

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

А.Б. Плаксицкий, А.И. Бочаров*

В настоящей работе приведены результаты диэлектрических измерений композитов на основе поливинилового спирта с сегнетоэлектрическими включениями. Показано смещение максимумов в температурных зависимостях ёмкости в сторону более высоких температур по сравнению с объёмными кристаллами. Во всех исследованных композитах наблюдается увеличение значений ёмкости по сравнению с объёмными материалами. Исследованы эмиссионные свойства композита поливиниловый спирт - нитрит натрия. Проведённые исследования указывают на возможность создания сегнетоэлектрического состояния в композитах на основе полимеров с сегнетоэлектрическими включениями и сохранении этого состояния до температур, на десятки градусов превышающих температуру Кюри объёмных образцов.

Ключевые слова: композитные материалы, сегнетоэлектрики, эмиссия электронов.

В последние годы исследование наноматериалов получило быстрое развитие благодаря существующим и/или потенциальным применениям во многих технологических областях, таких как: электроника, катализ, магнитное сохранение данных, структурные компоненты.

Исследования композитных материалов с сегнетоэлектрическими включениями актуальны как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Так, широко известны свойства композитов на основе пористых материалов с сегнетоэлектрическими включениями, композитов на основе полимерных материалов.

Данная работа посвящена исследованиям электрических свойств сегнетоэлектрических материалов, внедрённых в полимерную матрицу.

В качестве объекта исследований были выбраны композитные материалы на основе различных сегнетоэлектриков, таких как: триглицинсульфат, сегнетова соль и нитрит натрия. Данные материалы характеризуются различными точками фазового перехода, что в свою очередь даёт возможность контролировать влияние полимерной матрицы на электрофизические свойства композита.

В качестве полимерной матрицы использовался поливиниловый спирт ($T_c=80^\circ\text{C}$). Выбор в качестве полимерной матрицы поливинилового спирта обусловлен простотой в изготовлении матрицы, а также достаточно большим дипольным моментом, что играет большую роль в диэлектрических изменениях.

Образцы представляли собой толстые пленки площадью $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Вначале готовился водный раствор ПВС, в который в различных массовых долях вливался насыщенный раствор сегнетоэлектрического материала. Затем на горизонтальный столик выливался полученный раствор композита и на

несколько суток просушивался. Для удаления влаги пленка помещалась в вакуум, порядка $10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$ на двое суток. Вакуумная сушка проводилась при комнатной температуре. В качестве электродов использовался токопроводящий клей или In-Ga эвтектика.

Измерения тока термостимулированной эмиссии электронов проводились по стандартной методике [1] в вакууме порядка $10^{-5} \text{ мм.рт.ст.}$ В качестве детектора эмиссии электронов использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6

Чувствительность ВЭУ-6 позволяет регистрировать единичные электроны, попадающие в его входное окошко, то есть токи, начиная с $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ А}$ (при собственном фоне, равном 0,3 электрон/сек).

Исследования температурных зависимостей ёмкости и тангенса угла диэлектрических потерь показали следующее: для всех исследованных образцов пленки поливинилового спирта без включений нитрита натрия наблюдается характерное для полимерных материалов поведение электрической ёмкости при изменении температуры (рис.1). Сначала происходит монотонный рост электрической ёмкости до температуры, соответствующей температуре стеклования, затем наблюдается плато и идет дальнейший рост электрической ёмкости. Наличие плато связано с тем, что при переходе через температуру стеклования происходит перераспределение кристаллических и аморфных областей, последние становятся более подвижными, что приводит к возможности переориентации дипольных групп, причем чем больше молекулярная подвижность, тем на больший угол могут поворачиваться диполи в электрическом поле.

Иное поведение электрической ёмкости наблюдается при введении в матрицу поливинилового спирта сегнетоэлектрического нитрита натрия (рис 2).

