

УДК 538.975:538.956

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА СОПОЛИМЕРА ПОЛИ(ВИНИЛИДЕНФТОРИД-ТРИФТОРЭТИЛЕНА) С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ<sup>1</sup>

© Д. А. Киселев<sup>2,3</sup>, М. В. Силибин<sup>3</sup>, А. В. Солнышкин<sup>3,4</sup>, А. В. Сыса<sup>3</sup>, И. К. Бдикин<sup>3</sup>

*Статья поступила 22 июня 2016 г.*

Синтезированы пленочные образцы сополимера поли(винилиденфторид-трифторэтилена) с добавлением 2 % углеродных нанотрубок. Определены температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и значения диэлектрической проницаемости образцов на частоте 1 МГц. Методами сканирующей зондовой микроскопии визуализирована поверхность, получены значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента. Показано, что включение углеродных нанотрубок в полимерную матрицу повышает значения диэлектрической проницаемости и пьезокоэффициента сополимера.

**Ключевые слова:** сополимер; углеродные нанотрубки; диэлектрическая проницаемость; пьезокоэффициент.

Среди новых сегнетоэлектрических материалов пьезоактивные органические кристаллы и полимеры находят все большее применение в технике и приборостроении [1 – 3]. В частности, поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры используют в качестве дат-

чиков давления, преобразователей акустического сигнала и др. Пьезоактивные полимеры легко получить в виде пленок или волокон [4, 5] на стандартном лабораторном оборудовании, в частности существует возможность синтеза микроструктур с заданной формой.

Для улучшения механических и электрических свойств органических кристаллов и полимеров в последнее время применяют углеродные материалы, например, углеродные нанотрубки (УНТ) [6] и плоские однослойные углеродные структуры (графен) [7]. Так, благодаря своим уникальным свойствам атомный слой из sp<sup>2</sup>-гибридизированных углеродных атомов с дву-

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10112).

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия.

<sup>4</sup> Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

мерной гексагональной решеткой, формирующийся в УНТ и графене, может быть ключевым элементом в устройствах терагерцовых длин волн и СВЧ [8].

Повышенный научный интерес к таким композитным материалам, как ПВДФ — графен, ПВДФ — оксид графена и ПВДФ — УНТ, связан с их многофункциональностью и возможностью использования в экологически чистых, нетоксичных наноэлектронных устройствах.

Установлено, что добавление УНТ в сегнетоэлектрическую полимерную матрицу вызывает изменения ее механических, сегнето- и диэлектрических свойств [9–11], а графен существенно меняет накопление заряда в ПВДФ [12]. Анализ ди- и пьезоэлектрических характеристик показывает, что нанокомпозиты обладают улучшенными по сравнению с чистым ПВДФ свойствами [13]. Например, высокая диэлектрическая проницаемость (63 (100 Гц), что в девять раз выше, чем у чистого ПВДФ), получена при концентрации графена всего 1,27 % по объему, что может быть связано с аномальной дисперсией электрических свойств графеновых нанослоев [14].

Связь между ПВДФ и наночастицами играет важную роль в зарождении полимерной фазы. Существует корреляция между размером зоны зарождения пьезоэлектрической фазы и содержанием УНТ [15]. Нанокомпозиты ПВДФ — графен демонстрируют более высокую, чем чистый полимер, термостабильность [16].

Цель работы — исследование ди- и пьезоэлектрических свойств пленок чистого сополимера поли(винилиденфторид-трифторэтилена) [П(ВДФ-ТрФЭ)] и П(ВДФ-ТрФЭ) с включениями 2 % углеродных нанотрубок [П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ].

Образцы сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) получали методом кристаллизации из раствора. Порошок П(ВДФ-ТрФЭ) с 30 %-м содержанием трифторэтилена растворяли в смеси диметилсульфоксида и ацетона. Полученный раствор пропускали через фильтр (0,5 мкм) для удаления возможных механических примесей и затем помещали в кювету, которую предварительно тщательно очищали ацетоном и высушивали в атмосфере азота.

При получении пленочных образцов из раствора, разлитого в кюветы, необходима строгая горизонтальность поверхности. С этой целью использовали специальный термостатируемый столик (точность установки горизонтальности — 1', точность поддержания температуры в каждой точке поверхности — 1 К). Для испарения растворителя кювету выдерживали на столике в течение 2–3 ч при постоянной температуре 373 К. Толщина полученных пленочных образцов составляла 20–30 мкм.

Аналогично готовили композитные пленки П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ. Чтобы образцы были однородными, УНТ предварительно размешивали в растворе сополимера, затем полученную суспензию по-

мешали на 1 ч в ультразвуковую ванну для образования однородной смеси. Толщина образцов композита П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ составляла ~30 мкм.

