

УДК 541.64.537.3

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПИРОЭЛЕКТРИКОВ

© 1995 г. А. Ф. Клиничких, Н. Н. Матвеев

Воронежский лесотехнический институт  
394613 Воронеж, ул. Тимирязева, 8

Поступила в редакцию 25.02.94 г.

Развита теория поляризационного эффекта в кристаллизующихся пироэлектриках на примере ПДМС, кристаллизация которого происходит в неоднородном температурном поле. Наблюдаемый температурный коэффициент поляризации  $\gamma = \partial P / \partial T$  зависит от скорости кристаллизации и величины пироэлектрического коэффициента  $p$ , определяемого экстраполяцией к нулевой скорости кристаллизации. Найдена величина  $p$  для ПДМС, равная  $(2.07 \pm 0.46) \times 10^{-8}$  Кл/(м<sup>2</sup> К). Утверждается, что в кристаллической фазе (при однородном нагреве) ПДМС должен наблюдаться пироэлектрический эффект с таким значением  $p$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Под полимерными пироэлектриками будем понимать ВМС в кристаллическом состоянии, при этом точечная группа симметрии кристалла связана с одним из 10 полярных классов. При неизменной симметрии кристалла и однородном нагревании образца в таких веществах возможен пироэлектрический эффект, т.е. появление электрической поляризации  $P$  в образце при изменении его температуры [1].

Для одномерной цепочки ионов (рис. 1а) пироэлектрический эффект заключается в появлении тока во внешней цепи при однородном нагревании (или охлаждении) предварительно закороченного образца (рис. 1б, 1в).

Физической причиной пироэффекта является различная температурная зависимость параметров  $a$  и  $b$ , определяющих относительное положение ионов заряда  $q$  в решетке. Так, для цепочки на рис. 1а дипольный момент на единицу длины (эта величина пропорциональна поляризации  $P_0$ , умноженной на площадь боковой поверхности  $S$ ) есть

$$P_0 S \sim q \frac{b}{a+b} = q \frac{b/a}{1+b/a}. \quad (1)$$

При одинаковом законе изменения величин  $a$  и  $b$  с температурой величин  $a$  поляризации  $P_0 S$  на поверхности пластины (поверхностный заряд пластины) не изменяется, т.е. будет отсутствовать ток через гальванометр (рис. 1в) [2].

Принципиальным в данном подходе является вывод о возможности наблюдения тока связан-

ных зарядов ( $\partial P / \partial t$ ) во время процесса образования спонтанной поляризации (поляризационный эффект), т.е. при кристаллизации образца, а также при структурных переходах, приводящих к изменению значений параметров  $a$ ,  $b$ . Температурный коэффициент поляризации

$$\gamma = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (2)$$

зависит от условий проведения эксперимента, а для пироэффекта величина  $\gamma$  совпадает с пироэлектрическим коэффициентом вещества  $p$ , т.е. является постоянной данного материала [1, 2].

Цель настоящей работы – исследование поляризационного эффекта при кристаллизации полимерного пироэлектрика на примере ПДМС, а также нахождение его пироэлектрического коэффициента.

### ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

В основе развиваемой теории эффекта лежит предположение, что изменение поляризации  $\Delta P$  образца связано с двумя причинами. Во-первых,  $\Delta P$  обусловлено процессом кристаллизации полимера [3] и, во-вторых, различной температурной зависимостью параметров решетки  $a$  и  $b$  [1, 2].

Пусть  $n_0$  есть число цепей в образце, тогда поляризация  $P$  (рис. 1а) выражается как

$$P = \frac{n_0}{S} q \frac{b}{a+b}. \quad (3)$$

Изменение поляризации имеет вид

$$\Delta P = \frac{\Delta n_0}{S} q \frac{b}{a+b} + \frac{n_0}{S} q \frac{\Delta ba - b\Delta a}{(a+b)^2}. \quad (4)$$

Величина  $\Delta n_0$  обусловлена процессом кристаллизации полимера, а  $\Delta a$  и  $\Delta b$  представляют собой изменения равновесных расстояний между положительными и отрицательными зарядами в цепочке, происходящими при изменении температуры. Если  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – коэффициенты линейного расширения соответствующих решеток, то

$$\Delta a = \beta_1 \Delta T, \quad \Delta b = \beta_2 \Delta T. \quad (5)$$

Подставляя выражение (5) в формулу (4), получаем основное уравнение поляризационного эффекта:

$$\Delta P = \left( \frac{\Delta n_0}{\Delta TS} q \frac{b}{a+b} + \frac{n_0}{S} q \frac{a\beta_2 - b\beta_1}{(a+b)^2} \right) \Delta T, \quad (6)$$

