

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Федосов С. Н. і Сергєєва О. Є.

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІМЕРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ І
КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

Одеса 2018

ББК
УДК 544.275.7-036.7

Рекомендовано до друку Науковою Радою Одеської національної академії харчових технологій. Протокол № від березня 2018 р.

Ф 338 Федосов, Сергій Никифорович
Електрофізичні властивості полімерних сегнетоелектриків і композитів на їх основі / Федосов С.Н., Сергєєва О.Є. Одес. нац. акад. харчових технологій
Одеса: ТЕС, 2018. – 195 с.
ISBN

В монографії розглядаються фізичні процеси формування і перемикання сегнетоелектричної поляризації в полімерних сегнетоелектриках, а також релаксація сформованої поляризації в ізотермічних і термостимульованих умовах. Отримані важливі експериментальні і теоретичні результати, які дозволяють зрозуміти природу вказаних явищ і науково обґрунтувати практичні рекомендації з режимів електризації і діапазонів експлуатації п'єзо та піроелектричних приладів на основі полімерних сегнетоелектричних плівок.

Книга призначена для бакалаврів, магістрів, докторів філософії і наук, які працюють в області фізики електретів, полімерних діелектриків і сегнетоелектриків.

Рецензенти: Вікулін І.М., д.ф.-м.н., проф., лауреат Державних премій СРСР та України

Сминтина В.А., д.ф.-м.н., проф., академік АН ВО України. заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України

Ф
ББК
УДК 544.275.7-036.7

ISBN

ЗМІСТ

	Вступ.....	6
	Розділ 1. Основні характеристики полімерних сегнетоелектриків.....	9
1.1	Структура і фізичні властивості плівок полівініліденфториду і його сополімерів.....	9
1.2	Коротка характеристика досліджуваних матеріалів.....	12
1.3	Ефективна провідність плівок ПВДФ.....	13
1.4	Методика розрахунку діелектричної проникності аморфної і кристалічної фази ПВДФ.....	16
1.5	Методика електризації зразків полімерних сегнетоелектриків.....	17
1.6	Застосування полімерних сегнетоелектриків.....	20
	Розділ 2. Формування поляризованого стану.....	22
2.1	Перенесення заряду і формування поляризації в полімерних сегнетоелектриках.....	22
2.2	Методика зняття квазістаціонарних вольтамперних характеристик.....	25
2.3	Вольт-амперні характеристики.....	25
2.4	Розподіл складових повного електричного зміщення при електризації в режимі постійної напруги.....	30
2.5	Ізотермічна кінетика електретного потенціалу в електризованих плівках ПВДФ.....	34
2.6	Феноменологічна модель формування поляризації в полімерному сегнетоелектрику при постійному зарядному струмі.....	39
	Розділ 3. Перемикання поляризації.....	49
3.1	Метод вивчення перемикання сегнетоелектричної поляризації.....	49
3.2	Перемикання сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ...	50

3.3	Особливості перемикання поляризації в сополімері	54
3.4	Модель перемикання поляризації в ПВДФ в режимі постійної напруги.....	56
	Розділ 4. Профілі поляризації.....	71
4.1	Розподіл поляризації по товщині сегнетоелектричних полімерних плівок.....	71
4.2	Методика дослідження профілю поляризації в електризованих полімерних сегнетоелектрика.....	74
4.3	Просторовий розподіл поляризації в плівках ПВДФ	
4.3.1	Динаміка профілю поляризації в плівках ПВДФ при електризації і перемиканні в середніх полях, близьких до коерцитивного.....	77
4.3.2	Неможливість повного перемикання неоднорідно поляризованого сегнетоелектричного полімеру.....	
4.3.3	Динаміка профілю поляризації в плівках ПВДФ при електризації в сильних полях.....	81
4.4	Модель формування профілю поляризації в режимі постійної напруги.....	
4.5	Профіль поляризації у плівках П(ВДФ-ТФЕ), електризованих в коронному розряді.....	93
4.6	Термостабільність поляризації в сополімері П(ВДФ-ТФЕ).....	106
	Розділ 5. Термостимульовані процеси.....	113
5.1	Термостимульована деполяризація полімерних сегнетоелектриків.....	113
5.2	Термостимульована струмова спектроскопія.....	118
5.3	Поділ процесів релаксації гомо- і гетерозаряду по кривих струму ТСД.....	119
5.4	Термостимульована поляризація плівок ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ).....	121
5.5	Струми термостимульованої деполяризації в ПВДФ.....	127
5.6	Розподіл складових струму деполяризації в ПВДФ, обумовлених релаксацією гомозаряду і гетеро заряду.....	132

5.7	Ізотермічні і термостимульовані процеси в композитах на основі ПВДФ і сегнетокераміки	139
	Розділ 6. Піроелектричний ефект.....	147
6.1	Піроелектричний ефект в полімерних сегнетоелектриках.....	147
6.2	Методика вимірювання піроелектричного коефіцієнта.....	150
6.3	Піроелектрична активність ПВДФ і перемикаання поляризація.....	151
6.4	Піроактивність композитів на основі ПВДФ.....	155
	Розділ 7. Технологічні операції створення сенсорів і особливості їх конструкції.....	157
7.1	Основні етапи створення сенсорі.....	157
7.2	Активация поверхні сегнетоелектричних полімерів перед нанесенням електродів.....	158
7.3	Нанесення електродів.....	160
7.4	Електричні особливості і характеристики сенсорів	161
7.5	Характеристики механічних властивостей сенсорів	162
7.6	Конструювання електричних виводів в сенсорах....	163
7.7	Частотний діапазон роботи сенсора.....	164
7.8	Вплив навколишнього середовища на характеристики сенсорів.....	164
7.9	Концепція електричного кола в режимі роботи сенсору..	166
7.10	Електризація плівок для створення залишкової поляризації.....	169
7.11	Розміри, форма і конструкція сенсору.....	171
7.12	Робочі характеристики п'єзоелектричного сенсора..	171
7.13	Вплив температури на робочі характеристики сенсорів.....	174
	Висновки.....	178
	Література.....	182

ВСТУП

Сегнетоелектричні полімери і композити на їх основі мають перспективи широкого застосування в пристроях електронної техніки, таких як електроакустичні перетворювачі, сенсори тиску і температури, різні детектори. Незважаючи на те, що вже були реалізовані багато пристроїв на основі сегнетоелектричних полімерів, є питання, які поки залишаються без відповіді. Для впровадження сегнетоелектричних полімерів у промислову технологію необхідно підвищити надійність і стабільність електрофізичних властивостей цих матеріалів. Саме цим питанням присвячена ця монографія.

Типовими полімерними сегнетоелектриками є полівініліден фторид (ПВДФ) і його сополімери, що проявляють після певної обробки сегнето-, п'єзо- і піроелектричні властивості. До числа основних переваг таких матеріалів відноситься висока величина п'єзо- і піроелектричних модулів, що обумовлює можливість їх практичного застосування. Інша цінна якість, яка важко реалізовується в неорганічних матеріалах, це широка смуга частот, в якій може працювати активний елемент, створений на основі ПВДФ. Можливість застосування великих площ і досить прості способи виготовлення тонких плівок дозволяють віднести ПВДФ до розряду перспективних матеріалів для створення нових класів реєструючих приладів. Гнучкість плівок ПВДФ і їх акустичний імпеданс, близький до імпедансу біологічної тканини, ставлять ПВДФ та його сополімери поза конкуренцією в порівнянні з іншими матеріалами при розробці різного роду медичних датчиків.

На відміну від звичайних полімерів і кристалічних сегнетоелектриків, властивості полімерних сегнетоелектриків істотно відрізняються через наявність поряд з кристалітами і аморфної фази. Незважаючи на досить велику кількість робіт, питання про взаємозв'язок поляризації в полімерних сегнетоелектриках з об'ємним зарядом досі залишається відкритим і вимагає проведення додаткових досліджень.

Розподіл поляризації по товщині полімерних плівок з сегнетоелектричними властивостями грає важливу роль в їх поведінці при роботі в якості піро-і п'єзоперетворювачів, проте не дивлячись на великий обсяг фактичного матеріалу, це явище систематично не досліджувалося. Незрозумілі причини появи неоднорідною поляризації і невідомі надійні способи її підвищення. Дуже мало відомо про динаміку формування профілю поляризації, яка може бути ви-

вчена тільки із застосуванням вимірювань безпосередньо в процесі електризації плівок.

Термостимульована деполяризація (ТСД) полімерних сегнетоелектриків, як показав аналіз чисельних опублікованих даних, може дати важливу інформацію про релаксацію поляризованого стану, однак через відсутність теорії струмів ТСД в полімерних сегнетоелектриках, інтерпретація отриманих даних дуже довільна. Крім того, можливості методу ТСД не до кінця використані. Зокрема рідко застосовуються такі модифікації, як використання діелектричної вставки, не існує методу надійного розподілу вкладу в вимірюваний струм ТСД релаксації гомо- і гетерозаряду, рідко використовуються режими термостимульованої поляризації і метод термічних вікон. Практично відсутні роботи про вплив на струми ТСД окремо кристалічної і аморфної фази.

Аналіз надрукованої літератури показав, що вивчення піроелектричного ефекту в полімерних сегнетоелектриках крім важливих для практичного застосування даних про величину і стабільності пірокоефіцієнтів надає можливість досліджувати важливі характеристики поляризованого стану. Особливо перспективно дослідження піроелектрики паралельно з вивченням формування та релаксації поляризованого стану, з іншими ізотермічними і термостимульованими процесами. Ці можливості до кінця не використані.

Щодо піроактивності композитів на основі ПВДФ, в літературі дуже мало даних з цього питання, не дивлячись на його наукову та практичну важливість, оскільки основною перспективною галуззю застосування таких композитів є якраз піро-і п'єзоелектричні перетворювачі. На жаль, дуже мало уваги приділялося вивченню спільності фізичної природи багатьох явищ в полімерних сегнетоелектриках і в композитах. Це стосується в першу чергу до впливу несегнетоелектричної фази в цих групах матеріалів на формування і релаксацію поляризованого стану, на механізм появи деполяризуючого поля при електризації і можливості його ефективної нейтралізації.

Відомо, що застосування полімерних сегнетоелектриків і композитів вже зараз надзвичайно широке. У той же час, більш широке впровадження у виробництво нових видів датчиків і перетворювачів гальмується недостатніми знаннями про потенційні можливості цих матеріалів, які зможуть стати більш ясними тільки при розумінні механізму формування та релаксації поляризованого стану. Саме ці знання дозволять прогнозувати і отримувати високі зна-

чення сегнетоелектричної поляризації і залежних від неї піро-і пьезокоефіцієнтів, забезпечити їх високу часову і температурну стабільність, розширити діапазон робочих частот і температур.

В даний час поряд з докладними дослідженнями структури полімерних сегнетоелектриків і їх широким застосуванням немає ясності в розумінні важливих процесів формування поляризованого стану і електричної релаксації, а також їх взаємозв'язку з піро- і п'єзоелектричним ефектом. Недостатньо досліджені особливості застосування термостимульованої поляризації і деполяризації до полімерних і композиційних сегнетоелектриків, особливо електризація в коронному розряді. Це відноситься як до методики вимірювань, так і до інтерпретації отриманих результатів.

Мета досліджень, які лягли в основу цієї монографії, полягала у встановленні механізмів процесу формування поляризованого стану а також його релаксації в ПВДФ і його сополімері з тетрафторетиленом П(ВДФ-ТФЕ), а також в композитах на їх основі. Закономірності процесів формування поляризації і її релаксації досліджувалися шляхом вивчення кінетики електретного потенціалу при електризації плівок і після її завершення, а також вимірювання абсорбційних і термостимульованих струмів поляризації і деполяризації. Для виявлення механізму переносу заряду використовувався метод вольт-амперних характеристик. Зондування параметрів релаксаційних процесів проводили шляхом фракційної електризації з подальшою термостимульованою деполяризацією. Для вивчення явища піроактивності застосовані квазістатичний і динамічний методи. Розподіл поляризації і об'ємного заряду по товщині плівок вивчався головним чином методом п'єзоелектрично генерованої сходинки тиску (ПГСТ).

Основні експериментальні дослідження проведені на плівках ПВДФ, як найбільш типовому полімерному сегнетоелектрику, причому досліджені два види плівок – одновісно і двовісно орієнтовані. Частина досліджень проведена на плівках сополімеру вініліденфториду з тетрафторетиленом П(ВДФ-ТФЕ). В якості способу зарядки в основному застосовано коронно розрядний тріод з вібруючою управляючою сіткою. Виготовлені і досліджені також зразки композитів ПВДФ-ЦТС і ПВДФ-ВаTiO₃.

Отримані наукові результати дозволяють сформулювати практичні рекомендації по оптимальних режимах електризації сегнетоелектричних полімерних плівок, які забезпечують отримання високої і стабільної залишкової поляризації.

1. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРНИХ СЕГНЕТООЛЕКТРИКІВ

1.1. Структура і фізичні властивості ПВДФ і його сополімерів

Полівініліденфторид (ПВДФ) – це лінійний полімер, який має хімічну формулу $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$. Молекули ПВДФ складаються з 10^3 - 10^4 повторюваних елементарних осередків $(\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-})$, що відповідає молекулярній масі 10^5 - 10^6 . ПВДФ і сополімери є напівкристалічними матеріалами, тобто містять аморфну фазу і розсіяні в ній кристаліти. Аморфна фаза при кімнатній температурі знаходиться в рідко-в'язкому стані, тому що температура склування T_g має порядок мінус 40-50 °С. При охолодженні розплаву деякі молекулярні ланцюги складаються, утворюючи кристали (ламели), в яких ділянки макромолекулярних ланцюгів розташовуються зигзагоподібно, тому що ланцюги багаторазово складаються, причому одна макромолекула може проходити і через кристалічну, і через аморфну фазу [144].

Кристалітами є цеглоподібні блоки, які розташовані паралельно напрямку механічної витяжки (1) довжиною 5,9-7,6 нм, висотою 2,5 нм і товщиною 3,7 нм, які розділені проміжками (0,4-0,7 нм) аморфної фази (рис. 1.1), і складаються з 1-3 полімерних ланцюгів [145].

Макроскопічна структура ПВДФ показана на рис. 1.2 [144]. Полімерний ланцюг складається з мономерних ланок $\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$, кожна з яких має великий дипольний момент $\mu=7\cdot 10^{-30}$ Кл·м (2,1 D), обумовлений просторово-симетричним розташуванням позитивно заряджених атомів H і негативно заряджених атомів F . Для ПВДФ характерний поліморфізм з двома основними кристалічними фазами $-\alpha$ і β , яким відповідають два типи конформації полімерного ланцюга. У кристалітах α -фази, що утворюються при кристалізації ПВДФ з розплаву в звичайних умовах [9], ланцюги в кристалітах укладаються антипаралельно, тому сумарний дипольний момент одиниці об'єму дорівнює нулю, тобто α -фаза є неполярною.

При орієнтаційній витяжці ПВДФ або під дією сильного електричного поля [58] неполярна α -фаза перетворюється в полярну β -фазу, в якій полімерні ланцюги мають форму плоского зигзагу (рис. 1.2). Всі молекулярні диполі вздовж ланцюга орієнтовані в одному напрямку, а ланцюги в кристалітах укладаються паралельно один одному. В результаті утворюється сильно полярна β -фаза зі спон-

танною сегнетоелектричною поляризацією, так що напрямок поляризації може бути змінений під дією електричного поля. Розрахунок показує, що величина спонтанної поляризації в β -фазі становить $P_0=130$ мКл/м².

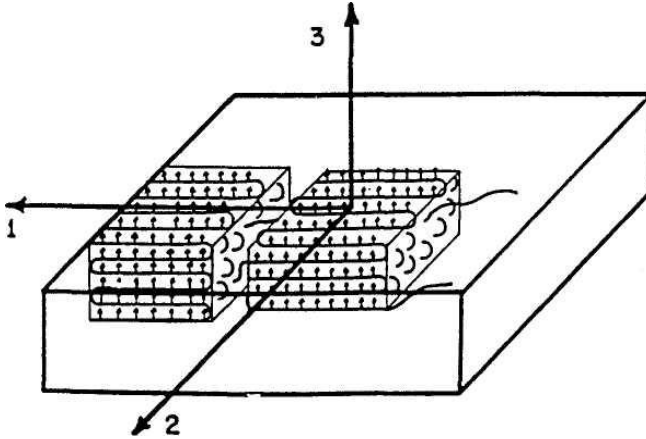


Рис.1.1 Схема розташування кристалітів в плівці ПВДФ. 1 – напрямок орієнтаційної витяжки, 2 – латеральний напрямок, 3 – вісь поляризації

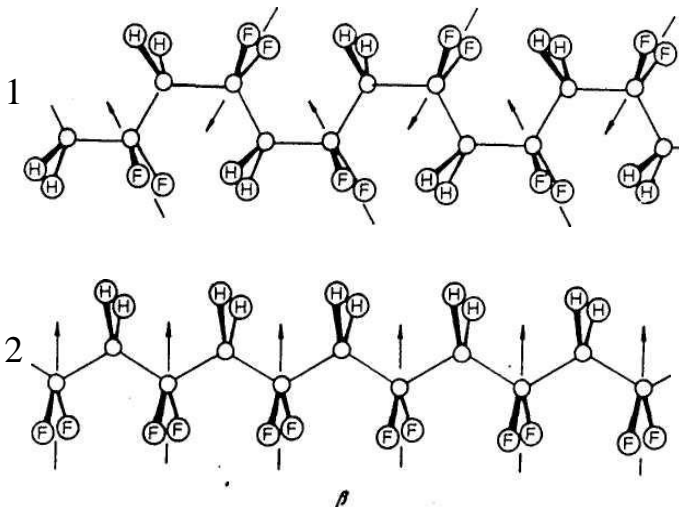


Рис. 1.2 Схема розташування атомів в кристаллітах α - і β - фази ПВДФ

Кристалічна решітка β -фази в ПВДФ орторомбічна, але близька до гексагональної [92] з періодами решітки $a=0,858$ нм, $b=0,791$ нм і $c=0,256$ нм. У плівках ПВДФ співвідношення між α - і β -фазами залежить від механічної витяжки та термообробки [3], а також від дії електричного поля [206].

Крім ПВДФ сегнетоелектричними властивостями володіють його сополімери з трифторетіленом (ТрФЕ) і тетрафторетіленом (ТФЕ), причому в сополімерах П(ВДФ-ТрФЕ) і П(ВДФ-ТФЕ) кристалізація відбувається відразу в полярній β -фазі і тому відпадає необхідність у орієнтаційній витяжці.

Протягом ряду років дослідження плівок ПВДФ і сополімерів проводились в Троїцькому інституті інноваційних і термоядерних досліджень [10,126,127]. Із досліджень було встановлено, що формуванням конформаційної структури ланцюгів ПВДФ можна управляти, регулюючи частку "неправильних" приєднань типу голова до голови (хвіст до хвоста). Полярні модифікації ПВДФ можна отримати шляхом його кристалізації з розчинів в специфічних розчинниках. Твердофазні перетворення можна ініціювати за допомогою деформацій розтягування і стиснення (в певних температурних режимах), високих електричних полів і радіаційних впливів. Було також встановлено, що перехід Кюрі в залежності від складу сополімерів може мати характер фазового переходу як першого, так і другого роду. Виявлено вплив морфології ПВДФ на ряд сегнетоелектричних характеристик.

В інституті кристалографії ім. А.В. Шубнікова РАН проводили дослідження надтонких плівок ПВДФ, отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт [1,2,11,88,127], які представляють великий інтерес як для науки, так і для техніки. Дослідження плівок Ленгмюра Блоджетт проводять також на кафедрі фізики полімерів і кристалів МГУ [15]. В інституті фізики НАН Азербайджану досліджували композиційні матеріали на основі полімерів і кераміки [7,8]. Був визначений взаємозв'язок між структурними і електрофізичними параметрами композитів на основі ПВДФ, П(ВДФ-ТФЕ) і ЦТС.

Деякі фізичні властивості ПВДФ і П (ВДФ-ТФЕ) наведені в табл. 1.1 [18,125]. Для порівняння в цій же таблиці наведені властивості цирконату-титанату свинцю (ЦТС) та титанату барію (BaTiO_3), які застосовані нами в якості наповнювачів при утворенні композитів ПВДФ-ЦТС та ПВДФ- BaTiO_3 . Як видно з табл. 1.1, сегнетополімери перевершують неорганічні сегнетоелектрики по механічних властивостях. В той же час, за величинами p' езо і піроко-

ефіцієнтів вони програють, що зумовлює необхідність подальших досліджень з метою покращення цих важливих параметрів.

