06,10,04

Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы, дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония

© А.С. Сидоркин[1], М.А. Панкова[2], Н.А. Толстых[3], Л.Н. Коротков[3]

[1] Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия
[2] Воронежский институт МВД РФ,
Воронеж, Россия
[3] Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2025 г.
В окончательной редакции 11 декабря 2025 г.
Принята к публикации 11 декабря 2025 г.

В интервале температур 100–300 K изучены диэлектрические свойства композитов на основе дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония с нанокристаллической целлюлозой $(1-x)$KDP $-\,x$nC и $(1-x)$ADP $-\,x$nC различных составов: $x = 0.0; 0.25; 0.5$ и 0.75 массовых долей. Установлено, что наличие нанокристаллической целлюлозы в составе композита $(1-x)$KDP $-\,x$nC приводит к повышению температуры Кюри в частицах дигидрофосфата калия и практически не влияет на температуру Нееля в ADP в композите $(1-x)$ADP $-\,x$nC. Уменьшение диэлектрического отклика композитов с ростом концентрации x приближенно описывается в рамках модели Лихтенекера.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, антисегнетоэлектрик, нанокристаллическая целлюлоза, композит, температура Кюри.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62417.298-25

1. Введение

В различных устройствах электронной техники уже продолжительное время применяют композиционные материалы на основе сегнетоэлектриков [1–6]. К ним можно отнести не только обычные композиты типа сегнето-пьезокерамик [1–3], но и пленочные структуры, осажденные на подложку [3–6]. В некоторых случаях, когда размеры компонентов, входящих в состав композиционного материал приближаются к субмикронными, их взаимное влияние становится заметным [7–10]. Взаимодействие носит комплексный характер, однако доминирующим может быть один тип взаимодействия, как правило, механическое, электростатическое, или химическое. При этом отклик в сегнетоэлектрической компоненте композита обычно более выражен благодаря его структурной нестабильности.

В качестве примеров можно привести ультратонкие пленки титаната стронция [11], или оксида гафния [12] — параэлектриков, в которых растягивающие упругие напряжения индуцируют сегнетоэлектрическую фазу уже при комнатной температуре. Наблюдаемое в экспериментах повышение температуры Кюри в нанокристаллитах семейства дигидрофосфата калия, внедренных в пористые стеклянные матрицы [8,9], связывается с растягивающими упругими напряжениями, возникающими из-за различных коэффициентов теплового расширения компонентов композиционного материала.

Указанными напряжениями можно варьировать, воспользовавшись диэлектрическими матрицами из разных материалов.

Недавно появились публикации, посвященные композитам на основе нанокристаллической целлюлозы и сегнетоэлектриков TGS [13] и KIO_3 [14].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию диэлектрических свойств композиционных материалов на основе модельного сегнетоэлектрика дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 — KDP) и модельного антисегнетоэлектрика дигидрофосфата аммония ($NH_4H_2PO_4$ — ADP) с нанокристаллической целлюлозой, которые до настоящего времени исследованы не были.

Дигидрофосфат калия и дигидрофосфат аммония имеют схожие химический состав и механизм фазового перехода, а также близкие по величине температурные коэффициенты линейного термического расширения (TKL). Вместе с тем, они обладают разными барическими коэффициентами, характеризующими влияние давления на температуру фазового перехода: $dT_C/dp \approx -4.5 \cdot 10^{-8}$ и $dT_N/dp \approx -3.4 \cdot 10^{-8}$ K/Pa [15], для KDP и ADP соответственно (T_C — температура Кюри, T_N — температура Нееля, p — гидростатическое давление.) Это обстоятельство позволяет ожидать для них различное по величине смещение температур

фазовых переходов под действием упругих напряжений, возникающих в композитах при их охлаждении.

2. Методика эксперимента и образцы

Для проведения экспериментов были использованы композиционные материалы $(1-x)$KDP $-\,x$nC и $(1-x)$ADP $-\,x$nC (nC — нанокристаллическая целлюлоза — $[C_6H_{10}O_5]_n$) с $x = 0.0$; 0.25; 0.5; 0.75 и 1.0, где x — массовая доля nC. Для их изготовления использовали соли KH_2PO_4 (KDP), $NH_4H_2PO_4$ (ADP) марки „осч“ и коммерческую нанокристаллическую целлюлозу $(C_6H_{12}O_6)_n$ в виде порошка, состоящего из волокон средним диаметром 10–20 nm, длиной 300–900 nm и кристалличностью около 92 %.

