами ТГС и наноканалами НКЦ, а также наличием характерных для матрицы нанокристаллической целлюлозы дипольных моментов, образованных за счет смещения активных первичных гидроксильных групп ОН [4,5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогазинская О. В., Миловидова С. Д., Сидоркин А. С., Чернышев В.В., Бабичева Н.Г.* Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли. // ФТТ, Т.51, с. 1430-1432, 2009.
2. *Рогазинская О.В., Сидоркин А.С., Миловидова С.Д., Набережнов А.А., Матвеев Н.Н., Поправко Н.Г., Фокин А.В.* Сегнетоэлектричество в нанокompозитах на основе пористого стекла с включениями NaNO_2 . // Известия РАН. Серия физическая, Т. 75, вып. 10, с. 1410-1413, 2011.
3. *Барышников С.В., Чарная Е.В., Шацкая Ю.А., Милинский А.Ю., Самойлович М.И., Michel D., Tien C.* Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода. // ФТТ, Т.53, с. 1146 -1149, 2011.
4. *Хайруллин А.Р., Северин А.В., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Паутов В.Д.* Композиты на основе бактериальной целлюлозы *Glucanacetobater xylinus* и фосфатов кальция и их диэлектрические свойства. // Ж. прикл. химии Т.86, № 8, с.1324 - 1330, 2013.
5. *Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Баклагина Ю.Г., Боровикова Л.Н., Нилова В.К., Смыслов Р.Ю., Ключковская В.В., Матвеева Н.А., Волков А.Я., Лаврентьев В.К., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е., Копейкин В.В.* Формирование композита на основе наночастиц Se^0 , стабилизированных поливинилпирролидоном, и гель-пленок целлюлозы. // Ж. прикл. химии Т.80, с. 1516 -1524, 2007.
6. *H.T. Nguyen, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova, O.V. Rogazinskaya.* Investigation of dielectric relaxation in ferroelectric composite nanocrystalline cellulose – triglycine sulfate. // *Ferroelectrics*, V. 498, p. 27 – 35, 2016.
7. *Nguyen X.T., Миловидова С.Д., Рогазинская О.В., Сидоркин А.С.* Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицинсульфатом. // ФТТ, Т.57, с. 491-494, 2015.
8. *Борисов В.С., Аграфонов Ю.В., Щербаченко Л.А., Ежова Я.В., Барышников С.С., Рубцова О.Б.* Особенности диэлектрического отклика гетерогенных систем с полярной матрицей, содержащей электрически активные включения. // ФТТ, т. 53, вып.1 с. 52 – 57, 2011.
9. *Lines M., Glass A.* *Ferroelectrics and Related Materials.* – М.: Mir.1981.