Таблиця 1.1

Деякі фізичні властивості сегнетоелектричних полімерів і кристалічних сегнетоелектриків [18,125]

Властивості	ПВДФ	П(ВДФ-ТФЕ)	ЦТС	BaTiO ₃
Густина, кг/м ³	1800	1900	7800	5700
Температура плавлення кристалітів, °C	178	134-155		
Модуль пружності, ГПа	1,3-2,0	1,5-2,5	80	110
Термічний коефіцієнт розширення, 10 ⁻⁵ К ⁻¹	8-12	11-15	1	0,8
Питома теплоємність, кДж/кг.К	1,38	-	0,4	0,5
Питомий опір, 10 ¹¹ Ом·м	0,1-100	1-10 ³	1-10	0,1
Діелектрична проникність (1 кГц)	8-14	9-11	200-2000	1600
Електрична міцність, МВ/м	130	100	1-10	10
Тангенс кута діелектричних втрат (1 кГц)	0,02	0,02	0,005	0,005
П'єзокоефіцієнт, d_{33} , пКл/Н	20-40	15-30	—	—
d_{31} , пКл/Н	60	25	100-300	80
g_{31} , В·м/Н	0,18	0,16	—	—
e_{33} , Кл/м ²	0,16	0,23	15	-
g_{33} , В·м/Н	0,32	0,38	0,017	-
Пірокоефіцієнт, мкКл/м ² К	30-40	30-50	50-300	200
Коерцитивне поле, МВ/м	35-100	40	0,1	0,1
Електромеханічний коефіцієнт зв'язку, %	10-15	10-15	30	21
Швидкість звуку, км/с	2,25	2,5	4,6	-
Акустичний імпеданс 10 ⁶ кг/м ² с $Z_{H_2O}=1.5/10^6$ кг/м ² с	4	4,5	40	-
Показник піроелектричної добротності p/ε , мкКл/м ² ·К	5	5,3	0,6	0,13

1.2. Коротка характеристика досліджуваних матеріалів

Нами були досліджені плівки деяких важливих полімерних сегнетоелектриків, а саме полівініліденфториду (ПВДФ), його сополімерів з тетрафторетіленом П(ВДФ-ТФЕ) і трифторетіленом

П(ВДФ-ТрФЕ), а також композиційні матеріали ПВДФ-ЦТС і ПВДФ-ВаTiO₃. Зразки плівок ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ) товщиною 20-30 мкм з дослідних партій, отримані на хімічному концерні "Пластполімер", Санкт-Петербург, були виготовлені методом екструзії з наступним одновісним орієнтуванням (витяжкою) в співвідношенні 1:4 при температурі 100 °С з подальшим відпалом при температурі 120 °С протягом 1 години. Ступінь кристалічності плівок ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ) за даними виробника становила (47±3)%. Розміри кристалітів за результатами рентгенівського аналізу мали такі значення: $L_{\alpha}=96\pm6$ А, $L_{\beta}=70\pm8$ А.

Процентний вміст тетрафторетілену в П(ВДФ-ТФЕ) становив 5-10%. Двовісно орієнтовані плівки ПВДФ фірми Kureha мали товщину 12,5 мкм. Плівки П(ВДФ-ТрФЕ) виробництва фірми Solvay мали товщину 9 мкм. Для визначення співвідношення між неполярною α -фазою і сегнетоелектричною β -фазою були досліджені спектри пропускання та відбивання всіх видів плівок в діапазоні 400-650 см⁻¹ за допомогою ІК спектрометра FT-IR Perkin-Elmer 1750 з перетворенням Фур'є. За величиною піків при 535 і 510 см⁻¹ встановлено, що в ПВДФ (Пластполімер) співвідношення між α і β становило 43:57, в ПВДФ (Kureha) – 30:70, в П(ВДФ-ТФЕ) і П(ВДФ-ТрФЕ) -5:95. Зразки композитів ПВДФ-ЦТС і ПВДФ-ВаTiO₃ були виготовлені методом гарячого пресування суміші порошків сегнетокераміки ЦТС-19 або ВаTiO₃ і полімеру при об'ємній частці кераміки відповідно 40% і 70% і середньому розмірі частинок близько 10 мкм. При виготовленні композитів були використані два види полімеру ПВДФ, які відрізнялись концентрацією іоногенних кінцевих груп і мали при температурі 20 °С різний питомий опір – 10¹⁰ Ом·м і 10¹² Ом·м. Зазначені композити були обрані в якості модельних, так щоб в одному випадку (ЦТС-19) точка Кюрі наповнювача (290 °С) була значно вища за температуру плавлення полімеру (160-170 °С), а в іншому (ВаTiO₃) точка Кюрі (120 °С) була нижча за температуру плавлення. Обидва неорганічні сегнетоелектрики у вигляді кераміки широко застосовуються в техніці для виготовлення п'єзо- та піроелектричних перетворювачів.

1.3. Ефективна провідність плівок ПВДФ

Федосов і фон Сеггерн [192] встановили, що провідність грає істотну роль у формуванні та релаксації сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ. Тому її експериментальне визначення є надзви-

чайно важливим. У зв'язку з цим, були розроблені два методи визначення провідності, а саме за величиною залишкової напруги на вимірювальному конденсаторі після повторної електризації поляризованого зразка і короткого замикання і по нахилу кривих повного зміщення при тривалому впливі напруги.

Якщо до зразка товщиною d і площею A була прикладена постійна напруга V протягом часу t , а потім зразок був замкнений накоротко протягом досить тривалого часу, то на вимірювальному конденсаторі C_o збережеться залишкова напруга ΔV_o

$$\Delta V_o = \frac{V \cdot t \cdot A}{C_o d} g \quad (1.1)$$

Знаючи величини V , t , A , C_o , d і вимірюючи ΔV_o на досліді, знаходимо питому провідність g і її залежність від напруги

$$g = \frac{C_o \cdot d \cdot \Delta V_o}{V \cdot t \cdot A} \quad (1.2)$$

Слід зазначити, що при цьому не постулюється застосовність закону Ома, який передбачає сталість питомої провідності і пропорційність між струмом і напругою.

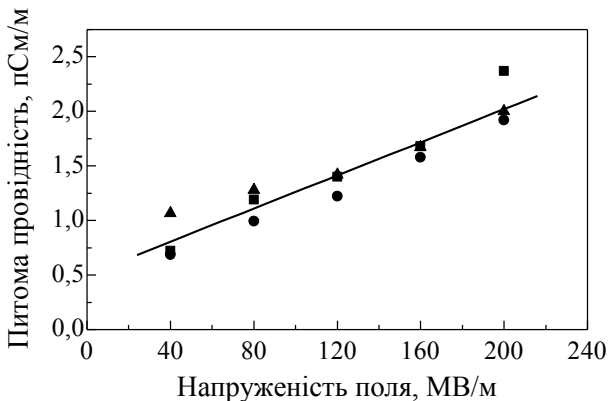


Рис. 1.3 Ефективна провідність ПВДФ, розрахована на основі експериментальних кінетик зсуву при впливі напруг різної величини протягом 50 і 150 с методом залишкової напруги на вимірювальному конденсаторі й методом нахилу графіка зсуву.

Залежність $g(V)$ показана на рис. 1.3. Незважаючи на розкид експериментальних точок, залежність провідності від напруженості поля близька до лінійної, що підтверджує квадратичну залежність струму від напруги, характерну для інжекційних струмів, обмежених об'ємним зарядом.

У другому методі визначення ефективної провідності ми використовували лінійні ділянки графіків кінетики повного зміщення при тривалому впливі напруги на вже повністю поляризовані зразки. При цьому передбачається, що зростання вимірюваного зміщення обумовлене накопиченням заряду на вимірювальному конденсаторі за рахунок струму провідності

$$I = gAE = A \frac{dD}{dt} = \frac{gAV}{d}. \quad (1.3)$$

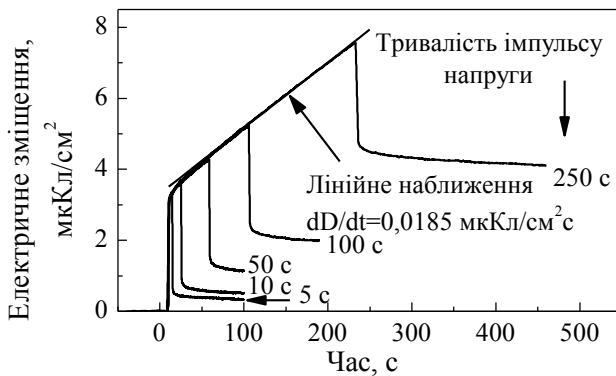


Рис. 1.4 Вплив провідності на вигляд електричного відгуку при різних тривалості поляризуючих імпульсів напруги величиною 2 кВ. Напруга прикладалася вдруге до вже поляризованих плівок при тій же полярності.

Звідки

$$g = \left(\frac{dD}{dt} \right) \frac{d}{V} \quad (1.4)$$

На рис. 1.4 показані експериментальні криві, отримані при дії напруги 2 кВ протягом різних проміжків часу, з яких переконливо видно, що нахил графіка кінетики зміщення залишається постійним ($dD/dt = 0,0185 \text{ мкКл/см}^2 \cdot \text{с}$) незалежно від тривалості впливу в діапа-

зоні від 5 до 250 с. Це свідчить про сталість ефективної провідності і її залежність тільки від напруги (напруженості поля).

1.4 Методика розрахунку діелектричної проникності аморфної і кристалічної фази ПВДФ

Незважаючи на численні дослідження, точні величини діелектричної проникності ПВДФ невідомі, тому що повідомлювані величини знаходяться в діапазоні від 2 до 30 в залежності від способу вимірювання або методики розрахунків, а також технології отримання, структури і складу зразків. Наприклад, різні автори наводять такі значення ε для напівкристалічного (50%) ПВДФ при кімнатній температурі: 6,2 [128], 7,3-9,3 [165], 10 [110], 12-13 [50], 12-16 [174], 13 [180,202], 15 [176], 16 [94]. В одній роботі [123] розраховувалися діелектричні сталі аморфної α і кристалічної β фаз ПВДФ і отримані величини $\varepsilon_a=8-13$, $\varepsilon_c=2,2-3,5$. Фурукава [91] знайшов, що ε є функцією прикладеного поля, а саме, $\varepsilon=19$ при нульовому полі, $\varepsilon=9$, коли сегнетоелектрична поляризація досягає насичення і $\varepsilon=30$, коли поляризація дорівнює нулю поблизу коерцитивного поля.

Всі компоненти поляризації в несегнетоелектричній фазі ПВДФ лінійні, в той час як в сегнетоелектричній фазі сегнетоелектрична нелінійна компонента P_F складається з електронної і дипольної компонент. Поляризація P в лінійних діелектриках пропорційна напруженості прикладеного поля

$$P = \varepsilon_o (\varepsilon - 1) E, \quad (1.5)$$

де ε_o – електрична стала; ε – діелектрична проникність зразка.

З теорії діелектриків відомо, що ε залежить від концентрації атомів n_a і диполів n_d , атомної поляризуємості α , статичного дипольного моменту p і температури T [30]

$$\varepsilon = 1 + \frac{1}{\varepsilon_o} \left(n_a \alpha + \frac{n_d p^2}{3kT} \right), \quad (1.6)$$

де k – стала Больцмана.

Відомо також [133], що дипольний момент ланок $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ в ПВДФ дорівнює $p=7,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, в той час як $m_d=9 \cdot 10^{-26}$ кг (маса

диполі). Також відомо [9], що густини аморфної і кристалічної фаз в ПВДФ різні ($\rho_a=1,68 \text{ г/см}^3$, $\rho_c=1,93 \text{ г/см}^3$) і, отже, концентрації диполів також неоднакові ($n_{cr}=2,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ і $n_{am}=1,8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$). Концентрації атомів в кристалічній і аморфній фазах легко розрахувати, як $n_{cr}'=1,26 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$ і $n_{am}'=1,08 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$. Атомну поляризованість зазвичай розраховують, як $\alpha = 2\pi\epsilon_0 r^3$, де $r \approx 10^{-10} \text{ м}$ – радіус атома.

Підставивши в рівняння (1.6) наведені вище величини, отримаємо значення для діелектричних сталей аморфної і кристалічної фаз при кімнатній температурі $\epsilon_a=11,3$, $\epsilon_c=12,9$. Отримані значення знаходяться в хорошому співвідношенні до величин діелектричних сталей в ПВДФ, наведених в роботах [128,165].

В аморфній фазі ПВДФ містяться диполі $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, які під дією зовнішнього поля до деякої міри орієнтуються, створюючи деяку додаткову поляризацію P' , пропорційну напруженості поля. Поляризація P' є оборотною, тобто вона повністю зникає при нульовому полі, аналогічно електронній та дипольній компонентам повної поляризації. Федосов і фон Сеггерн [196] встановили, що в ПВДФ є оборотна компонента поляризації, яка складає $1,6 \text{ мкКл/см}^2$ при $E=160 \text{ МВ/м}$. Якщо припустити, що поляризація P' є відповідальною за цю компоненту поляризації, то її вплив може бути врахований як додаткова частина діелектричної сталі в аморфній фазі, яка дорівнює 8,3. Таким чином, здається що діелектрична стала аморфної фази виявляється рівною $\epsilon_a=19,6$. Однак, слід пам'ятати, що поляризація P' відрізняється від електронної та дипольної компонент. Це впливає з експериментальних даних про те, що P' формується протягом приблизно 50 мкс при $E=160 \text{ МВ/м}$ і зникає протягом такого ж часу при короткому замиканні. Отже, постійна часу цього релаксацийного процесу має порядок 1 мкс, в той час як електронна і дипольна компоненти поляризації слідує за полем майже миттєво.

1.5. Методика електризації зразків полімерних сегнетоелектриків

Ми застосовували три види електризації, а саме: термоелектретну, метод сильного поля і зарядку в коронному розряді (рис. 1.5). У першому і другому способах на обидві поверхні зразка наносили металеві електроди методом термічного випаровування і конденсації в вакуумі. Товщина Al електродів становила 150 нм, діаметр 2 см. Опором електроду в умовах експерименту можна бу-

ло знехтувати ($R < 1$ Ом). Зразки перед поляризацією відпалювали при 90-100 °С протягом однієї години і охолоджували до кімнатної температури. При зарядці в короні електрод наносили тільки на одну сторону зразка.

Оскільки ПВДФ є сегнетоелектриком, то можна було отримати сильну залишкову поляризацію при кімнатній температурі, якщо застосувати коронний розряд і досить сильне поле [178].

Для електризації у коронному розряді і для проведення ряду експериментальних досліджень була сконструйована спеціалізована установка, блок-схема якої показана на рис. 1.5. Металізовані з одного боку в вакуумі зразки з площею робочої поверхні 4 см² закріплювали на масивному металевому столику, всередині якого знаходився електричний нагрівач, а в зовнішню частину стінки були вмонтовані регулююча та вимірювальна термопари (ХК).

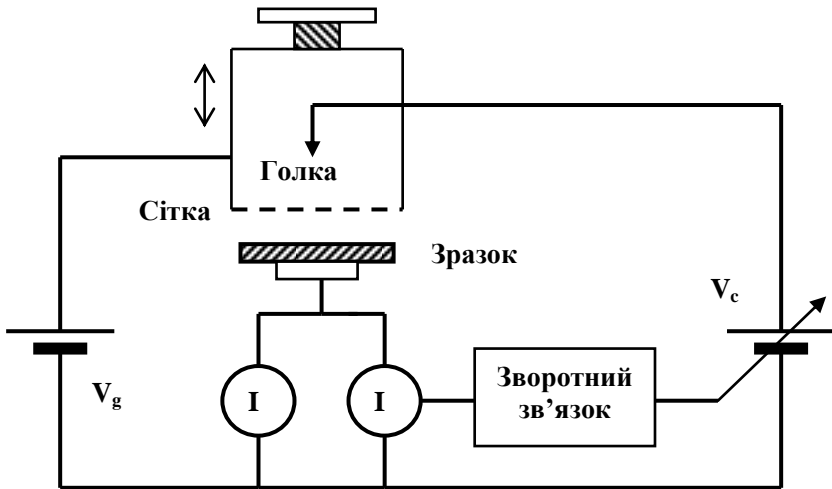


Рис. 1.5 Блок - схема установки коронно-розрядного триоду

Потужність нагрівача автоматично регулювалася електронною схемою так, що забезпечувалась або сталість температури, або лінійне нагрівання, або охолодження із заданою швидкістю в діапазоні 0,5-5 К/хв. Була також передбачена можливість швидкого охолодження зразків зі швидкістю 35-40 К/хв. Температура безперервно реєструвалася за допомогою самопишущого потенціометра.

Коронний розряд позитивної або негативної полярності збуджувався загостреним вольфрамовим електродом, на який подава-

лася напруга з автоматично регульованого випрямляча, в ланцюг зворотного зв'язку якого надходив сигнал, пропорційний постійній складовій зарядного струму. Таким чином, здійснювалася, в разі необхідності, стабілізація струму зарядки, величина якого встановлювалася регулятором в ланцюзі зворотного зв'язку. Була також забезпечена можливість ручного регулювання постійної напруги на коронуючому електроді в діапазоні від нуля до ± 25 кВ.

Між вільною поверхнею зразка і загостреним електродом була розташована металева керуюча сітка, потенціал якої від нуля до ± 4 кВ задавався стабілізованим джерелом живлення Б5-24.

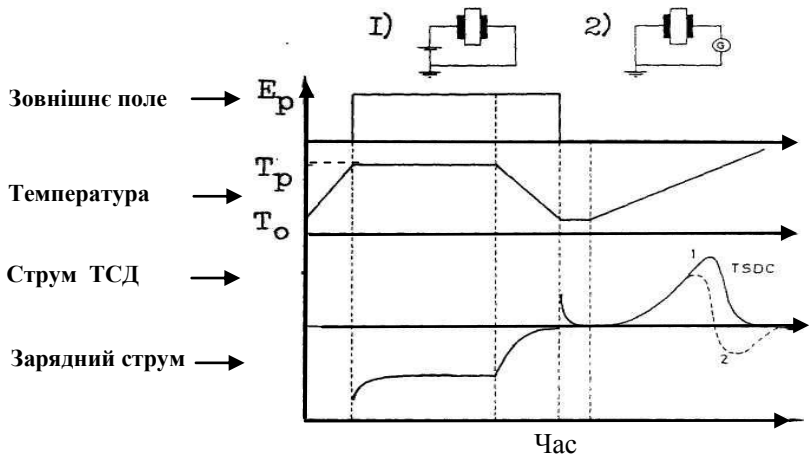


Рис. 1.6 Принцип методу термостимульованої поляризації (1) і деполяризації (2).

Принциповою відмінністю застосованої схеми від описаної раніше [102], було використання вібруючої сітки, що дозволило безперервно вимірювати і реєструвати як струм зарядки, так і ефективний електретний потенціал. Для усунення паразитних мод частота коливань сітки вибиралася близькою до частоти основного механічного резонансу системи. При вібрації сітки струм через зразок містив постійну і змінну складові, розподіл яких проводився за допомогою двох RC-ланцюжків. Сигнал, пропорційний струму зарядки подавався безпосередньо на електрометричний підсилювач У5-6 і самописний потенціометр КСП-4. Змінна складова, яка була пропорційна різниці між електретним потенціалом і напругою на сітці, для забезпечення високої стабільності системи подавалася на

вузькосмуговий підсилювач Ф550, що настроювався на частоту коливань сітки. Перетворений сигнал через детектор і підсилювач надходив на інший самописний потенціометр. Була забезпечена лінійність між показаннями вимірювального приладу і величиною електретного потенціалу при обох полярностях в усьому діапазоні від нуля до 4 кВ.

Схема отримання термоелектрету показана на рис. 1.6. Зразок нагрівали до температури поляризації T_p близько 80-120 °С в разі ПВДФ. Потім прикладали постійне електричне поле E_p і витримували протягом часу поляризації t_p , після чого зразок швидко охолоджували до кімнатної температури T_k в полі E_p і відключали поляризуючу напругу. У методі сильного поля до зразка прикладали протягом часу t_p електричне поле з напруженістю порядку 60-150 МВ/м.

