

06,11,14

Диэлектрические свойства пленочных материалов на основе полиэтилентерефталата и поликарбоната с сегнетоэлектрическими включениями

© О.М. Голицына, С.Н. Дрождин

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: golitsynaom@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2012 г.)

Изучены диэлектрические свойства пленочных материалов на основе полиэтилентерефталата и поликарбоната с включениями триглицинсульфата (ТГС) и ТГС с примесью *L*, α -аланина (АТГС). Обнаружено повышение температуры фазового перехода в исследуемых материалах по сравнению с объемными ТГС и АТГС.

1. Введение

Как показывают современные исследования [1], повышение эффективности рабочих элементов пьезоэлектрических датчиков может быть достигнуто путем создания рабочих элементов на основе наноструктурированных сегнетоэлектрических композитов.

Весьма привлекательными для использования в качестве матричной основы для сегнетоэлектрических включений являются пленки пористых оксидов алюминия (Al_2O_3) и кремния (SiO_2) с регулярной гексагональной морфологией пор [2–4]. Осаждение сегнетоэлектрика в упорядоченном массиве пор позволяет получать материалы, отличающиеся наличием микро- и наноразмерных монофазных сегнетоэлектрических областей, равномерно распределенных с заданной плотностью. Технология получения материалов на основе пористых оксидов Al и Si с включениями триглицинсульфата (ТГС) — $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ — сравнительно проста, поскольку ТГС легко вводится в пористые матрицы различной топологии и геометрии из водного раствора [5–7]. Однако исследования сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористых оксидов Al и Si показали, что для них существенно влияние воды, способной заполнять поры исходных матриц Al_2O_3 и SiO_2 , структурироваться в них, адсорбироваться на поверхности этих пленок ввиду их высокой гидрофильности и тем самым заметно изменять параметры, характеризующие физические свойства рассматриваемых структур [7,8]. Поэтому создание чувствительных элементов на основе сегнетоэлектрических композиционных наноструктур, сочетающих технологическую простоту получения, стабильную пьезоэлектрическую активность при повышенной гидрофобности, является актуальной задачей современных исследований.

В качестве возможного решения поставленной задачи предлагаются исследованные в настоящей работе пленочные материалы на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) и поликарбоната (ПК) с сегнетоэлектрическими включениями.

2. Методика эксперимента

ПЭТ — термопластичный полимер и хороший диэлектрик, который обладает высокой механической прочностью и отличается низкой гигроскопичностью [9,10]. Температура стеклования используемого в настоящей работе аморфного ПЭТ составляет $T_g = 67^\circ\text{C}$.

ПК — это термопластичный аморфный полимерный материал, обладающий высокой жесткостью и прочностью в сочетании с очень высокой стойкостью к ударным воздействиям. Он отличается незначительным водопоглощением, высоким электрическим сопротивлением и незначительными диэлектрическими потерями в широком диапазоне частот [9,10]. Стеклование этого материала происходит при температуре $T_g = 150^\circ\text{C}$.

Сквозные отверстия в пленках материалов создавались путем бомбардировки ионами ксенона (ПЭТ) и ионами аргона (ПК) на ядерном ускорителе (Дубна). Наблюдение поверхности пленок ПЭТ и ПК методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM 6510 показало, что образовавшиеся сквозные отверстия (сквозные „поры“) подчиняются случайному распределению (рис. 1, а).

Размер пор в пленках ПЭТ и ПК составил ~ 5500 и ~ 370 nm соответственно. Плотность пор n в пленке ПЭТ составила $\sim (4.5-4.9) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$, а в пленке ПК $\sim 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

В качестве наполнителей использовались ТГС и ТГС с примесью *L*, α -аланина (10 wt.% *L*, α -аланина в растворе) — АТГС. Структура и свойства объемных кристаллов ТГС с модельным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода при температуре $T_c = 322$ K хорошо изучены и подробно представлены в научной литературе [11]. Температура фазового перехода кристалла АТГС смещена на 1–3 K (в зависимости от содержания *L*, α -аланина в растворе) в сторону высоких температур по сравнению с объемным ТГС [12]. Сегнетоэлектрик внедрялся в поры пленок ПЭТ и ПК из пересыщенного раствора соли ТГС (АТГС) при постоянной температуре $T = 55^\circ\text{C}$. Для этого при температуре $T = 55^\circ\text{C}$ под

