

Ультразвуковые исследования сегнетоэлектрических полимерных композитов на основе П(ВДФ-ТрФЭ)

К.Н. Неклюдов, М.В. Силибин

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Введение

Электроактивные полимеры являются относительно новыми материалами и широко изучаются в течение последних десятилетий. Интерес к ПВДФ, возникший в шестидесятых годах XX века с момента обнаружения его пьезоэлектрических свойств [1], и на сегодняшний день остается достаточно высоким. В частности, основным ожидаемым направлением применения ПВДФ и его сополимеров в области электроники являются устройства с энергонезависимой памятью (FeRAM) [2,3], которые, в сравнении с флеш-памятью, обладают более высокой плотностью записи и быстродействием. Также среди перспективных направлений – пиро- и пьезоэлектрические устройства [4], микроэлектромеханические системы (МЭМС), органические солнечные элементы [5], робототехника.

В последнее время значительно вырос интерес к полярным материалам, обладающим малой плотностью, хорошей эластичностью, значительной пьезоэлектрической и пироэлектрической активностью. К числу подобных объектов относятся композитные структуры на основе полимеров и сегнетоэлектрической керамики. Композиты, содержащие включения в виде зерен сегнетоэлектрической керамики в полимерной матрице, являются перспективными материалами ввиду их механической эластичности, низкого акустического сопротивления, малой диэлектрической проницаемости и больших пьезо- и пироэлектрических коэффициентов. К тому же их свойства можно варьировать, используя различные полимеры и сегнетоэлектрическую керамику разного состава и дисперсности, что дает композитам дополнительные преимущества для их использования в качестве функциональных элементов пироэлектрических и пьезоэлектрических сенсоров, ультразвуковых преобразователей и т.п.

К настоящему времени основное внимание многих исследователей сосредоточено на структурах, содержащих полимер/сополимер и перовскитоподобный сегнетоэлектрик на основе цирконата-титаната бария-свинца (ЦТБС). Интерес к таким структурам обусловлен, во многом, возможностью создания функциональных элементов приборов с пониженным содержанием свинца, что в последнее время является актуальным направлением развития техники. Однако экспериментальные данные по этим композитным материалам и теоретические представления о поведении их электрофизических характеристик являются достаточно противоречивыми.

Цель данной работы заключалась в исследовании свойств полимерных композитов на основе П(ВДФ-ТрФЭ) методами ультразвукового анализа.

Были поставлены следующие задачи:

- получить пленочные образцы чистого сополимера П(ВДФ-ТрФЭ);
- получить пленочные образцы композита П(ВДФ-ТрФЭ)/ЦТБС с концентрацией керамических включений 10%;
- исследовать полученные образцы эхо-импульсным методом ультразвукового анализа.

Экспериментальная часть

Для получения образцов исследуемого нанокompозита применялся метод кристаллизации из раствора. Навеску порошка сополимера ПВДФ с содержанием трифторэтилена 30 масс.%, растворяли в смеси диметилсульфоксида и ацетона (в соотношении 4:1) при температуре 50 °С в течении 2 часов. Навеску порошка цирконата-титаната бария свинца (ЦТБС) $(\text{Pb}_{0,75}\text{Ba}_{0,24}\text{Sr}_{0,01})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ растворялась отдельно, в такой же смеси. Для увеличения однородности распределения частиц керамических включений по объему будущей пленки раствор порошка ЦТБС центрифугировали, сепарируя тем самым частицы по размеру. Итоговый раствор включал только частицы размером 100 – 200 нм (рис. 1).

Полученные растворы смешивались, после чего пропускались через микронный фильтр для устранения возможных механических примесей. Конечный раствор наносился на кварцевое

стекло в специальной кювете. Кюветы с нанесенным раствором помещались на специальный термостатируемый столик с точностью установки горизонтальности в пределах $1'$, где выдерживались в течение 2 – 3 ч при температуре 100°C до полного выпаривания растворителя. Толщина полученных пленочных образцов составляла 30 – 80 мкм в зависимости от концентрации керамических включений.

Исследование эхо-импульсным методом. С помощью эхо-импульсного метода проводились исследования затухания и скорости ультразвука в композите на частоте 10 МГц в температурном диапазоне 300 – 420 К. Измерения проводились при нагревании и охлаждении со скоростью ~ 1 К/мин. Изменение температуры в образцах измеряли с помощью мультиметра Keithley Integra 2700, снабженного термопарой. Подобный метод использовался ранее для исследования ультразвуковой релаксации в полидиметилсилаксановых полимерных композитных материалах на основе неорганических наночастиц [6].