Був також застосований метод фракційної електризації зразків, який полягає в аналізі відгуку (електретного потенціалу) на вплив прямокутних імпульсів струму, в результаті чого реалізувався режим періодичного опромінення зразка, і весь процес електризації розбивався на ряд окремих фракцій. Односторонньо металізовані зразки плівок ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ) поміщали в пристрій для зарядки в коронному розряді (рис. 1.5) і заряджали прямокутними імпульсами струму величиною 90 мкА/м². Шпаруватість імпульсів дорівнювала їх тривалості і становила 300 секунд. Цикли «зарядка-розрядка» повторювали доти, поки електретний потенціал, який безперервно вимірювався методом Кельвіна, не ставав рівним напрузі на сітці. Таким чином, в межах кожної фракції була ділянка зростання потенціалу при постійному струмі зарядки і ділянка спаду потенціалу в проміжку між імпульсами струму.

1.6. Застосування полімерних сегнетоелектриків

Перспективи використання ПВДФ і його сополімерів обумовлені низкою специфічних властивостей, а саме:

- 1) висока технологічність;
- 2) можливість отримання великих площ активного елемента, що дозволяє конструювати датчики другого покоління;
- 3) широка смуга пропускання аж до 500 МГц [16], необхідна в системах діагностики;
- 4) близькість акустичного імпедансу ПВДФ до імпедансу тканини людини і води, що використовується при створенні датчиків

для медичної діагностики;

5) висока ударна в'язкість полімерних плівок (ця якість ПВДФ застосовується в датчиках ударних хвиль);

6) висока хімічна стійкість ПВДФ (ця властивість необхідна при роботі в активних середовищах);

7) низькі значення діелектричної проникності (10-14) і відповідно більш високі (майже на порядок і вище) значення п'єзоконстанти g і чутливості по піро сигналу (p/ϵ); ніж в кераміці;

8) більш низька теплопровідність ПВДФ в порівнянні з п'єзокерамікою і можливість отримання тонких плівок;

9) можливість надання матеріалу довільної форми (конус, купол і ін.), що дозволяє створити елементи з особливими діаграмами спрямованості випромінювання.

Однією з найбільш важливих властивостей є наявність в плівках ПВДФ і його сополімерів поздовжнього і поперечного п'єзоефекту, що використовується при створенні головних телефонів і гучномовців високих частот [37,100].

З нових областей застосування п'єзоелектричних полімерів слід зазначити їх використання в датчиках стереоскопічного зору роботів [95], в датчиках поля, в яких оптичні волокна покриті п'єзоелектричним полімером [68], а також в датчиках звукового тиску гібридного типу, що складаються з безпосередньо контактуючих шарів п'єзополімеру і напівпровідника [115]. У цифрових гучномовцях на основі п'єзоелектричних полімерів можна безпосередньо перетворювати цифрові сигнали в звукові [114]. П'єзоплівки з ПВДФ можна використовувати при створенні газового сенсора, а можлива область застосування — це контроль бінарних газових сумішей з відомими компонентами [104.164].

Переваги використання ПВДФ в медицині пов'язані з близькістю акустичного імпедансу до імпедансу води і біологічних об'єктів ($Z = 1,4 \cdot 10^6 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$). Це дозволяє передати 50% виробленої в плівці енергії в воду, тоді як в разі п'єзокераміки ця величина на порядок менше [201]. Ця властивість ПВДФ дозволяє застосовувати його для зняття електрокардіограм або для контролю за диханням. Плівки на основі ПВДФ вже знаходять застосування в якості піроелектричних матеріалів в датчиках ІЧ-випромінювання. Вони використовуються в детекторах загоряння, в пристроях охоронної сигналізації [140], при безконтактних вимірах температури.

2. ФОРМУВАННЯ ПОЛЯРИЗОВАНОГО СТАНУ

2.1. Перенесення заряду і формування поляризації в полімерних сегнетоелектриках

Більшість дослідників вважають, що в полімерах, в тому числі і в полімерних сегнетоелектриках, електронна провідність переважає в сильних полях при низьких температурах, в той час як при високих температурах і в слабких полях перенесення заряду здійснюється іонами [22,160]. Через наявність аморфної фази, зонна теорія твердого тіла строго кажучи, не може бути застосована до полімерних сегнетоелектриків. Проте, іноді вважають, що ширина забороненої зони в високоомних полімерах, до яких відноситься ПВДФ, становить 6-9 еВ [120,169]. Прийнято також вважати, що в забороненій зоні є локалізовані стани, енергетичний розподіл яких є монотонним і безперервним. Наявність характерних для полімерів релаксаційних процесів вносить елементи дискретності в цей розподіл [191].

Перенесення заряду в полімерному сегнетоелектрику супроводжується періодичним переходом носіїв з вільного в локалізований стан, тобто рухливість виявляється модульованою захопленням заряду на пастки. Міцутані і Іеда [151] показали, що атоми фтору захоплюють електрони, а атоми водню – дірки. Оскільки в ПВДФ концентрації фтору і водню однакові, то рухливими повинні бути обидва типи носіїв. Це експериментально підтверджено при вивченні радіаційно-індукованого переносу заряду в ПВДФ [169]. Гросс і ін. [106], вимірюючи рухливість інжектованих в ПВДФ електронів з віртуального електроду, встановили, що в області напруженості полів нижче коерцитивного рухливість зарядів має порядок $2 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. У той же час, Фарія і ін., [70], досліджуючи радіаційно-індуковану провідність в ПВДФ при рентгенівському опроміненні, встановили, що рухливість носіїв на чотири порядки менше. Каура і ін. [124] розрахували рухливість в ПВДФ по спаду електретного потенціалу та отримали величину $(6-10) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для неорієнтованих плівок і $(0,2-2,5) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для орієнтованих. Про зменшення провідності при витяжці ПВДФ повідомлялося також в роботі [36]. Дас Гупта і ін. [54] вимірювали рухливість в ПВДФ чотирма методами і отримали значення від $3 \cdot 10^{-14}$ до $4 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Джіакометті [103] по кривій кінетики електретного потенціалу при зарядці в коронному розряді встановив, що рухливість

носіїв заряду в ПВДФ становить $9,3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а залишкова поляризація має величину $0,19 \text{ Кл/м}^2$.

Розкид значень рухливості в кілька порядків у різних авторів свідчить про те, що методика її знаходження недосконала і вимагає подальшого розвитку. Куртц і Хьюджіс [131], вимірюючи фотопровідність ПВДФ після рентгенівського опромінення, виявили, що перенос заряду відбувається в дисперсійному режимі, причому дисперсійний параметр залежить від структури полімеру, режиму поляризації і опромінення. Дисперсійний режим перенесення зарядів в ПВДФ розглянуто також в моделі, запропонованій Архиповим, Федосовим і ін. [35].

У слабких полях і при підвищених температурах певну роль відіграє йонна складова провідності в ПВДФ, хоча її наявність експериментально не доведена. Вважають, що рухомими можуть бути йони домішок Na, Ca, Al, а також F, що утворюється при розкладанні полімеру. На провідність ПВДФ в слабких полях впливає наявність в атмосфері кисню і парів води [70]. Легран [144] встановив, що електричні і механічні властивості сегнетополімерів залежать від властивостей аморфної фази.

Причина уривчастості і суперечливості наведених вище даних полягає, на наш погляд, в ігноруванні специфіки ПВДФ як полімерного сегнетоелектрика. У більшості робіт він розглядається як звичайний полярний діелектрик. У той же час, наявність сегнетоелектричної фази має робити істотний вплив на провідність, процеси переносу і захоплення заряду. Важливим є питання про співвідношення провідностей фаз в полімерних сегнетоелектриках і композитах. Якщо час електризації більше часу максвелівської релаксації, то напруга розподіляється між полімерною матрицею і сегнетоелектричною фазою пропорційно їх опорам. Оскільки в композиційних матеріалах провідність наповнювача зазвичай вище, ніж полімеру, то ефективність поляризації може виявитися низькою [158]. У той же час, штучне збільшення провідності полімеру введенням добавок може негативно вплинути на формування і стабільність об'ємного заряду. Це питання, як і багато інших, ще недостатньо вивчене.

Відомо, що для збереження стабільної поляризації в сегнетоелектриках необхідна локальна компенсація деполаризуючого поля, обумовленого наявністю поляризаційного заряду [12]. Очевидно, що вільні носії заряду на електродах і поверхневий заряд можуть нейтралізувати лише сумарне середнє поле, в той час як для компе-

нсації локального деполяризуючого поля в кожному кристалі необхідний об'ємний заряд. Про наявність об'ємного заряду в цих матеріалах є досить багато відомостей, але вони уривчасті і суперечливі. Ланг [139], порівнюючи поліетилен і ПВДФ, виявив, що в обох полімерах відношення поляризації до об'ємного заряду майже однакове, що вказує на наявність їх взаємозв'язку. В роботі [66] виявлені шари об'ємного заряду по обидва боки центральної поляризованої області в ПВДФ.

Взаємозв'язок об'ємного заряду і поляризації в полімерних сегнетоелектриках, ймовірно, подібний аналогічним процесам в сегнетокераміці, де, як відомо, об'ємний заряд надає стабілізуючу дію на залишкову поляризацію і екранує її. Слід, однак, відзначити, що частки не затиснуті жорстко в полімерних сегнетоелектрика, а відносно вільні в аморфній матриці, так що умови захоплення заряду та екранування різні. Саме тому п'єзокоефіцієнт d_{33} в композитах значно більше коефіцієнта d_{31} .

Об'ємний заряд утворюється шляхом захоплення носіїв на пастки в умовах, коли час релаксації цього заряду значно більше часу досліду [129]. Прийнято вважати, що найбільш ймовірними місцями локалізації носіїв заряду в полімерах є ненасичені подвійні зв'язки, кінцеві групи, в той час як домішки грають малу роль.

Більш конкретні дані, особливо що відносяться до полімерних сегнетоелектриків, дуже нечисленні. Куртц і Хьюджіс [131] встановили, що в процесі поляризації фотопровідність ПВДФ зменшується. У роботах [131,66,109] висловлено припущення про незворотні зміни і утворення додаткових пасток. Еліассон [67] передбачала, що нові локалізовані стани знаходяться в місці вигинів полімерних ланцюгів на поверхні кристалічних ламел.

У роботах Федосова та Сергєєвої [82,86] запропонована модель формування поляризації в короннозаряджених сегнетополімерах, яка припускає, що на кордонах поляризованих областей виникають великомасштабні флуктуації потенціалу, які діють подібно глибоким пасткам [5]. Інжектвані носії заряду захоплюються на ці пастки, компенсуючи деполяризуюче поле і стабілізуючи залишкову поляризацію в кристалітах. В результаті термічна рівновага між делокалізованими і захопленими носіями заряду зміщується в бік збільшення концентрації останніх, що феноменологічно проявляється в зменшенні ефективної провідності.

Таким чином, питання про взаємозв'язок поляризації в напівкристалічних полімерних сегнетоелектриках з об'ємним зарядом

досі залишається відкритим і вимагає проведення додаткових досліджень.

2.2. Методика вимірювання квазістаціонарних вольт-амперних характеристик

При вимірюванні вольт-амперних характеристик (ВАХ) ПВДФ і інших полімерних сегнетоелектриків виникає ряд труднощів. При підключенні постійної напруги до ПВДФ спостерігаються неекспоненціальні процеси з великим часом релаксації, і зменшуваний з часом абсорбційний струм не досягає постійного значення навіть через кілька годин. Оскільки досліджувані плівки мають питомий опір порядку 10^{10} - 10^{14} Ом·м, то струми виявляються малими за величиною, що ускладнює їх вимірювання на фоні шумів.

У даній роботі для зняття вольт-амперних характеристик зразок поміщали в коронно-розрядний тріод, а необхідну напругу (електретний потенціал) задавали потенціалом сітки, який, як показало вимірювання, встановлювався за 5-7 с. Подаючи на сітку тріоду стабілізовану напругу, вимірювали струм електрометром У5-6 з реєстрацією самопишущим приладом КСП-4. Через 5 хв коронний розряд вимикали і знімали кінетику спаду потенціалу. Нове значення напруги встановлювали на 200 В вище попереднього. У деяких дослідах повторювали вимірювання струму при однакових напругах по три рази, чергуючи їх з ділянками спаду потенціалу (при нульовому струмі). ВАХ на тих же зразках знімали повторно через 24 і 48 годин. Виміряні ВАХ плівок ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ) охоплювали область електричних полів з напруженістю від 4 до 120 МВ/м. Виміри проводилися при кімнатній температурі 20 °С.

2.3. Експериментальні вольт-амперні характеристики

Для дослідження процесів формування поляризації, накопичення заряду, і їх зв'язку з провідністю були вивчені вольт-амперні характеристики (ВАХ) сегнетоелектричних полімерів у вигляді залежності густини струму (або ефективної провідності) від напруги (напруженості поля) (рис. 2.1 і 2.2). Виділимо основні особливості експериментальних кривих:

1) При первинній електризації ВАХ містить три ділянки і має N - подібний вигляд з явно вираженою ділянкою негативного диференціального опору в діапазоні полів з напруженістю 35-50

МВ/м. Положення мінімуму струму однакове при позитивній та негативній полярності коронного розряду.

2) Початкова ділянка ВАХ нелінійна. Недотримання закону Ома свідчить про важливість інжекційних процесів.

3) Ефективна провідність при первинній електризації сильно залежить від напруженості поля (рис. 2.2), що свідчить про наявність як процесів генерації носіїв заряду, так і про їх глибоке захоплення. В області напруг 1,2-2,0 кВ спостерігається різке зменшення провідності.

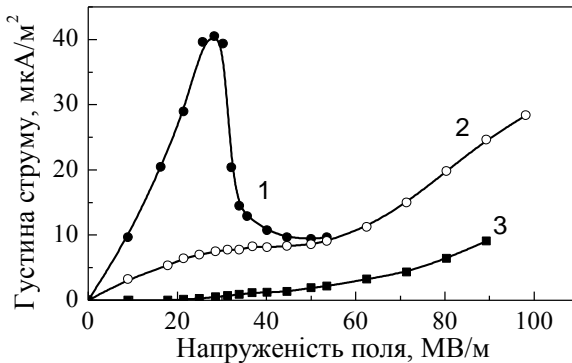


Рис. 2.1 Вольт-амперні характеристики в процесі первинної (1), повторної (2) і третьої електризації плівок ПВДФ у негативному коронному розряді при 20 °С.

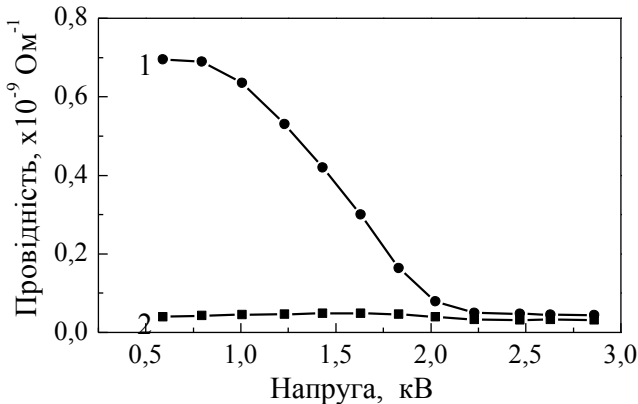


Рис. 2.2 Залежність ефективної провідності ПВДФ від прикладеної напруги при первинній (1) і повторній (2) електризації в коронному розряді.

4) У діапазоні напруженості полів, що відповідають негативному диференціальному опору, при повторних вимірах спостерігається значне зменшення струму (рис. 2.1), тому в цій області ВАХ не є квазістаціонарною, а відображає певну стадію перехідного процесу, обумовленого інтенсивними процесами формування поляризації і захоплення зарядів.

5) При повторній електризації N-подібний вид ВАХ не спостерігається. У частково поляризованих зразках є плато або слабкий максимум струму, а в повністю поляризованих струм монотонно зростає зі збільшенням напруженості поля, залишаючись на 1-2 порядки нижче, ніж при первинній електризації (рис. 2.1). З рис. 2.2 випливає, що різке зменшення ефективної провідності, що спостерігається в процесі первинної електризації, є незворотнім.

Вимірювання також показали, що під час зростання поляризуючої напруги спостерігається аномальне збільшення відносної стабільності електретного потенціалу, в той час як у випадку звичайних електретів характерним є зворотнє явище, типове для кінетичних процесів першого порядку – швидкість релаксації потенціалу збільшується зі зростанням його величини.

У середніх і сильних полях, коли закон Ома не виконується, можливі кілька механізмів провідності. Розглянемо процеси, які контролюють провідність і визначають вид ВАХ. Якщо вважати, що струм обумовлений емісією Річардсона-Шоткі, то рівняння ВАХ має мати вигляд [13]

$$i = AT^2 \exp[-(Q - \beta_s \sqrt{V})/kT], \quad (2.1)$$

де $\beta_s = \sqrt{e^3 \alpha / 4\pi \epsilon_o \epsilon x_o}$ – коефіцієнт Шоткі; A – постійна Річардсона-Дешмана; Q – висота потенційного бар'єру на кордоні "електрод-полімер" в нульовому полі; α – поправочний коефіцієнт, що враховує неоднорідність поля в плівці поблизу електроду; x_o – товщина зразка. При $\alpha=1$, $x_o=26$ мкм і $\epsilon=10$ розрахункове значення β_s/kT становить $0,088 \text{ В}^{-1/2}$.

Якщо струм обмежений об'ємним зарядом, то при наявності дрібних пасток повинен виконуватися квадратичний закон Мотта-Герні [13]

$$i = (9/8) \Theta \mu \epsilon_o \epsilon V^2 / x_o^3 \quad (2.2)$$

де Θ – безрозмірний параметр захоплення носіїв дрібними пастками; μ – рухливість.

Стимульована полем емісія Пула-Френкеля описується рівнянням

$$i = i_o \exp(\beta_{PF} \sqrt{E} / 2kT) \quad (2.3)$$

де β_{PF} – коефіцієнт Пула-Френкеля.

Той чи інший механізм провідності можна ідентифікувати по виду ВАХ. Експериментальна крива для плівок ПВДФ лінійна в слабких полях в координатах $\ln i - \sqrt{V}$, а в більш сильних – в координатах $\ln i - \ln V$, причому $\beta_s/kT=0,118 \text{ В}^{-1/2}$ і $\alpha=1,34$. Висота потенційного бар'єру складає $Q=0,72 \text{ еВ}$, а показник ступеневої залежності струму від напруги дорівнює 1,52 замість 2.

Таким чином, на вхідній ділянці ВАХ струм контролюється як електродними процесами, так і об'ємним зарядом, причому в слабких полях переважає емісія Шотткі, а в більш сильних – струм, обмежений об'ємним зарядом. Оскільки $\alpha > 1$, то поле неоднорідне по товщині, що узгоджується з наявними в літературі [97] і нашими даними, а $n < 2$ вказує на часткове обмеження струму електродною інжекцією не тільки в слабких полях.

На другій ділянці ВАХ при напрузі 1,2-2,0 кВ спостерігається різке зменшення провідності, що пояснюється, ймовірно, захопленням носіїв заряду на глибокі пастки, утворені на межах кристалітів з аморфної фазою і на кордонах макроскопічних поляризованих зон. Зменшення провідності може бути викликано також очищенням в полі від іонних домішок [33], проте через низьку рухливість іонів при кімнатній температурі найбільш вірогідним, на наш погляд, є процес захоплення носіїв, стимульований сильною поляризацією. Можна очікувати, що найбільший внесок у повний струм іонна складова вносить в сильних полях, тобто на третій ділянці ВАХ.

Прийнято вважати, що рух іона являє собою серію послідовних перескоків між локалізованими станами відповідно до рівняння [21]

$$i = i_o \exp(-Q/kT) \text{sh}(\lambda \cdot e \cdot E/kT), \quad (2.4)$$

де $i_o = 2v \cdot e / \lambda^2$; Q – енергія активації домішкової провідності; λ – середня довжина стрибка; v – частота перескоків. У полях з напруженістю 80-120 МВ/м ВАХ плівок ПВДФ випрямляється в координатах $\ln i - E$. Розрахунок на основі експериментальних даних дає величину середньої довжини стрибка в 8,7 А. Отримані значення λ в ПВДФ такого ж порядку, як наведені в літературі дані – 25 А при кімнатній температурі [147] і 9 А при 50 °С [51].