определяющего связь наблюдаемого температурного коэффициента поляризации  $\gamma$  с параметрами модели

$$\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta n_0}{\Delta TS} q \frac{b}{a+b} + \frac{n_0}{S} q \frac{a\beta_2 - b\beta_1}{(a+b)^2}. \quad (7)$$

В условиях пироэффекта пироэлектрический коэффициент в рамках рассматриваемой модели определяется выражением

$$p = \frac{n_0}{S} q \frac{a\beta_2 - b\beta_1}{(a+b)^2}. \quad (8)$$

Если  $n_k$  – число цепей в кристаллической фазе, а соотношение

$$P_k = \frac{n_k}{S} q \frac{b}{a+b} \quad (9)$$

определяет величину спонтанной поляризации в кристаллической фазе, то температурный коэффициент поляризации принимает вид

$$\gamma = p + \alpha P_k, \quad (10)$$

где  $\alpha = \frac{1}{n_k} \frac{\Delta n_0}{\Delta T}$  – скорость кристаллизации.

Величина  $\gamma$  определяется плотностью тока  $j(T)$ , текущего через гальванометр в токовой схеме проведения измерений (рис. 1в). Экстраполяция температурного коэффициента поляризации на нулевую скорость кристаллизации позволяет оценить величину пироэлектрического коэффициента кристаллизующегося пироэлектрика.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор ПДМС в качестве объекта исследований обусловлен рядом причин. Это – линейный

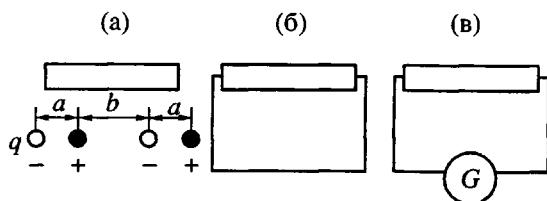


Рис. 1. Принцип токовой схемы наблюдения пироотклика: а – линейная структура распределения зарядов в пластине, вырезанной перпендикулярно полярной оси; б – замыкание образца приводит к компенсации поверхностных зарядов пластины и обращает в нуль макроскопическое поле внутри пластины; в – при изменении температуры пластины во внешней цепи будет наблюдаваться пироэлектрический ток.

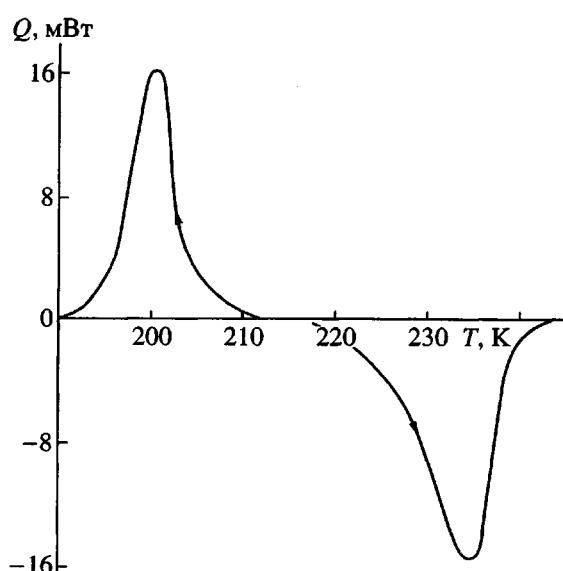


Рис. 2. Термограмма ДСК при кристаллизации и плавлении ПДМС.

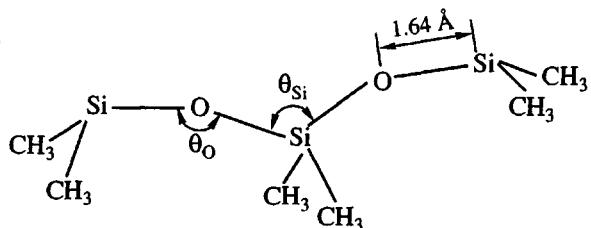


Рис. 3. Конформация цепи ПДМС.

полимер, испытывающий фазовые переходы плавления и кристаллизации в определенных температурных областях<sup>1</sup> (рис. 2); для него были впервые экспериментально получены и наиболее

<sup>1</sup> Выражаем благодарность В.М. Лактионову за помощь при снятии кривой ДСК.

