

## ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

© 2023 г. А. С. Сидоркин<sup>1,\*</sup>, Б. М. Даринский<sup>1</sup>, С. Д. Миловидова<sup>1</sup>,  
Л. Н. Коротков<sup>2</sup>, Г. С. Григорян<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

\*E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Обсуждаются диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов и особенности протекания фазовых переходов в них в сравнении с внедряемыми в исследуемые композиты однородными сегнетоэлектриками. В качестве внедряемых в диэлектрическую матрицу сегнетоэлектриков рассматриваются триглицинсульфат, монокристаллы группы дигидрофосфата калия, нитрит натрия и перовскитоподобные материалы. Выявляются и обсуждаются факторы, изменяющие температурный интервал существования полярной фазы в рассматриваемых сегнетоэлектрических композитах. Кратко описаны результаты проведенных в этой области исследований. Работы с материалами, используемыми в качестве сегнетоэлектрических внедрений в указанных композитах, проводились в содружестве и под руководством Льва Александровича Шувалова.

DOI: 10.31857/S0023476123600519, EDN: DKZWDR

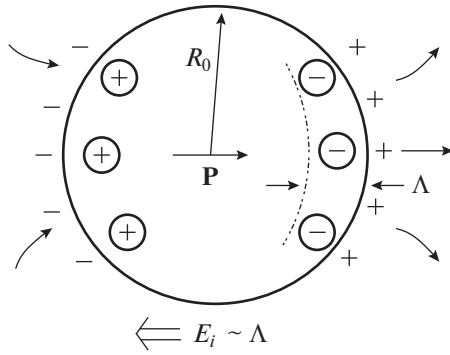
### ВВЕДЕНИЕ

Переход от микро- к нанoeлектронике в существенной степени связан с развитием технологий получения новых материалов, среди которых особенно эффективными являются гетерогенные наносоставы и наноструктуры, позволяющие менять свойства используемых материалов с помощью размерных эффектов на наноуровне. Среди указанных материалов особое место занимают композиты с сегнетоэлектриками в качестве внедренной компоненты, для которых за счет податливости кристаллической решетки вблизи фазового перехода (ФП) в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние диапазон вариации свойств гетерогенного материала оказывается особенно большим.

Одной из характеристик, важных для практических применений указанных материалов, является величина температурного интервала, в котором в рассматриваемых композитах наблюдаются СЭ-свойства. Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что практически во всех изученных СЭ-нанокompозитах наблюдается смещение температуры Кюри ( $T_C$ ) [1–5], которое по сравнению с однородными сегнетоэлек-

триками, используемыми в качестве внедрений, происходит как в сторону высоких, так и в сторону низких температур. Фактором, понижающим  $T_C$  в указанных композитах, являются деполаризующие поля связанных зарядов спонтанной поляризации, возникающие вблизи границ СЭ-включений [6]. Другим фактором, оказывающим значительное влияние на взаимодействия матрицы и СЭ-внедрения, являются механические напряжения на границе компонент композитного материала, которые, как показывают расчеты, могут приводить как к понижению, так и к повышению температуры перехода в полярное состояние.

Одновременно со смещением температуры перехода в полярное состояние в СЭ-композитах меняются их диэлектрические и другие характеристики, в том числе спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, доменная структура, диэлектрическая восприимчивость, включая зависимость диэлектрических свойств от частоты. В настоящей работе кратко рассмотрим влияние факторов, контролирующих границы полярной фазы СЭ-композитов, а также изменение диэлектриче-



**Рис. 1.** Распределение связанных зарядов спонтанной поляризации и зарядов экранирования вблизи сферического сегнетоэлектрического включения в диэлектрическую матрицу [6].

ских свойств данных материалов по сравнению с однородными сегнетоэлектриками.

### ВЛИЯНИЕ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩИХ ПОЛЕЙ И ЭФФЕКТОВ ЭКРАНИРОВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕХОДА В ПОЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Оценка влияния деполяризующих полей и эффектов их экранирования на положение точки Кюри СЭ-композиов проводилась в [6] на примере одиночного окруженного диэлектриком сферического СЭ-включения, внедренного в изотропную диэлектрическую матрицу.

С учетом вклада деполяризующих полей (рис. 1) термодинамический потенциал  $F$  данного композита приобретает вид

$$F = \left( a \frac{P^2}{2} + \frac{(4\pi P)^2}{(1+2\epsilon)^2} \frac{1}{8\pi} + \frac{4\pi P^2 \epsilon}{(1+2\epsilon)^2} \right) \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \right), \quad (1)$$

где  $R$  — радиус включения,  $P$  — поляризация СЭ-включения,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость линейного диэлектрика, окружающего СЭ-включение.