При знятті ВАХ в сильних полях і при повторній електризації спостерігається залежність, характерна як для емісії Шоттки, так і для ефекту Пула-Френкеля (енергія активації 1,1 еВ). Дана методика не дозволяє розділити ці процеси, але з загальних міркувань вплив ефекту Пула-Френкеля слід очікувати в більш сильних полях.

Таким чином, було встановлено, що ефективна провідність ПВДФ в процесі поляризації зменшується, що призводить до збільшення часу релаксації τ . Результати попереднього розрахунку τ наведені на рис. 2.3.

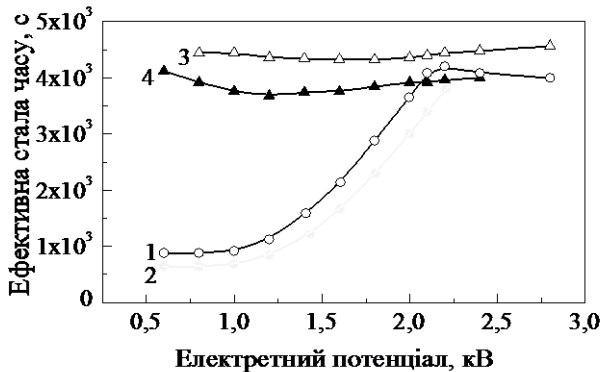


Рис. 2.3 Ефективна стала часу спаду електретного потенціалу в процесі первинної (1,2) і повторної (3,4) електризації в позитивному (1,3) і негативному (2,4) коронному розряді.

Практично постійний час релаксації до напруги 1,2 кВ при первинній зарядці відповідає, ймовірно, максвелівському часу релаксації, коли сильна поляризація ще відсутня. Подальше зростання τ можна пов'язати з необоротним зменшенням провідності за рахунок захоплення зарядів, тому що при повторній електризації високі значення τ зберігаються. Отримані дані знаходяться в хорошій від-

повідності до результатів досліджень ВАХ і кінетики електризації прямокутними імпульсами струму.

2.4. Поділ складових повного електричного зміщення при електризації в режимі постійної напруги

Проведемо аналіз складових повного електричного зміщення, що вимірюється при первинній електризації, при короткому замиканні і при повторній електризації в режимі постійної напруги, а також покажемо, як з отриманих даних розрахувати сегнетоелектричну складову поляризації, оборотну поляризацію і внесок провідності.

Рівняння для повної густини струму в загальному випадку має вигляд

$$i(t) = \varepsilon_o \varepsilon \frac{dE(x,t)}{dt} + \frac{dP(x,t)}{dt} + \mu \rho(x,t) E(x,t) \quad (2.5)$$

З огляду на наявність стабільної складової поляризації P_{st} і нестабільної (оборотної) складової P_{unst} загальної залежної від часу поляризації P , і припускаючи, що поле і поляризація в зразку однорідні, можна отримати вирази для зміщення в процесі перемикання $D_s(t)$ і повторної електризації в тому ж напрямку $D_r(t)$

$$D_s(t) = \int_0^t i(t') dt' = \frac{1}{A} (C_s \Delta V)_s + \Delta P_{st}(t) + \Delta P_{unst}(t) + \frac{1}{A} \int_0^L dx \int_0^t \mu \rho(x, t') E(x, t') dt' \quad (2.6)$$

$$D_r(t) = \int_0^t i(t') dt' = \frac{1}{A} (C_s \Delta V_s) + \Delta P_{unst}(t) + \frac{1}{A} \int_0^L dx \int_0^t \mu \rho(x, t') E(x, t') dt' \quad (2.7)$$

З огляду на сталість повного струму в будь-якій точці, зміщення $D(t)$ на вимірювальному конденсаторі C_o можна записати як

$$D(t) = \int_0^t i(t') dt' = \frac{1}{A} [C_o V_o(t)]. \quad (2.8)$$

Для дуже малих часів (високої еквівалентної частоти) можна вважати, що $\rho(x,t) \approx 0$, $\Delta P \approx 0$. Тоді з (2.6) і (2.8) випливає, що виміря-

не значення $V_o(t)$ в будь-який момент часу пропорційне повному зміщенню $D(t)$. Прикладена напруга V ділиться обернено пропорційно ємності зразка і ємності вимірювального конденсатора $\frac{V_s}{V_o} = \frac{C_o}{C_s} \approx 10^3$. Оскільки $V_s \gg V_o$, то $\Delta V_s \approx V$.

При більш тривалих часах необхідно враховувати струм провідності і його внесок у загальне вимірюване зміщення. Виявлена нами квадратична залежність струму провідності від прикладеного поля (закон Чайлда) вказує на те, що в нашому випадку швидше за все спостерігається режим струму, обмеженого об'ємним зарядом (СООЗ) [13], тому вимірювана провідність обумовлена швидше за все інжекованими зарядами, а не власними. Використовуючи відомі вирази для густини струму i , часу прольоту t_{tr} і середньої густини об'ємного заряду ρ в режимі СООЗ при $t > t_{tr}$, маємо

$$i = \frac{9}{8} \varepsilon_o q u \frac{V^2}{d^3}, \quad (2.9)$$

$$t_{tr} = \frac{4}{3} \frac{d^2}{\mu V}, \quad (2.10)$$

$$\rho = \frac{3}{2} \varepsilon_o \varepsilon \frac{V}{d^2} \quad (2.11)$$

Можна оцінити значення рухливості і густини заряду ($\mu = (3 \div 8) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho = 8 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-3}$ и $\tau = 350 \text{ с}$), щоб використати їх в рівнянні (2.6). Однак аналітичні розрахунки ефекту провідності дуже невизначені і неоднозначні. Тому ми застосували інший, більш прямий і точний метод, для того щоб розділити всі компоненти повного зміщення, включаючи провідність [168].

Рівняння (2.6) і (2.7) справедливі при $t \geq \tau$ де τ – час електризації. Якщо при $t \geq \tau$ зразок замкнутий накоротко, то

$$D_s(t) = D_p(\tau) - \frac{1}{A} C_s V - \Delta P_{unst}(t - \tau), \quad (2.12)$$

$$D_r(t) = D_r(\tau) - \frac{1}{A} C_s V - \Delta P_{unst}(t - \tau). \quad (2.13)$$

Якщо справедливий принцип суперпозиції для нестабільної

частини поляризації (це було доведено нами), то $\Delta P_{unst}(t) = \Delta P_{unst}(t - \tau)$. З огляду на це і замінюючи $\Delta P_{unst}(t) = \Delta P_{unst}(t - \tau)$ в (2.12) і (2.13) відповідними виразами $D_s(\tau)$ і $D_r(\tau)$ з (2.6) і (2.7), ми можемо записати для певного моменту $t_o \geq 2\tau$

$$D_s(t_o) = \Delta P_{st}(\tau) + \frac{1}{A} \int_0^L dx \int_0^\tau \mu \rho(x, t') E(x, t') dt'; \quad (2.14)$$

$$D_r(t_o) = \frac{1}{A} \int_0^L dx \int_0^\tau \mu \rho(x, t') E(x, t') dt'. \quad (2.15)$$

Ми визначаємо чотири складові повного зміщення $D(t)$ як

$$D_{cap} = (C_s V / A) = (\varepsilon_o \varepsilon V / L), \quad D_{st}(t) = \Delta P_{st}(t), \quad D_{unst}(t) = \Delta P_{unst}(t), \quad ,$$

$$D_{cond}(t) = \frac{1}{A} \int_0^L dx \int_0^t \mu \rho(x, t') E(x, t') dt' \quad (2.16)$$

де D_{cap} – це майже миттєва ємнісна компонента, D_{st} – стабільна (сегнетоелектрична) складова поляризації, що залишилася в об'ємі після завершення первинної електризації або перемикування, D_{unst} – нестабільна складова поляризації, яка повільно релаксує до нуля після короткого замикання, D_{cond} – складова провідності, обумовлена дрейфом носіїв заряду.

Маючи експериментально отримані графіки $D_s(t)$ і $D_r(t)$ для $0 \leq t \leq 2\tau$ (рис. 2.4), можна не тільки розрахувати кінцеві значення кожної компоненти, але і отримати інформацію про їх динаміку, наприклад,

$$\Delta P_{st}(t) = D_s(t) - D_r(t) - D_{cap} \quad \text{при } t \geq \tau \quad (2.17)$$

показує, як зростає стабільна поляризація ($\Delta P_{st}(t) = \Delta P_{st}(\tau) = const$ при $t_o \geq t \geq \tau$).

$$\Delta P_{unst}(t - \tau) = D_r(t - \tau) - D_{cap} \quad \text{при } t \geq \tau \quad (2.18)$$

показує релаксацію нестабільної поляризації, а

$$D_{cond}(t - \tau) = D_r(t_o) \quad \text{при } t_o \geq t \geq \tau \quad (2.19)$$

показує внесок провідності, накопичений за весь час електризації τ .

На рис. 2.4 показані експериментально виміряні криві кінетики повного зміщення при перемиканні поляризації протягом 50 с і при повторній електризації поляризованої плівки в такому ж режимі. З положення 4-х характерних точок А, В, С і D можна розрахувати вклади сегнетоелектричної поляризації D_{st} , D_{cap} , D_{unst} , D_{cond} . Методика розрахунків така.

У точці А повне зміщення дорівнює сумі всіх зазначених компонент

$$D_A = D_{st} + D_{unst} + D_{cap} + D_{cond} \quad (2.20)$$

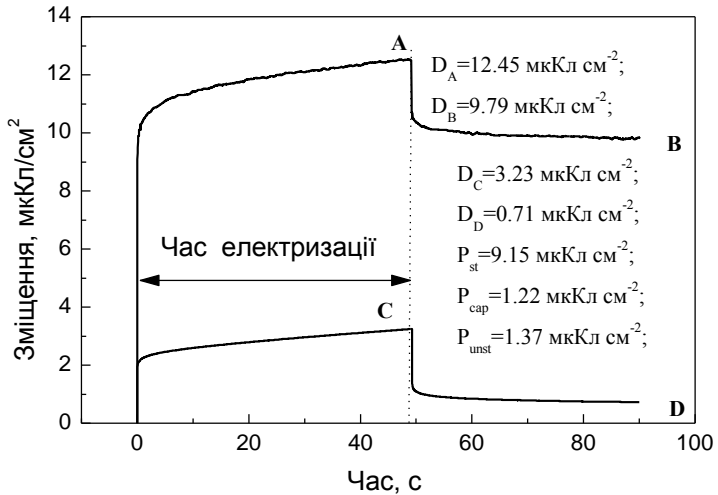


Рис. 2.4 Перемикання поляризації (А-В) імпульсом напруги з напруженістю поля 120 МВ/м і тривалістю 50 с і повторний додаток такого ж імпульсу (С-Д). Показано величини зміщення в характерних точках, а також величини стабільної, нестабільної і ємнісної складової поляризації.

У точці В зберігається залишкова поляризація після релаксації ємнісної складової та нестабільної частини поляризації, тобто

$$D_B = D_{st} + D_{cond} \quad (2.21)$$

У точці C є всі складові точки A за винятком сегнетоелектричної складової, тобто

$$D_C = D_{unst} + D_{cap} + D_{cond} \quad (2.22)$$

У точці D залишається тільки провідна складова, тобто

$$D_D = D_{cond} \quad (2.23)$$

Позначивши для простоти $D_A=A$, $D_B=B$, $D_C=C$ і $D_D=D$, вирішуємо систему рівнянь (2.20)-(2.23) і отримуємо

$$D_{st} = A - C = B - D; \quad D_{cond} = D; \quad D_{unst} + D_{cap} = A - B = C - D \quad (2.24)$$

D_{cap} знаходиться за величиною стрибка напруги ΔV на вимірювальному конденсаторі C_o при включенні і виключенні напруги

$$D_{cap} = \frac{C_o \Delta V}{A} \quad (2.25)$$

Цікаво відзначити, що якщо $A - C > B - D$, то це означає, що частина сегнетоелектричної поляризації перемикається при короткому замиканні назад через недостатню компенсацію деполаризуючого поля [193].

2.5. Ізотермічна кінетика електретного потенціалу в електризованих плівках ПВДФ

Процес формування поляризованого стану в сегнетоелектричних полімерах досліджувався методом електризації в коронно-розрядовому триоді з вібруючої сіткою і безперервним вимірюванням електретного потенціалу методом Кельвіна [102]. Переваги цього методу особливо проявляються при електризації постійним струмом [78]. Застосування вібруючої сітки дає можливість безперервно вимірювати електретний потенціал, величина і динаміка якого містять інформацію про процеси формування поляризації.

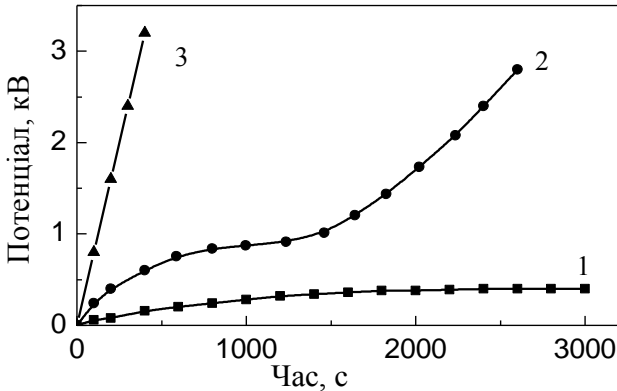


Рис.2.5 Кінетика електретного потенціалу під час зарядки зразків ПВДФ в коронному розряді при різних значеннях зарядного струму ($\mu\text{A}/\text{m}^2$): 1- 15, 2- 80, 3 – 300.

Залежність електретного потенціалу від часу в процесі електризації плівок ПВДФ товщиною 26 μm при трьох значеннях постійного зарядного струму показана на рис. 2.5. При малих струмах до $10\text{--}20 \mu\text{A}/\text{m}^2$ (крива 1 на рис. 2.5) спостерігається насичення електретного потенціалу при значеннях, відповідних напруженості поля нижче коерцитивного значення, і весь струм при великих часах є скрізним струмом провідності. При середніх значеннях зарядного струму (крива 2 на рис. 2.5) спостерігається характерна залежність електретного потенціалу від часу, що складається з трьох ділянок, які відповідають трьом стадіям формування поляризованого стану: початкова ділянка швидкого зростання потенціалу, плато і друга ділянка швидкого зростання. При великих значеннях зарядного струму (крива 3 на рис. 2.5) потенціал швидко зростає, і якщо підтримувати струм постійним, то відбувається електричний пробій плівки. Це ж спостерігається в кінці третьої стадії при зарядці помірними струмами [23].

Аналіз кривих на рис. 2.5 проводився з урахуванням рівняння повного струму, яке може бути записано у вигляді

$$i_o = \varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + gE(x,t), \quad (2.26)$$

де ε_o – електрична стала; ε – діелектрична проникність, враховую-

ча всі процеси поляризації, крім сегнетоелектрики; E – напруженість поля; P – сегнетоелектрична поляризація; g – ефективна провідність, яка є в першому наближенні постійною величиною; i_o – густина зарядного струму. Вісь x спрямована від поверхні вглиб зразка.

Нехтуючи інжекцією і інтегруючи (2.26) по товщині плівки x_o , маємо

$$I_o = \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{x_o} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{x_o} \frac{dP}{dt} + g \frac{V}{x_o}, \quad (2.27)$$

де V – електретний потенціал, якому відповідав би вираз

$$V(t) = \int_0^{x_o} E(x, t) dt. \quad (2.28)$$

Три складові в правій частині (2.27) відповідають ємнісній, поляризаційній і омичній складовим повного зарядного струму.

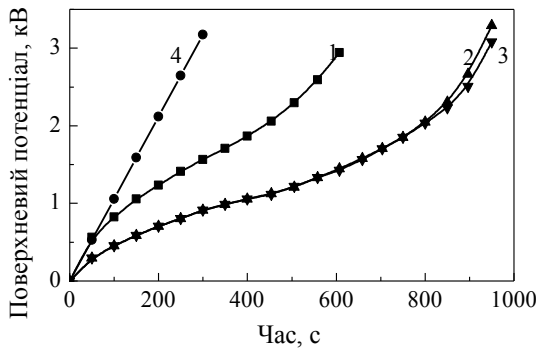


Рис. 2.6 Кінетика потенціалу плівок ПВДФ при первинній електризації (1), повторній зарядці (4) і при перемиканні в негативному (2) і позитивному (3) коронному розряді.

Сегнетоелектрична поляризація формується, якщо поле більше коерцитивного, тобто при високій напрузі. Тому при малому струмі I_o в початковій стадії переважає ємнісна складова, а при насиченні потенціалу повний струм являє собою струм провідності (крива 1 на рис. 2.5). Перехід від швидкого початкового росту на-

пруги до пологої ділянки на кривій 2 рис. 2.5 природно пов'язати з появою поляризаційної складової струму і уповільненням в результаті цього зростання напруги. Після завершення поляризації знову збільшуються ємнісна складова струму і напруга на зразку. Правильність наведеної якісної картини електризації підтверджується докладним аналізом і узгоджується з результатами, отриманими в роботах [56,68,70].

Цікавим є порівняння графіків 1-3 на рис. 2.6. При повторній електризації (крива 4) відсутня друга ділянка, яка відповідає формуванню поляризації, тому що вона вже сформована при первинній зарядці (крива 1). В результаті цього поляризаційна складова струму відсутня, і електретний потенціал дуже швидко зростає з часом. При зміні полярності коронного розряду відбувається перемикання напрямку поляризації на протилежне. Полога ділянка кінетики потенціалу (крива 3) витягнута в порівнянні з первинною електризацією (крива 1), тому що для перемикання потрібно надати плівці вдвічі більший заряд, ніж при первинній поляризації. Вид графіків кінетики потенціалу на рис. 2.5 і 2.6 наочно свідчить про сегнетоелектричну природу досліджених плівок, причому вид кривих однаковий як в разі ПВДФ, так і в разі сополімеру П(ВДФ-ТФЕ).

Метод зондування параметрів релаксаційних процесів шляхом фракційної електризації у коронному розряді поєднує переваги методу коронної зарядки при постійному струмі і методу ізотермічного спаду електретного потенціалу. Як видно з рис. 2.7, загальний хід кривої електризації при зарядці прямокутними імпульсами струму має ті ж особливості, що і крива зарядки постійним струмом (рис. 2.5 і рис. 2.6). Динаміка зміни інкремента поверхневого потенціалу при наданні плівці в процесі електризації однакового заряду показує, що в області пологої ділянки кривої інкремент потенціалу мінімальний. Це, ймовірно, пояснюється тим, що основною складовою зарядного струму на цій ділянці є поляризаційна компонента, в той час як після завершення поляризації на третій ділянці інкремент потенціалу зростає майже вдвічі через збільшення ємнісної складової зарядного струму. Релаксація потенціалу в проміжку між імпульсами завжди менше, ніж його підйом на стадії зарядки, що і призводить до зростання середнього електретного потенціалу плівки.

По мірі електризації різниця між інкрементом потенціалу та його спадом збільшується, що свідчить про підвищення стабільності електретного потенціалу. Це ж підтверджує і кінетика релаксації

електретного потенціалу в проміжках між імпульсами зарядного струму.

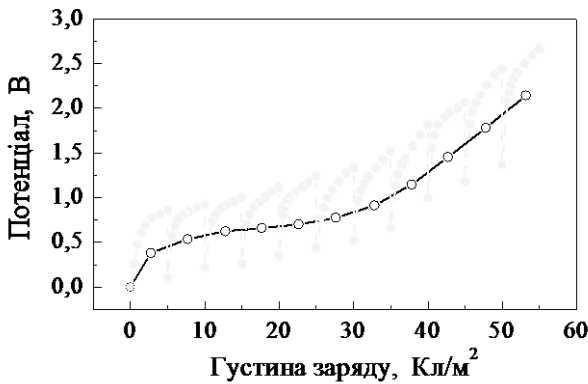


Рис. 2.7 Кінетика електретного потенціалу ПВДФ на ділянках зарядки прямокутними імпульсами струму і середня напруга (суцільна лінія).
Питомий заряд одного імпульсу 24 мКл/м².