В области температур от комнатной до $+100^\circ\text{C}$ происходит рост электрической ёмкости, затем небольшой спад, а потом дальнейшее увеличение ёмкости до температур, на несколько градусов превышающих точку Кюри для объёмного кристалла нитрита натрия. Первый максимум связан с температурой стеклования поливинилового спирта, когда

Плаксицкий Андрей Борисович - доцент кафедры физики ФГБОУ ВПО ВИ ГПС МЧС России, к.ф.-м.н., e-mail: rab13@mail.ru;

Бочаров Алексей Игоревич - аспирант кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВПО ВГТУ, e-mail: lekha.bocharoff@yandex.ru.

происходит размораживание молекулярной подвижности и перестройка структуры композита под влиянием поля сегнетоэлектрических включений. Затем, когда сам ПВС выходит на «плато», происходит закрепление молекулярных областей и наблюдается минимум электрической емкости. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту электрической емкости, что связано с переходом поливинилового спирта из α -фазы в β -фазу. Однако «сегнетоэлектрическая часть» композита претерпевает фазовый переход, который и приводит к спаду электрической емкости. Для всех исследованных образцов значения емкости в максимуме порядка 1 мкФ. Что свидетельствует о кооперативном эффекте поведения емкости композита.

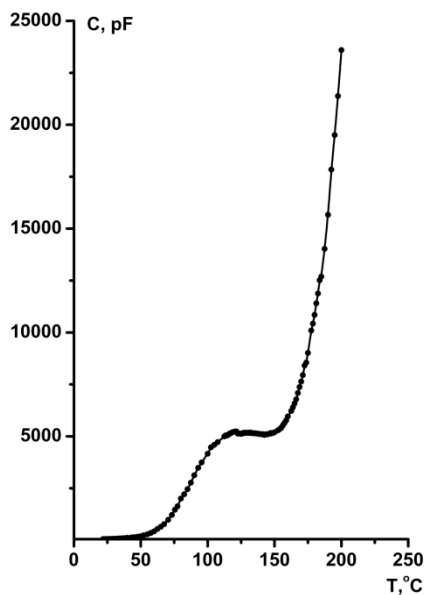


Рис.1. Температурная зависимость электрической емкости для пленки поливинилового спирта без сегнетоэлектрических включений

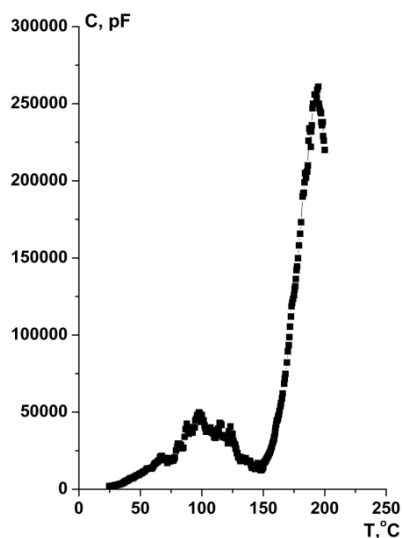


Рис.2. Температурная зависимость электрической емкости для композита поливинилового спирта- NaNO_2

Исследования зависимости эффективной емкости от амплитуды напряженности переменного электрического поля для образцов композита поливинилового спирта - нитрит натрия показали нелинейную зависимость (рис.3).

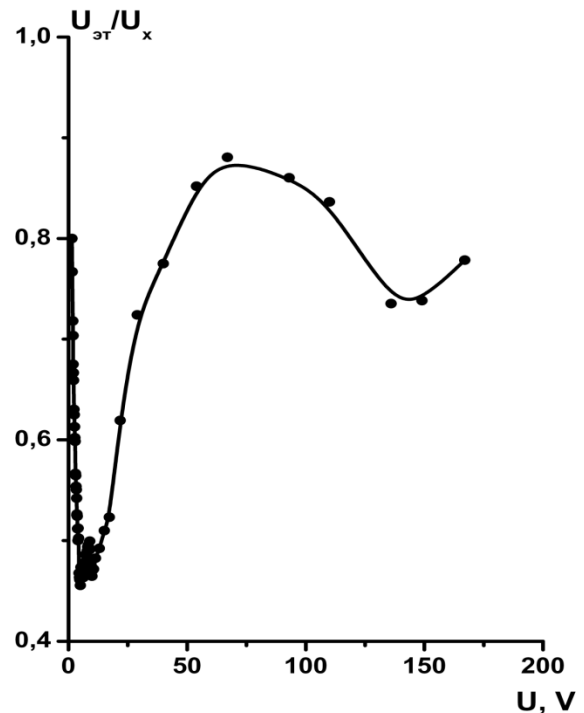


Рис. 3. Зависимость эффективной емкости от напряженности приложенного электрического поля для композитов поливинилового спирта - нитрит натрия