Исходные компоненты были взяты в соответствующих пропорциях. Один грамм смеси помещали в 40 ml дистиллированной воды и перемешивали 30 min в ультразвуковой бане при температуре 50 °C. Затем смесь, представлявшую собой коллоидный раствор, выливали в колбу и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 min. После этого раствор снова обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 30 min при температуре 50 °C. Затем полученное вещество сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °C в течение 24 часов. На заключительном этапе смесь растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 100 μm.

Образцы в форме диска диаметром 10 mm и толщиной 1.5 mm получали путем прессования (давление 180 MPa, время прессования 30 min). На заключительном этапе для создания электродов на поверхность образцов наносили токопроводящую серебряную пасту, с последующим просушиванием образцов.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ε) в интервале температур 100–300 K были получены с помощью экспериментальной установки на основе измерителя иммитанса E7-20. Образцы устанавливали во встроенную в криостат измерительную ячейку, где в ходе эксперимента температура изменялась в интервале 100–300 K.

Измерения проводили в ходе нагрева со скоростью 2–3 K/min на частоте 1000 Hz. Температуру в измерительной ячейке измеряли с помощью платинового термометра сопротивления с погрешностью не более ± 0.2 °C.

3. Результаты эксперимента

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости композитов $(1-x)$ADP $-\,x$nC, полученные в ходе нагрева образцов представлены на рис. 1. Полученные кривые имеют вид, типичный для монокристаллического ADP [15,16]. В окрестностях температуры Нееля (T_N) регистрируется скачкообразное возрастание

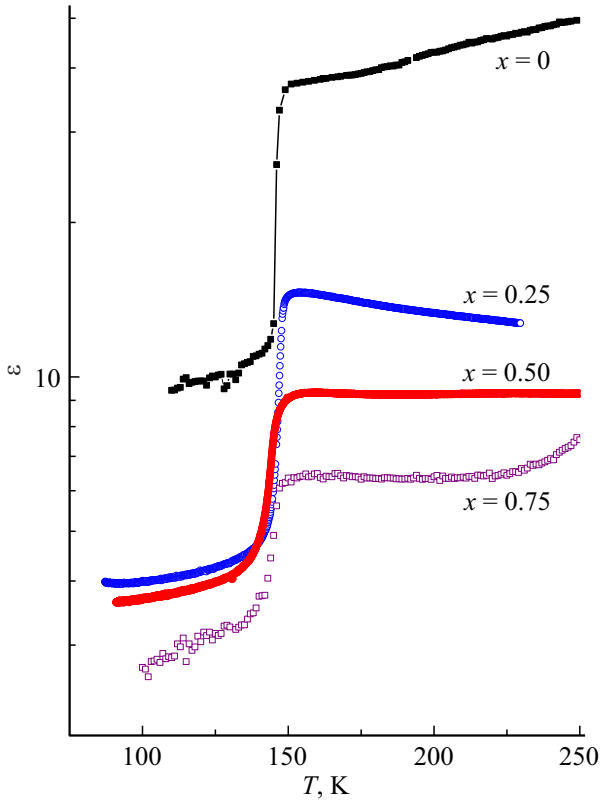


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon(T)$ для композитов $(1-x)$ADP $-\,x$nC.

диэлектрической проницаемости, которая при дальнейшем повышении температуры изменяется незначительно. Некоторый рост ε поликристаллического ADP для $x = 0.0$ выше T_N, не наблюдаемый для монокристаллических образцов дигидрофосфата аммония [15,16], следует связать с миграционной поляризацией Максвела–Вагнера, обусловленной термоактивированным ростом подвижности носителей заряда в межкристаллитном пространстве частиц дигидрофосфата аммония.