Пьезоэлектрические напряжения, вызванные ультразвуком частотой 10 МГц, (при частоте напряжения переменного тока 10 МГц) были измерены путем обнаружения ультразвуковой волны на прикрепленном к буферу композите. Использовалась та же методика, что и в эхо-импульсном методе, когда приемный преобразователь заменяется пластинкой образца. Каждое измерение начиналось охлаждением с температуры 390 К. Для того, чтобы электрически поляризовать образцы, к полимеру прикладывалось постоянное напряжение 300 В при температуре 390 К. После достижения комнатной температуры, напряжение снималось и образец нагревали до 390 К.

Результаты и обсуждение

Экспериментальная температурная зависимость скорости продольной волны в чистом сополимере П(ВДФ-ТрФЭ) состоит из двух ступенчатых областей (рис. 2). Первая, при более низкой температуре, связана с фазовым переходом параэлектрик-сегнетоэлектрик кристаллизованной части полимера от орторомбического к гексагональному состоянию [7]. Вторая область, при более высоких температурах, демонстрирует плавление образца ПВДФ-ТрФЭ. Быстрое увеличение скорости ультразвука при $T = 420$ К объясняется изменением толщины сжатого образца из-за уменьшения вязкости полимера.

Проведенные измерения затухания ультразвука выявляют аномалии, соответствующие сегнетоэлектрическому фазовому переходу первого рода при T_{C1} (при охлаждении) и T_{C2} (при нагреве) (рис. 3). Для всех полученных образцов наблюдался температурный гистерезис, свойственный сегнетоэлектрическим материалам и составивший около 40 К.

Также, в ходе работы были получены температурные зависимости пьезонапряжения и скорости ультразвука при охлаждении и нагреве (рис. 4). Поскольку амплитуда пьезонапряжения зависит от интенсивности ультразвуковой волны, выходящей из образца, значение пьезонапряжения U/U_{300} было нормировано по отношению к абсолютной амплитуде, полученной при $T = 300$ К. После того, как образец был деполаризован при $T = 390$ К, к нему было приложено постоянное электрическое поле. Примечательно, что постоянное электрическое поле может быть снято при температурах выше температуры плавления без значительного изменения сигнала [8].

Можно отметить, что температурные зависимости скорости ультразвука имеют изменение наклона при охлаждении в интервале 330 – 340 К. Предполагается, что это обусловлено увеличением гош-дефектов в полимерной матрице, отвечающих за несколько вспомогательных сегнетоэлектрических фазовых переходов, наблюдаемых при помощи дифракции рентгеновских лучей и ДСК [9]. Тем не менее, для температурных зависимостей ультразвукового пьезонапряжения изменение наклона менее очевидно.

Описанные исследования выявили, что наблюдаемые аномалии ультразвуковой скорости и пьезонапряжения в композитных образцах связаны с фазовым переходом сегнетоэлектрик-параэлектрик в сополимере. Большой гистерезис наблюдается в обеих температурных зависимостях: скорости ультразвука и пьезонапряжения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10112).

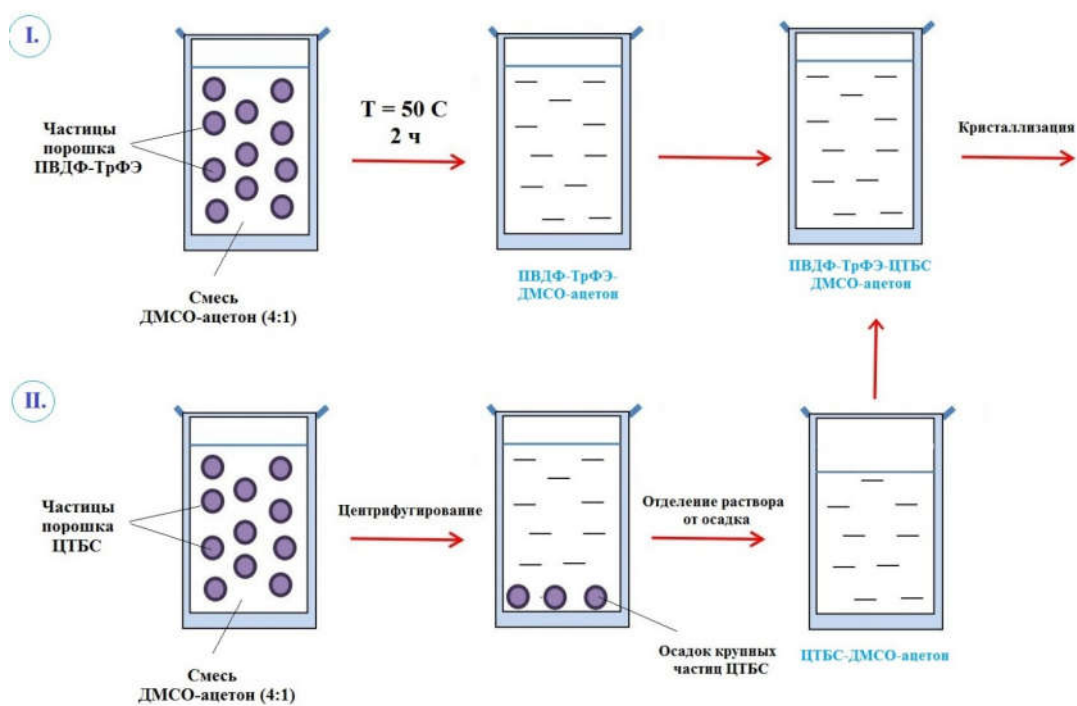


Рис. 1. Схематическое изображение процесса подготовки раствора для синтеза пленок нанокompозита П(ВДФ-ТрФЭ)/ЦТБС

