

Исследование диэлектрических свойств пленок полимерных композитов с сегнетоэлектрическим наполнителем мостовым методом и методом тепловых шумов

И. В. Платонова^{1,a}, П. С. Бедняков¹, С. А. Тараксин¹, А. Ю. Данилов², П. М. Пахомов²

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и конденсированного состояния вещества. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

²*Тверской государственный университет. Россия, 170002, Тверь, Садовый пер., д. 35. E-mail: ^aplatonovaiv@mail.ru*

Статья поступила 30.09.2010, подписана в печать 20.11.2010

Получены тонкие пленки композиционных полимерных материалов на основе поливинилиденфторид (ПВДФ) с сегнетокерамическим наполнителем ниобата-цирконата-титаната свинца (НЦТС-1); исследованы диэлектрические свойства композитов; получены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, на различных частотах, при различных степенях наполнения пьезокерамики в полимере. Измерения проводились двумя способами — мостовым методом и методом тепловых шумов. При использовании мостового метода диапазон частот составлял от 25 Гц до 1 МГц, в методе тепловых шумов — от 1 до 100 кГц.

Ключевые слова: метод тепловых шумов, диэлектрические свойства, полимерный композит, сегнетокерамический наполнитель.

УДК: 544.032.52. PACS: 77.55.hn.

Введение

Исследование полимерных композитов вызывают в последнее время все больший интерес. Это связано с возможностью их широкого практического применения в различных областях техники [1–5]. Отдельный интерес представляют эластичные композиционные материалы полимер–сегнетоэлектрик со связью 0–3 типа [6, 7]. Пьезо- и пироэлектрические свойства эластичных тонкопленочных композитов полимер–сегнетоэлектрик могут быть использованы для создания сенсорных устройств различного назначения.

В качестве матрицы был использован полимер поливинилиденфторид (ПВДФ) с сегнетокерамическим наполнителем ниобата-цирконата-титаната свинца (НЦТС-1). Одним из преимуществ ПВДФ является то, что из него легко получать пленки различных толщин. Диэлектрическая постоянная ПВДФ при комнатной температуре приблизительно равна 10. После ориентационной вытяжки пленок из ПВДФ [8] или же их поляризации пьезомодуль возрастает в несколько раз. При кристаллизации ПВДФ возможно образование разных модификаций: α , β , γ и α_p . Особый интерес представляет кристаллическая β -фаза, которая построена из транс-конформаций молекуларной цепи. Наличие высокоеэлектроотрицательных атомов фтора и соответственно больших дипольных моментов обуславливает электроактивное поведение полимера [9]. Получить пленки ПВДФ можно осаждением из раствора или кристаллизацией из расплава. В первом случае в полимере преобладает слабополярная α -фаза, которая не представляет особого интереса. Во втором случае кристаллизация проходит с преобладанием полярной β -фазы. Одним из способов увеличения содержания полярной β -фазы является ориентационная вытяжка [10]. В настоящее время на основе ПВДФ и его сополимеров

уже получают композиционные материалы с сегнетоэлектрическими наполнителями. В работах [11, 12] изучались диэлектрические свойства пленочных композитов на основе ПВДФ, где в качестве наполнителя использовали титанат бария BaTiO_3 , который имеет высокую диэлектрическую постоянную и температуру Кюри $T_C = 127^\circ\text{C}$. В работах [13, 14] сегнетокерамическим наполнителем являлся $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Температура Кюри такого наполнителя составляла 180°C .

Экспериментальная часть

В работе использовали поливинилиденфторид в виде порошка марки ПВДФ Ф-2М, синтезированный в Охтинском производственном объединении «Пластполимер» (Санкт-Петербург). В качестве сегнетоэлектрического наполнителя в полимерную матрицу вносили порошок керамики ниобата-цирконата-титаната свинца (НЦТС-1) производства ОАО «Элпа» (Москва). Пьезокерамика изготавливается по обычной двухстадийной технологии. Порошки исходных компонентов смешивались и перемалывались в течение 8 мин в аппарате вихревого слоя; пресс-порошок брикетировали, спекали при температуре 910°C в течение двух часов, затем полученные блоки синтезированного материала вновь дробили и просеивали через сито. Внешняя удельная поверхность порошка после отмучивания и сушки до постоянного веса оказалась равной $S_{sp} = 3300 \text{ см}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру зерна $\approx 2.2 \text{ мкм}$. После приготовления керамики относительная диэлектрическая проницаемость ε_{33}^T составила не менее 3000 (для поляризованной керамики), тангенс диэлектрических потерь $\tan \delta$ — не более 0.025, пьезомодуль d_{31} — не менее $250 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$, температура Кюри $T_C = 180^\circ\text{C}$.