Значения температуры Нееля в частицах ADP в данных композитах незначительно меняются в зависимости от состава: $T_N \approx 151$, 151, 147 и 148 K для составов с $x = 0.0$, 0.25, 0.5 и 0.75 соответственно. Несмотря на определенный разброс значений T_N, можно увидеть тенденцию к понижению T_N в кристаллитах дигидрофосфата аммония в составе композита с увеличением концентрации нанокристаллической целлюлозы.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для композитов $(1-x)$KDP $-\,x$nC изображены на рис. 2. Они имеют похожую форму, которая из-за сильной анизотропии диэлектрических свойств KDP отличается от формы кривых $\varepsilon_{11}(T)$ и $\varepsilon_{33}(T)$ наблюдаемых для монокристаллических образцов [15,16].

Около температуры Кюри $T_C \approx 121$ K зависимости $\varepsilon(T)$ проходят через максимум, подобный тому, что наблюдается в случае номинально чистого кристалла ди-

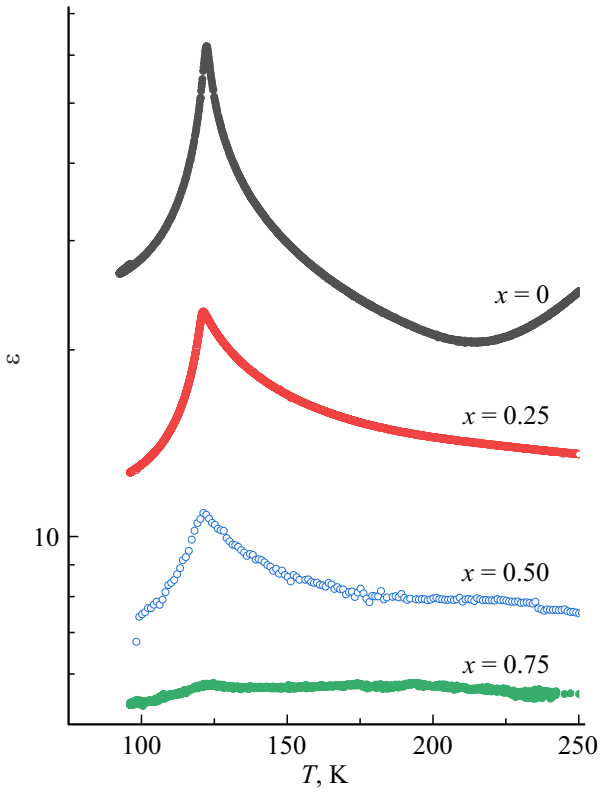


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon(T)$ для композитов $(1-x)$KDP $- x$nC.

гидрофосфата калия ($x = 0.0$). Выше T_C происходит монотонное уменьшение диэлектрической проницаемости.

В случае поликристаллического KDP ($x = 0.0$) выше ≈ 215 K уменьшение ε прекращается и наблюдается рост диэлектрической проницаемости с температурой. Такого роста нет как в монокристаллическом дигидрофосфате калия [15,16], так и в исследуемых композитах $(1-x)$KDP $- x$nC. Этот рост, как и в составах $(1-x)$ADP $- x$nC, разумно связать с миграционной поляризацией Максвела–Вагнера. Отметим, что вклад данного механизма в диэлектрический отклик, как в системе $(1-x)$KDP $- x$nC, так и в $(1-x)$ADP $- x$nC уменьшается по мере возрастания в них содержания нанокристаллической целлюлозы.

Исследования температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) обоих композитов — $(1-x)$KDP $- x$nC и $(1-x)$ADP $- x$nC, выявили их монотонный рост при температурах выше $\approx 220-250$ K, очевидно, обусловленный релаксационной поляризацией Максвелла–Вагнера. При температурах ниже ≈ 200 K измеренные значения $\operatorname{tg}\delta$ малы и характеризуются большим разбросом „экспериментальных точек“. По этой причине они не обсуждаются в данной работе.

С увеличением концентрации x в композите $(1-x)$KDP $- x$nC регистрируется небольшое повышение температуры Кюри в сегнетоэлектрических включениях (рис. 3). Это оказалось несколько неожиданным, поскольку из-за разности температурных коэффициентов линейного расширения кристаллиты KDP испытывают сжимающее давление со стороны матрицы, что должно привести к понижению T_C [15]. (TKL целлюлозы порядка $10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}$ [17,18], а KDP — порядка $10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}$ [16].)

