

## Диэлектрические свойства сополимера P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) в матрице пористого стекла

© О.А. Караева, Л.Н. Коротков, А.А. Набережнов\*, Е. Rysiakiewicz-Pasek\*\*

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия,

\*\* Institute of Physics, Wroclaw University of Technology,  
Wroclaw, Poland

E-mail: olgakaraeva9@mail.ru

В интервале 290–440 К исследованы диэлектрические свойства и электропроводность композиционного материала, полученного путем внедрения сополимера P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) в матрицу пористого стекла (средний диаметр пор  $\approx 320$  nm), и объемного образца P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>). Для внедренного материала обнаружено повышение температуры плавления и заметное снижение температуры, при которой сегнетоэлектрическая фаза, реализующаяся в полимерных включениях, становится неустойчивой. Показано, что перенос заряда в композиционном материале преимущественно осуществляется через сквозные каналы, заполненные полимером.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 08-02-01089-а).

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.80.Bh, 77.84.Jd

В последние годы заметно возрос интерес исследователей к ультрадисперсным конденсированным средам [1]. Особое внимание уделяется изучению влияния размеров и размерности объектов на протекающие в них кооперативные процессы. Так, в работе [2,3] был экспериментально обнаружен и исследован сегнетоэлектрический фазовый переход в ультратонких пленках ( $\sim 10$  nm) сополимеров поливинилиденфторида–трифторэтилена P(VDF/Tr), полученных методом Ленгмюра–Блоджетт. Было показано, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода в пленке Ленгмюра–Блоджетт практически такая же, как и в объемном P(VDF/Tr), а диэлектрические и поляризационные свойства материала могут быть удовлетворительно описаны в рамках феноменологической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов [4].

Вместе с тем существуют и другие способы получения наноструктурированных материалов. В частности, удобные для исследований образцы ультрадисперсных материалов могут быть получены путем их внедрения в пористые матрицы.

Целью настоящей работы стало изучение диэлектрических свойств композиционного материала, полученного путем внедрения сополимера P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) в матрицу пористого стекла, имеющего сквозную дендритную систему пор, средний диаметр которых ооков 320 nm.

Для экспериментов использовали пористое стекло с диаметром пор  $\approx 320$  nm, технология приготовления которого описана в работе [5]. Для внедрения полимерного материала P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) в матрицу последнюю помещали в бюкс с насыщенным при температуре  $\approx 373$  К раствором сополимера в ацетоне и выдерживали около 4 h. Затем образец извлекали и просушивали при комнатной температуре на протяжении суток. После этого его подвергали в течение 6 h термическому отжигу при

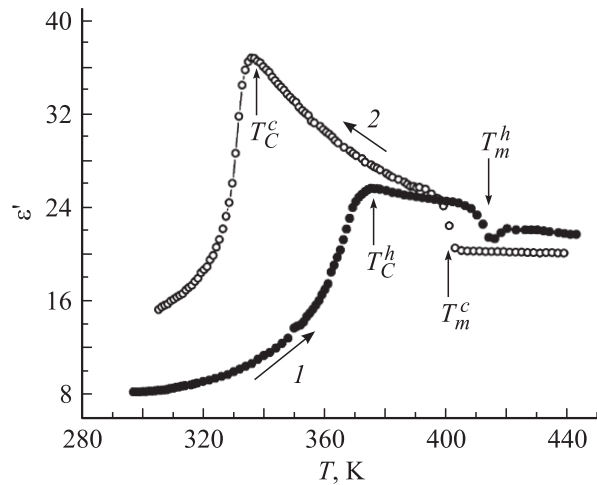
температуре 423 К для удаления остатков растворителя. На заключительном этапе посредством механической обработки удаляли приповерхностный слой, после чего образец, представляющий собой плоскопараллельную пластину с размерами  $10 \times 10 \times 0.5$  mm, зажимали между двумя плоскими алюминиевыми электродами и помещали в термостат.

Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и электрической проводимости ( $\sigma$ ) осуществлялись в режиме медленного нагрева (охлаждения) с использованием измерителя импеданса E7-20 на частотах  $f = 25$  и 1000 Hz в интервале температур 290–440 К. Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 0.3$  К, а скорость ее изменения температуры составляла 0.3–0.5 K/min.

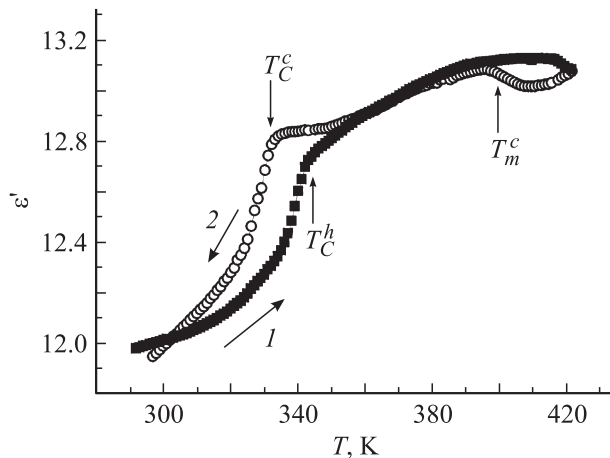
Наряду с композиционным материалом в аналогичных условиях было проведено сравнительное исследование диэлектрических свойств обычной пленки P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) толщиной около 20  $\mu$ m.

На рис. 1 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости объемного сополимера P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>), полученные на частоте 1 kHz в ходе нагрева и охлаждения образца. Представленные зависимости являются типичными для данного материала [6–8]. Кривая  $\epsilon'(T)$ , наблюдаемая в процессе нагрева образца, в окрестности температуры  $T_C^h \approx 375$  К проходит через максимум, соответствующий переходу полимерного материала из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. А при температуре  $T_m^h \approx 412$  К происходит скачкообразное уменьшение диэлектрической проницаемости, которое, согласно работе [6], обусловлено переходом материала в расплавленное (вязкотекучее) состояние.

Судя по температурному интервалу, в пределах которого наблюдается резкий спад  $\epsilon'$ , можно заключить, что



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\epsilon'$ , полученные на частоте 1 kHz, в ходе нагрева (1) и охлаждения (2) образца объемного P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>).



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $\epsilon'$ , полученные на частоте 1 kHz, в ходе нагрева (1) и охлаждения (2) образца композиционного материала P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>)–пористое стекло.

данный переход размыт. Величина размытия составляет около 5 К.

Более отчетливо аномалии  $\epsilon'$ , связанные с кристаллизацией, а также переходом материала из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, видны на зависимости  $\epsilon'(T)$ , полученной в ходе охлаждения образца. При этом данные аномалии оказываются смещенными в область более низких температур соответственно на 15 и 40 К ( $T_m^c \approx 401$  К и  $T_C^c \approx 335$  К).

Гистерезисные явления, регистрируемые в окрестностях температуры плавления ( $T_m$ ) и температуры Кюри ( $T_C$ ), показывают, что оба фазовых перехода являются переходами первого рода ( $\Delta T_m \approx 12$  К и  $\Delta T_C \approx 40$  К соответственно).

Как и в случае объемного образца, на температурных зависимостях диэлектрического отклика в композиционном материале (рис. 2) наблюдаются характерные

особенности, вызванные сегнетоэлектрическим фазовым переходом и плавлением (кристаллизацией) внедренного в поры полимера. Однако температуры этих аномалий отличаются от соответствующих температур в объемном материале.