Положение точки Кюри указанного композита определяется из модификации за счет влияния деполяризующих полей коэффициента  $a$  при квадратичном члене разложения  $F$ . Без учета экранирования точка Кюри  $T_c^*$  в рассматриваемом сегнетоэлектрике с ФП второго рода понижается в соответствии с выражением

$$T_c^* = T_c - \frac{2\pi}{(1+2\epsilon)a_0}, \quad (2)$$

где  $a_0 = \partial a / \partial T$ . При наличии достаточно сильно-го экранирования термодинамический потенциал  $F$  рассматриваемого композита становится равным [6]:

$$F = a \frac{P^2}{2} \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \right) + \frac{E_i}{8\pi} \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \right) + \frac{\epsilon R^3}{8\pi 2\Lambda^3 (1+R/\Lambda)^2} \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \right), \quad (3)$$

а точка Кюри меняется в соответствии с выражением

$$T_c^* = T_c - \frac{2\pi \Lambda}{\epsilon a_0 R} = T_c - \frac{C \Lambda}{\epsilon R}, \quad (4)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость неполярной матрицы, окружающей СЭ-включение,  $C$  — константа Кюри–Вейса,  $\Lambda$  — длина экранирования,  $R$  — радиус СЭ-включения.

Согласно (2) при отсутствии эффектов экранирования деполяризующего поля связанных зарядов спонтанной поляризации на поверхности включений для сферического СЭ-включения в диэлектрическую матрицу смещение точки Кюри определяется отношением константы Кюри СЭ-включения к диэлектрической проницаемости линейной матрицы  $C/\epsilon$ .

При обычных константах Кюри–Вейса  $C$  для материалов с ФП второго рода  $\sim 10^3$  К и диэлектрической постоянной диэлектрической матрицы  $\epsilon \sim 10$  указанный сдвиг точки Кюри составляет очень большую величину (порядка сотни градусов).

При наличии эффектов экранирования смещение температуры перехода уменьшается умножением указанной величины на понижающий коэффициент, равный отношению длины экранирования к радиусу СЭ-включения (формула (4)). В обычных условиях длина экранирования  $\Lambda = \sqrt{kT/4\pi n e^2}$  (где  $T$  — абсолютная температура,  $n$  — концентрация носителей,  $e$  — заряд электрона) составляет  $\sim 10^{-7}$  см, т.е. величину порядка постоянной элементарной ячейки. При  $R \sim 10^{-6}$  см понижающий коэффициент равен 0.1, т.е. сдвиг точки Кюри становится равным  $\sim 10^\circ$ , что по порядку величины совпадает с наблюдаемыми в эксперименте смещениями точки Кюри в СЭ-композитах.

В реальных СЭ-композитах смещение точки Кюри определяется действием ряда факторов, поэтому выявить влияние именно деполяризующих полей достаточно трудно. Тем не менее существует пример, когда можно наблюдать реальное влияние деполяризующего поля. Таким примером может являться СЭ-композит нанокристаллическая целлюлоза + нитрит натрия (НКЦ +  $\text{NaNO}_2$ ), у которого точка Кюри смещена вниз по шкале температур примерно на  $40^\circ\text{C}$  по сравнению с объемным нитритом натрия [7]. На это указывает уменьшение поляризации с ростом температуры до минимального значения, при температуре  $\sim 110^\circ\text{C}$  относительно объемного  $\text{NaNO}_2$  ( $T_c = +164^\circ\text{C}$ ) (рис. 2).

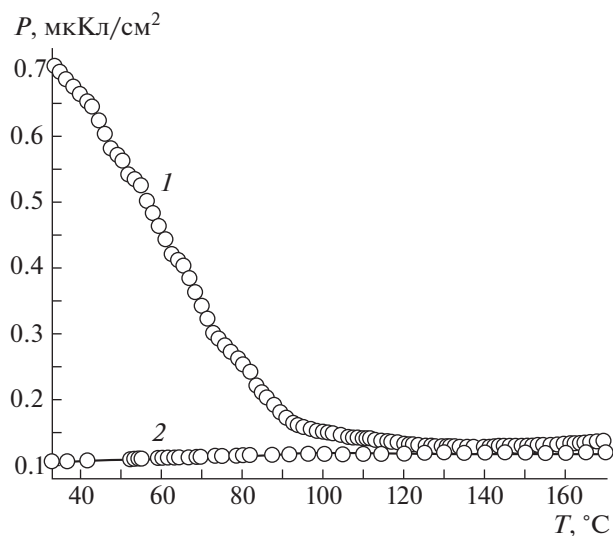


Рис. 2. Температурная зависимость поляризации для сегнетоэлектрического композита НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  (1) и матрицы НКЦ (2) [7].

В пользу утверждения, что в композите НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  при температуре  $110^\circ\text{C}$  происходит именно ФП в неполярную фазу, указывает также поведение показанной на рис. 3 зависимости от обратной температуры эффективной проводимости, для которой в исследуемом интервале наблюдается излом при  $110^\circ\text{C}$ . Аналогичная аномалия проводимости наблюдалась для объемного  $\text{NaNO}_2$  при ФП в полярную фазу при  $+164^\circ\text{C}$ .

Заметное снижение точки Кюри в композите НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  предположительно обусловлено тем, что в нем в отличие от композита нанокристаллическая целлюлоза + триглицинсульфат (НКЦ + ТГС) взаимодействие матрицы с окружением реально ослаблено или полностью отсутствует из-за того, что в нитрите натрия нет водородных связей, обеспечивающих сильное взаимодействие матрицы с внедряемым материалом.