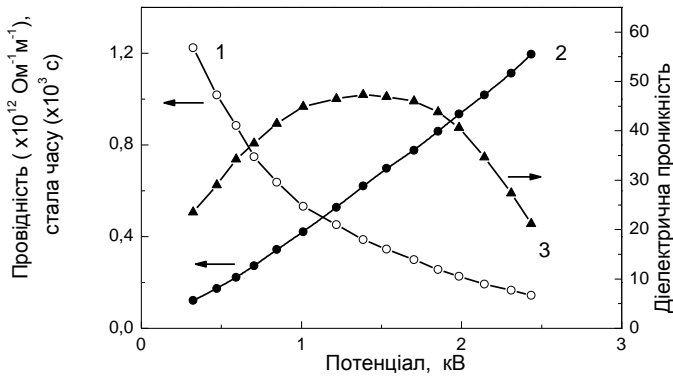


Рис. 2.8 Залежність ефективної провідності (1), сталої часу (2) і діелектричної проникності (3) від електретного потенціалу.

Така аномалія ніколи не спостерігається в звичайних полярних електретах, і пов'язано це, ймовірно, зі зменшенням ефективної провідності в процесі формування поляризації.

На рис. 2.8 представлені залежності часу релаксації τ , діелектричної проникності ϵ і провідності g від середнього значення електретного потенціалу, розраховані за нашою методикою.

Відомо, що діелектрична проникність ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ), виміряна стандартними методами на частоті 1 кГц в режимі малого сигналу, становить 8-12 [97,169]. При електризації, як впливає з рис. 2.8, ϵ збільшується, досягаючи значень 40-50. Причина полягає в тому, що в прийнятій моделі ϵ враховує всі види поляризації. Тому при формуванні сегнетоелектричної поляризації відбувається зростання діелектричної проникності ϵ , а перехід поляризації до насичення, як видно з рис. 2.8, супроводжується її зменшенням до звичайних значень.

Необоротне зменшення ефективної провідності при поляризації, про яке свідчать дані рис. 2.8, може бути пов'язано або з обмеженням інжекції носіїв заряду, або зі зміною співвідношення між делокалізованими і захопленими на пастки зарядами в бік збільшення концентрації останніх. Ймовірними місцями локалізації зарядів є міжфазні кордони, де з появою сильної поляризації в кристалах виникають великомасштабні флуктуації потенціалу, аналогічні глибоким пасткам [5], а також кордони макроскопічних поляризованих областей, в яких відповідно до рівняння Пуассона співіснують градієнт поляризації і рівний йому об'ємний заряд (при нульовому полі). Слід зазначити, що концепція появи пасток при поляризації ПВДФ висувалася раніше [66], однак ніякі припущення про механізм цього явища не висловлювалися.

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних можна зробити висновок, що 1) процес формування в сегнетоелектричних полімерах поляризованого стану при постійному зарядному струмі носить трьохстадійний характер; 2) в процесі росту сегнетоелектричної поляризації відбувається необоротне зменшення ефективної провідності; 3) діелектрична стала при формуванні поляризації збільшується, а потім повертається до звичайних значень, що узгоджується з характерною для сегнетоелектриків нелінійною залежністю поляризації від напруженості поля.

2.6. Феноменологічна модель формування поляризованого стану в полімерному сегнетоелектрику при постійному зарядному струмі

Висока пьезо- і піроелектрична активність електризованих плівок ПВДФ і деяких сополімерів на основі вініліденфториду обумовлена наявністю в них сильної залишкової поляризації [169]. На відміну від полярних термоелектретів, в яких поляризація "за-

морожена" при охолодженні плівок в поляризуючому полі, залишкова поляризація в ПВДФ має сегнетоелектричну природу [92]. Ця особливість недостатньо враховувалася при вивченні електризації таких плівок. Лише в ряді робіт [87,157,196] в феноменологічну модель електризації плівок ПВДФ введена характерна для сегнетоелектриків нелінійна залежність поляризації від напруженості електричного поля. Разом з тим, в роботі [157] з метою спрощення був зроблений ряд припущень, що суперечать експериментальним фактам. Це стосується однорідності поля і поляризації в об'ємі плівки, наявності та сталості власної провідності, омичного режиму розряду в проміжку сітка-зразок. Насправді, як відомо, поле і поляризація істотно неоднорідні [66], ефективна провідність зменшується по мірі зростання поляризації [172], а виконання закону Ома в діелектриках, особливо в сильних полях, не підтверджується на досліді.

У розробленій нами моделі електризації сегнетоелектричних полімерних плівок важлива роль відводиться інжектованим носіям заряду. Будучи захопленими на глибокі пастки, ці носії створюють неоднорідний розподіл об'ємного заряду і поля, характерні для ПВДФ. На відміну від традиційного підходу, який передбачає вивчення струмового відгуку на ступеневу зміну напруги, нами розглянуто випадок стабілізації повного зарядного струму, який має ряд переваг при дослідженні та аналізі перехідних процесів.

Розглянемо одновимірний режим зарядки (тонку плівку), вісь направимо вглиб зразка, помістивши початок координат на інжектуючому електроді, яким може бути як реальний металевий електрод, так і віртуальний, як, наприклад, при електризації у коронному розряді. Другий (тильний) електрод має бути заземленим. Оскільки струм зарядки стабілізовано, то експериментально вимірюваною величиною, кінетика якої відображає особливості електризації, є електретний потенціал.

Вважаємо, що інжекція монополярна і її рівень досить високий, щоб не враховувати власну провідність. З зіставлення мікроскопічної і ефективної рухливості слідує, що вільних носіїв значно менше, ніж захоплених. У той же час, з огляду на невпорядковану будову полімеру і наявність аморфної фази, вважаємо, що ступінь заповнення пасток далека від насичення.

Електричне зміщення представимо у вигляді

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E' + P', \quad (2.29)$$

де ε – діелектрична проникність, що враховує всі оборотні процеси поляризації; ε_o – електрична стала; E' – напруженість поля; P' – сильна поляризація сегнетоелектричного типу.

Для сегнетоелектриків характерна нелінійна залежність поляризації від напруженості поля, яка при періодичній зміні величини і напрямку поля має вигляд петлі гістерезису [87,92,196]. При первинній електризації залежність $P(E)$ складається з трьох ділянок. Поки поле менше коерцитивного значення, поляризація дорівнює нулю. Потім вона різко зростає на другій ділянці, переходячи в режим майже повного насичення на третій ділянці. Прийнята нами залежність $P(E)$, яка схематично показана на рис. 2.9, має вигляд:

$$P' = \begin{cases} 0; & E' \leq E'_k; \\ \varepsilon_o \varepsilon' (E' - E'_k); & E'_k \leq E' \leq E'_s; \\ \varepsilon_o \varepsilon'' (E' - E'_s); & E'_s \leq E', \end{cases} \quad (2.30)$$

де ε' і ε'' – динамічні діелектричні проникності.

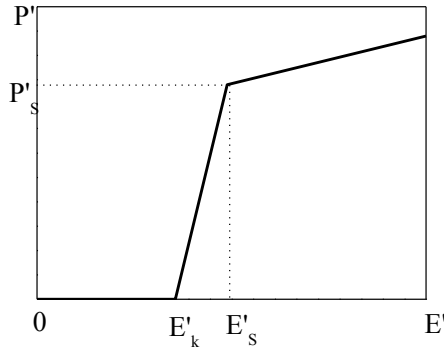


Рис. 2.9 Залежність поляризації від напруженості поля, яка використовується при розрахунку моделі формування поляризованого стану в ПВДФ.

Оскільки час перемикавання поляризації в сегнетоелектричних полімерних плівках має порядок мікросекунд [92], а постійна часу зростання напруги при стабілізованому зарядному струмі становить сотні секунд, то можна не враховувати запізнення P' по відношенню до E' , тобто вважати режим поляризації квазістаціонарним.

З урахуванням прийнятих припущень процес зарядки розпадається на три стадії (фази) (рис. 2.10). У першій фазі поле всюди по товщині плівки ($0 \leq x' \leq x_0$) менше критичного E_k' , тому $P'(x', t') = 0$. У

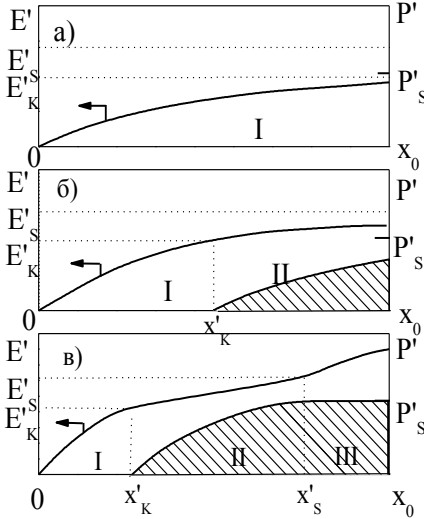


Рис. 2.10 Схематичний розподіл напруженості поля (E') і поляризації (P') вздовж товщини плівки в різні моменти часу на першій (а), другій (б) і третій (в) стадії електризації постійним струмом.

другій фазі поблизу тильного електроду, де поле більше коерцитивного, зароджується поляризація і утворюється зона II, яка в міру зарядки розширюється. У третій фазі в тій частині плівки, де поле більше критичного значення E_s' , формується зона III. Друга фаза починається в момент t_o , який визначається з умови $E'(x_o, t_o) = E_k$, третя – в момент t_s' , відповідний рівнянню $E'(x_o, t_s) = E_s$.

На початку координат виконується умова інжекції [135], тобто $E'(0, t') = 0$. На кордонах x_k' і x_s' між зонами справедливі рівняння $E'(x_k', t') = E_k'$ і $E'(x_s', t') = E_s'$.

Розглянемо особливості кожної фази зарядки і отримаємо вираз для кінетики електретного потенціалу при постійному струмі, розв'язавши рівняння переносу зарядів у всіх зонах плівки. Адекватність моделі проаналізуємо шляхом порівняння розрахункової і експериментальної кінетики при зарядці плівок ПВДФ в коронному розряді. З цього порівняння оцінимо вплив рухливості на час захоплення, коерцитивне поле, поляризацію насичення, динамічну діелектричну проникність плівок і інші параметри.

Перша фаза. З огляду на повільну зміну поля поблизу інжектуючого електроду, будемо вважати, що струм провідності значно більше струму зміщення. Запишемо рівняння, що характеризують

перенесення і захоплення заряду, а також кінетику електретного потенціалу. Будемо вважати, що в початковій фазі при малих напругах виконується закон Ома, тобто густина зарядного струму пропорційна концентрації вільних носіїв, їх рухливості і величині напруженості поля

$$en_c \mu E_1' = i_o; \quad n_t \gg n_c; \quad (2.31)$$

При наявності надлишкового заряду виникає градієнт напруженості електричного поля, і співвідношення між цими величинами визначається рівнянням Пуассона

$$\varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E_1'}{\partial x'} = en_t; \quad 0 \leq x' \leq x_o \quad (2.32)$$

Будемо вважати, що захоплення зарядів на глибокі пастки відповідає кінетиці першого порядку

$$\frac{\partial n_t}{\partial t'} = \frac{n_c}{\tau_o}; \quad 0 \leq t' \leq t_o; \quad (2.33)$$

Вираз для електретного потенціалу має вигляд

$$U'(t') = \int_0^{x_o} E_1' dx'. \quad (2.34)$$

У рівняннях (2.30)-(2.34) прийняті наступні позначення: x_o – товщина плівки; e – елементарний заряд; i_o – густина постійного зарядного струму; μ – мікроскопічна рухливість; n_c , n_t – концентрація рухливих і захоплених на пастки носіїв; τ_o – час захоплення носія на пастку; $U'(t')$ – напруга на плівці (електретний потенціал).

Як видно з рівняння (2.33), в моделі передбачається наявність лише глибоких пасток. Правомірність такого припущення буде обговорена при порівнянні розрахункових і експериментальних даних.

З рівнянь (2.30)-(2.34) отримуємо

$$\varepsilon_o \varrho \mu \tau_o E_1' \frac{\partial^2 E_1'}{\partial x' \partial t'} = i_o. \quad (2.35)$$

Рішення рівняння (4.7) має вигляд

$$E_1' = 2 \sqrt{\frac{i_o x' t'}{\varepsilon_o \varrho \mu \tau_o}}. \quad (2.36)$$

З (2.34) і (2.36) отримуємо остаточний вираз для розрахункової кінетики потенціалу в першій фазі

$$U'(t') = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{i_o x_o^3 t'}{\varepsilon_o \varrho \mu \tau_o}}. \quad (2.37)$$

Друга фаза. У другій фазі зарядки плівка стає двозонною (рис. 2.10). У зоні I ($0 \leq x' \leq x_k'$) як і раніше справедливий вираз (2.37). У зоні II ($x_k' \leq x' \leq x_s'$) через швидке зростання поляризації вже не можна, як в першій фазі, нехтувати струмом зміщення. Крім того, доцільно врахувати вплив сильного поля на рухливість. В роботі [197] було показано, що пробіг носіїв до їх захоплення на пастки в плівках політетрафторетілену (ПТФЕ) не залежить від поля, що є наслідком зворотної залежності μ від E' і сталості швидкості руху носіїв. Полімери ПТФЕ і ПВДФ мають багато спільного. Вони є лінійно-ланцюговими полімерами і належать до етилового ряду фторопластів, мають напівкристалічну структуру з аморфною матрицею, в якій розсіяні кристаліти. Хімічна формула ПВДФ ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) відрізняється від формули ПТФЕ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) лише тим, що два атоми фтору в повторюваних ланках заміщені атомами водню. З огляду на структурну і хімічну спільність ПТФЕ і ПВДФ, можна припустити, що і в ПВДФ реалізується режим постійної швидкості носіїв і постійного пробігу до їх захоплення.

Записуючи рівняння переносу та захоплення носіїв в зоні II, необхідно врахувати наявність поляризації. Крім струму провідності з'являється ще струм зміщення, який має дві складові – ємнісну і поляризаційну.

$$\varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E_2'}{\partial t'} + \frac{\partial P'}{\partial t'} + en_c V_o = i_o, \quad (2.38)$$

де V_o – постійна швидкість носіїв. У рівнянні Пуассона додається член, відповідний градієнту поляризації

$$\varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E_2'}{\partial x'} - \frac{\partial P'}{\partial x'} = en_t, \quad (2.39)$$

а початкові і граничні умови будуть мати вигляд

$$\frac{\partial n_t}{\partial t'} = \frac{n_c}{\tau_o}; \quad t_o \leq t' \leq t_s'; \quad x_k' \leq x' \leq x_o'; \quad (2.40)$$

$$E_2'(x_o, t_o') = E_k'; \quad E_2'(x_k', t') = E_k'; \quad E_2'(x_o, t_s') = E_s', \quad (2.41)$$

З виразів (2.38)-(2.40) отримуємо

$$\varepsilon_o (\varepsilon + \varepsilon') \frac{\partial E_2'}{\partial t'} + V_o \tau_o \varepsilon_o (\varepsilon + \varepsilon') \frac{\partial^2 E_2'}{\partial x' \partial t'} = i_o. \quad (2.42)$$

Будемо вирішувати рівняння (2.42), попередньо ввівши безрозмірні величини

$$t = \frac{t'}{t_o}; \quad x = \frac{x'}{x_o}; \quad \alpha = \frac{V_o \tau_o}{x_o}; \quad E = \frac{\varepsilon_o (\varepsilon + \varepsilon')}{i_o t_o} E'; \quad U = \frac{\varepsilon_o (\varepsilon + \varepsilon')}{i_o x_o t_o} U'. \quad (2.43)$$

Тоді рівняння (2.42) з початковими і граничними умовами набуває вигляду

$$\frac{\partial E_2}{\partial t} + \alpha \frac{\partial^2 E_2}{\partial x \cdot \partial t} = 1 \quad x_k \leq x \leq 1; \quad 1 \leq t \leq t_s; \quad (2.44)$$

$$E_2(1,1) = E_k; \quad E_2(x_k, t) = E_k; \quad E_2(1, t_s) = E_s.$$

Рішення рівняння (2.44) шукаємо у вигляді

$$E_2 = t - F(t) \exp\left(-\frac{x - x_k}{\alpha}\right) + A, \quad (2.45)$$

де функцію $F(t)$ і постійну A знаходимо з умови $E(x_k, t) = E_k$ і безперервності заряду на тильному електроді при переході від першої фази зарядки до другої:

$$F(t) = t + \alpha\beta - 1; \quad (2.46)$$

де β – безрозмірний коефіцієнт, що розраховується за формулою

$$\beta = \left(1 + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon_o \varepsilon x_o}{i_o t_o \mu \tau_o}}. \quad (2.47)$$

Рівняння руху кордону x_k між зонами I і II знаходимо з рівняння (2.42) з урахуванням виразів (2.45) і (2.47):

$$x_k(t) = \frac{1}{t}. \quad (2.48)$$

Остаточний вираз для кінетики потенціалу в другій фазі зарядки має вигляд

$$U(t) = \int_0^{x_k} E_1 dx + \int_{x_k}^1 E_2 dx = \frac{4\beta}{3t} + \left(1 - \frac{1}{t}\right)(t + E_k + \alpha\beta - 1) - \alpha(t + \alpha\beta - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t-1}{\alpha \cdot t}\right)\right] \quad (2.49)$$

де E_l – напруженість поля в зоні I, отримане нормалізацією виразу (2.37) відповідно до формул (2.44) і (2.48).

Третя фаза. Третя фаза починається в момент t_s , який можна знайти, розв'язавши рівняння

$$(t_s + \alpha\beta - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_s - 1}{\alpha \cdot t_s}\right)\right] = E_s - E_k. \quad (2.50)$$

Рівняння руху кордону x_s знаходимо з виразу (2.50) після підстановки умови $E(x_s, t) = E_s$;

$$x_s(t) = \frac{1}{t} - \alpha \ln \left[1 - \frac{E_s - E_k}{t + \alpha\beta - 1} \right]. \quad (2.51)$$

Вираз для повного струму в зоні III відрізняється від рівняння (2.42) в зоні II лише величиною динамічної діелектричної проникності

$$\varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon'') \frac{\partial E_3'}{\partial t'} + V_o \tau_o \varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon'') \frac{\partial^2 E_3'}{\partial x' \partial t'} = i_o. \quad (2.52)$$

Доповнивши формули (2.45) коефіцієнтом $\gamma = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon''}$ і провівши нормалізацію, отримаємо

$$\frac{\partial E_3}{\partial t} + \alpha \frac{\partial^2 E_3}{\partial x \partial t} = \gamma; \quad (2.53)$$

$$E_3(x_k, t) = E_k; \quad E_3(1, t_s) = E_s; \quad E_3(x_s, t) = E_s.$$

Рішення рівняння (2.51) запишемо у вигляді

$$E_3 = \gamma \cdot t - \varphi(t) \exp \left(-\frac{x - x_s}{\alpha} \right) + B, \quad (2.54)$$

де функцію $\varphi(t)$ і постійну B знаходимо з умови сталості поля на кордоні x_s і безперервності заряду на тильному електроді

$$\varphi(t) = \gamma(t - t_s) - E_s + E_k + t_s + \alpha\beta - 1; \quad (2.55)$$

$$B = E_k - t_s(\gamma - 1) + \alpha\beta - 1. \quad (2.56)$$

Остаточний вираз для кінетики потенціалу в третій фазі зарядки складається з трьох частин відповідно до кількості зон в плівці:

$$\begin{aligned}
 U(t) = & \int_0^{x_k} E_1 dx + \int_{x_k}^{x_s} E_2 dx + \int_{x_s}^1 E_3 dx = \frac{4\beta}{3t} + \left(x_s - \frac{1}{t}\right)(t + E_k + \alpha\beta - 1) - \\
 & - \alpha(t + \alpha\beta - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_s t - 1}{\alpha \cdot t}\right)\right] + (1 - x_s)[\gamma(t - t_s) + t_s + E_k + \alpha\beta - 1] - \\
 & - \alpha[\gamma(t - t_s) - E_s + E_k + t_s + \alpha\beta - 1] \left[1 - \exp\left(-\frac{1 - x_s}{\alpha}\right)\right] \quad (2.57)
 \end{aligned}$$

На рис. 2.11 показана узагальнена експериментальна кінетика потенціалу при зарядці ПВДФ в негативному розряді, побудована за даними більше ста дослідів, і розрахункова крива. всі точки потрапляють всередину діапазону експериментальних значень, підтверджуючи принципову правильність запропонованої моделі.

