

УДК 537.226.4

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ
КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА P(VDF-TrFE) С
ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТГС**

И.М. Морсаков¹, А.В. Солнышкин¹, И.Л. Кислова²

¹*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

²*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

Исследованы диэлектрические характеристики пленочных образцов композита P(VDF-TrFE)+ТГС в частотном диапазоне $10^1 \div 10^9$ Гц. Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) определена в области температур от -40° до 140°C . Проведен анализ влияния включений кристаллического сегнетоэлектрика на диэлектрический отклик полимерной матрицы.

Ключевые слова: *диэлектрическая дисперсия, пленочный композит, P(VDF-TrFE)*

1. Введение. Полярные полимеры и композиты на их основе относятся к перспективным материалам для создания функциональных элементов современной сенсорной техники, обладающих повышенной чувствительностью за счет управляемых свойств, связанных с дипольным упорядочением полимерной матрицы. Такими материалами являются композиционные пленки на основе полимерных материалов с добавлением сегнетоэлектриков: титаната цирконата свинца (ЦТС), некоторых релаксорных сегнетоэлектриков, монокристаллов группы триглицинсульфата (ТГС) [1 – 7].

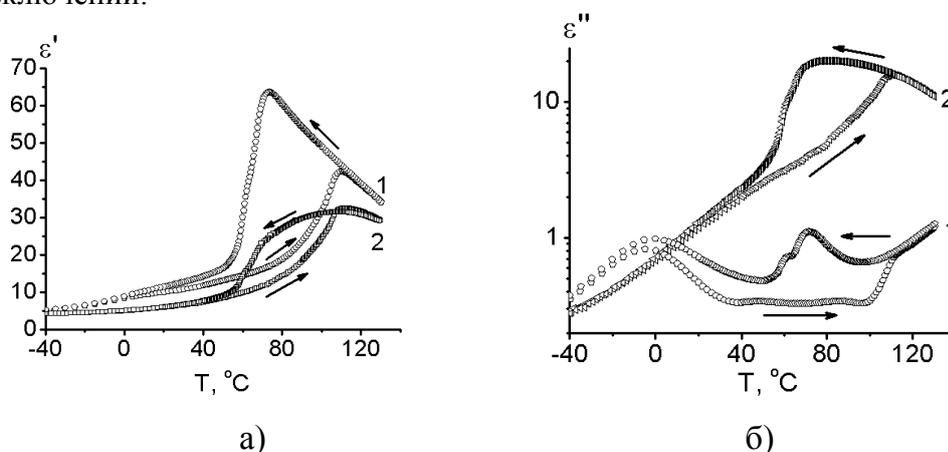
Целью данной работы являлось изготовление пленочных образцов композитного материала на основе сополимера поливинилиденфторида-трифторэтилена, P(VDF-TrFE), 30/70 с различным уровнем содержания триглицинсульфата и исследование их диэлектрических характеристик.

2. Методика. Для приготовления пленочных образцов композита P(VDF-TrFE)+ТГС использован метод кристаллизации из раствора. Получены образцы, содержащие 0,5; 1,0; 5,0 и 10 весовых процентов триглицинсульфата. Для выполнения диэлектрических исследований композитных пленок на поверхности образцов наносились алюминиевые электроды толщиной ~ 50 нм. Металлизация осуществлялась методом вакуумного напыления через специальные маски для получения электродов круглой формы диаметром 10 и 12 мм.

Изучение диэлектрических свойств композитных пленок в частотном интервале ($10^1 \div 10^6$) Гц выполнены с помощью универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High-

Resolution Dielectric Analyzer, оборудованного системой Novocontrol QUATRO cryosystem для низкотемпературных измерений. Для определения диэлектрических параметров в интервале $(10^6 \div 10^9)$ Гц использовался измеритель импеданса HP-4191B RF. Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, где ϵ' – действительная часть комплексной проницаемости ϵ^* , а ϵ'' – ее мнимая часть, исследована в области температур от -40° до 140°C . Температурный интервал включал в себя точки перехода в стеклоподобное состояние $T_g \approx -25^\circ\text{C}$ и фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

3. Результаты. На рис.1 приведена типичная температурная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости образца сополимера P(VDF-TrFE) без включений.