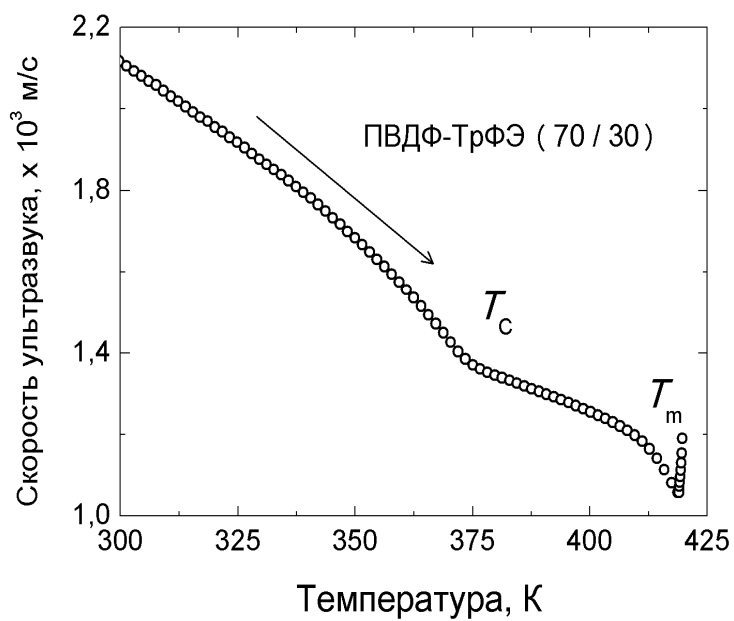


Рис. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука в чистом сополимере П(ВДФ-ТрФЭ)

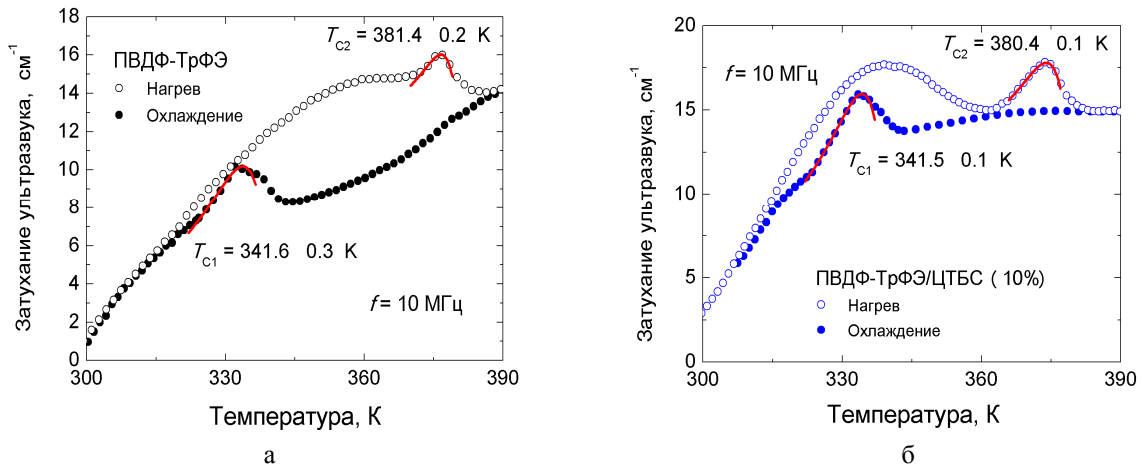


Рис. 3. Температурные зависимости затухания ультразвука в образцах чистого П(ВДФ-ТрФЭ) (а) и композита с содержанием ЦТБС 10% (б)