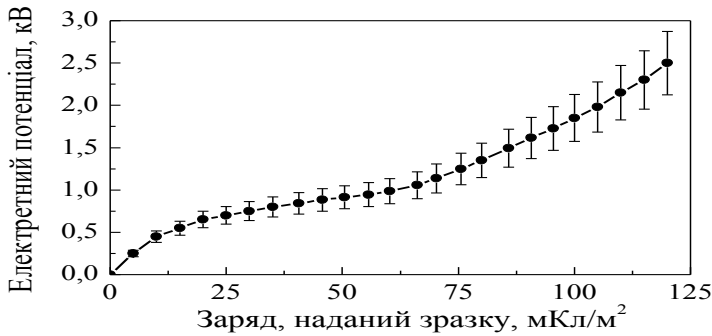


Рис. 2.11 Експериментальна залежності електретного потенціалу ПВДФ від наданого їм заряду і розрахункова крива при $i_o=100$ мкА/м².

Таблиця 2.1

Числові значення величин при розрахунку електретного потенціалу

Величина	Значення	Величина	Значення	Величина	Значення
i_o , мкА/м²	100	t_o , с	250	$\mu\tau_o$, м²/В	$1,3 \cdot 10^{-11}$
x_o , мкм	25	t_s , с	600	$\nu_o \tau_o$, м	$6 \cdot 10^{-6}$
ε	10	α	0,23	E_k' , МВ/м	42
ε'	725	β	5,47	E_s' , МВ/м	51,5
ε''	45	γ	13,3	P_s' , Кл/м²	0,061

У табл. 2.1 наведені числові значення величин, використаних при розрахунку кінетики електретного потенціалу.

3. ПЕРЕМІКАННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

3.1. Методика вивчення перемикавання сегнетоелектричної поляризації

Експерименти з перемикавання проводилися з використанням електричного пристрою, показаного на рис. 3.1. Постійна напруга $U_0=2$ кВ прикладалася від високовольтного джерела, яке підключалося через високовольтний конденсатор досить великої ємності (0,5 мкФ), щоб витримувати необхідні струми перемикавання. Дійсне перемикавання проводилося за допомогою електронного високовольтного пуш-пульного потужнострумовевого перемикача фірми Behlke Co., Німеччина. Була можливість зупинити процес перемикавання з постійною часу близько 50 нс.

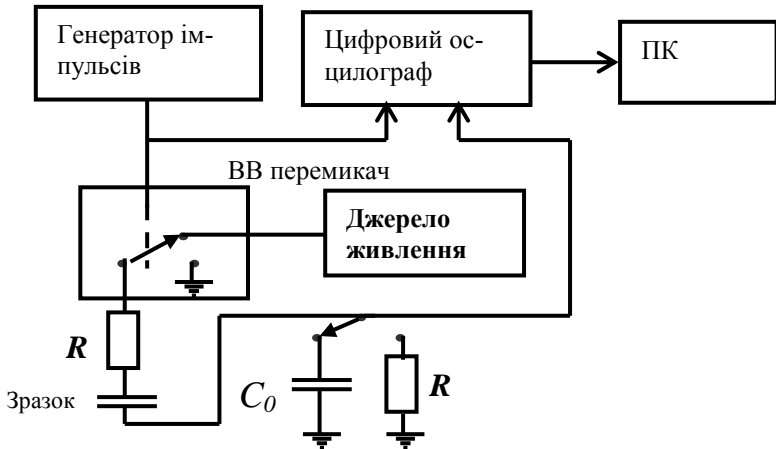


Рис. 3.1 Блок-схема установки для вимірювання перемикавання сегнетоелектричної поляризації

Для проведення перемикавання постійна напруга 2 кВ прикладалася в напрямку, протилежному первісній електризації протягом деякого часу від 10^{-6} до 200 с, причому цей час задавався за допомогою низьковольтного імпульсного генератора. Після кожного перемикавання поляризації до зразків знову прикладалася напруга 2 кВ протягом 200 с для переведу їх у початковий поляризований стан.

Вимірювальний ланцюг складався із зразка, послідовно з яким

були включені резистор з опором 1 кОм, що обмежував струм, і вимірювальний конденсатор ємністю C 0,2 мкФ. Падіння напруги на конденсаторі реєструвалося за допомогою цифрового осцилографа Tektronix TSD 510a, підключеного через високо імпедансний операційний підсилювач з внутрішнім опором $R_{вн}=10^{13}$ Ом. Введення цього підсилювача було необхідно, щоб забезпечити незначний рівень втрат заряду і напруги в процесі вимірювань. Був вимірюваний витік зарядів з вимірювального конденсатора і виявлено, що їм можна знехтувати навіть при максимальному часі вимірювання.

Напруга на послідовному конденсаторі використовувалася для визначення загального зміщення D_1 , що включало оборотну і сегнетоелектричну компоненти поляризації, а також заряд, що протікає через зразок і обумовлений його провідністю. Після кожного перемикання і витримки в короткозамкненому стані проводилась повторна електризація в напрямку перемикання. Відповідні криві зміщення D_2 містили всі компоненти D_1 , за винятком перемкнутої сегнетоелектричної поляризації. Тому середня сегнетоелектрична поляризація P_m розраховувалася як різниця між D_1 і D_2 .

У режимі вимірювання зарядного струму замість вимірювального конденсатора послідовно із зразком підключався калібрований вимірювальний опір R_o (рис. 3.1), падіння напруги на якому було пропорційно зарядному струму.

3.2 Переключення сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ

У роботах Федосова та фон Сеггерна було показано [193,196], що формування поляризації в ПВДФ проходить дві стадії, причому друга (повільна) стадія контролюється провідністю. Таким чином, були пояснені невідповідності між очікуваними і реально вимірюваними часами створення поляризованого стану. Однак в області перемикання поляризації все ще немає чіткого розуміння того, які фізичні процеси задіяні. Тому уявлялося своєчасним переглянути деякі загальноприйняті точки зору на процеси перемикання поляризації в сегнетоелектричних полімерах і, особливо, на роль провідності і об'ємного заряду в цих процесах.

Експерименти були проведені на двовісно орієнтованій плівці ПВДФ фірми Куреха товщиною 12,5 мкм з алюмінієвими електродами площею 0,2 см², нанесеними методом випаровування та конденсації в вакуумі. Зразки були електризовані при $U_o=2$ кВ протягом $\tau=200$ с і замкнуті накоротко на 15 хв.

Для порівняння виміряної P_m і розрахованої P величин сегнетоелектричної поляризації необхідно врахувати, що тільки 70% кристалітів містять сегнетоелектричну β -фазу, в той час, як кристалічність ПВДФ становить 50%. Оскільки P_m – це середня величина по всьому об'єму зразка, то взаємозв'язок між виміряною і розрахованою поляризацією має вигляд $P_m = 0,35 \cdot P$. Відповідно, для оцінки сегнетоелектричної поляризації на основі виміряної величини P_m треба використовувати співвідношення $P = 2,86 \cdot P_m$.

В літературі по переключенню поляризації в ПВДФ і інших полімерних сегнетоелектриках широко використовується концепція залежного від напруженості поля E часу перемикавання. З залежності часу перемикавання від напруженості поля, розрахованою за формулою Фурукави [91]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{E}\right) \quad (3.1)$$

при $\tau_0 = 20$ нс і $E_a = 1,2$ ГВ/м, слідує, що в сильних полях з напруженістю 160-200 МВ/м час перемикавання має бути близько 10 мкс. Фактична залежність перемикавання поляризації від часу (рис. 3.2), виміряна нами, показує, що за 10 мкс перемикається всього 17% поляризації. Половина поляризації перемикається за 200 мкс, а повне перемикавання не спостерігається навіть після 20 секунд. Таким чином, розбіжність між очікуваним і фактичним часом перемикавання складає 10^6 разів. Мабуть, як і у випадку первинної електризації, важливу роль відіграють повільні процеси, пов'язані з провідністю і накопиченням зарядів на міжфазних межах.

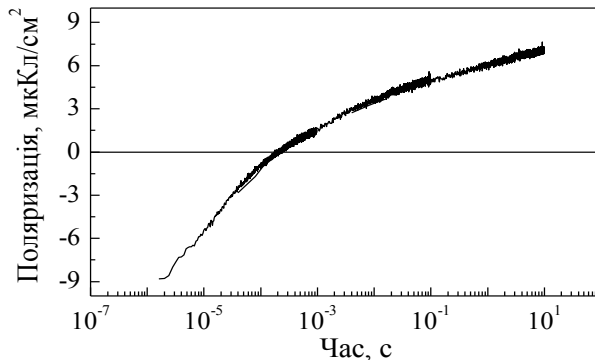


Рис. 3.2 Експериментальна крива залежності від часу перемикальної поляризації у ПВДФ при впливі постійної напруги 2 кВ ($E = 160$ МВ/м).

На рис. 3.3 показана похідна від поляризації, яку можна розглядати як своєрідний струм перемикування. З наведеного графіка видно, що струм перемикування складається з двох частин, які відповідають двом фазам процесу перемикування. Перша швидка фаза завершується за час близько 100 мкс, за який перемикається, менше 50% поляризації. Друга повільна фаза чітко видна у вигляді довгого шлейфу, захоплюючого п'ять порядків від 100 мкс до 10 с. Якщо порівняти криву перемикування поляризації з кінетикою її формування, то немає різкого переходу від першої фази до другої при перемиканні і швидкість перемикування більш висока в порівнянні з первинним формуванням поляризації [23].

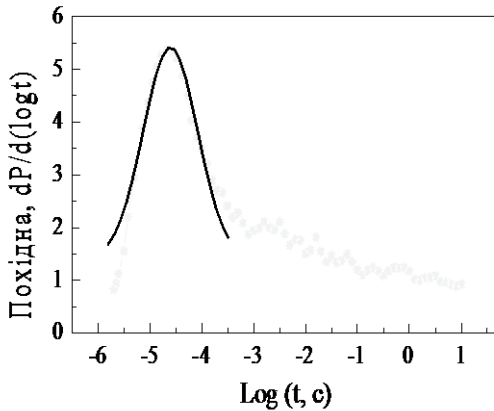


Рис. 3.3 Похідна від експериментальної функції $P(\log t)$ при перемиканні поляризації постійною напругою 2 кВ, що ілюструє наявність швидкої й повільної фази перемикування.

При дослідженні процесів перемикування важливим є знаходження залежності перемкненої поляризації від величини перемикаючої напруженості поля і від часу впливу перемикаючої напруги. Були проведені кілька серій дослідів, в яких ці залежності знаходили експериментально. Як приклад на рис. 3.4 показані графіки електричного зміщення при перемиканні в різних електричних полях протягом 50 с і при повторному впливі таких же полів протягом такого ж часу на повністю поляризований зразок, але при полярності напруги, зворотній тій, яка перемикає поляризацію. Такі серії дослідів були проведені для різних часів перемикування, починаючи з 0,5 мкс, і за цими даними розраховані величини перемикування поля-

ризації (рис. 3.5). З наведених графіків видно, що величина перемикавання поляризації є складною функцією напруженості поля і часу. Отримані дані мають практичне значення, тому що дозволяють вибрати режим перемикавання поляризації в залежності від умов. Наприклад, одна і та ж величина поляризації може бути переключена при різних комбінаціях напруженості поля і часу.

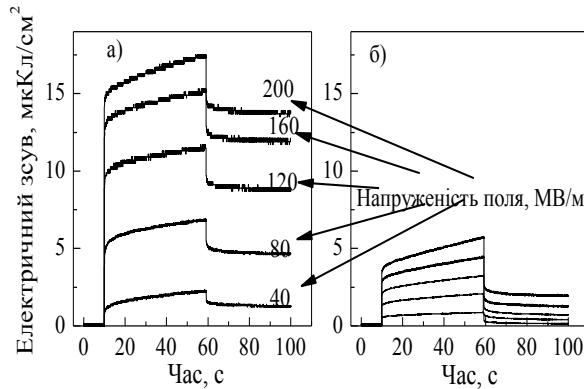


Рис. 3.4 Зміна повного електричного зміщення при перемиканні поляризації імпульсами напруги тривалістю 50 с при різних напруженості поля (а) і при повторному впливі таких же імпульсів напруги (б).

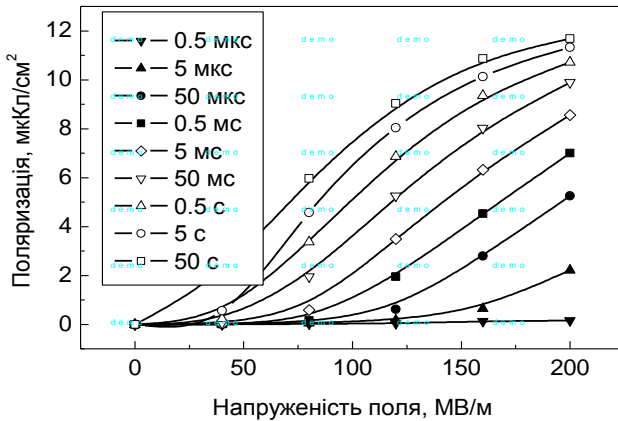


Рис. 3.5 Залежність перемкненої поляризації у ПВДФ від напруженості поля при різній тривалості перемикаючих імпульсів напруги від 0,5 мкс до 50 с.

3.3. Особливості перемикання поляризації в сополімері П(ВДФ-ТФЕ)

Сополімери вініліденфториду з тетрафторетіленом П(ВДФ-ТФЕ) і з тріфторетіленом П(ВДФ-ТрФЕ) мають ряд переваг перед ПВДФ. Так, ПВДФ кристалізується з розплаву з утворенням неполярної α -фази. Для отримання сегнетоелектричної β -фази в кристалах ПВДФ проводять одновісну або двовісну витяжку, в результаті якої значна частина α -фази (але не вся) перетворюється в β -фазу. У процесі такої витяжки виникають механічні напруги в плівці, які, релаксуючи при підвищених температурах, викликають деформацію плівки або навіть її зморщування.

Сополімери П(ВДФ-ТФЕ) і П(ВДФ-ТрФЕ) при кристалізації з розплаву можуть відразу утворювати β -фазу, тому необхідність в орієнтаційній витяжці відпадає. Крім того, кристалічність ПВДФ має порядок 50%, і не може бути збільшена при подальшій обробці. Тому середня поляризація виявляється принаймні в два рази менше, ніж поляризація в кристалах. У той же час, кристалічність сополімерів може становити 90% і більше, що зумовлює, по-перше, підвищене значення середньої за об'ємом поляризації і, по-друге, зменшує негативний вплив аморфної фази на формування поляризації в кристалах. Саме тому швидкість перемикання поляризації в сополімерах значно вище, ніж в чистому полімері.

Недоліками сополімерів є складна технологія їх отримання і залежність температури Кюрі від складу. У ПВДФ ця температура експериментально не визначається, тому що знаходиться вище температури плавлення (>180 °C). У сополімері точка Кюрі відповідає більш низьким температурам, що обмежує застосування сополімерів при високій температурі. Найбільш вивченим є сополімер П(ВДФ-ТрФЕ), в той час як властивостям П(ВДФ-ТФЕ) присвячені лише поодинокі дослідження. Саме тому нашим завданням було вивчення особливостей формування та релаксації поляризованого стану в сополімері П(ВДФ-ТФЕ), виробленому фірмою "Пластполімер", Росія.

За технологією, розробленою для дослідження ПВДФ, були проведені серії дослідів з перемикання поляризації в П(ВДФ-ТФЕ). Досліди полягали в первинній електризації плівок в сильному полі протягом тривалого часу близько 200 с, для отримання номінально повністю поляризованого стану. Потім подавали імпульси перемикаючої напруги різної тривалості від 10 мкс до 100 с. Після кожного-

го перемикаання відновлювали повністю поляризований стан і не змінюючи полярності напруги знову подавали відповідний імпульс такої ж тривалості. Різниця зміщень в першому і в другому випадку дає кінетику перемикаання сегнетоелектричної поляризації.

Порівняння даних, отриманих на сополімері і на ПВДФ дозволило зробити наступні висновки:

1) Величина перемкненої поляризації в сополімері П(ВДФ-ТФЕ) значно вище, ніж в ПВДФ.

2) Повне перемикаання поляризації в сополімері відбувається за час порядку 10^{-4} с, в той час як в ПВДФ перемикаання відбувається плавно і навіть після 100 с впливу напруги насичення не спостерігається.

3) Графіки зміщення в разі сополімеру мають майже прямокутну форму, що свідчить про відсутність нестабільної частини дипольної поляризації, наявність якої характерна для ПВДФ.

4) Стрибкоподібні зміни зміщення при включенні і виключенні перемикаючої напруги в П(ВДФ-ТФЕ) значно менше, ніж в ПВДФ, що говорить про меншу величину ефективної діелектричної проникності сополімеру в порівнянні з ПВДФ.

Зазначені особливості обумовлені, ймовірно, відсутністю впливу аморфної фази і більш низькою провідністю. Оскільки процеси перемикаання поляризації протікають дуже швидко, для їх дослідження був застосований метод зміни не заряду на вимірювальному конденсаторі, а струму на вимірювальному опорі, включеному по послідовно із зразком [168].

У перші мікросекунди впливу перемикаючої напруги відзначається характерна форма повного струму з наявністю пологої ділянки або навіть слабого максимуму. Якщо відняти від повного струму експоненціально спадаючий ємнісний струм, то отримаємо струм перемикаання поляризації. Цей струм має максимум при 3 мкс. Саме ця величина може розглядатися як час перемикаання поляризації в П(ВДФ-ТФЕ).

Для отримання більш повної картини перемикаання поляризації в сополімері і її залежності від напруженості перемикаючого поля і від часу впливу напруги були проведені кілька серій дослідів. Було досліджене електричне зміщення при дії імпульсів перемикаючого поля напруженістю 140 МВ/м різної тривалості від 5 мкс до 50 с, які були прикладені до поляризованого повністю зразка П(ВДФ-ТФЕ) і таких же імпульсів повторної електризації, а також кінетика формування сегнетоелектричної поляризації. Ці вимі-

рювання дозволили побудувати кінетику перемикавання сегнетоелектричної поляризації. Була розрахована залежність перемкненої поляризації від напруженості поля в П(ВДФ-ТФЕ) при різній тривалості перемикаючих імпульсів напруги.

Порівняння з відповідними залежностями для ПВДФ показало, що коерцитивне поле в сополімері має такий же порядок величини, як і в ПВДФ (близько 50 МВ/м). Отримані результати мають практичне значення, тому що дозволяють вибрати параметри перемикавання. Наприклад, застосування полів нижче 60 МВ/м недоцільно, тому що перемкнена поляризація дуже мала. У той же час, при використанні полів більше 120 МВ/м перемикавання відбувається дуже швидко і немає суттєвої різниці в застосуванні імпульсів тривалістю 5 мс, 50 мс або навіть 5 с.

3.4. Модель перемикавання поляризації в ПВДФ в режимі постійної напруги

У дослідженнях Федосова та фон Сеггерна по динаміці поляризації в ПВДФ в процесі електризації імпульсами постійної напруги і короткого замикання [87,192,196] була доведена важливість провідності і формування об'ємного заряду. При цьому зазначені автори успішно застосували підхід, який розглядає ПВДФ як двофазний матеріал, який може бути модельований за допомогою шаруватої структури з чергуванням кристалічних сегнетоелектричних і параелектричних (аморфних) шарів (рис. 3.6). У даній роботі такий підхід застосований до моделювання процесу перемикавання поляризації в ПВДФ.

Покажемо важливу роль зарядів на конкретному прикладі. Без урахування провідності з рівняння безперервності електричного зміщення D на кордоні параелектричної аморфної (індекс 1) і сегнетоелектричної кристалічної фази (індекс 2)

$$D = \varepsilon_o \varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_o \varepsilon_2 E_2 + P, \quad (3.2)$$

$$U_o = x_1 E_1 + x_2 E_2, \quad (3.3)$$

При постійній прикладеній напрузі U_o в процесі первинної зарядки і загальній товщині аморфних (x_1) і кристалічних (x_2) шарів впливає, що зростання сегнето поляризації P в кристалах супро-

воджується зменшенням в них напруженості поля E_2 , так що зростання поляризації P зрештою припиняється, як тільки E_2 стає рівним коерцитивному полю E_c .