Для всех образцов композита образцов ПВС- NaNO_2 наблюдается минимум и максимум в поведении эффективной емкости в зависимости от амплитуды внешнего переменного электрического поля. Как известно, зависимость эффективной диэлектрической проницаемости для кристаллов ТГС от величины напряженности переменного электрического поля имеет характерный максимум в полях, сравнимых с коэрцитивными. Похожая зависимость наблюдается и для композитов, содержащих нитрит натрия. Минимум эффективной емкости для образца поливинилового спирта с включениями нитрита натрия можно объяснить следующим образом: при увеличении внешнего переменного поля, пока оно не сравняется с внутренним полем смещения, наблюдается спад эффективной емкости, как только внешнее переменное поле скомпенсирует внутреннее смещающее поле, наблюдается рост эффективной емкости. Данное поле смещения может быть вызвано влиянием, оказываемым полимерной матрицей, переориентация диполей которой затруднена из-за размеров макромолекулы. Кривые зависимостей эффективной нелинейности для образцов ПВС- NaNO_2 ведут себя двояко. С одной стороны, происходит нелинейное изменение эффективной емкости, связанной с поведением сегнетоэлектрического наполнителя, а также с поведени-

ем макромолекул матрицы в переменном электрическом поле. Для всех образцов максимум эффективной емкости наблюдается в полях ~ 70 В, однако могут возникать и другие максимумы, связанные с полевым отжигом макромолекул поливинилового спирта.

На рисунке 4 представлена характерная для композита петля гистерезиса диэлектрического гистерезиса.



Рис.4. Петля гистерезиса композита поливиниловый спирт- NaNO_2

Проведенные эмиссионные исследования композитных материалов ПВС- NaNO_2 показали эмиссионную активность. На рисунке 5 представлена температурная зависимость тока эмиссии для композита ПВС- NaNO_2 . Из данного графика видно, что эмиссионная кривая имеет два максимума: один в области температуры стеклования полимерной матрицы, когда полимер переходит из стеклообразной в вязко-текучую фазу и значения тока эмиссии не превышают в максимуме 50 counts/s. Затем происходит рост эмиссионного тока до 500 counts/s и дальнейший его спад. Происходит некоторое затягивание тока эмиссии в область температур, превышающих температуру Кюри для объемного нитрита натрия, что связано с большим временем Максвелловской релаксации. Следует отметить, что все измерения проводились при скоростях нагрева более 2 К/мин. Это связано с тем, что при малых скоростях нагрева $\sim 0,5$ К/мин эмиссия электронов не наблюдается.

Эмиссионная активность композита объясняется при помощи модели автоэлектронной эмиссии электронов из поверхностных электронных состояний в поле зарядов экранирования спонтанной поляризации [2].

Исследования образцов поливинилового спирта с включениями триглицинсульфата показали ярко выраженную аномалию с максимумом при температуре $+100$ °С (рис. 6). Т.е. значительно выше соответствующей температуры для объемного кристалла ТГС. Значения электрической емкости С достаточно велики и изменяются от ~ 100 пФ при комнатных температурах до 50000 пФ в области

максимума, затем происходит спад емкости и небольшой максимум в области разложения триглицинсульфата.