Сжимающее давление испытывают и кристаллиты ADP в композите $(1-x)$ADP $- x$nC. Оно может служить причиной некоторого понижения в них температуры фазового перехода.

Качественное различие во влиянии матрицы на смещение температур T_C и T_N в исследуемых материалах, по-видимому, обусловлено действием электростатического поля $E_=$. Согласно [15] поле $E_=$ повышает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в KDP на величину $\Delta T \approx 0.47E_=$ (ΔT, K; $E_=$, kV/cm), но оно не влияет на T_N в дигидрофосфате аммония.

Точно определить напряженность поля $E_=$, индуцированного пироэлектрическим эффектом в целлюлозе [19], сложно, однако можно оценить порядок его величины. Согласно [19] поляризация P, обусловленная наличием целлюлозы в составе древесины (березы) при $T = 140$ K составляет около $10^{-6}\,\mathrm{C/m^2}$.

Для оценки поля $E_=$ в композите можно воспользоваться формулой $E_= = \sigma/2\varepsilon_0$, справедливой для бесконечно большой заряженной плоскости, где плотность поверхностного заряда $\sigma = P$, ε_0 — абсолютная электрическая постоянная. Полученная оценка напряженности электростатического поля 0.56 kV/cm меньше значений $E_= = 4-6$ kV/cm, необходимых для смещения T_C на $2-3$ K. Вместе с тем, она близка к этим значениям и может „возрасти“ при более точных вычислениях индуцированного пироэлектрическим зарядом поля с учетом существенной его неоднородности. Помимо этого, следует иметь в виду, что нанокристаллическая целлюлоза обладает более высоким значением пироэлектрического коэффициента по сравнению с древесиной [19].

Рассмотрим влияние состава композитов на их диэлектрическую проницаемость (рис. 1 и рис. 2). Можно увидеть закономерное уменьшение диэлектрического

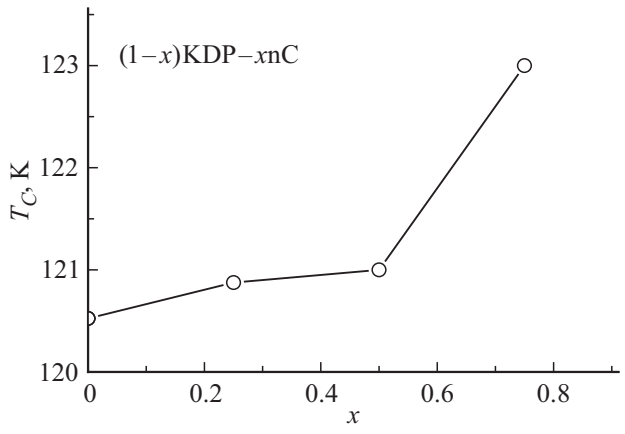


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры Кюри в кристаллитах KDP в составе композита $(1-x)$KDP $- x$nC.

отклика в обоих материалах по мере увеличения в них концентрации x, что проиллюстрировано на рис. 4 и 5.

Полученные зависимости $\varepsilon(x)$ являются существенно нелинейными. Однако они „спрямляются“ при построении их в полулогарифмических координатах: $\lg\varepsilon$ от x, (вставки на рис. 4 и 5). Такой вид концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости соответствует модели Лихтенекера [20], согласно которой общий вклад компонентов бинарной смеси в суммарную диэлектрическую проницаемость определяется соотношением:

$$\lg\varepsilon = \lg\varepsilon_A - x(1-k)\lg(\varepsilon_B/\varepsilon_A), \qquad (1)$$

где ε_B и ε_A — значения диэлектрической проницаемости отдельных компонент композита, k — постоянная, учитывающая различную природу сопрягаемых компонент.

В рамках данной модели рассматриваются диэлектрические сферы, поляризованные в локальном электрическом поле. Для хорошо диспергированных композитов $k = 0.3$, однако в нашем случае оптимальная аппроксимация экспериментальных данных соотношением (1) была достигнута при $k \approx 0$.