Другим проявлением влияния деполяризующих полей и эффектов экранирования является поведение СЭ-композита триглицинсульфат-кремнезем [8]. В этом композите изучение диэлектрической проницаемости для свежеприготовленных образцов показывает точку Кюри, равную  $\sim 100^\circ\text{C}$  (рис. 4).

Столь высокая точка Кюри по сравнению с  $T_C = 49^\circ\text{C}$  для чистого ТГС, по-видимому, обусловлена суммарным повышающим действием механического взаимодействия матрицы и внедрения через систему водородных связей и понижающим действием эффектов экранирования. Эксперимент показывает, что после выдержки в течение  $\sim 1000$  ч точка Кюри в данном композите смещается в область высоких температур пример-

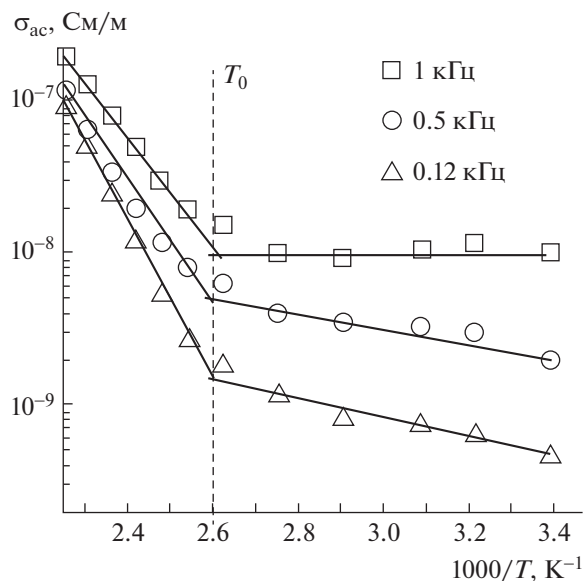


Рис. 3. Зависимость проводимости от обратной температуры для композита НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  при различных частотах [7].

но на  $35^\circ\text{C}$ . Указанное повышение может быть связано с проходящими в течение выдержки образцов в сегнетофазе процессами экранирования зарядов спонтанной поляризации в местах контактов СЭ-материала с диэлектрическими включениями.

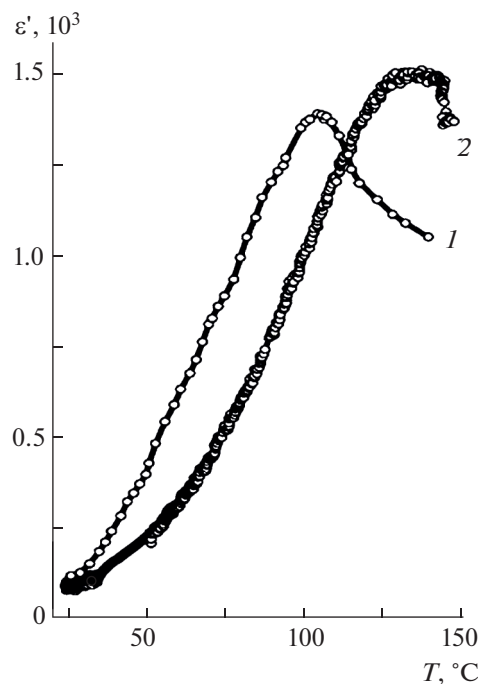
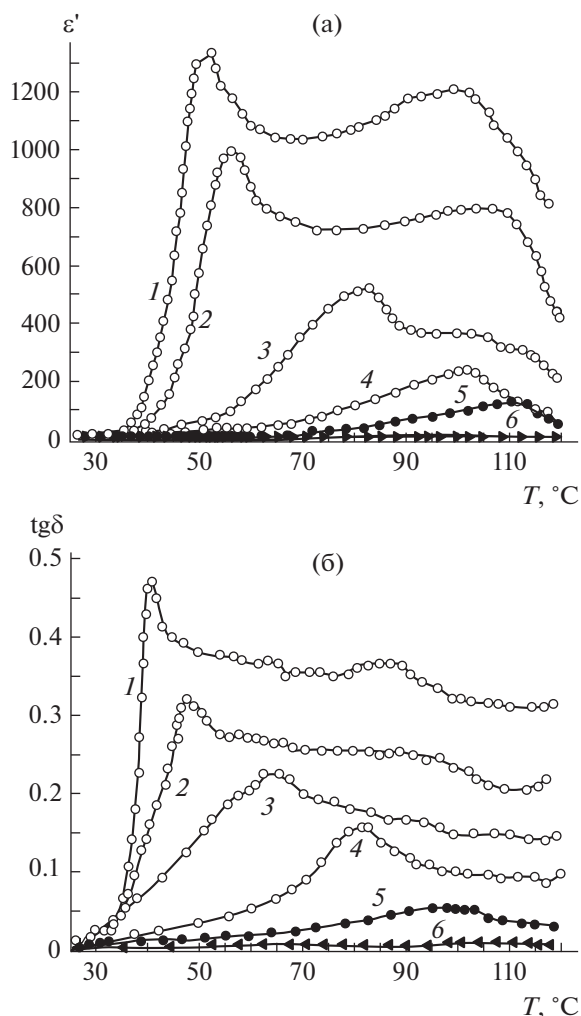


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической постоянной композита ТГС-кремнезем для свежеприготовленных образцов (1) и образцов после выдержки  $\sim 1000$  ч (2) [8].



