

Пироэлектрические свойства полиэтиленоксида

© Н.И. Коротких, Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин*

Воронежская государственная лесотехническая академия,
Воронеж, Россия

* Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru, korotkih-nadya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2008 г.
В окончательной редакции 7 октября 2008 г.)

Исследованы изменения структуры и поляризационных свойств в области кристаллизации полиэтиленоксида. Показано, что указанный полимер обладает пироэлектрическим коэффициентом, существенно превышающим аналогичный параметр для поливинилиденфторида и примерно равным пироэлектрическому коэффициенту триглицинсульфата.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-00584).

PACS: 77.84.Jd, 61.41.+e

1. Введение

Пироэлектрические материалы широко применяются в качестве сенсорных устройств различного назначения, детекторов и приемников излучений, датчиков теплотерических приборов. Особенно перспективно использование пироэлектрических приемников в области частот ИК-диапазона [1]. Таким образом, поиск новых пироэлектрических материалов в настоящее время является актуальным.

Среди разнообразных материалов, проявляющих пироэлектрические свойства, важное место занимают полимерные материалы, обладающие, с одной стороны, достаточно высокими значениями пирокоэффициента, а с другой — несомненными технологическими преимуществами, позволяющими изготавливать пироэлектрические детекторы большой площади и сложной формы (например, конус, цилиндр).

В настоящей работе исследуются поляризационные свойства линейного кристаллизующегося полимера полиэтиленоксида $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$ (ПЭО). Указанный полимер кристаллизуется с образованием решетки моноклинной сингонии [2], что дает основание предполагать наличие у него пироэлектрических свойств [3].

2. Объекты исследования и методика эксперимента

Изучение поляризационных свойств полиэтиленоксида проводилось на образцах с различной молекулярной массой: $M = 2 \cdot 10^3$, $4 \cdot 10^3$, $6 \cdot 10^3$, $15 \cdot 10^3$, $20 \cdot 10^3$, $40 \cdot 10^3$, $100 \cdot 10^3$ — ПЭГ-2, ПЭГ-4, ПЭГ-6, ПЭГ-15, ПЭГ-20, ПЭГ-40, ПЭО-100 соответственно (группу ПЭО с $M < 10^5$ принято называть полиэтиленгликолями (ПЭГ), при $M = 10^5$ — ПЭО-100). В процессе исследования образцы полиэтиленоксида помещались в неоднородное температурное поле, моделирующее реальные условия в процессе его применения.

Исследуемые образцы полиэтиленоксида представляли собой пленки, толщина которых ($70 \mu\text{m}$) задавалась высотой ограничительного полиимидного кольца, зажатого между медными электродами. Необходимый градиент температуры ∇T_z задавался изменением массы верхнего электрода. Как показано в работе [4], если толщина слоя диэлектрика l_0 много меньше толщины верхнего и нижнего электродов, а температура нижнего электрода (масса которого намного больше массы верхнего электрода) изменяется по линейному закону $T_1 = T_0 \pm \beta t$ (где T_0 — температура в начальный момент времени при $t = 0$, β — скорость охлаждения или нагрева), то разность температур между электродами получается равной

$$\Delta T = \frac{2\beta l_0}{\lambda_0 S} (m_e c_e + m_0 c_0), \quad (1)$$

где c_0 — удельная теплоемкость ПЭО, m_0 — масса диэлектрика, m_e — масса верхнего электрода, c_e — удельная теплоемкость материала верхнего электрода, λ_0 — теплопроводность полимера, l_0 — толщина полимерной пленки, S — площадь верхнего электрода.

Из формулы (1) видно, что, изменяя массу верхнего электрода, можно получать температурные поля с заданной степенью неоднородности. Значения ∇T_z , используемые в работе, лежат в интервале $(0.5-2.1) \cdot 10^4$ K/m. Охлаждение и нагрев всех образцов проводились со скоростью $\beta = (5.00 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$ K/s. Для электроочистки к образцу прикладывалось электрическое поле напряженностью $E = 3 \cdot 10^5$ V · m⁻¹ в течение 20–30 min.

Изучение структуры кристаллизующегося полиэтиленоксида осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа Femtoscan-001-Online и электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6380LV. Изучение поляризационных и пироэлектрических свойств проводилось методом поляризационных токов. Суть метода поляризационных токов [5] за-