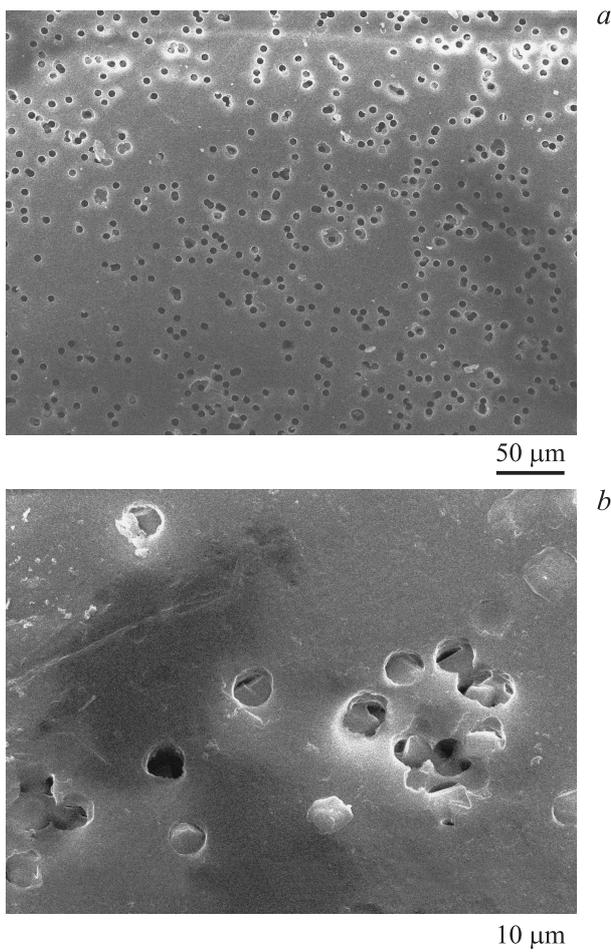


Рис. 1. Морфология поверхности ПЭТ после бомбардировки ионами ксенона (*a*) и поверхности ПЭТ с сегнетоэлектрическими включениями (*b*), наблюдаемая методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM 6510.

пленкой создавалось пониженное давление $p = 0.5 \text{ atm}$, что обеспечивало осаждение сегнетоэлектрического материала в матрицы пленок ПЭТ и ПК. Микрокристаллы ТГС и АТГС, возникавшие при этом на поверхности вне пор, удалялись тщательной полировкой образцов. После этого образцы отжигались при температуре 100°C в течение 3 h с целью уменьшения возможного влияния структурированной воды на изучаемые процессы. Electrodes, толщина которых не превышала 50 nm, наносились путем распыления серебра в вакууме на обе поверхности образцов. На верхнюю поверхность каждого образца серебро наносилось через маску в виде круглого отверстия диаметром $d = 4 \text{ mm}$. Нижняя поверхность образца покрывалась серебром полностью.

Наличие сегнетоэлектрических включений в порах контролировалось с помощью микроскопа JEOL JSM 6510 (рис. 1, *b*). Заполненность пор сегнетоэлектриком составила для пленки ПК $\sim 50\%$ от общего количества пор; для образцов ПЭТ она оказалась более высокой и составила $\sim 70\%$. Измерения емкости C и проводимости G осуществлялись с помощью моста

ВМ 484 Tesla на частоте 1.592 kHz при значении амплитуды измерительного напряжения $U_0 = 0.3 \text{ V}$. При проведении цикла исследований в промежутках между измерениями образцы хранились на воздухе при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены температурные зависимости емкости C для образца ПЭТ+ТГС в режиме нагрев-охлаждение (кривые 1, 2). Наблюдаемые максимумы этих зависимостей приходятся на температуру $\sim 51^\circ\text{C}$, превышающую T_c фазового перехода в объемном ТГС. По прошествии трех месяцев кривые $C(T)$ демонстрируют стабильность, сохраняя положение максимумов и абсолютные значения C (рис. 2, кривые 3, 4), в отличие, например, от нанокompозитных материалов пористых оксидов Al и Si с включениями ТГС [7]. Подобная аномальная зависимость $C(T)$ с максимумом при $T \sim 51^\circ\text{C}$

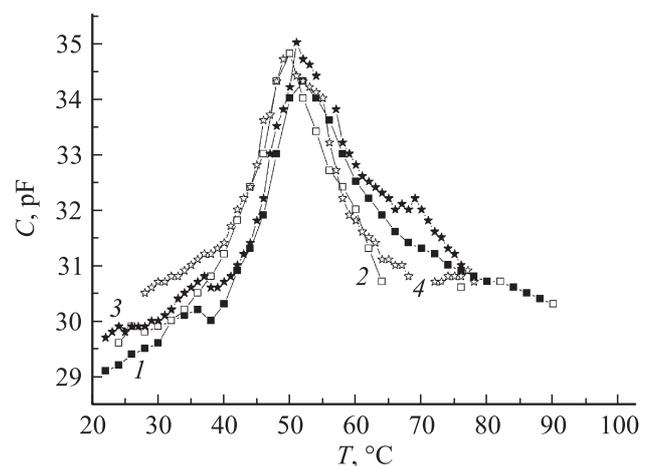


Рис. 2. Температурные зависимости емкости C образца ПЭТ с включениями ТГС. 1 — нагрев, 2 — охлаждение, 3 — через 3 месяца, нагрев, 4 — через 3 месяца, охлаждение.