**Рис. 5.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композита НКЦ  $x$ –ТГС  $1-x$  с разным массовым соотношением составов и наночастиц целлюлозы для  $x = 0.2$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5), 1 (6) [10].

Корреляционными приграничными взаимодействиями, повышающими  $T_C$  рассматриваемых СЭ-композитов, вероятно, осуществляется фиксация поляризации в СЭ-компоненте благодаря взаимодействиям на границе компонент через систему водородных связей, присутствующих в обеих компонентах. На это указывает, в частно-

сти, корреляция между значительным высокотемпературным смещением точки Кюри в композитах кремнезем–триглицинсульфат и изменениями в ИК-спектрах водородных связей данного композитного материала по сравнению с его компонентами: появление новых минимумов в ИК-спектре поглощения для композита 50%-ного  $\text{SiO}_2$  на волновых числах 2609, 2709, 2852  $\text{см}^{-1}$  или явное увеличение минимумов для композита 25%-ного  $\text{SiO}_2$  на волновых числах 2853 и 2923  $\text{см}^{-1}$  [9].

На рис. 5 представлены изменения температурного поведения диэлектрической проницаемости еще в одном композите на основе триглицинсульфата: ТГС–наноцеллюлоза ( $x\text{НКЦ}-(1-x)\text{ТГС}$ ). Из рисунка следует, что наличие неполярной диэлектрической компоненты приводит к существенному расширению температурного существования полярной фазы в этом композите (выше 49°C), которое зависит от относительной доли неполярной фазы.

Как видно из рис. 5, взаимодействие СЭ- и диэлектрической компонент вызывают затягивание полярной фазы в СЭ-композите ТГС–наноцеллюлоза по сравнению с однородным ТГС примерно до 120°C [10–12]. При этом в  $\gamma$ -облученных [13] образцах  $x\text{НКЦ}-(1-x)\text{ТГС}$  наблюдается общее снижение точек Кюри, характерное при действии облучения для всех концентраций компонент, по сравнению с необлученными материалами (табл. 1).

#### МЕХАНИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАТРИЦЫ И ВНЕДРЕННОГО МАТЕРИАЛА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ

Следующим важнейшим фактором, оказывающим влияние на положение точки Кюри в СЭ-композитах, является механическое взаимодействие матрицы и внедрения (рис. 6). Как показано в [14], возникновение значительных температурных напряжений в композиционном материале через электрострикционную связь из-за различия тепловых и упругих характеристик его компонент также оказывает существенное влияние на поляризованное состояние СЭ-компоненты и может привести к изменению температуры перехода в полярное состояние.

**Таблица 1.** Изменение положений точек Кюри под действием  $\gamma$ -облучения в композитах с разной концентрацией компонент

| $x\text{НКЦ}-(1-x)\text{ТГС}, T_C, ^\circ\text{C}$               | $x = 0.2$ | $x = 0.3$ | $x = 0.5$ | $x = 0.7$ | $x = 0.9$ | $x = 1$ |
|------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Необлученные образцы                                             | 52        | 56        | 83        | 102       | 112       |         |
| $\gamma$ -облученные образцы композитов на основе кристаллов ТГС | 49.7      | 54        | 75.5      | 96        | 105       |         |

Указанное взаимодействие в [14] описано на примере конкретных СЭ-нанокристаллов, сформированных внутри пор диэлектрической матрицы и прочно связанных с окружающим материалом на границе раздела. Система матрица–включения при расчетах предполагается свободной от упругих деформаций и сопутствующих внутренних напряжений при температуре роста  $T_g$ , превышающей температуру  $T_C$  перехода от параэлектрической к СЭ-фазе. При охлаждении до температур  $T < T_C$  в рассматриваемой системе возникают упругие деформации из-за разницы в коэффициентах теплового расширения разнородных материалов компонент, что и приводит при  $T = T_C$  к возникновению спонтанных напряжений внутри включения. Согласно литературным данным такая ситуация наблюдается практически во всех наиболее часто исследуемых системах:  $\text{NaNO}_2$  в  $\text{SiO}_2$  [15], сегнетовой соли в  $\text{SiO}_2$  [16], сегнетовой соли в порах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [17], ТГС в опаловой матрице и в матрице SBA-15 [18],  $\text{P}(\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40})$  в матрице  $\text{SiO}_2$  [19],  $\text{NaNO}_2$  в силикатной матрице MCM-41 [20]. Приведенный список показывает, что данный деформационный эффект является универсальным для композитных материалов.