Можно заметить, что имеет место повышение температуры плавления ( $T_m^h \approx 412$  К и  $T_m^c \approx 401$  К). Увеличение  $T_m$ , вероятно, обусловлено дополнительным вкладом в свободную энергию, вносимым взаимодействием внедренного материала с внутренней поверхностью пор. Действительно, согласно [9], температура, соответствующая состоянию термодинамического равновесия кристалл–расплава вещества в порах цилиндрической формы ( $T_m^*$ ), дается формулой

$$T_m^* = T_{m0} - \frac{3V_m T_{m0} (\gamma_s - \gamma_l)}{r \Delta H}, \quad (1)$$

где  $V_m$  — молярный объем,  $T_{m0}$  — температура термодинамического равновесия кристалл–расплава объемного материала,  $r$  — радиус цилиндрической поры,  $\Delta H$  — теплота плавления,  $(\gamma_s - \gamma_l)$  — разность значений поверхностной энергии внедренного материала, находящегося соответственно в твердом и жидком состояниях.

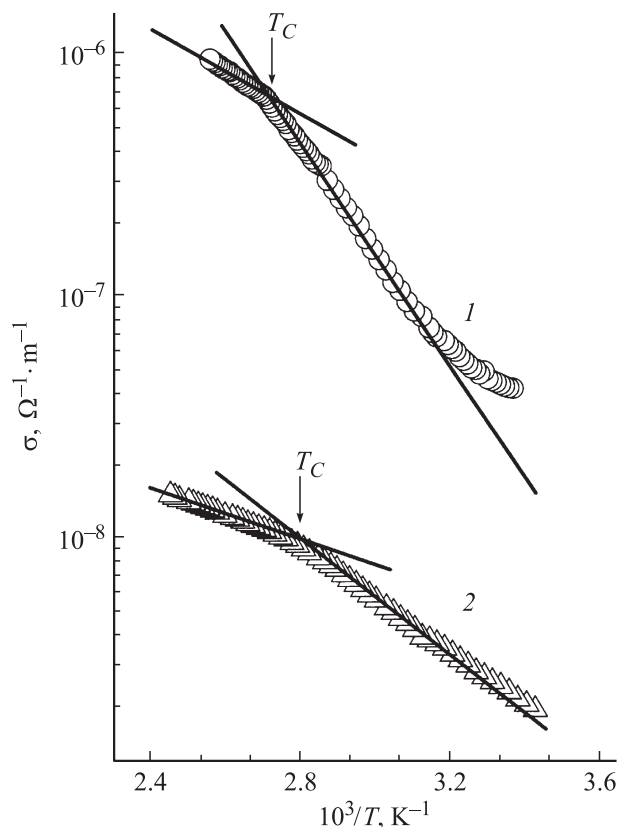
Повышение температуры плавления во включениях показывает, что в кристаллическом состоянии энергия взаимодействия полимерных включений с внутренней поверхностью пор меньше, чем в вязкотекучем состоянии.

Соотношение (1) может быть использовано для объяснения обнаруженного увеличения размытия перехода из вязкотекучего состояния (расплава) в кристаллическое. Очевидно, увеличение размытия может иметь место благодаря разбросу размеров пор. (В случае объемного P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) область размытия составляет  $\approx 5$  К, а в случае внедренного —  $\approx 12$  К).

Рассмотрим теперь влияние „ограниченной геометрии“ на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>). Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что в случае композиционного материала температура  $T_C^h \approx 343$  К приблизительно на 32 К ниже, чем в объемном P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>). Наряду с этим температура перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу  $T_C^c \approx 334$  К практически совпадает с  $T_C^c$ , регистрируемой для объемного образца.

Принимая это во внимание, снижение температуры  $T_C^h$ , при которой сегнетоэлектрическая фаза в полимерных включениях теряет свою устойчивость, представляется естественным связать с увеличением свободной энергии вследствие действия деполяризующего поля, обусловленного спонтанной поляризацией включений.

Заметим, что в отличие от объемного образца, для которого зависимость  $\epsilon'(T)$  в окрестности  $T_C$  проходит через максимум, в композиционном материале диэлектрическая проницаемость непрерывно возрастает с температурой. Такой вид зависимости  $\epsilon'(T)$ , по-видимому, связан со значительным вкладом подвижных



**Рис. 3.** Зависимость  $\sigma$  от  $1/T$  для объемного образца P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>) (1) и композиционного материала P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>)–пористое стекло (2). Измерение  $\sigma$  осуществляли на переменном токе частотой 25 Hz.