Диэлектрические свойства полученных полимерных пленок с сегнетоэлектрическим наполнителем измеряли двумя методами — мостовым и методом тепловых шумов. При использовании традиционного мостового метода к образцу прикладывается периодическое измерительное напряжение, в результате чего в нем возникает электрическое поле, которое с уменьшением толщины образца существенно увеличивается. Поскольку композиты являются нелинейными диэлектриками, применение мостового метода к тонким пленкам может быть некорректным. Метод тепловых шумов принципиально отличается от мостового тем, что к образцу не прикладывается измерительное напряжение, а измеряется зависящее от емкости пленки напряжение тепловых шумов на нагрузочном резисторе [15].

Измерения диэлектрической проницаемости для сегнетокерамики НЦТС-1 проводились в диапазоне температур 50–300 °C на частоте 1 кГц. Для пленок чистого полимера ПВДФ и композитных смесей, содержащих 10, 20 и 30% объемного наполнения (% об.) НЦТС-1, измерение диэлектрической проницаемости проводились двумя способами — мостовым методом и методом тепловых шумов в диапазоне температур 20–180 °C.

Температура Кюри чистого полимера ПВДФ составляет 135 °C, температура Кюри наполнителя $T_C = 180$ °C. Разброс температур позволяет посмотреть влияние наполнителя на диэлектрические свойства полимера.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Толщина образцов исследованных пленок и значение диэлектрической проницаемости при температуре 20 °C, измеренные двумя способами, приведены в таблице.

Толщина образцов исследованных пленок в образцах ПВДФ

Содержание в образце порошка НЦТС-1, % об.	Толщина образца, мкм	Диэлектрическая проницаемость	
		мост	шум
0	25	10	10
10	36	10	11
20	30	10	12
30	38	9	4

На рис. 1 представлена частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь для пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об., полученная в диапазоне частот от 10 до 10^6 Гц и измеренная мостовым методом. С увеличением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается в 1.5 раза для всех концентраций пьезокерамики в композите. Тангенс угла диэлектрических потерь имеет минимум в диапазоне частот 10^3 – 10^5 Гц.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30%, была получена двумя методами. На рис. 2 представлена зависимость, полученная мостовым

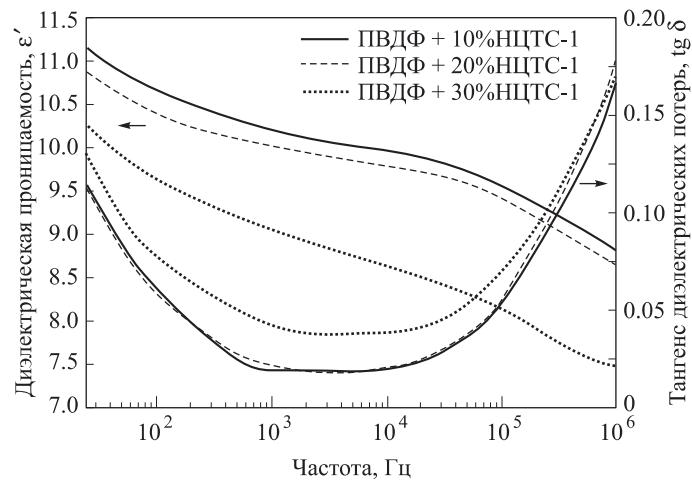


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% об. ($T = 25$ °C, мостовой метод)