Для диэлектрических исследований на поверхность образцов напыляли алюминиевые электроды (площадь — 0,7 мм<sup>2</sup>, толщина — 80 нм). Температурную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — действительная и мнимая части комплексной проницаемости  $\epsilon^*$ ) образцов чистого полимера и полимера с включениями УНТ измеряли на частоте 1 МГц при температуре 250–415 К (температурный интервал включал температуру стеклования  $T_g \approx 270$  К и точку сегнетоэлектрического фазового перехода).

Визуализацию поверхности пленок П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (США) методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) с использованием кантилевера марки Asyelec-01.

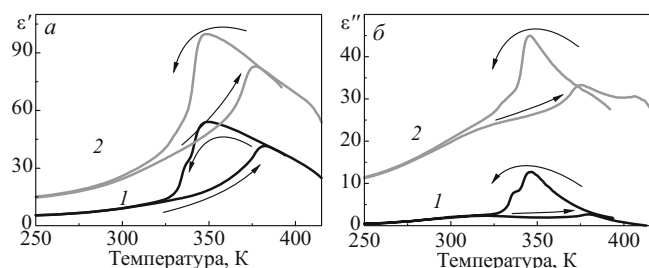
Поскольку деформация образца  $A$  пропорциональна эффективному пьезоэлектрическому коэффициенту  $d_{33}$  [17]

$$d_{33}^{\text{eff}} = A/V,$$

где  $V$  — напряжение, подаваемое на кантилевер, то с помощью СМП можно определить численные значения  $d_{33}$  исследуемых пленок. Для этого необходимо в режиме спектроскопии переключения локальной поляризации получить так называемые остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (зависимости локальной деформации и фазы пьезосигнала от постоянного напряжения). В нашем эксперименте  $V_{DC}$  изменялось в диапазоне –100–100 В с шагом 4 В. Линейный участок петли локальной деформации при  $V_{DC} \geq V_{C+}$  ( $V_{C+}$  — положительное коэрцитивное напряжение) аппроксимируется выражением для  $d_{33}$  и, таким образом, находят значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента. Измерения проводили при комнатной температуре, изображения обрабатывали с помощью программы Gwyddion.

Сегнетоэлектрический фазовый переход в сополимере П(ВДФ-ТрФЭ) сопровождается так называемым температурным гистерезисом — несовпадением температурного хода термодинамических параметров (в частности, диэлектрической проницаемости), имеющих аномалии в точке фазового перехода, при нагреве и охлаждении [18, 19]. Поэтому диэлектрические свойства исследовали как в процессе нагрева до температуры выше точки фазового перехода, так и при охлаждении из параэлектрической фазы.

На рис. 1 приведена типичная зависимость действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов от температуры.



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) на частоте 1 МГц для образцов П(ВДФ-ТрФЭ) (1) и П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ (2) в режиме нагрев – охлаждение (направление изменения  $T$  указано стрелками)

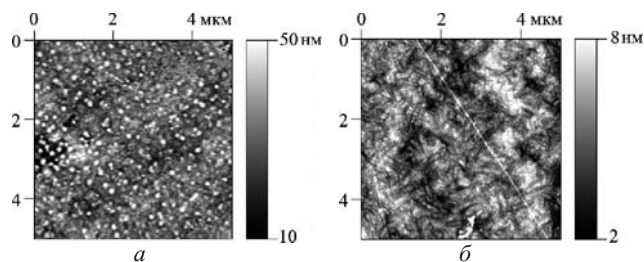
При нагреве максимумы  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , соответствующие переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, для пленок чистого сополимера наблюдаются при  $T_{\max} = 382$  К (кривые 1) [18]. Для  $\epsilon''$  максимум обусловлен также диэлектрическими потерями в кристаллической фракции сополимера благодаря флуктуациям дипольных моментов звеньев полимерной цепочки в критической области.

В процессе охлаждения из высокотемпературной фазы составляющие комплексной диэлектрической проницаемости возрастают. При этом максимумы обоих компонент приходятся на  $\sim 347$  К (см. рис. 1).

Полученные данные показывают наличие значительного температурного гистерезиса ( $\sim 35$  К). Кроме того, при температуре 336 К  $\epsilon''$  имеет второй максимум, которому соответствует «плечо» на температурной зависимости  $\epsilon'$ , что свидетельствует о релаксационном процессе в данном температурном интервале. Его изучение требует дополнительных исследований.

Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для композитных пленок П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ (см. рис. 1, кривые 2) в целом аналогичны зависимостям для образцов чистого сополимера, однако имеют ряд существенных особенностей. Добавление УНТ заметно увеличивает вещественную часть диэлектрической проницаемости и существенно повышает диэлектрические потери. Присутствие УНТ в полимерной матрице смещает температуру ее сегнетоэлектрического фазового перехода, наблюдаемого при нагреве, на 5 К (до 377 К), при этом в процессе охлаждения температурное положение пика диэлектрической проницаемости остается неизменным. В композитных образцах отсутствует дополнительный максимум  $\epsilon''$  при 336 К.

Увеличение диэлектрической проницаемости композитных образцов обусловлено наличием проводящих включений в виде УНТ. Возможная причина наблюдаемого при нагреве сдвига температуры фазового перехода — возникновение миграционной поляризации за счет накопления зарядов на границе раздела полимер — УНТ. Поле зарядов способствует разориентации дипольных моментов кристаллической фракции сополимера, что вызывает сегнетоэлектри-



**Рис. 2.** Топография поверхностей образцов П(ВДФ-ТрФЭ) (а) и П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ (б)

ческий фазовый переход при более низкой температуре. При высоких температурах распадается также и миграционная поляризация, поэтому при охлаждении максимумы диэлектрических проницаемостей для образцов П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ совпадают.

На рис. 2 показаны топографические изображения пленок П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТрФЭ) + 2 % УНТ. Видно, что поверхность сополимера при добавлении 2 % УНТ претерпевает изменение — появляется ламинарная структура, свойственная для полимерных пленок (см. рис. 2, б) [20]. Значения среднеквадратичной шероховатости для исследуемых образцов составили  $7,2 \pm 0,2$  и  $1,3 \pm 0,1$  нм соответственно. Таким образом, можно заключить, что внедрение в полимер углеродных нанотрубок ведет к существенному «сглаживанию» поверхности.

Поскольку кантилевер сканирующего зондового микроскопа имеет проводящее покрытие и находится в непосредственном контакте с поверхностью образца, он играет роль верхнего проводящего электрода, что дает возможность исследовать локальные эффекты переключения поляризации в точке контакта кантилевер — образец. Режим DART-PFM [21] позволяет получать локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, причем измеряются одновременно изменение фазы пьезоэлектрического отклика и деформация образца под действием постоянного электрического напряжения.

На рис. 3 представлены типичные зависимости сигнала фазы и локальной деформации от напряжения. Изменение фазы на  $180^\circ$  (см. рис. 3, а) говорит о полном переключении поляризации в исследуемых пленках. В то же время наблюдается асимметрия петель гистерезиса — петли смещены в область отрицательных напряжений, что связано с наличием внутренних полей, причем это более ярко выражено для чистого П(ВДФ-ТрФЭ) (кривая 1). Добавление УНТ несколько выравнивает значения коэрцитивных напряжений (кривая 2).

Схожие результаты были получены при исследовании пленок ПВДФ с добавлением оксида графена (ПВДФ + ОГ) [22]. Показано, что по сравнению с ПВДФ ориентированный образец ПВДФ + ОГ обладает намного лучшим пьезоэлектрическим откликом и добавка ОГ действительно усиливает образование

$\beta$ -фазы, тем самым делая петлю пьезоэлектрического гистерезиса симметричной.

Значения рассчитанного эффективного пьезоэлектрического коэффициента составили 5 [для чистого сополимера П(ВДФ-ТрФЭ)] и 30 пм/В (для образца с УНТ). Согласно формуле

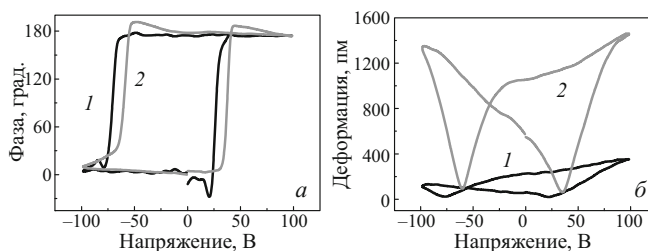
$$d_{ZZ} \sim \varepsilon P_S,$$

где  $P_S$  — спонтанная поляризация, можно утверждать, что образец с большей диэлектрической проницаемостью (П(ВДФ-ТрФЭ)+2%УНТ) имеет больший эффективный пьезокоэффициент.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение диэлектрической проницаемости композитных образцов обусловлено наличием проводящих включений в виде УНТ. Возможная причина наблюдаемого при нагреве сдвига температуры фазового перехода — возникновение миграционной поляризации за счет накопления зарядов на границе раздела полимер — УНТ. Методами сканирующей зондовой микроскопии визуализированы поверхности и получены значения среднеквадратичной шероховатости исследуемых образцов. Установлено, что внедрение в сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) УНТ приводит к уменьшению шероховатости поверхности. В режиме спектроскопии переключения локальной поляризации получены петли пьезоэлектрического гистерезиса. Рассчитанные эффективные пьезоэлектрические коэффициенты составили для чистого сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) 5, а для образца с добавлением 2% УНТ — 30 пм/В. Проведенные эксперименты как на макро-, так и на локальном уровнях показали, что включение УНТ в сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) улучшают его диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики.

## ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Tayi A. S. et al.** Room-temperature ferroelectricity in supramolecular networks of charge-transfer complexes / *Nature*. 2012. Vol. 488. N 7412. P. 485 – 489.
2. **Zhang G. et al.** Ferroelectric Polymer Nanocomposites for Room Temperature Electrocaloric Refrigeration / *Advanced Materials*. 2015. Vol. 27. N 8. P. 1450 – 1454.
3. **Heredia A. et al.** Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline  $\gamma$ -Glycine / *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22. N 14. P. 2996 – 3003.
4. **Rahman M. A. et al.** Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF — graphene nanocomposites / *Smart Materials and Structures*. 2013. Vol. 22. N 8. P. 085017.
5. **Heredia A. et al.** Preferred deposition of phospholipids onto ferroelectric P (VDF-TrFE) films via polarization patterning / *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43. N 33. P. 335301.
6. **Chae S. H., Lee Y. H.** Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics / *Nano Convergence*. 2014. Vol. 1. N 1. P. 1 – 26.



**Рис. 3.** Петли локального пьезоэлектрического гистерезиса для образцов П(ВДФ-ТрФЭ) (1) и П(ВДФ-ТрФЭ) + 2% УНТ (2): а и б — изменения фазы и деформации

7. **Geim A. K.** Graphene: status and prospects / *Science*. 2009. Vol. 324. N 5934. P. 1530 – 1534.
8. **Chen D. et al.** Electromagnetic and microwave absorbing properties of RGO@ hematite core-shell nanostructure/PVDF composites / *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 102. P. 126 – 131.
9. **Bhattacharya M.** Polymer Nanocomposites — A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers / *Materials*. 2016. Vol. 9. N 4. P. 262.
10. **Guan X. et al.** PZT/PVDF composites doped with carbon nanotubes / *Sensors and Actuators A: Physical*. 2013. Vol. 194. P. 228 – 231.
11. **Carabineiro S. A. C. et al.** Effect of the carbon nanotube surface characteristics on the conductivity and dielectric constant of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites / *Nanoscale Res. Lett.* 2011. Vol. 6. N 1. P. 1 – 5.
12. **Layek R. K. et al.** Physical and mechanical properties of poly (methyl methacrylate)-functionalized graphene/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric  $\beta$  polymorph formation / *Polymer*. 2010. Vol. 51. N 24. P. 5846 – 5856.
13. **Rahman M. A., Chung G. S.** Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties / *J. Alloys Compounds*. 2013. Vol. 581. P. 724 – 730.
14. **Adohi B. J. P. et al.** Measurement of the microwave effective permittivity in tensile-strained polyvinylidene difluoride trifluoroethylene filled with graphene / *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104. N 8. P. 082902.
15. **Tsonos C. et al.** Multifunctional nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles / *Polymer*. 2015. Vol. 5. P. 7.
16. **Jiang Z. Y. et al.** Enhanced ferroelectric and pyroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) with addition of graphene oxides / *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. N 20. P. 204101.
17. **Chiu K. C. et al.** Prominent electric properties of BiFeO<sub>3</sub> shells sputtered on ZnO-nanorod cores with LaNiO<sub>3</sub> buffer layers / *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24. N 22. P. 225602.
18. **Solnyshkin A. V. et al.** Anomalies of dielectric properties of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer films / *Physics of the Solid State*. 2008. Vol. 50. N 3. P. 562 – 567.
19. **Solnyshkin A. V., Kislova I. L.** Analysis of the Relaxor-Like Behavior in a Ferroelectric Copolymer P (VDF-TrFE) / *Ferroelectrics*. 2010. Vol. 398. N 1. P. 77 – 84.
20. **Solnyshkin A. V. et al.** Atomic force microscopy study of ferroelectric films of P (VDF-TrFE) copolymer and composites based on it / *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008. Vol. 2. N 5. P. 692 – 695.
21. **Rodriguez B. J. et al.** Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy / *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. N 47. P. 475504.
22. **Jiang Z. Y. et al.** Formation of piezoelectric  $\beta$ -phase crystallites in poly (vinylidene fluoride)-graphene oxide nanocomposites under uniaxial tensions / *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015. Vol. 48. N 24. P. 245303.