Следует вместе с тем заметить, что диэлектрическая проницаемость составов с $x = 0$ заметно выше значений, предсказываемых моделью Лихтенекера (вставки на рис. 4 и 5). По-видимому, это связано с заметным вкладом миграционной поляризации в диэлектрический отклик поликристаллических образцов ADP и KDP, заметно ослабленный, как было отмечено выше, в композитах.

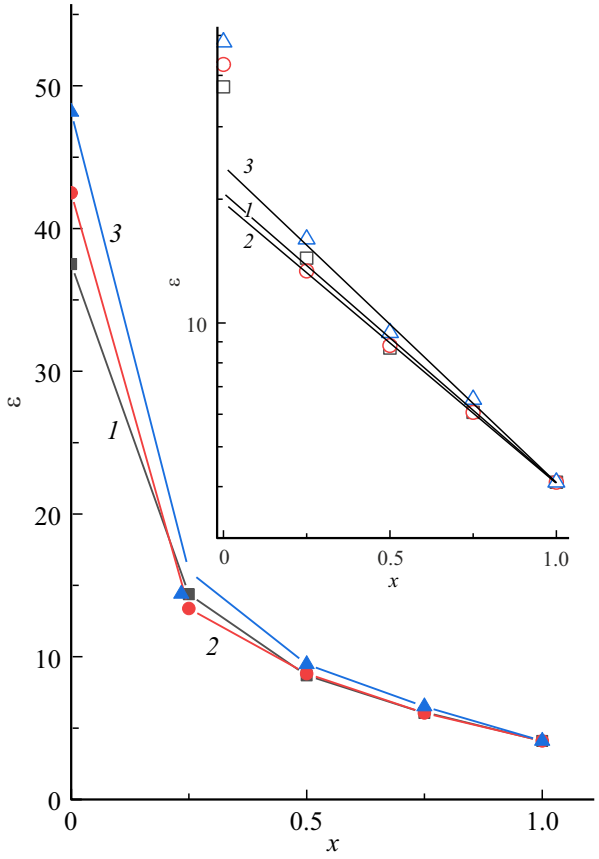


Рис. 4. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости композита $(1-x)$ADP $- x$nC при температурах 150 (*1*), 200 (*2*) и 250 K (*3*). На вставке — те же зависимости в полулогарифмических координатах.

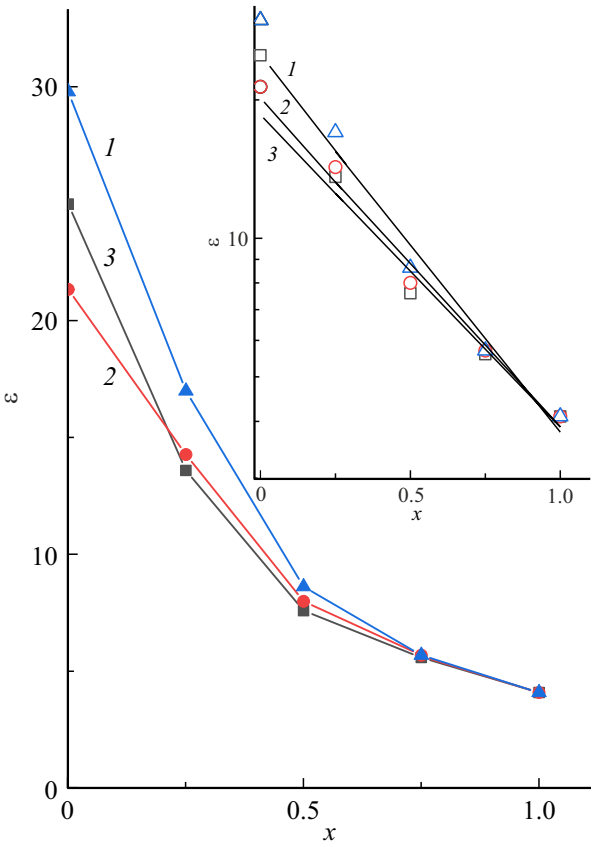


Рис. 5. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости композита $(1-x)$KDP $- x$nC при температурах 150 (*1*), 200 (*2*) и 250 K (*3*). На вставке — те же зависимости в полулогарифмических координатах.