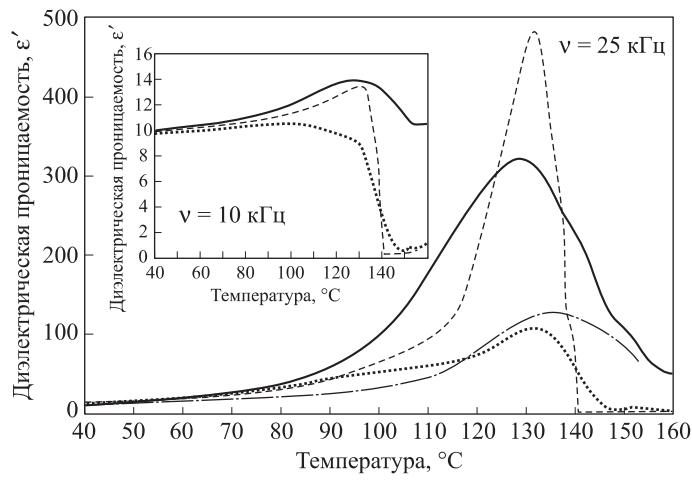


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 0, 10, 20 и 30% (мостовой метод)

методом. При температуре 130 °C наблюдается ярко выраженный максимум, который уменьшается с увеличением концентрации наполнителя и сдвигается в сторону уменьшения температуры. Этот же максимум явно выражен и на температурной зависимости, представленной на рис. 3. Эта зависимость была получена методом тепловых шумов. Температура этого максимума составляет 140 °C. В области 150 °C на рис. 2 виден небольшой максимум для ПВДФ + 10% НЦТС-1. На рис. 3 этот максимум соответствует температуре 160 °C. Диэлектрическая проницаемость, полученная мостовым методом на частоте 25 Гц, возрастает в точке максимума до 500 при 10% об. наполнении НЦТС-1, а при частоте 10 кГц, величина диэлектрической проницаемости возрастает незначительно при температуре 135 °C (рис. 2). На рис. 3 изменение этой величины в точке максимума на частоте 10 кГц увеличивается в 4 раза. Диэлектрическая проницаемость, полученная

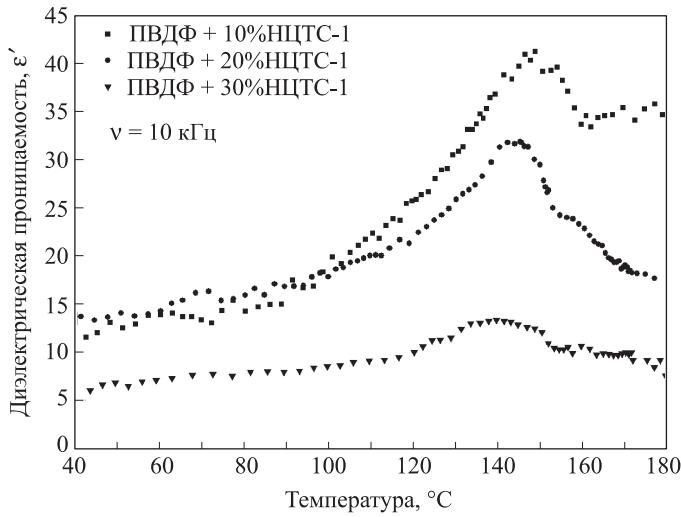


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% (метод тепловых шумов)

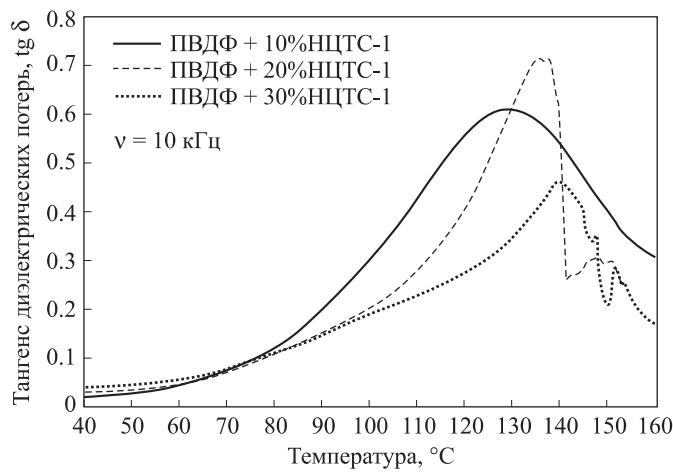


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% (мостовой метод)

методом тепловых шумов, была рассчитана из шумового напряжения при учете калибровки теплового шума по эталонным сопротивлениям и емкостям. Для этого было необходимо, чтобы сопротивление образца было много больше сопротивления нагружочного резистора, подключенного параллельно образцу в процессе измерений. Нагружочный резистор был выбран в соответствие с этим условием и имел сопротивление 30 кОм, что более чем на два порядка меньше сопротивления образца.