носителей заряда в диэлектрический отклик, особенно при температурах выше  $T_C$ , подобно тому как это имеет место в случае с композитами пористое стекло–нитрит натрия [10,11]. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать электропроводность объемного и композиционного материалов. Соответствующие температурные зависимости  $\sigma$  представлены на рис. 3 в логарифмическом масштабе.

Видно, что электрическая проводимость объемного материала выше проводимости композита. Очевидно, это связано с тем, что перенос заряда в композите преимущественно осуществляется через заполненные полимером сквозные каналы. (Удельная проводимость стеклянной матрицы приблизительно на два порядка ниже  $\sigma$  исследуемого композиционного материала).

Изображенные на рис. 3 зависимости  $\ln \sigma = f(T^{-1})$  могут быть аппроксимированы прямыми, претерпевающими излом в точке фазового перехода. Таким образом, кривые  $\sigma(T)$  можно описать выражением

$$\sigma = \sigma_{01} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(\frac{U_2}{kT}\right) + \sigma_g, \quad (2)$$

где  $\sigma_g$  — проводимость пористой матрицы,  $\sigma_{01}$  и  $\sigma_{02}$  — параметры,  $U_1$  и  $U_2$  — энергии активации  $\sigma$  в се-

гнетоэлектрической и параэлектрической фазах,  $k$  — постоянная Больцмана.

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (2) было достигнуто при следующих значениях параметров:  $U_1 = 0.418$  eV,  $U_2 = 0.210$  eV для объемного материала и  $U_1 = 0.227$  eV и  $U_2 = 0.121$  eV для композиционного.

Изменение энергии активации  $\sigma$  вблизи  $T_C$ , Имеющее место как в случае объемного, так и в случае композиционного материала, является дополнительным подтверждением того, что перенос заряда в последнем преимущественно осуществляется через внедренный полимер.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные результаты выявили влияние „ограниченной геометрии“ на фазовые превращения во включениях P(VDF<sub>60</sub>/Tr<sub>40</sub>), внедренного в матрицу пористого стекла. Обнаружено повышение температуры и размытие перехода в расплавленное состояние. Наряду с этим установлено снижение температуры, при которой сегнетоэлектрическая фаза в полимерных включениях теряет свою устойчивость вследствие увеличения свободной энергии, обусловленного действием деполяризирующего поля.

Показано, что перенос заряда преимущественно осуществляется через сквозные каналы, заполненные полимерным материалом. Обнаружено существенное уменьшение энергии электропроводности во внедренном материале по сравнению с объемным.

## Список литературы

- [1] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ. (2003). V. 10. P. 1.
- [2] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН **170**, 247 (2000).
- [3] С.П. Палто, А.М. Лотонов, К.А. Верховская, Г.Н. Андреев, Н.Д. Гаврилова. ЖЭТФ **117**, 2, 342 (2000).
- [4] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [5] E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, A. Sieradzki. J. Non-Cryst. Sol. **352**, 40–41, 4309 (2006).
- [6] T. Forukawa. Phase Trans. **18**, 143 (1989).
- [7] Г.А. Лушейкин. Полимерные пьезоэлектрики. Химия, М. (1990). 176 с.
- [8] В.В. Кочервинский. УФН **65**, 10, 936 (1996).
- [9] К.М. Unrun, T.E. Huber, C.A. Huber. Phys. Rev. B **48**, 9021 (1993).
- [10] I. Golosovsky, V. Dvornikov, T. Hansen, A. Fokin, E. Koroleva, L. Korotkov, A. Naberezhnov, M. Towar. Solid State Phenomena **115**, 221 (2006).
- [11] Л.Н. Короткова, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 10, 1440 (2007).