Подробный расчет с использованием приведенных данных для эллипсоидального СЭ-включения, встроенного в линейную упругую матрицу (в виде кварцевого стекла), показывает следующее [14]. В случае внедрений в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  их упругое трехмерное сжатие матрицей может изменить с первого на второй порядок сегнетоэлектрического ФП в итоговом материале. Кроме того, механическое взаимодействие включения с матрицей сдвигает температуры структурных переходов между различными СЭ-состояниями и даже устраняет некоторые существующие СЭ-фазы в ненапряженных кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ . Другим важным эффектом упругого сжатия является понижение симметрии СЭ-состояний в эллипсоидальных включениях, где орторомбические и моноклинные фазы могут образовываться вместо тетрагональных и ромбоэдрических объемных аналогов. Проведенные термодинамические расчеты показывают, что диэлектрические характеристики изученных сегнетоэлектриков-перовскитов также чувствительны к сжатию, индуцированному матрицей. В частности, диэлектрические пики, возникающие при структурных переходах между различными СЭ-фазами в  $\text{BaTiO}_3$ , оказываются значительно выше в сферических включениях, чем в отдельно стоящем кристалле. По-видимому, это связано, в том числе, с возрастанием податливости материала за счет изменения рода ФП с первого на второй.

Исследование механических взаимодействий между матрицей и включениями в СЭ-компози-

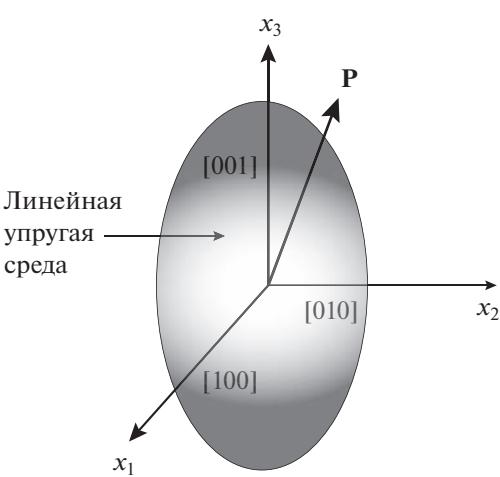


Рис. 6. Сегнетоэлектрическое включение, внедренное в линейную упругую среду [14].

тах на основе кристаллов группы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  проводилось в [21]. Изучение композитов с СЭ-материалами группы дигидрофосфата калия, внедренными в пористые стеклянные матрицы со средним размером сквозных пор 7, 46 и 320 нм, обнаруживает общее повышение температур ФП во всех внедренных частицах по сравнению с соответствующими объемными материалами [21] (табл. 2).

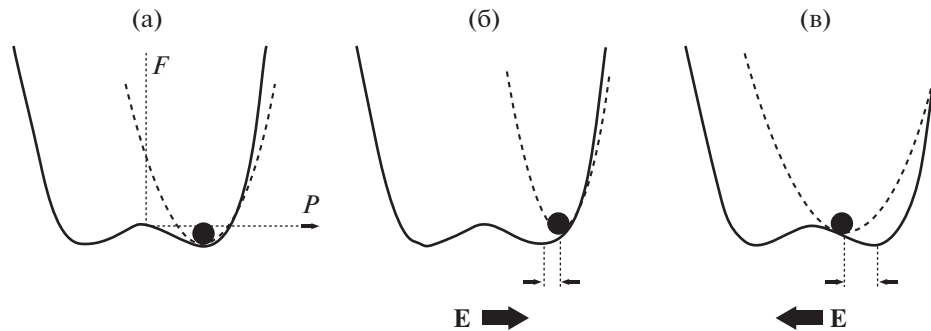
Как видно из представленных данных, практически во всех изученных материалах для всех размеров пор наблюдается близкое к монотонному увеличение точек Кюри с уменьшением размеров пор. Установлено, что смещение  $T_C$  в исследуемых материалах обусловлено зависимостью  $T_C$  от деформаций растяжения частиц (“барический эффект”) вследствие разных температурных коэффициентов линейного расширения внедренного материала и матрицы. Микроскопический механизм этого эффекта заключается в ослаблении туннелирования протонов благодаря удлинению двух минимумных водородных  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ -связей.

Таблица 2. Изменение положения точек Кюри в композитах с материалами группы дигидрофосфата калия, внедренными в пористые стеклянные матрицы с разными размерами пор

| Размеры пор                        | $T_C, ^\circ\text{C}$ |        |       |      |
|------------------------------------|-----------------------|--------|-------|------|
|                                    | Объемный материал     | 320 нм | 46 нм | 7 нм |
| $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | –123                  | –121   | –120  | –118 |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$           | –151                  | –149   | –148  | –140 |
| $\text{CsH}_2\text{PO}_4$          | –119                  | –116   | –115  | –114 |

Примечание. Измерения выполнены в режиме нагревания.





**Рис. 7.** Смещение под действием электрического поля сегнетоактивных частиц в несимметричном силовом потенциале: а — частица в равновесном положении потенциала в отсутствие поля; б, в — смещение частицы из равновесного положения в стороны роста и уменьшения поляризации [15].

### УВЕЛИЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Одним из наиболее важных для практических применений направлений влияния гетерофазной структуры СЭ-материалов на их свойства является воздействие сложной структуры СЭ-компози- тов на их диэлектрические свойства. Наряду с тривиальным понижением общей величины ди- электрического отклика указанного композита, связанным с уменьшением массовой доли СЭ-со- ставляющей в его суммарном составе, в данных материалах иногда наблюдается увеличение ди- электрического отклика композита по сравнению с откликом только СЭ-составляющей. Приведем возможные причины данного поведения компо- зитных СЭ-структур.

Одной из таких причин является несиммет- ричность силового профиля, контролирующего смещение сегнетоактивных ионов под воздей- ствием электрического поля (рис. 7).

Рассмотрим СЭ-композит с достаточно мел- кими СЭ-включениями в неполярную матрицу, для каждого из которых реализуется однодомен- ное состояние. Будем предполагать, что рассмат- риваемый в качестве включения сегнетоэлектрик имеет кубическую структуру в высокотемпера- турной фазе. Отдельные включения в общем слу- чае имеют различным образом ориентированные векторы спонтанной поляризации  $\mathbf{P}$ , обусловлен- ные разными ориентациями кристаллографиче- ских осей включений. Обрыв векторов поляриза- ции  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  на границах включений создает случай- ное поле соответствующих им связанных зарядов. Легко видеть, что действие указанного поля на се- гнетоактивные частицы, находящиеся за счет не- линейных эффектов в несимметричном эффек- тивном потенциале, приводит в среднем к укора- чиванию вектора поляризации, поскольку в одном и том же поле сместить сегнетоактивные частицы к центру потенциала гораздо легче, чем

на периферию. Укороченный за счет этого вектор поляризации попадает в область с меньшей кру- тизной термодинамического потенциала, что эф- фективно и приводит к возрастанию диэлектри- ческой проницаемости такого материала.

Рассмотрим данный эффект на простом при- мере СЭ-внедрений с ФП второго рода. Термоди- намический потенциал  $F$  для материала однород- ных СЭ-внедрений в композит можно предста- вить в виде зависимости

$$F = -\frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{4} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4). \quad (5)$$

Здесь коэффициенты  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $c > 0$ . Послед- нее условие приводит к спонтанной поляриза- ции  $\mathbf{P}_i$ , направленной вдоль одной из кристалло- графических осей с длиной вектора спонтанной поляризации

$$P = \left( \frac{a}{b + c} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Обрыв разнонаправленных векторов спонтан- ной поляризации на границах СЭ-включений в композиционном материале приводит к возник- новению связанных зарядов на границах указан- ных включений и соответствующих им деполяри- зующих электрических полей. Учет действия ука- занных полей приводит к уменьшению длины вектора спонтанной поляризации и увеличению эффективной диэлектрической проницаемости композита

$$\epsilon_{\text{эфф}} = 1 + 4\pi\chi_{\text{эфф}}, \quad (7)$$

где

$$\chi_{\text{эфф}} = \frac{\chi}{1 - \frac{8\pi}{3} \frac{3b + c}{b + c} \frac{\chi^2}{\epsilon} a}, \quad (8)$$

$\epsilon$  — усредненная по направлениям диэлектриче- ская проницаемость материала, окружающего вектор поляризации,  $\chi$  — средняя диэлектриче-

ская восприимчивость композита без учета влияния на нее случайных электрических полей зарядов на границах СЭ-включений. Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость СЭ-композита при прочих равных условиях будет возрастать из-за появления в нем случайного электрического поля [22].

Характерной чертой диэлектрических свойств СЭ-композита НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  является наличие значительной дисперсии диэлектрической проницаемости в СЭ-фазе.

Из представленных на рис. 8 зависимостей видно, что при всех исследуемых температурах значения как  $\epsilon'$ , так и  $\epsilon''$  резко увеличиваются с уменьшением частоты. При этом чем больше температура, тем больше значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Результаты изучения частотных зависимостей проводимости для композита НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  показывают, что значения проводимости в этом композите достаточно сильно зависят от частоты при температурах ниже  $108^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах на частотной зависимости проводимости наблюдаются пологие, не зависящие от частоты участки, которые расширяются с ростом температуры. Наличие пологих, не зависящих от частоты участков  $\sigma_{ac}$ , соответствующих статической проводимости, обычно связывается с миграционной поляризацией, обусловленной накоплением зарядов вблизи электродов или на границах фаз в многокомпонентном материале.

Высокие значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, наблюдаемые для композита НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  в области низких частот и наблюдаемые здесь особенности дисперсии диэлектрических свойств могут быть связаны с миграционной поляризацией, аналогичной поляризации Максвелла–Вагнера в случае гетерофазного материала. Различие состоит в том, что в случае эффекта Максвелла–Вагнера наблюдаемая диэлектрическая релаксация связана с образованием и релаксацией слоев свободных зарядов на границах различных фаз многокомпонентного материала, а в данном случае реализуется эффект экранирования непосредственно зарядов, создающих поле в композите (рис. 9).