На рис. 4 представлена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30% на частоте 10 кГц полученная мостовым методом. При температуре 130°C также наблюдается максимум, который убывает с возрастанием процентного содержания наполнителя.

На рис. 5 и 6 представлены температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30% на разных частотах, измеренных мостовым методом. На этих зависимостях прослеживается

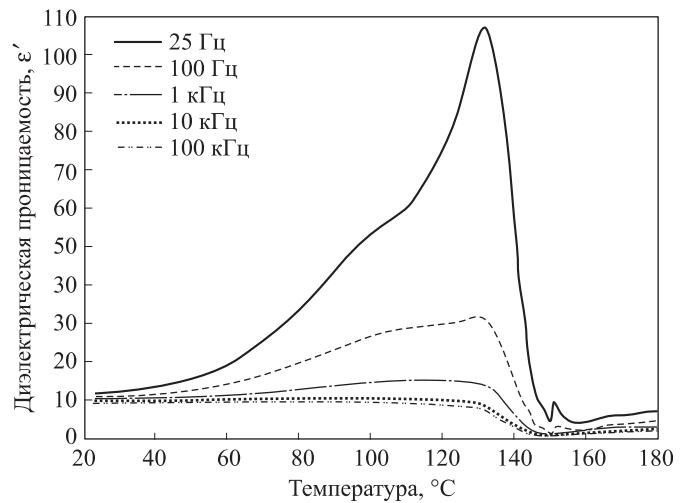


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30% на разных частотах (мостовой метод)

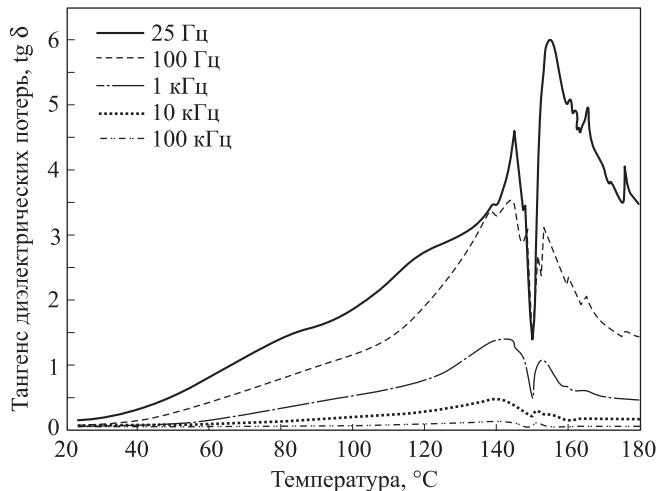


Рис. 6. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 30% на разных частотах (мостовой метод)

четкий максимум при температуре 130°C, и максимум при температуре 150°C для ПВДФ + 30% НЦТС.

Таким образом, проводя сравнительный анализ результатов измерений температурной и частотных зависимостей для диэлектрической проницаемости и для тангенса диэлектрических потерь пленок ПВДФ с концентрацией НЦТС-1 10, 20 и 30%, полученных мостовым методом и методом тепловых шумов, следует отметить значительное отличие результатов измерений, полученных этими методами.

Отличие результатов, полученных с помощью этих методик, неоднократно встречалось и обсуждалось в литературе [16–18]. Оно объясняется принципиальным различием в схемах измерения, а именно влиянием внешнего электрического поля на диэлектрические свойства сегнетоэлектрика в процессе мостовых измерений. Известно, что диэлектрическая проницаемость исследуемого объекта зависит от величины поля, в котором он находится. При исследовании мостовым методом к образцу прикладывается измерительное напряже-

ние, в результате чего измерения диэлектрической проницаемости производятся во внешнем электрическом поле, которое увеличивается с уменьшением толщины образца. При исследовании методом тепловых шумов к образцу не прикладывается измерительное напряжение, т. е. измерения производятся в практически нулевом электрическом поле, что делает метод тепловых шумов более предпочтительным. Однако при исследовании методом тепловых шумов на суммарный шумовой сигнал образца и нагружочного резистора влияет проводимость образца. При исследовании данных образцов предполагалось, что сопротивление образца много больше сопротивления нагружочного резистора [15] и проводимостью самого полимера можно пренебречь. Однако полимеры такого типа могут иметь сложную эквивалентную схему (об этом может свидетельствовать существенная частотная дисперсия, полученная мостовым методом), в результате чего в самом образце может присутствовать некоторая проводимость, учесть которую не представлялось возможным.