Р и с. 1. Зависимость вещественной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры для образца сополимера P(VDF-TrFE) 70/30. Измерения выполнены как в процессе нагрева, так и охлаждения (на рисунке показано стрелками). Частоты измерительного поля: 1 – 10^3 Гц, 2 – $8 \cdot 10^6$

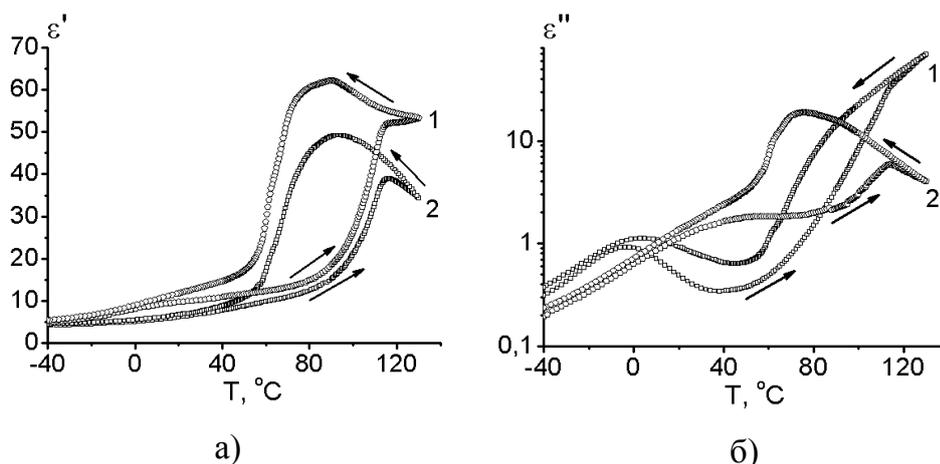
В процессе нагрева максимум вещественной части диэлектрической проницаемости приходится на температуру $T_{\max} = T_C = 110^\circ\text{C}$. Этот пик соответствует переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, наблюдаемому в процессе нагрева [8]. Необходимо отметить, что максимум ϵ' с ростом частоты уменьшается и размывается, т.е. происходит увеличение области Кюри, однако, в отличие от сегнетоэлектриков-релаксоров, T_{\max} не зависит от частоты (f) измерительного поля. Поведение мнимой части диэлектрической проницаемости сополимера имеет следующие особенности: в области низких

температур существует широкий максимум ϵ'' , носящий релаксационный характер; при температуре $\sim 108^\circ\text{C}$ наблюдается высокотемпературный пик ϵ'' , положение которого не зависит от частоты; в области низких частот (ниже 10^4 Гц) происходит значительное увеличение ϵ'' при высоких температурах ($T > 100^\circ\text{C}$) благодаря сильному росту ионной проводимости.

Сравнение полученных в процессах нагрева и охлаждения экспериментальных данных по температурному поведению ϵ' и ϵ'' показывает существование значительного температурного гистерезиса, численное значение которого составляет приблизительно 40°C для низких частот измерительного поля. Более того, температурная зависимость ϵ' в процессе охлаждения существенно зависит от частоты – помимо размытия фазового перехода с ростом частоты наблюдается смещение максимума действительной части диэлектрической проницаемости в область высоких температур в отличие от поведения $\epsilon'(f, T)$ в процессе нагрева. В области низких частот ($10^1 \div 10^4$) Гц пик ϵ' практически не размыт (является острым), незначительно смещается с ростом частоты от 72° до 74°C , и максимальное значение ϵ' (ϵ'_{max}) мало изменяется. При частотах, больших 10^4 Гц, наблюдается существенное размытие максимума ϵ' и его значительное смещение в высокотемпературную область с ростом частоты. Подобное поведение сопровождается существенным уменьшением величины ϵ'_{max} .

Добавление в сополимер P(VDF-TrFE) 70/30 триглицинсульфата изменяет диэлектрические свойства исследуемых образцов. На рис. 2 представлены температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного образца, содержащего 5 % ТГС.

Увеличение концентрации ТГС в композитных пленках приводит к смещению температуры фазового перехода в высокотемпературную область, как в процессе нагрева, так и при охлаждении, тем самым увеличивается область существования сегнетоэлектрического состояния. Например, 5-ти процентная добавка триглицинсульфата вызывает сдвиг максимума диэлектрической проницаемости приблизительно на 6°C . Подобный эффект аналогичен действию внешнего электрического поля. Возможной причиной наблюдаемого сдвига температуры фазового перехода является внутреннее поле, возникающее при внедрении полярных молекул ТГС в полимерную матрицу в виде дефектов.