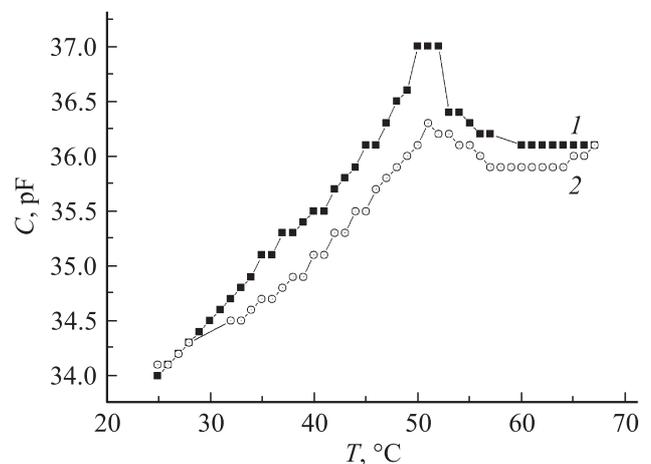


Рис. 3. Температурные зависимости емкости C образца ПК с включениями ТГС. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

обнаружена и на образцах ПК+ТГС (рис. 3, кривые 1, 2). При этом устойчивое положение кривых $C(T)$ для материалов ПК+ТГС также сохраняется длительное время.

На рис. 4 для тех же образцов представлены температурные зависимости проводимости G , которые качественно повторяют зависимости $C(T)$ на рис. 2 и 3. Следует отметить, что с течением времени рассматриваемые зависимости $G(T)$ не претерпевают изменений. Совпадение характерного вида зависимостей $C(T)$ и $G(T)$ для исследуемых материалов позволяет в дальнейшем приводить только зависимости $C(T)$.

Для образцов ПЭТ+АТГС и ПК+АТГС наблюдается смещение максимумов зависимостей $C(T)$ (рис. 5), а также $G(T)$ в сторону высоких температур по сравнению с объемным кристаллом АТГС.

В наноразмерных композиционных материалах с сегнетоэлектрическими включениями существует ряд факторов, приводящих к повышению температуры фазового

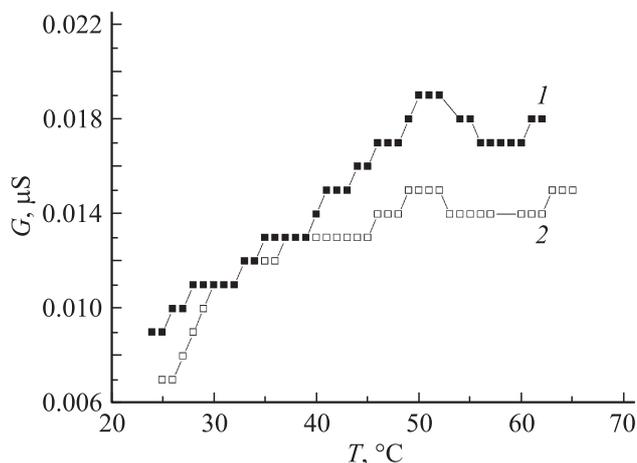


Рис. 4. Зависимости $G(T)$ для свежеприготовленного образца ПК с включениями ТГС. 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

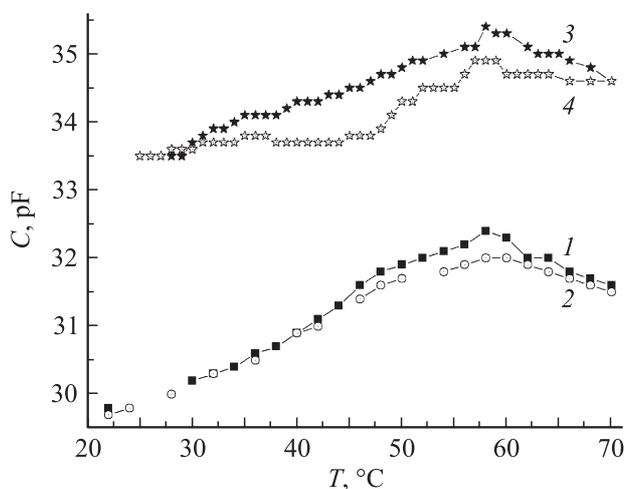


Рис. 5. Зависимости $C(T)$ для свежеприготовленных образцов ПЭТ+АТГС (1, 2) и ПК+АТГС (3, 4). 1, 3 — нагрев, 2, 4 — охлаждение.