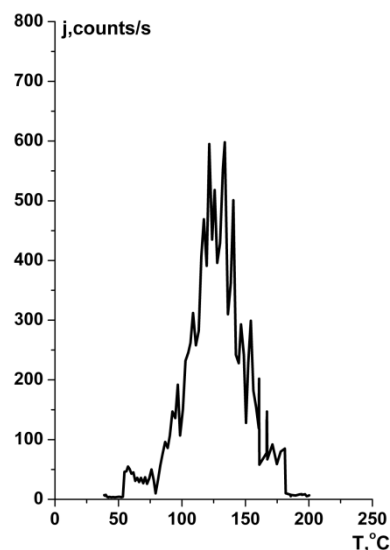


Рис. 5. Температурная зависимость тока эмиссии для композита ПВС-нитрит натрия, нагреваемого со скоростью 3 К/мин

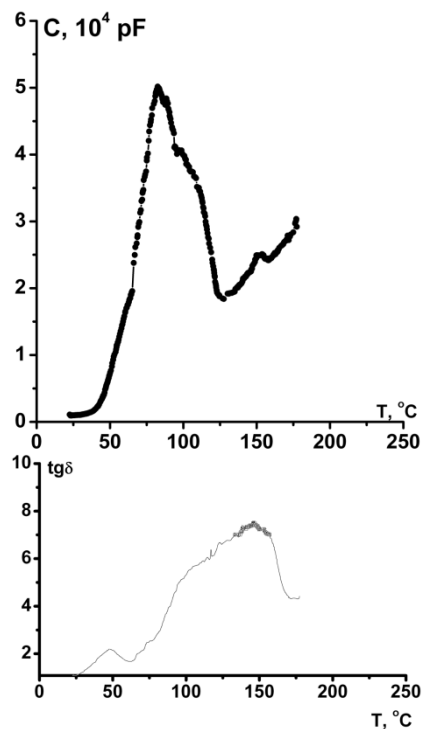


Рис. 6. Температурные зависимости емкости и тангенса диэлектрических потерь для пленки поливинилового спирта с включениями триглицинсульфата

Повторные измерения привели к последовательному росту значений емкости во всем температурном интервале с последующим увеличением степени размытости максимума. В максимуме за-

висимости $C(T)$ значения электрической емкости превышают 12000 пФ. Максимальные значения емкости при этих измерениях смещаются неоднозначно. При повторных измерениях происходит уменьшение значений электрической емкости, что связано с переходом через температуру стеклования полимерной матрицы, когда в композите происходит зажатие сегнетоэлектрических включений аморфными областями поливинилового спирта.

Исследования тангенса диэлектрических потерь показали две аномалии: одна - в области соответствующей температуре фазового перехода триглицинсульфата, вторая - в области его разложения, с последующим спадом.

В другой серии экспериментов наблюдается похожее смещение максимума электрической емкости, однако её значения много меньше, даже чем емкость поливинилового спирта. Это может быть связано со взаимодействием триглицинсульфата с молекулами поливинилового спирта, что приводит к образованию комплексов ТГС-ПВС и уменьшению подвижности макромолекул поливинилового спирта.

Исследования диэлектрических свойств композитов с сегнетоэлектрическими включениями, проведенные ранее, показали их изменение в сравнении с объемными материалами. Однако во всех исследованиях, проведенных выше, на свойства композита существенное влияние оказывала полимерная матрица. Для исключения её влияния нами был подобран сегнетоэлектрик, имеющий температуру фазового перехода много ниже, чем температура, при которой бы в полимерной матрице начали происходить изменения.

Для этого использовались композиты сегнетова соль - ПВС. Для композита поливинилового спирта - сегнетова соль наблюдаются аномалии в поведении электрической емкости, а также в области температур, соответствующих объемному кристаллу сегнетовой соли. Значения емкости в композите в соотношении 1:1 для всех образцов составляли около 80000 пФ (кривая 1 рисунок 7). Повторные измерения привели к подавлению значений электрической емкости и увеличению размытости области ее аномалии (кривая 2 рисунок 7). Однако область размытия не превышала 1К. Увеличение, а также уменьшение концентрации сегнетовой соли в композите (т.е. соотношения 1:2 и 2:1) привели к уменьшению значений емкости во всем исследованном температурном интервале, что может быть связано с меньшей связанностью сегнетовой соли поливиниловым спиртом.

Обобщая полученные экспериментальные результаты исследований композитных материалов на основе поливинилового спирта с сегнетоэлектрическими включениями, можно сделать следующие выводы:

Для всех исследованных композитов наблюдается увеличение значений электрической емкости по сравнению с объемными сегнетоэлектрическими кристаллами.