В процесі подальшого короткого замикання зразка напруженість поля E_2 змінює свій знак, так що можливе деяке зворотне перемикання вже сформованої поляризації [87]. З рівнянь (3.2) і (3.3) витікає, що є максимальна величина поляризації P_{max} , яка відповідає рівнянню $E_2=E_c$ за умови короткого замикання ($U_o=0$)

$$P_{max} = \varepsilon_o \left(\varepsilon_1 \frac{x_2}{x_1} + \varepsilon_2 \right) E_c \quad (3.4)$$

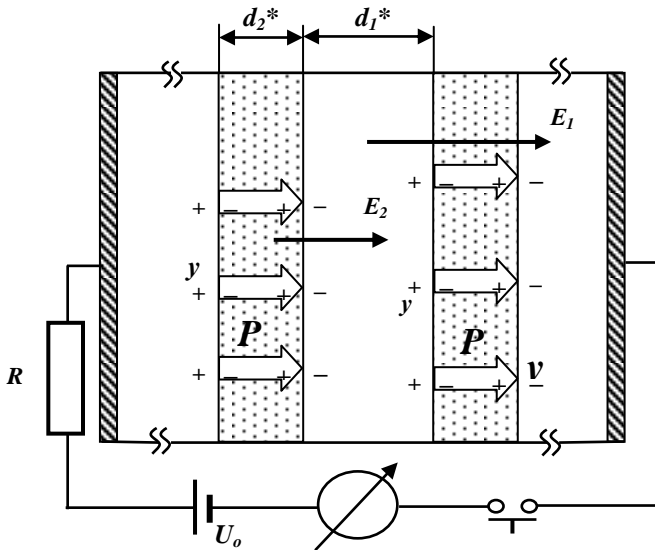


Рис. 3.6 Схема моделі двофазного сегнетоелектричного полімеру з чергуючимися шарами сегнетоелектричної і парелектричної фази.

З огляду на те, що в разі ПВДФ $E_c=50$ МВ/м, $\varepsilon_1=19,6$, $\varepsilon_2=12,9$ і $x_1=x_2$ [68-70] маємо $P_{max}=1,44$ мкКл/см², що становить всього 11% максимальної поляризації $P_s=13,1$ мкКл/см², яка може бути отримана в разі кінцевої провідності і акумулявання зарядів на кордонах кристалітів.

Таким чином, роль заряду полягає не тільки в компенсації де-

поляризуючого поля, як зазвичай вважають. Заряд втручається у взаємовідносини між полем в кристалітах E_2 і поляризацією P в процесі електризації таким чином, що сприяє підтримці напруженості поля E_2 на високому рівні незалежно від безперервно зростаючої поляризації. Подібне явище спостерігається не тільки при первинній електризації, а й при перемиканні поляризації у вже електризованому полімері.

Розглянемо феноменологічно процес перемикання поляризації в ПВДФ. Для цього використовуємо запропоновану Федосовим і фон Сеггерном модель [192,195], яка складається з $2n$ чергуючихся параелектричних і сегнетоелектричних шарів, показаних на рис.

3.6. Шари d_1^* відповідають аморфній фазі і несегнетоелектричній кристалічній α -фазі, в той час як шари d_2^* представляють собою сегнетоелектричну кристалічну β -фазу. Загальна товщина шарів $d_1 = nd_1^*$ і $d_2 = nd_2^*$. Оскільки лінійні розміри набагато менше товщини зразка, то можна розглядати одновимірний випадок, замінивши вектори напруженості поля і поляризації відповідними скалярами.

Для якісного опису процесу перемикання розглянемо два сусідніх сегнетоелектричних кристаліти, як показано схематично на рис. 3.7. У початковому неполяризованому стані (рис. 3.7а) диполі в кристалітах орієнтовані випадковим чином, що забезпечує нульову середню поляризацію. Для простоти передбачається модель 180° -ного перемикання, хоча є деякі свідчення того, що іноді відбувається перемикання по 60° [194]. На початку первинної електризації стан випадкового розподілу сегнетоелектричних диполів $P=0$ означає, що поляризація $+(1/2)P_0$ створюється в середньому половиною загального числа диполів, в той час як інша половина створює поляризацію, яка дорівнює $-(1/2)P_0$. Цей стан є термодинамічно стабільним без компенсуючих зарядів, тому що пари сусідніх диполів взаємно компенсують один одного, як показано схематично на рис. 3.7а. Таким чином передбачається, що є певна доменна структура в окремих кристалітах з повністю компенсованою поляризацією. Взаємна компенсація диполів не працюватиме, якщо всередині одного кристаліту всі диполі орієнтовані в одну сторону.

Припустимо, що зразок електризований шляхом прикладення постійної напруги $-U_0$ протягом часу, достатнього для досягнення поляризованого стану з переважною орієнтацією диполів вздовж

зовнішнього поля E , як показано на рис. 3.7б. Рівноважний стан руйнується в процесі початкової електризації, оскільки половина диполів змінює свою орієнтацію, що призводить до перемикавання поляризації на величину $\Delta P_1 = -(1/2)P_o - (1/2)P_o = -P_o$. Інша половина диполів не змінює своєї орієнтації, тобто вони не перемикаються ($\Delta P_2 = 0$). Тому загальна середня поляризація змінюється в процесі початкової електризації від 0 до $-P_o$. Остаточна отримана поляризація $-P_o$ умовно названа негативною ($P = -P_o$).

Напрямок орієнтації диполів приводить до появи пов'язаних поляризаційних зарядів на поверхні кристалів, які створюють так зване деполяризує поле, що прагне повернути перемикаєні диполі в первісний стан. Як було показано раніше [192,195], процес формування поляризації завжди супроводжується поступовим накопиченням на кордонах компенсуючих зарядів σ , що з'явилися або шляхом інжекції з електродів, або за рахунок внутрішньої термомісії. Як видно з рис. 3.7б, поле E_c , створюване компенсуючими зарядами збігається за напрямком із зовнішнім деполяризує полем E і протилежно деполяризує полю.

Важливо відзначити, що екрануючий заряд забезпечує стабільність сегнетоелектричної поляризації після відключення зовнішнього поля і короткого замикання ($U=0$) шляхом компенсації деполяризує поля E_d і запобігання поверненню диполів в початковий стан, як показано на рис. 3.7а. В однокомпонентних і монокристалічних сегнетоелектриках екранування зазвичай здійснюються вільними зарядами на електродах. Можна довести, що в двокомпонентній системі, подібній ПВДФ, повна компенсація тільки електродними зарядами неможлива і, отже, роль граничних зарядів сильно зростає. Якщо поле E_c , що виникає завдяки акумульованим зарядам, дорівнює деполяризує полю E_d , як показано на рис. 3.7б, то поляризація $-P_o$ є стабільною після короткого замикання, оскільки електричне поле стає рівним нулю у всіх точках зразка.

Процес перемикавання починається в момент прикладання до зразка постійної напруги U_o , яка створює зовнішнє поле E , протилежно спрямоване по відношенню до початкової поляризації, як показано на рис. 3.7в. Перемикавання поляризації передбачає реорієнтацію диполів під дією поля E . Як тільки частина поляризації ΔP перемикається, відразу ж звільняється відповідний компенсуючий заряд $\Delta\sigma = \Delta P$. Необхідно підкреслити, що як і у випадку, показано-му на рис. 3.7а, перемикаєна таким чином поляризація не потребує

екранування реальними зарядами, оскільки сусідні протилежно спрямовані диполі компенсують один одного, як показано схематично на рис. 3.7в. Залишкова поляризація продовжує бути повністю компенсована зарядами ($\sigma_o - \Delta\sigma = P_o - \Delta P$) і рівність полів підтримується до тих пір, поки ΔP не стає рівним P_o , вказуючи на те, що середня поляризація P стає рівною нулю ($P=0$).

Як видно з порівняння рис. 3.7б і 3.7в, заряди, підведені в процесі первинної поляризації і локалізовані на кордонах, звільняються при перемиканні поляризації, вносячи вклад в ефективну провідність, яка істотно перевершує початкову темнову провідність через величезну кількість додаткових вільних носіїв заряду.

Ми виявили експериментально, що перемикання поляризації в ПВДФ відбувається значно швидше, ніж її початкове формування. Зокрема, не спостерігаються два часові діапазони (стадії), як якщо б друга (повільна) стадія була вкорочена і зрушена в бік більш коротких часів. Це може вказувати на те, що постійна часу другої стадії обернено пропорційна провідності і стає малою в порівнянні з «нормальним» максвелівським часом релаксації. Ця гіпотеза може бути пояснена, якщо припустити, що заряди, захоплені в процесі електризації на кордонах кристалітів, звільняються і вносять внесок у збільшену провідність

$$g = g_o + \Delta g \quad (3.5)$$

Доданок Δg відповідає внеску звільнених (раніше захоплених) зарядів, і він досягає максимуму в той момент, коли залишкова поляризація $-P_o$ перемикається до нуля, як показано на рис. 3.7г. Протягом триваючого перемикання від 0 до $+P_o$ звільнені заряди будуть поступово знову захоплюватися. Таким чином, провідність в процесі перемикання на початку збільшується до максимуму, а потім зменшується так, що її величина g_o в кінці перемикання при $P=+P_o$ стає такою ж, як в початковому поляризованому стані при $P=-P_o$.

Провідність в процесі перемикання поляризації може змінюватися не тільки через звільнення і захоплення заряду на межах кристалітів, а й в результаті рекомбінації. На початку перемикання сегнетоелектрична поляризація в кристалітах $-P_o$ повністю компенсується рівним цій поляризації екрануючим зарядом σ_o , захопленим на кордонах кристалітів. Як тільки відбувається перемикання поля-

ризації від $-P_o$ до 0, захоплені компенсуючі заряди поступово звільнюються, стаючи вільними зарядами. Оскільки поляризація в будь-який момент повністю компенсується зарядом, то об'ємна густина звільненого заряду дорівнює

$$\rho_{ze} = \frac{|P_o| - |P|}{x}, \quad (3.6)$$

де x – середня відстань між двома сусідніми кристалітами, що включає аморфну і кристалічну компоненти, в припущенні, що звільнений заряд рівномірно розподілений в цьому об'ємі. Оскільки густина звільнених зарядів набагато більше, ніж рівноважна величина, то розумно припустити, що мають місце рекомбінаційні процеси. Тому частина звільнених зарядів рекомбінує, так що густина вільних зарядів ρ , відповідальна за додаткову провідність

$$\Delta g = \mu \cdot \rho, \quad (3.7)$$

менше, ніж об'ємна густина звільнених зарядів ρ_{ze} . Тоді, динаміка вільних зарядів може бути описана наступним виразом

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dP}{dt} - \frac{\rho^2}{k}, \quad (3.8)$$

де перший член в правій частині рівняння позитивний і відповідає швидкості збільшення вільних носіїв заряду за допомогою звільнення захоплених зарядів, а другий член відповідає швидкості зменшення густини заряду через рекомбінацію з коефіцієнтом рекомбінації k .

У другій фазі перемикавання поляризації від 0 до $+P_o$ провідність поступово зменшується, по-перше, через захоплення компенсуючих зарядів на кордонах кристалітів і, по-друге, через рекомбінацію. Динаміка вільних зарядів у другій фазі описується наступним виразом

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{x} \frac{d\sigma}{dt} - \frac{\rho^2}{k}, \quad (3.9)$$

Рівняння (3.8) і (3.9) повинні бути включені в набір диференціальних рівнянь, що описують процес перемикавання.

Початкова орієнтація диполів змінює свій напрямок в той момент, коли поляризація P проходить через нуль, після чого знову сформована поляризація починає рости. Як і у випадку первинної електризації, коли поляризація, яка формується, створює своє деполяризуюче поле E_d , в той час як екрануючий заряд σ_o знову акумулюється на кордонах кристалітів, як показано на рис.3.7д. Удавана провідність падає через зменшення густини вільних зарядів, досягаючи в кінці кінців початкової величини g_o . Коли перемикавання поляризації завершено, то ситуація, показана на рис. 3.7г, подібна до тої, яка відповідає первинній електризації (рис. 3.7б). Однак, існує значна різниця між первинною електризацією і перемиканням поляризації. Завдяки збільшеній провідності швидкість акумуляції граничного заряду різко зростає, а еквівалентний час максвелівської релаксації зменшується. В процесі початкової електризації заряди поставляються завдяки інжекції з електродів або внутрішньої термоемісії, в той час як в разі перемикавання поляризації раніше звільнені вільні заряди вже є, так що вони легко захоплюються на кордонах кристалітів. Тому перемикавання поляризації відбувається швидше, ніж її початкове формування.

Проведемо тепер аналітичний опис моделі перемикавання поляризації в ПВДФ під дією імпульсів постійної напруги. Початкові умови перед перемиканням поляризації такі

$$P(0) = -P_o, \quad \sigma(0) = -P_o, \quad E_1(0) = E_2(0) = 0. \quad (3.10)$$

Перемикаюча напруга U_o прикладається до зразка через обмежуючий струм резистор R в момент часу $t=0$. Оскільки загальний струм $I(t)$ в будь-який момент часу однаковий в різних частинах електричного кола, одержуємо

$$I(t) = \frac{U_o - (E_1 d_1 + E_2 d_2)}{R} = A \left[\varepsilon_o \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} + gE_1 \right] = A \left[\varepsilon_o \varepsilon_2 \frac{dE_2}{dt} + \frac{dP}{dt} + gE_2 \right] \quad (3.11)$$

де A – площа поверхні зразка, ε_1 і ε_2 – діелектричні проникності несегнетоелектричної і сегнетоелектричної фаз, що враховують всі лінійні компоненти поляризації, ε_o – електрична стала.

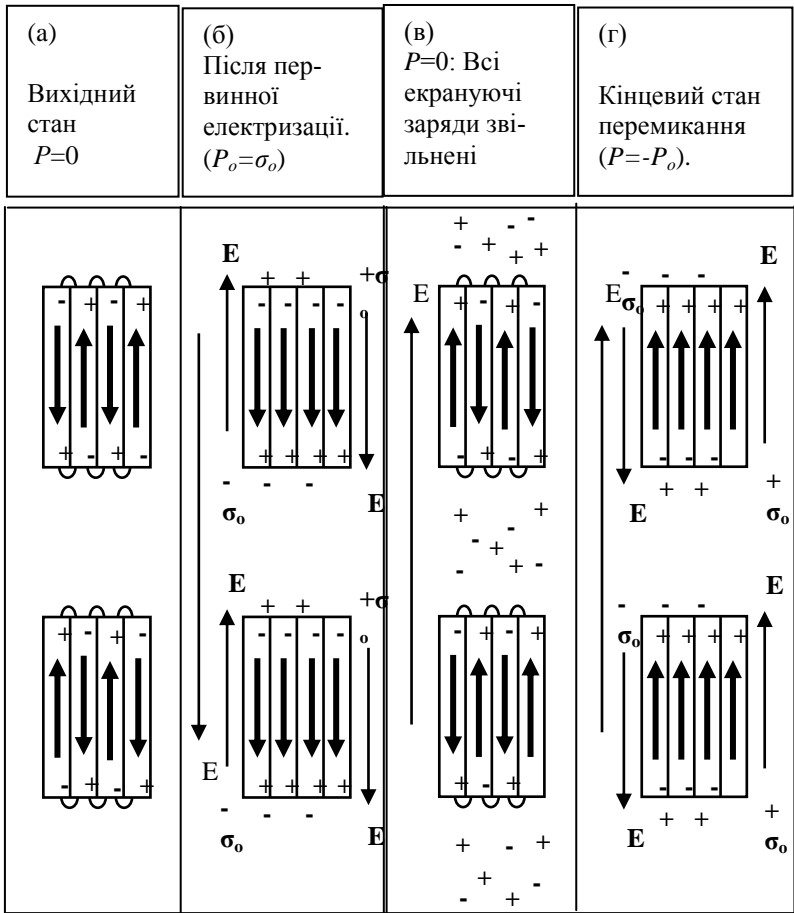


Рис. 3.7 Схематична залежність поляризації в кристалітах ПВДФ від напруженості електричного поля при перемиканні поляризації від $-P_o$ до $+P_o$ при $P_o < P_s$.

Рівняння (3.11) показує, що струм у зовнішній частині ланцюга є чистим струмом провідності, в той час як в параелектричних шарах він складається з ємнісного струму і струму провідності, а в сегнетоелектричних областях додається поляризаційний струм.

Припускаємо, що динаміка поляризації описується модифікованим рівнянням Дебая з часом релаксації, залежним від напруже-

ності поля [1,58,88,126]

$$\frac{dP(E_2, t)}{dt} = \frac{P_{cm}(E_2) - P(E_2, t)}{\tau(E_2)}, \quad (3.12)$$

де $P_{cm}(E_2)$ – квазістаціонарна залежність сегнетоелектричної поляризації від напруженості поля, представлена петлею гістерезису на рис. 3.8 і виражається аналітично як

$$P_{cm} = -P_o + \frac{2P_s}{E_s - E_c}(E_2 - E_c), \quad (3.13)$$

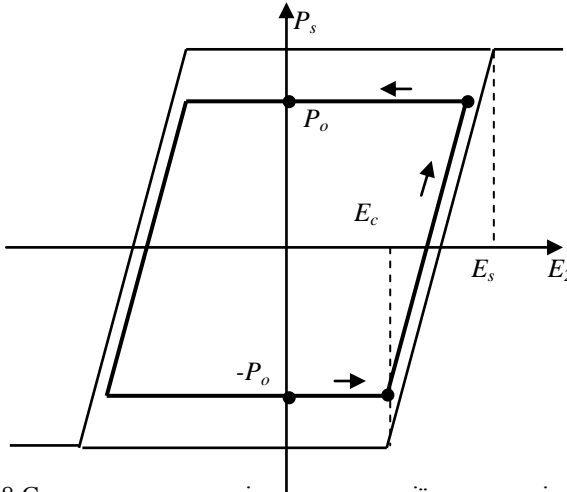


Рис. 3.8 Схематична залежність поляризації в кристалітах ПВДФ від напруженості електричного поля при перемиканні поляризації від $-P_o$ до $+P_o$ при $P_o < P_s$.

де E_c – коерцитивного поле, P_s – залишкова поляризація насичення, E_s – мінімальне поле, при якому досягається величина P_s . Рівняння (3.13) передбачає, що $P_{cm}(E_2)$ встановлюється не миттєво, а з певною залежною від поля постійною часу $\tau(E_2)$. Ця залежність, спочатку введена для неорганічних сегнетоелектриків, може бути також застосована для сегнетоелектричних полімерів [56,91]

$$\tau(E_2) = \tau_o \exp\left(\frac{E_A}{E_2}\right), \quad (3.14)$$

де E_A – енергія активації, τ_o – характеристичний час.

З умови безперервності вектора електричного зміщення на кордонах між сусідніми шарами отримуємо

$$\varepsilon_o \varepsilon_1 E_1(t) = \varepsilon_o \varepsilon_2 E_2(t) + P(E_2, t) - \sigma(t). \quad (3.15)$$

Заряд $\sigma(t)$ акумулюється на кордонах завдяки різниці полів E_1 і E_2

$$\frac{d\sigma}{dt} = g(E_1 - E_2). \quad (3.16)$$

Слід зазначити, що накопичення заряду $\sigma(t)$ викликано не тільки добре відомим ефектом Максвелла-Вагнера, що враховує відмінність в провідності і діелектричній проникності сусідніх шарів. Значною мірою воно пов'язане також з наявністю сегнетоелектричної поляризації в кристалітах, яка відсутня в аморфній фазі.

Рівняння (3.11)-(3.16) утворюють закінчений набір диференціальних рівнянь, які були вирішені для отримання залежності полів $E_1(t)$ і $E_2(t)$, сегнетоелектричної поляризації $P(t)$, екрануючого заряду $\sigma(t)$ і провідності g в процесі перемикавання.

Параметри, які були використані в модельних розрахунках, наведені в табл. 3.1. Докази вибору величин діелектричних постійних ε_1 і ε_2 , провідності g_o , поляризації насичення P_s , коерцитивного поля E_c і характеристичного поля E_s наводяться в роботі [128]. Прикладена напруга відповідала напруженості поля, яка суттєво перевищує коерцитивне поле, для того, щоб спостерігалася сегнетоелектрична поляризація як під час первинної електризації, так і при переключенні поляризації.