4. Заключение

Результаты проведенных экспериментов показали, что наличие нанокристаллической целлюлозы приводит к некоторому понижению температуры антисегнетоэлектрического фазового перехода в частицах дигидрофосфата аммония в составе композита $(1-x)$ADP $- x$nC. Во включениях KDP в композите $(1-x)$KDP $- x$nC наблюдается небольшое повышение температуры Кюри, вероятно, вызванное действием электрического поля, возникающему благодаря пироэлектрическому эффекту в нанокристаллической целлюлозе.

Обнаружено ослабление вклада Максвелл–Вагнеровской поляризации в диэлектрический отклик исследованных композиционных материалов в сравнении с поликристаллическими ADP и KDP, обусловленное „блоки-

рованием“ поверхностной проводимости кристаллитов этих солей частичками нанокристаллической целлюлозой.

Установлено, что концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости композитов $(1-x)\mathrm{KDP}-x\mathrm{nC}$ и $(1-x)\mathrm{ADP}-x\mathrm{nC}$ могут быть приближенно описаны в рамках модели Лихтенекера.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-12-20010.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] V.Yu. Topolov, C.R. Bowen, P. Bisegna. Piezo-Active Composites. Microgeometry–Sensitivity Relations. Springer Series in Materials Science. Springer Cham. (2018).
[2] F. Fang, W. Yang, M.Z. Zhang, Z. Wang. Composites Science and Technology **69**, 602 (2009).
[3] P. Tewari, G. Sethi, M.W. Horn, M.T. Lanagan. J. Mater Sci: Mater Electron **20**, 1001 (2009).
[4] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. А.С. Сигова. Энергоатомиздат, М. (2011). 174 с.
[5] R. Ramesh, S. Salahuddin, S. Datta, C.H. Diaz, D.E. Nikonov. APL Mater. **12**, 099201 (2024).
[6] J.F. Scott. Ferroeleetric Memories. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. (2000). 243 p.
[7] Ф.Д. Аль Джаафари, Л.Н. Коротков, Н.А. Толстых, Н.А. Емельянов, М.А. Панкова, С.В. Попов. Изв. РАН. Сер. Физ. **87**, *9*, 1262 (2023).
[8] А.С. Сидоркин, Б.М. Даринский, С.Д. Миловидова, Л.Н. Коротков, Г.С. Григорян. Кристаллография **68**, 832 (2023).
[9] V.V. Tarnavich, A.S. Sidorkin, T.N. Korotkova, E. Rysiakiewicz-Pasek, L.N. Korotkov, N.G. Popravko. Crystals. **9**, 593 (2019).
[10] О.А. Алексеева, М.О. Еникеева, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. ПЖТФ **50**, *11*, 7 (2024).
[11] J.H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y.L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M.E. Hawley, B. Craigo, A.K. Tagantsev, X.Q. Pan5, S.K. Streiffer, L.Q. Chen, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom. Nature. **430**, 758 (2004).
[12] X. Tian, S. Shibayama, T. Nishimura, T. Yajima, S. Migita, A. Toriumi. Apl. Phys. Lett. **112**, 102902 (2018).
[13] Х.Т. Нгуен, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская. ФТТ **57**, *3*, 491 (2015).
[14] А.Ю. Милинский. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки **10**, *1*, 93 (2017).
[15] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
[16] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Перемолова, Ф.Н. Стрижевская, В.В. Чкалова, М.П. Шаскольская. Акустические кристаллы. Справочник / Под. ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
[17] M.V. Ramiah, D.A.I. Goring. J. Polymer Sci.: Part C **11**, 27 (1965).
[18] M. Wada, R. Hori, U. Kim, S. Sasaki. Polymer Degradation and Stability **95**, *8*, 1330 (2010).
[19] Н.Н. Матвеев, В.В. Саушкин, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын. Пластические массы *9–10*, 45 (2019).
[20] П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. Высшая школа. М. (1977). 448 с.

Редактор Т.Н. Василевская