Согласно условиям эксперимента наноканалы целлюлозы, являющейся в исследуемом композите матрицей, расположены перпендикулярно поверхности образцов. Присутствующие во внедренном в композит сегнетоэлектрике нитрита натрия ионы  $\text{Na}^+$  и компенсирующие их отрицательно заряженные ионы во внедрении, а также заряженные примеси, находящиеся непосредственно в целлюлозе, перемещаются под действием приложенного внешнего переменного электрического поля в пределах отдельных фаз композитного материала, создавая на низких ча-

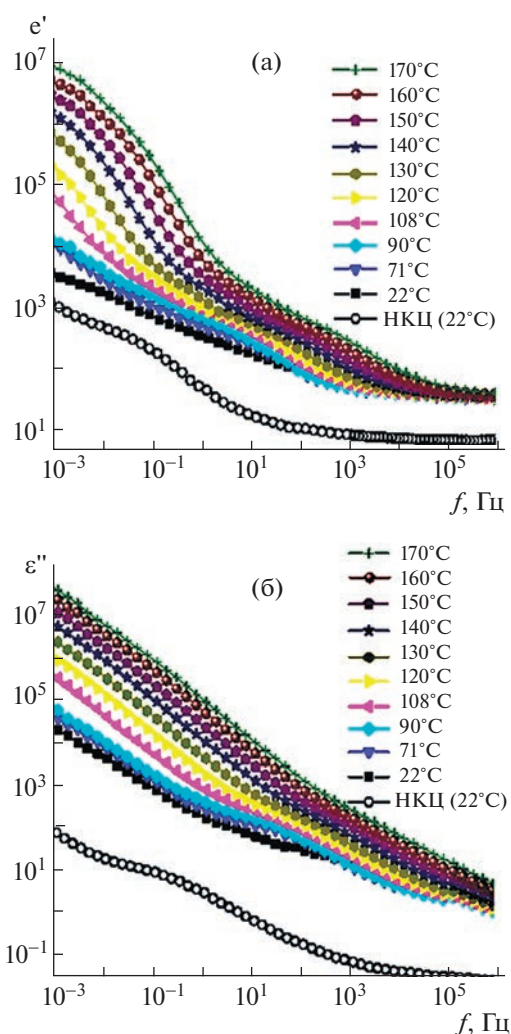
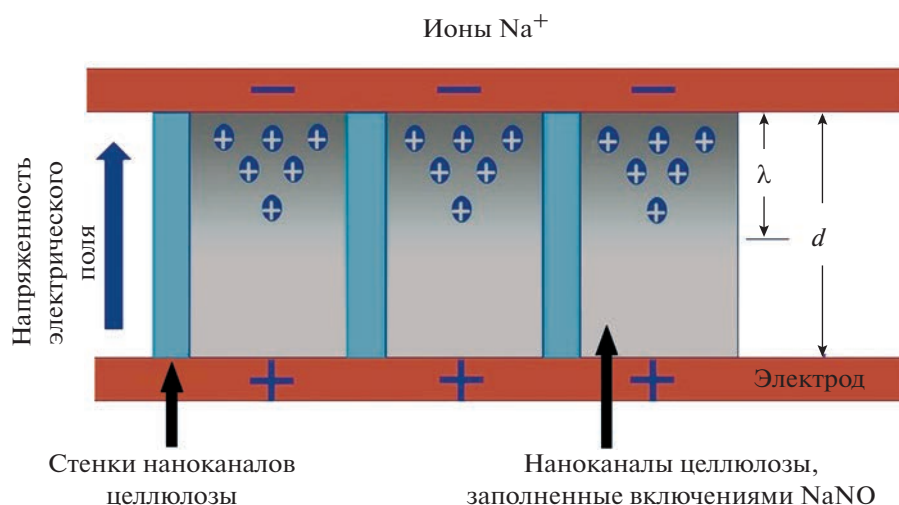


Рис. 8. Частотные зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композита НКЦ +  $\text{NaNO}_2$  [7].

стотах эффект экранирования приложенного поля [7]. При этом толщины слоев, в которые проникает приложенное внешнее поле, и в стенках целлюлозы, и в материале внедрения уменьшаются, что приводит к эффективному росту емкостей соответствующих наноканалов, поскольку экранирующие заряды играют роль подвижных электродов, эффективно “закорачивающих” экранированные области. Образующие композит емкости в виде перпендикулярных поверхности образца стенок целлюлозы и трубчатых СЭ-заполнений расположены параллельно, поэтому указанное перераспределение электрических полей в композите в результате приводит к эффективному увеличению регистрируемой емкости, а значит, и диэлектрической проницаемости композита.

На высоких частотах экранирующий заряд не успевает образоваться, поэтому эффективное возрастание емкости за счет “закорачивания” части



**Рис. 9.** Механизм экранирования приложенного поля в синтезированном композите;  $\lambda$  — глубина заполнения,  $d$  — толщина образца [7].