Р и с. 2. Зависимость вещественной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры для образца композита P(VDF-TrFE) + 5% ТГС. Измерения выполнены как в процессе нагрева, так и охлаждения. Частоты измерительного поля: 1 – $2 \cdot 10^4$ Гц, 2 – $4 \cdot 10^6$

В области низких частот ($f < 10^4$ Гц) влияние включений ТГС на диэлектрическое поведение композитных пленок более существенное, чем для высокочастотного диапазона. Это связано с увеличением проводимости (σ_0) исследуемых образцов при добавлении триглицинсульфата: для чистого сополимера $\sigma_0 = 10^{-13}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$; для композитной пленки, содержащей 5% и 10% ТГС, $\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-12}$ и $1,5 \cdot 10^{-11}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, соответственно. Эта проводимость имеет ионную природу, и увеличение σ_0 с повышением концентрации ТГС, по - видимому, связано с разрывом химических связей звеньев полимерной цепочки и появлением свободных ионов (протонов). Вследствие больших диэлектрических потерь на низкой частоте благодаря ионной проводимости в высокотемпературной области ($T > 70^\circ\text{C}$) не удается наблюдать аномалии, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Высокочастотные дисперсионные зависимости диэлектрических параметров в незначительной степени зависят от наличия включений ТГС при используемых концентрациях. Частота релаксационного процесса, ответственного за сегнетоэлектрический фазовый переход в сополимере, увеличивается с ростом концентрации ТГС, так для образца сополимера без включений она равна $1,5 \cdot 10^7$ Гц, а для композитной пленки, содержащей 10% триглицинсульфата, – $4 \cdot 10^7$ Гц.

4. Заключение. Добавление в сополимер P(VDF-TrFE) 70/30 кристаллических включений триглицинсульфата изменяет диэлектрические свойства исследуемых образцов: увеличивает его

проводимость, что вызывает значительную дисперсию диэлектрических характеристик в низкочастотном диапазоне; в высокочастотной области спектра изменяет частоту релаксационного процесса, ответственного за сегнетоэлектрический фазовый переход в матрице сополимера; смещает максимум зависимости $\epsilon(T)$ в высокотемпературную область.

Список литературы

1. Wong C. K., Shin F. G. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. 064111.
2. Yang Y., Chan H. L.W., Choy C.L. // Journal of Materials Science. 2006. V. 41. P. 251.
3. Ploss B., Shin F.G. // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2006. V. 13, No. 5. P. 1170.
4. Son Y. H., Kweon S. Y., Kim S. J., Kim Y. M., Hong T. W., Lee Y. G. // Integrated Ferroelectrics. 2007. V. 88. P. 44.
5. Dietze M., Krause J., Solterbeck C.-H., Es-Souni M. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 054113.
6. Мамедов Г.А., Панич А.Е., Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Мехтили А.А., Яхъяев Ф.Ф., Татардар Ф.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1067.
7. Солнышкин А. В., Морсаков И. М., Канарейкин А. Г., Богомолов А. А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74, № 9. С. 1343.
8. Солнышкин А.В., Wegener M., Künstler W., Gerhard-Multhaupt R. // ФТТ. 2008. Т. 50, № 3. С. 542.

DIELECTRIC DISPERSION IN COMPOSITE FILMS ON THE BASE OF COPOLYMER P(VDF-TRFE) WITH TGS INCLUSIONS

I. M. Morsakov¹, A. V. Solnyshkin¹, I. L. Kislova²

¹Tver State University, Tver, Russia

²Tver State Technical University, Tver, Russia

Dielectric characteristics of composite films P(VDF-TrFE)+TGS was determined in frequency range from 10^1 to 10^9 Hz. Dispersion of the complex dielectric permittivity (ϵ^*) was investigated in temperature region $-40^\circ \div 140^\circ\text{C}$. An analysis of the ferroelectric crystal inclusions effect on the dielectric response of polymer matrix was carried out.

Keywords: *dielectric dispersion, film composite, P(VDF-TrFE)*

Об авторах:

СОЛНЫШКИН Александр Валентинович - профессор физико-технического факультета ТвГУ, г.Тверь.

КИСЛОВА Инна Леонидовна – доцент Тверского государственного технического университета, г.Тверь.

МОРСАКОВ Иван Михайлович - инженер физико-технического факультета ТвГУ, г.Тверь.