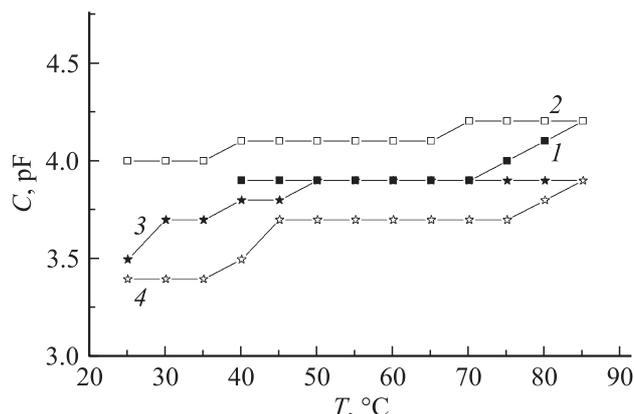


Рис. 6. Зависимости $C(T)$ для образцов ПЭТ (1, 2) и ПК (3, 4). 1, 3 —нагрев, 2, 4 — охлаждение.

перехода T_c по сравнению с массивным сегнетоэлектриком. Наиболее вероятной причиной расширения сегнетоэлектрической фазы может быть электростатическое взаимодействие сегнетоэлектрических включений [13]. К повышению температуры фазового перехода может также приводить взаимодействие сегнетоэлектрических включений с двойными электрическими слоями, возникающими на границе раздела фаз [14]. Можно предположить, что сдвиг максимумов зависимостей $C(T)$ ($G(T)$) может быть связан со взаимодействием сегнетоэлектрических включений ТГС (и АТГС) между собой и с двойными электрическими слоями на границе раздела фаз в порах ПЭТ и ПК.

Кривые $C(T)$, полученные при термоциклировании (рис. 2, кривые 1–2; рис. 3, кривые 1–2; рис. 5, кривые 1–2, 3–4), не совпадают во всем исследованном температурном интервале. Наблюдаемый гистерезис является устойчивым во времени: например, через 3 месяца с момента приготовления композиционных материалов температурный гистерезис сохраняется (рис. 2, кривые 3–4). Такое поведение зависимостей $C(T)$ может быть связано с природой исходных полимерных материалов, что было обнаружено ранее в сополимерах поливинилиденфторида–трифторэтилена [15]. Действительно, представленные на рис. 6 зависимости $C(T)$ для полимерных материалов ПЭТ и ПК без сегнетоэлектрических включений показывают наличие гистерезисных явлений в исходных матрицах.

4. Заключение

Таким образом, осаждение ТГС и АТГС в поры, созданные бомбардировкой ПЭТ и ПК ионами ксенона и аргона, приводит к стабильности емкости C и проводимости G таких структур по сравнению с изменением со временем тех же характеристик композиционных материалов на основе пористых пленок оксидов Al и Si с сегнетоэлектрическими включениями. Сравнительно высокие значения C и G и устойчивость во времени

зависимостей $C(T)$ и $G(T)$ позволяют рассматривать материалы ПЭТ+ТГС(АТГС) и ПК+ТГС(АТГС) как перспективные рабочие элементы широкого круга пиро- и пьезопреобразователей.

Список литературы

- [1] A.V. Solnyshkin, A.S. Troshkin, A.A. Bogomolov, I.P. Raevski, D.N. Sandjiev, V.Yu. Shonov. *Integr. Ferroelectrics* **106**, 61 (2009).
- [2] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1340 (1998).
- [3] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B152 (2001).
- [4] G.A. Sukach, P.F. Oleksenko, P.S. Smertenko, A.M. Evstigneev, A.B. Bogoslovskaya, V.Yu. Goroneskul. *Phys. Chem. Solid State* **6**, 207 (2005).
- [5] А.А. Богомолов, А.В. Солнышкин, И.М. Морсаков, П.В. Быков, W. Künstler, R. Gerhard. *Материалы XI Международ. конф. „Физика диэлектриков“*. СПб. (2008). Т. 2. С. 403.
- [6] И.М. Морсаков, И.Л. Кислова, А.В. Солнышкин. *Материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. „INTERMATIC-2010“*. М. (2010). Т. 2. С. 250.
- [7] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, А.Е. Гриднев, В.В. Чернышев, И.Е. Занин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1347 (2010).
- [8] В.С. Борисов, Л.А. Щербаченко. *ФТТ* **51**, 2394 (2009).
- [9] А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, М. (1983). 240 с.
- [10] А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. *Введение в физико-химию полимеров*. Научный мир, М. (2009). 380 с.
- [11] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [12] М.С. Цедрик. *Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата*. Наука и техника, Минск (1986). 216 с.
- [13] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, Cheng Tien. *ФТТ* **49**, 327 (2007).
- [14] В.Н. Нечаев, А.В. Шуба, А.В. Висковатых. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1273 (2010).
- [15] T. Furukawa. *Phase Trans.* **18**, 143 (1989).