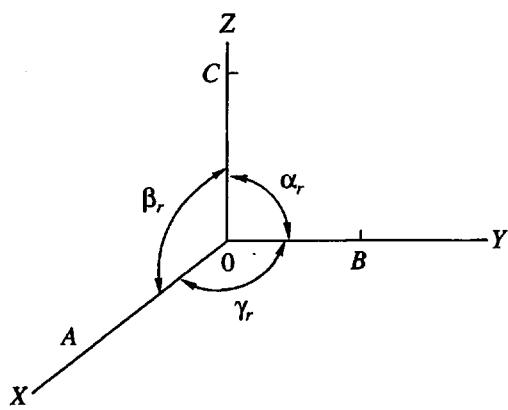
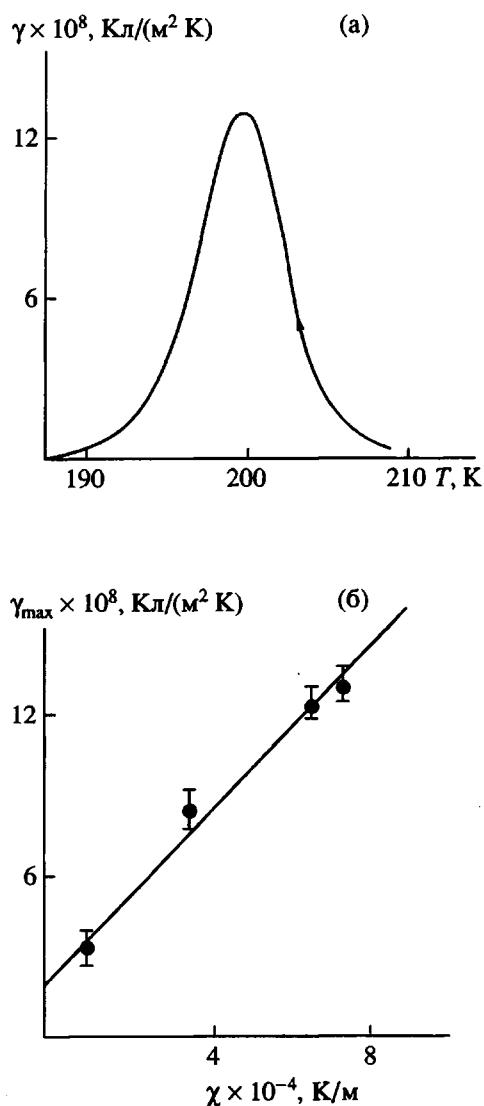


Рис. 4. Выбор кристаллографических осей.

Рис. 5. Температурный коэффициент поляризации ПДМС в области кристаллизации: а – температурная зависимость  $\gamma(T)$ , б – зависимость  $\gamma_{\max}$  от величины градиента температуры.

полно исследованы особенности поляризационного эффекта [4].

Конформация цепи ПДМС в расплаве с центром у атома кремния имеет вид (рис. 3), где  $d_{\text{SiO}} = 1.64 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{Si}} = 110^\circ$ ,  $\theta_{\text{O}} = 143^\circ$  [5]. Кристаллическая структура ПДМС представляет собой вытянутую спираль, у которой величина проекции связи Si–O на ось спирали составляет 0.69 Å. Кристаллическая ячейка ПДМС относится к моноклинной сингонии с параметрами  $A = 13.0 \text{ \AA}$ ,  $B = 8.3 \text{ \AA}$ ,  $C = 7.75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = 90^\circ = \gamma_r \neq \beta_r = 60^\circ$  (рис. 4) [6].

Неравенство валентных углов  $\theta_{\text{Si}} \neq \theta_{\text{O}}$  и тот факт, что в одной ячейке располагается до четырех – шести связей Si–O, приводит к тому, что кристаллическая структура ПДМС может иметь направления, вдоль которых имеется нескомпенсированность положительных и отрицательных зарядов. Если таким направлением будет ось  $0Y$ , то соответствующий полярный класс будет 2 (в международных обозначениях). Для класса  $m$  полярное направление будет иметь произвольное направление в плоскости  $XOZ$ .