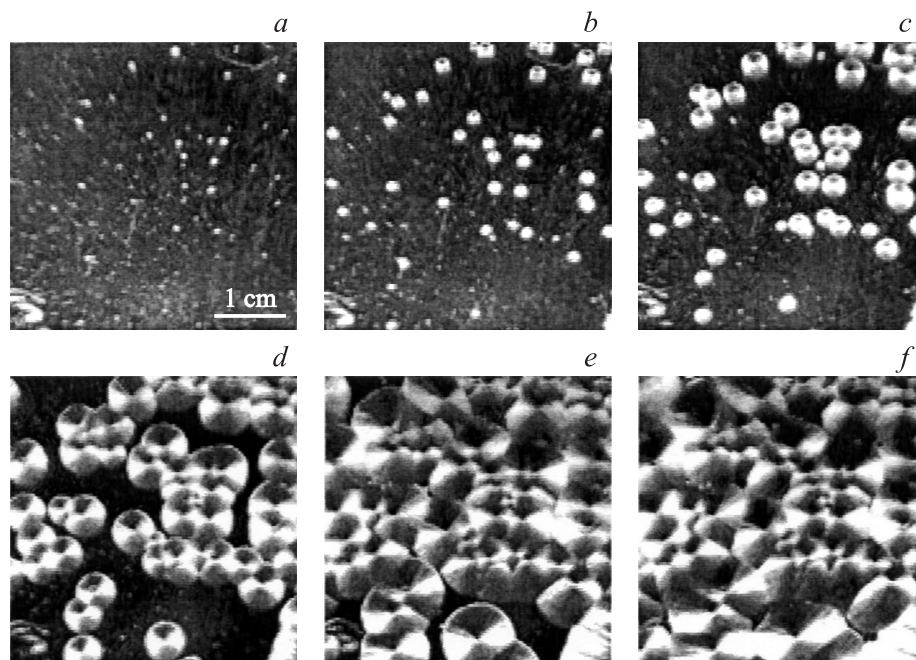


Рис. 1. Рост сферолитов при кристаллизации ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле. $T = 308$ (a), 307 (b), 306 (c), 304 (d), 303 (e), 302 К (f).

ключается в том, что при помещении полярного диэлектрика в неоднородное температурное поле в полимере возникают электрические поля термического происхождения. Полярные кинетические фрагменты основной цепи полимера начинают упорядочиваться по полю, создавая нескомпенсированный поверхностный заряд. При плавлении диполи начинают разупорядочиваться, что приводит к изменению поляризованности P образца. Распад поляризованности вызывает в цепи ток плотностью j , величина которого однозначно связана с изменением данной физической величины. Остаточная поляризованность при любой фиксированной температуре T может быть определена численным интегрированием соответствующего участка кривой поляризационного тока

$$P(T) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T j(T) dT. \quad (2)$$

3. Результаты и обсуждение

Изучение структуры кристаллизующегося полиэтиленоксида показало, что при кристаллизации указанного полимера в процессе охлаждения в структуре полимера при небольшой концентрации зародышей образуются так называемые сферолиты [5] — сферически-симметричные образования, составленные из ламелей. Наличие градиента температурного поля задает ориентацию дипольных моментов в указанных сферолитах [6] и способствует, таким образом, возникновению ненулевой поляризованности в кристаллизующемся полимере.

На рис. 1 хорошо видны сферолиты, которые образуются при кристаллизации образца ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле, а также рост их размеров в процессе понижения температуры. Аналогичные картины были получены для ПЭГ-2, ПЭГ-4, ПЭГ-6, ПЭГ-15, ПЭГ-20, ПЭГ-40, ПЭО-100. С их помощью рассчитано изменение среднего радиуса сферолита $\langle r \rangle$ в зависимости от температуры для всех исследуемых молекулярных масс. На рис. 2 представлена зависимость среднего радиуса от температуры для сферолитов, возникающих при кристаллизации ПЭГ-2, которая в соответствии с рис. 1 характеризуется ростом $\langle r \rangle$ на начальном этапе кристаллизации и последующим выходом на насыщение при достаточном удалении от точки перехода. Очевидно, что качественно аналогичное поведение будет иметь и объем закристаллизованной области, характеризующий

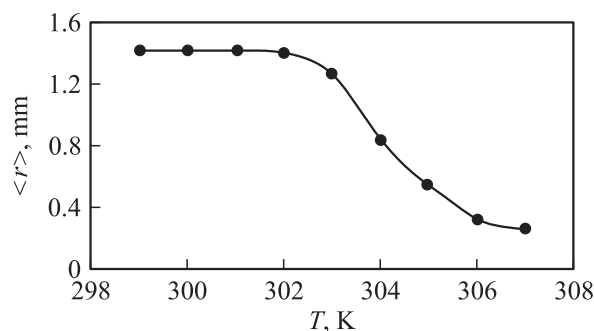


Рис. 2. Зависимость среднего радиуса сферолита от температуры при кристаллизации ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле.