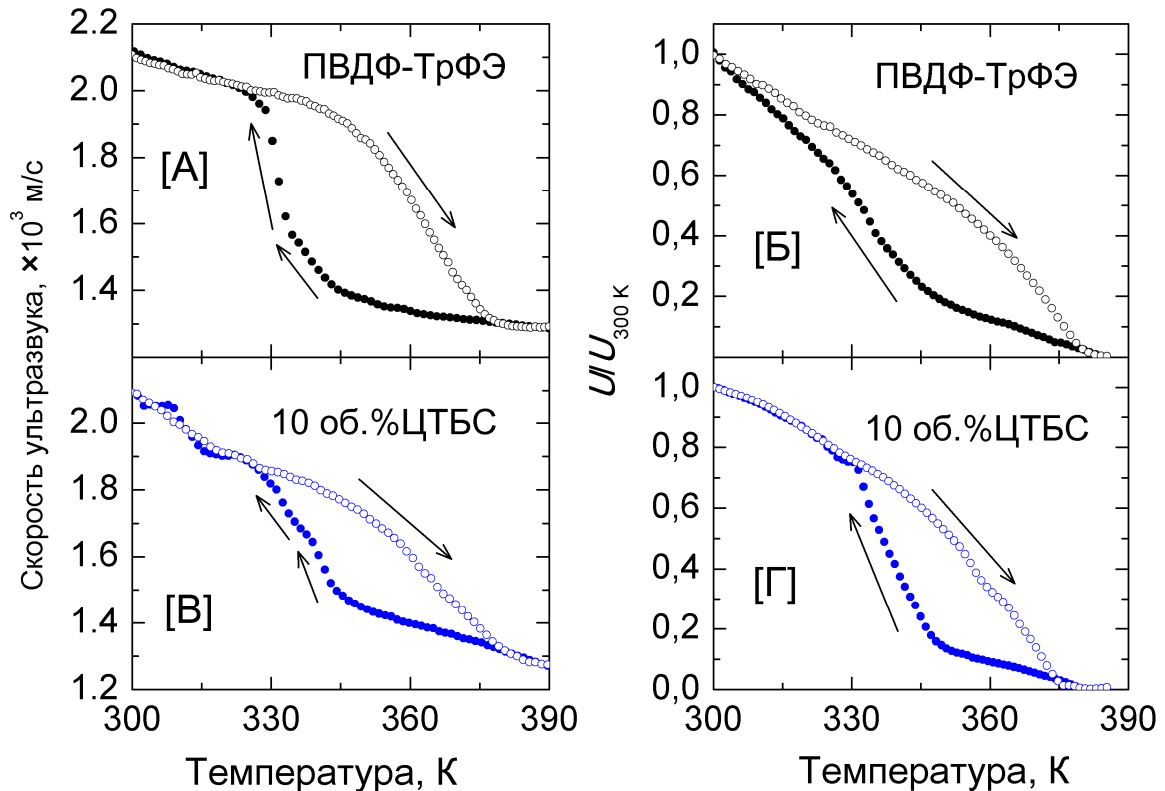


Рис. 4. Температурные зависимости скорости ультразвука (а, в) и пьезонапряжений (б, г) образцов чистого сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) и композитных пленок П(ВДФ-ТрФЭ)/ЦТБС(10%)

Литература

1. *Kawai H.* The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1969. V.8. P. 975–976.
2. *McNeill C.R., Asadi K, Watts B, Blom P.W.M., Leeuw D.M.* Structure of phase-separated ferroelectric/semiconducting polymer blends for organic non-volatile memories // *Small.* 2010. V. 6. N. 4. P. 508–512.
3. *Naber R.C.G. et al.* High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors // *Nature Mater.* 2005. V.4 N.3. P. 243–248.
4. *Neumann N, Köhler R, Hofmann G.* Application of P(VDF/TrFE) thin films in pyroelectric detectors // *Ferroelectr.* 1991. V. 118. N. 1. P. 319–324.
5. *Yang B. et al.* Tuning the energy level offset between donor and acceptor with ferroelectric dipole

- layers for increased efficiency in bilayer organic photovoltaic cells // *J. Adv. Mater.* 2012. V. 24: P. 1455–1460.
6. *Belovickis J., Macutkevicius J., Svirskas S., Samulionis V., Banys J., Shenderova O., Borjanovic V.* Ultrasonic and dielectric relaxations in PDMS/ZnO nanocomposite // *Phys. Status Solidi.* 2015. V. 252. P. 2778–2783.
 7. *Barique M.A., Ohigashi H.* Annealing effects on the Curie transition temperature and melting temperature of poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) single crystalline films // *Polymer.* 2001. Vol. 42. P. 4981–4987.
 8. *Belovickis J., Samulionis V., Banys J., Silibin M., Solnyshkin A., Shilyaeva Yu., Nekudov K., Gavrilov S., Rubanik V. jr., Rubanik V., Shvartsman V.V.* Ultrasonic spectroscopy of copolymer based P(VDF-TrFE) composites with fillers on lead zirconate titanate basis // *Polymer Testing.* 2016. V. 53. P. 211–216.
 9. *Moreira R.L., Saint-Gregoire P., Lopez M., Latour M.* Thermal and Dielectric Behaviors of Poly (vinylidene fluoride- trifluoroethylene) Copolymers at the Curie Transition // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 1989. V. 27. P. 709–722.