Список литературы

1. Zhang Q.M., Li H.F., Poh M. et al. // Nature. 2002. **419**. P. 285.
2. Xia F., Cheng Z.Y., Xu H.S. et al. // Adv. Mater. 2002. **14**. P. 1600.
3. Dang Z.M., Lin Y.H., Nan C.W. // Adv. Mater. 2003. **15**. P. 1625.
4. Dang Z. M., Shen Y., Nan C.W. // Appl. Phys. Lett. 2002. **81**. P. 4814.
5. Li H.F. // Phys. Rev. Lett. 2003. **90**. P. 217601.
6. Bai Y., Cheng Z.Y., Bharti V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. **90**. P. 3804.
7. Dias C.J., Das-Gupta K.K. // IEEE Trans. Dielectr. Insul. 1996. **3**. P. 706.
8. Лущейкин Г.А. // Физ. твердого тела. 2006. **46**. С. 963.
9. Branciforti M.C., Sencadas V., Lanceros-Mendez S., Gregorio R. // J. Polym. Sci. B: Polymer Physics. 2007. **45**. P. 2793.
10. Lando J.B., Doll W.W. // J. Macromol. Sci. 1968. **2**. P. 205.
11. Dang Z.M., Xu H.P., Wang H.Y. // Appl. Phys. Lett. 2007. **90**. P. 012901.
12. Dang Z.M., Xia D., Shi C.Y. // Appl. Phys. Lett. 2007. **91**. P. 222902.
13. Bobnar V., Vodopivec B., Kutnjak Z. et al. // Ferroelectrics. 2004. **30**. P. 3.
14. Wang X.X., Lam K.H., Tang X.G. et al. // Solid State Commun. 2004. **130**. P. 695.
15. Бедняков П.С., Шнайдштейн И.Б., Струков Б.А. // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 5. С. 124.
16. Brophy J.J., Webb S.L. // Phys. Rev. 1962. **128**. P. 584.
17. Micheron F., Baumberger C., Godefroy L. // Proc. 1st Intern. Meeting on Ferroelectricity. Prague, 1966. P. 185.
18. Godefroy L. // J. Phys. Colloques. 1972. **33**. P. 2.

Dielectric properties investigation of polymer composite films with ferroelectric filler using bridge and thermal noise methods

I. V. Platonova^{1,a}, P. S. Bednyakov¹, S. A. Taraskin¹, A. Y. Danilov², P. M. Pahomov²

¹Department of General Physics and Condensed Matter Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Tver State University, Tver 170002, Russia.

E-mail: ^aplatonovaiv@mail.ru.

Obtained thin films of composite polymers based on PVDF, with ferroelectric fillers of No-Zr-Ti-Pb (NZTP-1)studied dielectric properties of the composites, specifically, obtained temperature dependence of the dielectric permittivity at various frequencies at various contents of filler piezoceramic in the polymers. Measurements have been conducted with a bridge method and with the thermal noise method. In the studies with he bridge method, the range of the frequencies was 25 Hz-1 MHz, in the studies with the thermal noise method, the frequencies varied.

Keywords: thermal noise method, dielectric properties, polymer composite, ferroelectric filler.

PACS: 77.55.hn.

Received 30 September 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2011).

Сведения об авторах

1. Платонова Ирина Вячеславовна — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; e-mail: platonovaiv@mail.ru.
2. Бедняков Петр Сергеевич — аспирант; e-mail: bednyzkov@physics.msu.ru.
3. Тараккин Сергей Афанасьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.
4. Данилов Анатолий Юрьевич — аспирант; e-mail: chupacabros@mail.ru.
5. Пахомов Павел Михайлович — докт. хим. наук, профессор; e-mail: pavel.pahomov@mail.ru.