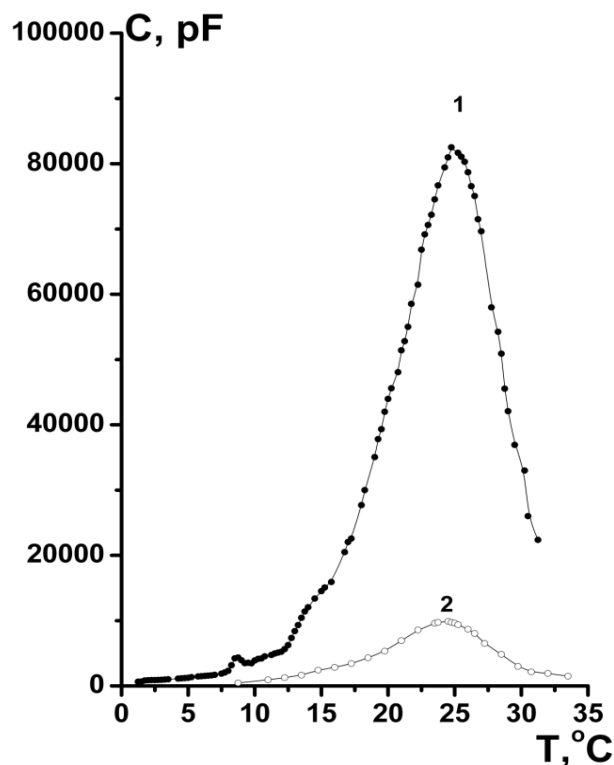


Рис. 7. Температурные зависимости емкости для образцов поливинилового спирта с включениями сегнетовой соли. 1-первое измерение, 2 повторное

Для композитов поливиниловый спирт-нитрит натрия наблюдаются два максимума в температурной зависимости электрической емкости: первый - в области температуры стеклования, второй - в области фазового перехода объемного кристалла нитрита натрия.

Для всех композитов ПВС – NaNO_2 наблюдается нелинейное поведение эффективной емкости в зависимости от амплитуды внешнего переменного электрического поля.

Впервые была обнаружена эмиссионная активность композитных пленок ПВС – NaNO_2 во всем исследованном температурном интервале. Эмиссионная активность зависит от скорости нагрева и описывается моделью автоэлектронной эмиссии.

Для композитных пленок ТГС-ПВС наблюдается размытие максимума электрической ёмкости при температурах, превышающих точку Кюри объемного кристалла ТГС.

Впервые обнаружено влияние полимерной матрицы на диэлектрические свойства пленок ПВС – сегнетова соль. Область аномалии в поведении емкости совпадает со значениями температуры Кюри для объемного кристалла сегнетовой соли.

Литература

1. Рогазинская О.В., Плаксицкий А.Б., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Божков А.Ю., Юрьев А.Н., Логинов П.В. Влияние теплового отжига на термостимули-

рованную эмиссию электронов с поверхности кристаллов ТГС // Вестник ВГУ. Сер. физ. 2004. №2. С. 82-85.

2. Сидоркин А.А., Сидоркин А.С., Рогазинская О.В., Миловидова С.Д. Термостимулированная эмиссия

электронов в параэлектрической фазе кристалла триглицинсульфата, нагреваемого с большой скоростью // ФТТ. 2002. Т.44. С. 344-345.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России»

* Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский Государственный технический университет»

ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL WITH FERROELECTRIC INCLUSIONS

A.B.Plaksitsky, A.I. Bocharov

In this paper we present the results of dielectric measurements of composites based on polyvinyl alcohol with ferroelectric inclusions. Shows the shift of the maxima in the temperature dependence of the capacitance of to higher temperatures compared to the bulk crystals. In all the investigated composites, an increase of the capacity in comparison with bulk materials. Investigated the emission properties of the composite polyvinyl alcohol - sodium nitrite. Studies suggest the possibility of creating a ferroelectric state in polymer-based composites with ferroelectric inclusions and maintaining this state to temperatures tens of degrees above the Curie temperature of bulk samples.

Keywords: composite materials, ferroelectrics, the electron emission.