объема материала отсутствует. Граничной частотой, разделяющей ситуации с наличием и отсутствием эффекта экранирования, является обратное время зарядки–разрядки емкостей, соответствующих компонентам композита, через их сопротивление. С ростом температуры данное время уменьшается, что приводит к сдвигу максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область высоких частот.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая приведенные результаты изучения поведения различных СЭ-композитов, можно отметить выявление в них значительных, основанных на фундаментальных закономерностях возможностей по управлению свойствами данных материалов. В первую очередь это касается возможности существенного расширения температурного интервала существования в указанных материалах полярного состояния, обладающего полезными эксплуатационными характеристиками.

Проведенные исследования показали, что температурный интервал можно расширить как в сторону низких температур за счет уменьшения “опрокидывающего” воздействия на поляризацию деполяризующих полей зарядов на границах СЭ- и диэлектрической компонент, контролируя процессы проводимости в материале, так и в сторону высоких температур за счет контроля механического взаимодействия линейной диэлектрической матрицы с СЭ-включением.

Другой практически важной особенностью композитов сегнетоэлектрик–диэлектрик является возможность повышать в них диэлектрический отклик. Одной из причин его роста является

эффективное смещение равновесных положений сегнетоактивных ионов в состояние с меньшей крутизной силового потенциала в нелинейной сегнетоактивной среде под действием электрических полей зарядов на границах случайно ориентированных СЭ-включений.

Кроме того, приведенные в литературе результаты термодинамических расчетов выявили сильное влияние упругого трехмерного сжатия на диэлектрический отклик СЭ-нанокompозитов. В частности, обнаружено, что в случае внедрения вытянутого сфероида  $\text{BaTiO}_3$  в матрицу  $\text{SiO}_2$  диэлектрическая проницаемость вдоль псевдокубической оси, ортогональной направлению поляризации, превышает  $10^4$  в безразмерных единицах при комнатной температуре.

Дополнительной причиной роста диэлектрической проницаемости СЭ-композитов, по-видимому, является увеличение податливости материала в области температуры ФП в полярную фазу за счет изменения рода ФП с первого на второй.

Еще одной возможностью получения в СЭ-композитах большего диэлектрического отклика является наличие в них на низких частотах миграционной поляризации, аналогичной поляризации Максвелла–Вагнера. Процессы экранирования приложенного к композиту внешнего электрического поля на низких частотах происходят таким образом, что толщины слоев, в которые проникает приложенное внешнее поле, уменьшаются, что приводит к эффективному росту емкостей соответствующих наноканалов композита, поскольку экранирующие заряды играют здесь роль подвижных электродов, эффективно “закорачивающих” экранированные области.



Это и означает эффективное увеличение диэлектрической проницаемости композита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang F.J., Jing L., Wang J.F. // J. Phys. D. 2022. V. 55. P. 303002.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e8b>
2. Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 084708.  
<https://doi.org/10.1063/1.2007687>
3. Rysiekiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J. // J. Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. P. 4309.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.07.026>
4. Sherman V.O., Tagantsev A.K., Setter Nava // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 074104.  
<https://doi.org/10.1063/1.2186004>
5. Mikhaleva E.A., Flerov I.N., Kartashev A.V. // Ferroelectrics. 2017. V. 513. P. 44.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1350436>
6. Darinskii B.M., Sidorkin A.S., Sigov A.S., Popravko N.G. // Materials. 2018. V. 11. P. 85.  
<https://doi.org/10.3390/11010085>
7. Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Sumets M. // Appl. Nanosci. 2020. V. 10. P. 499.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-019-01131-0>
8. Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Rogazinskaya O.V., Vorotnikov E.V. // Ferroelectrics. 2016. V. 497. P. 69.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1162620>
9. Поправко Н.Г., Сидоркин А.С., Миловидова С.Д., Рогазинская О.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 510.
10. Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V. // Ferroelectrics. 2016. V. 498. P. 27.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1166835>
11. Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V. // Ferroelectrics. 2017. V. 512. P. 71.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1349900>
12. Mai B.D., Nguyen H.T., Ta D.H. // Ferroelectrics. 2019. V. 543. P. 175.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592431>
13. Mai B.D., Nguyen H.T. // Transactions. 2019. V. 60. P. 1902.
14. Azovtsev A.V., Pertsev N.A. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 214103.  
<https://doi.org/10.1063/1.4969048>
15. Kinka M., Banys Ju., Naberezhnov A. // Ferroelectrics. 2007. V. 348. P. 67.  
<https://doi.org/10.1080/00150190701196161>
16. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov W.A. // Ferroelectrics Let. Sect. 1996. V. 20. P. 143.  
<https://doi.org/10.1080/07315179608204732>
17. Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1347.
18. Барышников С.В., Чарная Е.В., Шацкая Ю.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 1146.
19. Караева О.А., Коротков Л.Н., Набережнов А.А., Рysiekiewicz-Pasek E. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1304.
20. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 551.
21. Tarnavich V.V., Sidorkin A.S., Korotkova T.N. // Crystals. 2019. V. 9. P. 593.  
<https://doi.org/10.3390/cryst9110593>
22. Darinskii B.M., Sidorkin A.S. // AIP Adv. 2017. V. 7. P. 035019.  
<https://doi.org/10.1063/1.4979505>