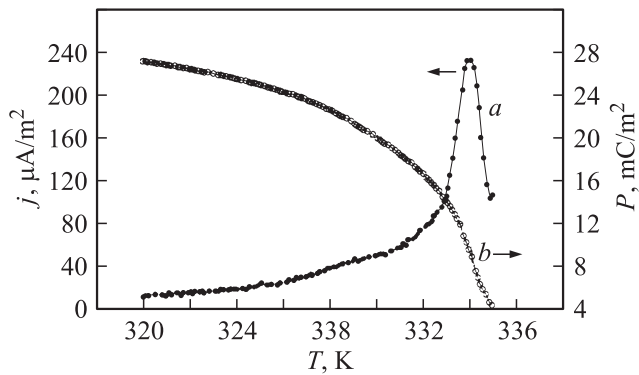


Рис. 3. Термограмма плотности тока деполяризации (а) и зависимость поляризованности от температуры (b) при плавлении ПЭГ-15 в неоднородном температурном поле с $\nabla T_z = 2.1 \cdot 10^4$ K/m.

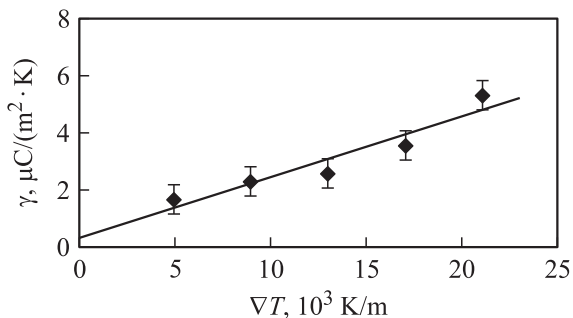


Рис. 4. Зависимость пироэлектрического коэффициента ПЭГ-2 от градиента температуры.

степень возникающей в процессе кристаллизации поляризованности образца.

Результатом обработки термограмм деполяризационных токов (кривая *a* на рис. 3) явился расчет изменения поляризованности полиэтиленоксида при фазовых переходах первого рода расплав–кристалл–расплав. На рис. 3 (кривая *b*) приведены термограммы изменения поляризованности в процессе плавления ПЭГ-15. Из сравнения рис. 3 (кривая *b*) и рис. 2 видно, что наблюдаемая зависимость среднего радиуса сферолитов от температуры (а следовательно, и величины кристаллизующегося объема) подобна зависимости поляризованности от температуры. Это позволяет предположить, что увеличение поляризованности действительно происходит путем увеличения размеров полярных фрагментов сферолитов, образующих упорядоченную полярную субструктуру в ПЭО.

Как отмечалось выше, изменение поляризованности полиэтиленоксида вызывает в цепи ток плотностью

$$j(T) = \frac{\partial P}{\partial t}. \quad (3)$$

Учитывая, что скорость изменения температуры в проводимых экспериментах постоянна, т.е. $T = T_0 \pm \beta t$, величина пироэлектрического коэффициента может

быть найдена как

$$\gamma(T) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\beta} j(T). \quad (4)$$

Таким образом, если величину деполяризационного тока разделить на скорость изменения температуры, то можно рассчитать пироэлектрический коэффициент в зависимости от градиента неоднородного температурного поля [5].

Полученная зависимость (рис. 4) аппроксимируется линейно. Экстраполяция полученной прямой на нулевой градиент температуры дает величину пироэлектрического коэффициента полиэтиленоксида $\gamma = 2.9 \cdot 10^{-4}$ C/(m²·K). Рассчитанное значение коэффициента γ оказывается большим, чем пироэлектрический коэффициент поливинилиденфторида PVF₂, для которого $\gamma = 0.3 \cdot 10^{-4}$ C/(m²·K), и примерно равным пироэлектрическому коэффициенту триглицинсульфата, для которого $\gamma = 4 \cdot 10^{-4}$ C/(m²·K) [7]. Как видно из проведенных оценок, найденное значение пирокоэффициента полиэтиленоксида оказывается достаточно высоким, что позволяет считать его перспективным для использования в качестве материала для пироэлектрических детекторов ИК-излучения.

Список литературы

- [1] Б.А. Струков. Сорос. образоват. журн. 5, 96 (1998).
- [2] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Т. 3. Плавление кристаллов. Мир, М. (1984). 484 с.
- [3] Н.Н. Матвеев, В.В. Постников, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, Н.И. Коротких. В сб.: Тр. IV Междунар. науч.-техн. конф. СПб. (2006). С. 104.
- [4] Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Постников, Н.Н. Матвеев. В сб.: Тр. V Междунар. науч.-техн. конф. „Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения — Intermatic-2007“/ Под ред. Ю.В. Гуляева. М. (2007). Ч. 3. С. 99.
- [5] Н.Н. Матвеев. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Изд-во Воронеж. гос. лесотехн. акад., Воронеж (2000). 170 с.
- [6] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. ФТТ 36, 2040 (1994).
- [7] С.А. Муравов, Н.А. Гордийко, С.А. Воронов, Л.П. Переверзева, Ю.М. Поплавко. Изв. вузов. Радиоэлектроника 46, 1–2, 23 (2003).