В условиях эксперимента [4], когда кристаллизация происходит во внешнем неоднородном температурном поле, полярное направление (как в классе 2, так и в классе  $m$ ) задается направлением градиента температуры

$$\chi = \partial T / \partial Z$$

при этом классы 2 и  $m$  будут различаться способом укладки спиралей макромолекулы относительно направления градиента

Отметим, что влияние третичного пироэффекта, обусловленного взаимосвязью линейного расширения и пьезоэффекта [1], в данном случае гораздо меньше влияния температурного градиента, задающего направление и скорость роста кристаллитов. Поэтому анализ экспериментальных данных будем проводить в рамках описанной модели.

Эксперимент проводился по методике, изложенной в работах [4, 7]. Поляризационный эффект состоит в том, что наблюдается ненулевой температурный коэффициент поляризации при кристаллизации ПДМС. Так, наблюдаемый температурный коэффициент поляризации ПДМС в температурной области кристаллизации (189–213 K) имеет вид, показанный на рис. 5а, причем он зависит от градиента температуры (рис. 5б). Скорость кристаллизации пропорциональна приложенному градиенту температуры  $\chi$ , поэтому величина  $\gamma$  также должна быть линейной функцией  $\chi$  (10):

$$\gamma = p + \chi \frac{hP_k}{T_k^2}, \quad (11)$$

где  $h$  – эффективная толщина образца. Обработка данных по методу наименьших квадратов дает

значения коэффициентов в уравнении (11), рассматриваемом как регрессионное уравнение  $\gamma$  от  $\chi$ ,

$$p = [2.07 \pm 0.46] \times 10^{-8} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \text{ К});$$

$$\frac{hP_\kappa}{T_\kappa^2} = [1.40 \pm 0.08] \times 10^{-12} \text{ Кл}/(\text{м} \text{ К}^2) \quad (12)$$

с доверительной вероятностью 90%.

Ненулевое значение пироэлектрического коэффициента для ПДМС свидетельствует о наличии пироэлектрических свойств этого материала в кристаллической фазе. Такой вывод основан на анализе только процесса кристаллизации, что является отличительной чертой методики, используемой в данной работе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован поляризационный эффект, имеющий место при кристаллизации полимерных пироэлектриков и заключающийся в появлении тока связанных зарядов во время процесса образования спонтанной поляризации. На примере ПДМС, кристаллизацию которого проводили во внешнем неоднородном температурном поле, показано, что наблюдаемый температурный коэффициент поляризации  $\gamma = \partial P / \partial T$  зависит как от скорости кристаллизации  $\alpha$ , так и от различной температурной зависимости параметров решетки. Величина пироэлектрического коэффициента  $p$  для ПДМС оказалась равна  $(2.07 \pm 0.46) \times 10^{-8} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \text{ К})$ . При этом утверждается, что при однородном нагревании в кристаллической фазе у ПДМС должен наблюдаться пироэлектрический эффект с таким значением  $p$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

А.Ф. Клинских выражает благодарность Международному научному фонду Сороса за поддержку исследований в 1993 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., 1968.
2. Таганцев Д.К. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. № 3. С. 423.
3. Клинских А.Ф., Матвеев Н.Н. // Тез. докл. II Всеобщего семинара по полимерным и композиционным сегнето-, пьезо-, пироматериалам и электретам в ускорении научно-технического прогресса. Черкассы, 1989. С. 57.
4. Матвеев Н.Н. // Дис. ... канд. наук. Воронеж. 1987. 173 с.
5. Лазарев А.Н., Игнатьев И.С., Тенишева Т.Д. Колебания простых молекул со связями Si—O. Л., 1980.
6. Von G. Damaschun // Kolloid Z. 1962. B. 180. S. 65.
7. Сеслер Г. Электреты. М.: Мир, 1983.

## Polarization Effect During Crystallization of Pyroelectric Polymers

A. F. Klinskikh and N. N. Matveev

Voronezh Institute of Forest Technology, ul. Timiryazeva 8, Voronezh, 394613 Russia

**Abstract** – A theory of polarization effect is developed for pyroelectric polymers, such as PDMS crystallizing in an inhomogeneous temperature field. The temperature coefficient of polarization  $\gamma = \partial P / \partial T$  depends on the crystallization rate and the pyroelectric coefficient  $p$ . The latter quantity is determined by extrapolation to the zero crystallization rate; the estimated  $p$  value of PDMS is  $(2.07 \pm 0.46) \times 10^{-8} \text{ C}/(\text{m}^2 \text{ K})$ . It is expected that the crystal phase of PDMS would exhibit a pyroelectric effect with this  $p$  value during uniform heating.