Використовувані товщини окремих сегнетоелектричних і парелектричних шарів відповідають даним про цеглоподібну структуру ПВДФ з товщиною кристалітів близько 100 нм [37], таким чином, величина $x_2=100$ нм була застосована в модельних розрахунках, x_1 представляє собою товщину аморфної фази несегнетоелектричних α -кристалітів. З огляду на кристалічність ПВДФ, що складає 50%, і відношення $\alpha:\beta=30:70$ ми отримали $x_1=200$ нм. Загальна кількість шарів $2n=84$ відповідала товщині зразка 12,5 мкм.

Ретельний аналіз опублікованих даних показав, що немає надійних величин багатьох параметрів, необхідних для модельних розрахунків перемикавання поляризації в ПВДФ.

Таблиця 3.1

Параметри, які використані в модельних розрахунках

U_o	n	d_1	d_2	ε_1	ε_2	d	μ
2 кВ	42	200 нм	100 нм	19,6	12,9	12,5 мкм	10^{-13} м ² /В·с
P_o	g_o	P_r	E_s	E_c	τ_o	E_A	
-9,6 мкКл/см ²	$3 \cdot 10^{-11}$ См/м	13,1 мкКл/см ²	200 МВ/м	50 МВ/м	20 нс	1,2 ГВ/м	

Незважаючи на інтенсивні дослідження, точні величини діелектричних сталих невідомі ні для ПВДФ, ні для кристалічної та аморфної компоненти. Повідомлювані величини змінюються від 2 до 30 в залежності від методів вимірювання, розрахунків, попередньої обробки, структури і складу зразків [110,128,165,202].

Карасава і Годдард [123] розраховували діелектричні сталі аморфної ε_a і кристалічної ε_c фаз ПВДФ і отримали значення $\varepsilon_a = 8-13$, $\varepsilon_c = 2,2-3,5$. Фурукава [91] виміряв діелектричну постійну ε ПВДФ, не пов'язану з сегнетоелектричною поляризацією під дією постійної високої напруги зміщення. Він також виявив, що ε є функцією напруженості поля, маючи величину $\varepsilon=19$ при нульовому полі, $\varepsilon=9$, коли сегнетоелектрична поляризація досягає насичення і $\varepsilon=30$, коли поляризація перемикається поблизу коерцитивного поля.

Через велике розмаїття опублікованих значень діелектричної постійної ε відповідні значення для несегнетоелектричної ε_1 і сегнетоелектричної ε_2 фази ПВДФ були розраховані в припущенні, що всі електронні та дипольні компоненти поляризації є лінійними в несегнетоелектричній фазі ПВДФ, а в сегнетоелектричній фазі додається ще одна нелінійна компонента поляризації.

З огляду на відоме значення дипольного моменту $7,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м для осередку $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ в ПВДФ [111] і різній густині аморфної $\rho_a=1,68$ г/см³ і кристалічної $\rho_c=1,93$ г/см³ фаз [147], ми отримали значення діелектричної постійної для аморфної фази $\varepsilon_1=11,3$ і для кристалічної фази $\varepsilon_2=12,9$ фаз при кімнатній температурі, які знаходяться в хорошій відповідності до значень діелектричних постійних ПВДФ, наведених в роботі [199].

Додатково нами був врахований новий аспект, що полягає в тому, що можливе деяке орієнтування диполів $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ під дією зовнішнього поля і в аморфній фазі, отже, створюється додаткова пропорційна полю оборотна поляризація P' , яка повністю зникає

при нульовому полі подібно електронній та дипольній поляризації.

Якщо припустити, що P' відповідальна за експериментально спостережувану нестабільну компоненту поляризації в ПВДФ [147] величиною близько $1,6 \text{ мКл/см}^2$ при $E=160 \text{ МВ/м}$, то вплив цієї поляризації може бути враховано як додаткова частина діелектричної постійної для аморфної фази, яка дорівнює 8,3. Тому ефективна діелектрична постійна аморфної фази стає рівною 19,6. Це значення було застосовано для несегнетоелектричних шарів в моделюванні процесів перемикавання.

Початкова провідність g_0 була визначена двома методами експериментально з досліду по повторній електризації повністю поляризованого зразка з використанням лінійного нахилу кривої $D(t)$ і залишкового заряду на вимірювальному конденсаторі після короткого замикання зразка. Отримані значення знаходяться в хорошій відповідності до опублікованих даних $g_0 \approx 10^{-12} \text{ См/м}$ для напівкристаличного ПВДФ [154].

Обидва методи дають практично однакові значення g_0 , однак, закон Ома не виконується через нелінійність вольт-амперної характеристики, яка може бути апроксимована ступеневою функцією з показником ступеня 1,6, що вказує на те, що провідність має змішану природу з квадратичною залежністю, характерною для інжекції струмів, обмежених об'ємним зарядом (СООЗ) [135], які накладаються на лінійну омичну залежність, обумовлену внутрішньої провідністю зразка.

Цікаво відзначити, що отримана густина вільних носіїв заряду порядку $n_{crys} = 2,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ значно нижче концентрації диполів $-CF_2-CH_2-$, вказуючи на те, що одному вільному носію заряду відповідає $2 \cdot 10^6$ диполів. Цей результат показує, що неможливе швидке екранування деполяризуючого поля вільними зарядами, тому необхідно чимало часу для акумулювання компенсуючих зарядів. Необхідно знову підкреслити, що представлені в табл. 3.1 значення провідності і рухливості відповідають повністю поляризованому стану зразка.

Дуже важливим параметром будь-яких сегнетоелектриків є коерцитивне поле E_c . Загалом, залежність поляризації від прикладеного поля в сегнетоелектриках має вигляд петлі гістерезису з коерцитивним полем E_c і залишковою поляризацією P_r , які є основними характеристиками сегнетоелектриків. Дані щодо коерцитивного поля в ПВДФ численні, і в той же час дуже суперечливі не тільки через різні методи вимірювання та склад зразків, але також і тому,

що розуміється під терміном «коерцитивне поле». На нашу думку, коерцитивне поле – це максимальна напруженість поля, прикладеного в процесі початкової електризації, при якій формування сегнетоелектричної поляризації ще не спостерігається.

Якщо прийняти це визначення, то коерцитивне поле можна розглядати, як якусь властивість самого матеріалу, як деяку граничну величину. В іншому випадку, якщо коерцитивне поле визначати, як поле E'_c , при якому $P_r(E'_c)=0$, як часто вважають, то воно стає залежним від початкової величини поляризації і максимальної напруги, прикладеної в процесі проведення дослідів з переключення. Опубліковані дані по величині E_c в ПВДФ для використаних нами плівок фірми Kureha Co, змінюються від 30 [57] до 120 МВ/м [200]. Хоча немає якогось одного значення коерцитивного поля E_c в літературі, проте, $E_c=50$ МВ/м було вибрано нами як адекватне для опису результатів, проте не була зроблена спроба оптимізувати це значення.

Точне значення поляризації насичення P_s в кристалітах ПВДФ невідомо. Для 100% орієнтації диполів $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, що розглядаються як жорсткі стрижні, Лайнс і Глас [146] отримали значення поляризації насичення $P_s=13,1$ мкКл/см², в той час як Бродхарст і Девіс [47], використовуючи рівняння Клаузіуса-Моссотті і застосовуючи підхід Онзагера, отримали значення $P_s=22$ мкКл/см², яке зовсім не відповідає експериментально виміряним значенням. Аль Джіші і Тейлор [34] враховували ефект внутрішнього поля і отримали значення $P_s=12,7$ мкКл/см². У наших розрахунках ми використовували $P_s=13,1$ мкКл/см², запропоноване Лайнсом і Гласом [146], яке знаходиться в хорошій відповідності до експериментальних даних.

Виміряні значення залишкової поляризації відрізняються значно від одного автора до іншого. Бур [48] на основі рентгенівських експериментів отримав значення $P_r=4,3$ мкКл/см² для неорієнтованих зразків і зробив підгонку експериментальних результатів до моделі. Кеплер і Андерсон [125] для двовісно орієнтованого ПВДФ, що містить 50% α -фази в кристалітах отримали $P_r=6,3\pm 0,2$ мкКл/см² з петлі гістерезису і $P_r=5,7\pm 0,1$ мкКл/см² шляхом інтегрування струму деполяризації. Схожа величина $P_r=6$ мкКл/см² повідомлялася Вишневським і ін. [202] для двовісно орієнтованого ПВДФ товщиною 12,5 мкм. Бауер [37] повідомляє, що, використовуючи запатентовану ним процедуру електризації, він отримав $P_r=9,2\pm 0,2$ мкКл/см² в двовісно орієнтованому ПВДФ.

Залишкова поляризація P_r , яка повідомляється в літературі, не

відповідає поляризації насичення P_s в сегнетоелектричній фазі ПВДФ, тому що виміряна величина усереднюється по всьому об'єму зразка, в той час як сегнетоелектрична фаза займає лише певну частину об'єму.

Ми порівнювали експериментальні і розрахункові залежності сегнетоелектричної поляризації E_2 від часу перемикавання і встановили, що спостерігається гарна відповідність теоретичної і експериментальної залежності. При цих розрахунках процес перемикавання був розбитий на кілька стадій.

На першій стадії перемикавання напруженості полів в паракелектричній фазі E_1 і в сегнетоелектричній фазі E_2 збільшуються експоненціально згодом до тих пір, поки розраховувані поляризація $-P_o$ і заряд $-\sigma_o$ залишаються постійними. Потім у другій фазі має місце поступове переключення поляризації, і величина поляризації змінюється від мінус P_o до 0. Заряди, захоплені при електризації, стають вільними, вносячи вклад в збільшену ефективну провідність відповідно до рівнянь (3.5-3.7). На поле E_2 не впливає поляризація на цій стадії, як у випадку початкової електризації, тому що рівність продовжує зберігатися. В результаті поляризація перемикається від $-P_o$ до нуля.

Після проходження нуля поляризація P знову починає збільшуватися в напрямку протилежному початковій поляризації. З розвитком поляризації, як випливає з (3.15), поле E_2 зменшувалося б, якби заряд σ не брався до уваги. На першій і другій стадії можна знехтувати впливом на перемикавання провідності і зарядів, оскільки час завершення другої фази близько 0,5 мс значно менше максвелівського часу релаксації.

Якщо і далі нехтувати провідністю, то дуже швидко досягається максимум поляризації $P_{max}=0.7$ мкКл/см², що відповідає перемикаючій поляризації $\Delta P=P_{max}-P_o=10,3$ мкКл/см². Отримане значення становить всього 54% від теоретично можливого значення $\Delta P_{max}=2P_r=19.2$ мкКл/см².

Таким чином, швидка фаза перемикавання завершується за час менше 1 мс і починається повільна фаза, практично повністю контрольована провідністю. При розрахунку повільної фази ми вважали залежність поляризації від поля квазістаціонарною, тому що розрахований за формулою (3.14) час перемикавання був значно менше максвелівського часу релаксації.

Розрахунки залежності від часу напруженостей полів в паракелектричній і сегнетоелектричній фазах і кінетики ефективної про-

відності показали, що у другій фазі перемикання поляризація і її екранування сильно впливають на величини напруженості полів E_1 і E_2 і на їх динаміку. За рахунок зростання поляризації поле E_2 стає менше, ніж E_1 , як передбачено рівнянням (3.15). Провідність спочатку збільшується, досягаючи свого максимуму, а потім зменшується. Оскільки приріст провідності Δg значно більше початкової величини g_0 , то перемикання відбувається швидше, ніж первинне формування поляризованого стану.

Таким чином, була розроблена та проаналізована модель перемикання поляризації в ПВДФ в режимі постійної напруги, яка враховує двофазну структуру сегнетополімеру, наявність власної провідності і інжекції зарядів з електрода, захоплення зарядів на кордонах поляризованих кристалітів і їх звільнення в залежності від стадії процесу, часткову рекомбінацію звільнених зарядів і їх вторинне захоплення, залежність часу перемикання поляризації від напруженості поля, нелінійну залежність квазістаціонарної поляризації від напруженості поля.

Вирішена система рівнянь, що описують процес перемикання поляризації, де в якості змінних використані напруженість поля в обох фазах, поляризація в кристалітах, ефективна провідність і густина поверхневого заряду на міжфазних межах. З порівняння експериментальної кривої перемикання поляризації з розрахункової знайдені такі параметри, як ефективна рухливість, час перемикання поляризації і поле активації. На підставі моделі пояснено відмінність між первинним формуванням поляризації і її перемиканням.

Розроблена нами модель і методика розрахунку процесу перемикання поляризації може бути застосована до будь-якої системи, утвореної з параелектричної і сегнетоелектричної частин, наприклад до кераміко-полімерних композитів.

У той же час, в разі сополімерів ПВДФ кристалічна фаза може займати більше 90%. Тоді заряди і провідність не роблять істотного впливу на процеси формування і перемикання поляризації, і в результаті часовий діапазон цих процесів різко скорочується в порівнянні з ПВДФ, в якому параелектрична аморфна фаза займає близько 50% об'єму.

4. ПРОФІЛІ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

4.1. Розподіл поляризації по товщині сегнетоелектричних полімерних плівок

Інформація про просторовий розподіл поляризації в плівках ПВДФ є надзвичайно важливою як з наукової, так і з практичної точки зору. Ще в ранніх роботах [59,181] звернули увагу на те, що п'єзо і піроактивність в плівках ПВДФ поблизу позитивного електроду вище, ніж поблизу негативного, що помилково пов'язували з інжекцією дірок і утворенням неоднорідно розподіленого позитивного об'ємного заряду. Подальші дослідження [45,65,76] показали, що в ряді випадків неоднорідно розподілені по товщині не тільки об'ємний заряд, а й поляризація.

Вперше неоднорідність поляризації в ПВДФ виявили Дей та ін. [59] за різною величиною піроактивності на двох сторонах поляризованих плівок. Сасснер [181] встановив, що з трьох щільно притиснутих одна до одної плівок сильно поляризується тільки плівка, яка прилегла до позитивного електроду. Було встановлено [66], що при сильних полях (>150 МВ/м) поляризація майже однорідна, в той час як в середніх полях максимум поляризації знаходиться в центрі орієнтованих плівок і поблизу анода в неорієнтованих.

Герхард–Мюлтхаупт і ін. [98], досліджуючи розподіл п'єзоактивності методом імпульсу тиску, що генерується потужним лазером, підтвердили, що при термоелектретній зарядці в середніх полях максимум поляризації знаходиться поблизу аноду, як і при електризації у коронному розряді. Автори роботи [81] вважають, що через високу провідність ПВДФ в ньому не можуть існувати області надлишкового заряду, а утворюються зарядово–компенсовані поляризаційні зони. У той же час, проведений нами розрахунок дебаєвської довжини екранування L_D при характерних для ПВДФ величинах температури $T=300$ К, діелектричної проникності $\epsilon=10$, рухливості носіїв заряду $\mu=10^{-12}$ м²/(В·с), питомої провідності $g=10^{-12}$ (Ом·м) дає $L_D=170$ мкм, що значно більше типовою товщиною плівок (10–50 мкм). Звідси випливає, що ефект екранування об'ємного заряду в ПВДФ повинен бути слабо виражений.

Мопсик і де Реггі [152] виявили підвищене значення напруженості коерцитивного поля біля поверхні ПВДФ, а де Реггі і Бродхарст [60] встановили, що, незважаючи на зміщення поляризації до

анода, безпосередньо поблизу електроду вона дорівнює нулю. Сесслер і Беррессул [171] виявили, що поблизу електродів п'єзоактивність, а, отже, і поляризація, дуже мала. Ослаблення поля, на нашу думку, є свідченням інжекції носіїв заряду і, навпаки – поблизу блокуючого електроду поле і поляризація посилюються.

В роботі [65] повідомляється про максимум поляризації поблизу аноду при електризації ПВДФ в позитивному коронному розряді, хоча в іншій роботі цих же авторів зазначено, що поляризація в цьому випадку зосереджена в центральній зоні [66]. Біхлер і ін. [45] встановили, що положення максимуму поляризації залежить від режиму термічної і механічної обробки ПВДФ. Автори роботи [45] зробили висновок про те, що в ПВДФ, що містить α -фазу, поляризація зміщена до анода, а при наявності β -фази поляризація рівномірна, хоча при термообробці і витяжці змінювалася як кристалічна структура плівок, так й інші їх властивості. В роботі [169] повідомляється про ослаблення поляризації поблизу аноду в коронно електризованих плівках ПВДФ. Настільки суперечливі дані пояснюються тим, що вибір плівок для дослідження був випадковим (різні товщини, режими електризації, відпалу, механічної попередньої обробки). Крім того, методика дослідження в ряді випадків була недосконалою, так що був присутній суб'єктивний фактор в інтерпретації результатів вимірювань. Прямі вимірювання профілю поляризації, можливі тільки методом сходинки тиску, а всі інші методи слід визнати непрямими.

Динаміка профілю поляризації в ПВДФ вивчалася лише в одиничних роботах. Так, встановлено [142], що в двовісно-орієнтованих плівках ПВДФ, що містять 70% β -фази, поляризація в середніх полях (60 МВ/м) розвивається в центральній зоні. Однак при зміні полярності напруги повного перемикання поблизу анода не відбувається і формується біморфна структура.

Федосов і Сергеева, досліджуючи розподіл поляризації в плівках, електризованих в коронному розряді [76,79,193,196] встановили, що при негативній полярності коронного розряду максимум поляризації знаходиться поблизу позитивного електроду, що свідчить про інжекцію негативних носіїв з коронного розряду, в той час як позитивний електрод є блокуючим. При зарядці в позитивному розряді відбувається подвійна інжекція – позитивних зарядів з корони і негативних з електроду. Було встановлено, що вільну поверхню плівки, що піддана дії коронного розряду, можна розглядати як віртуальний інжектуючий електрод.

У ряді робіт була досліджена термічна стабільність поляризації і її розподіл по товщині в ПВДФ і П(ВДФ–ТрФЕ) [60], а також в П(ВДФ–ТФЕ) [196]. Методом індукованого лазером імпульсу тиску (ЛІТ) було вивчено розподіл заряду і поляризації в плівках ПВДФ, електризованих електронно-променевим методом [172]. Федосов і Сергєєва встановили, що захоплені в об'ємі електрони не перебувають у вигляді тонкого шару на певній глибині, а розташовуються з нерівномірною щільністю в зоні кінцевої товщини [30]. Тому що ці електрони утворюють віртуальний негативний електрод, то відбувається інжекція зарядів в неопромінену область, що призводить до збільшення уявної глибини проникнення електронів і до неоднорідності поляризації в неопроміненій області.

Про важливість саме інжекційних процесів, а не розподілу зарядів в об'ємі, свідчить встановлений Міцутані і Ієда [3] факт збільшення струму електризації в 200 раз, якщо використовується коронний розряд замість металевого електроду. Інкєкцією носіїв заряду пояснені експериментальні результати в роботах [3,17,82]. У той же час, деякі автори вважають, що коронний розряд утворює з будь-яким діелектриком ідеальний замикаючий контакт [169]. Таким чином, питання про інжекцію носіїв заряду і їх роль в формуванні поляризації залишається відкритим і дискусійним.

Однією з причин уривчастості і суперечливості наведених в літературі даних про профілі поляризації в ПВДФ є складність експериментальних методів і неоднозначність в інтерпретації отриманих результатів.

Для вивчення профілю поляризації і об'ємного заряду в тонких полімерних плівках застосовують один з трьох методів:

- 1) Метод п'єзоелектрично генеруємої сходинки тиску (ПГСТ);
- 2) Метод термічної хвилі, індукованої лазером з модульованою інтенсивністю (ЛІМТХ);
- 3) Метод індукованого потужним лазером імпульсу тиску (ЛІТ).

Аналіз ефективності, чутливості і роздільної здатності зазначених методів показав, що в методі ПГСТ вимірюваний струм пропорційний поляризації або градієнту об'ємного заряду, в той час як в методі ЛІТ він пропорційний заряду (якщо він є) і градієнту поляризації. Зважаючи на особливості методу ЛІТ, виявляються тільки зони, де поляризація змінюється по товщині, тому, сильна однорідна поляризація і повна відсутність поляризації дають однаковий сигнал. Незважаючи на те, що роздільна здатність методу

ЛІТ практично така ж, як і методу ПГСТ, слід визнати, що метод сходинки тиску (ПГСТ) є більш надійним і інформативним.

У методі ЛМТХ глибина проникнення теплової хвилі зменшується з ростом модулюючої частоти, тому при частотах модуляції більше 10 МГц можна досліджувати дуже тонкі приелектродні шари товщиною менше 1 мкм. Однак при віддаленні від поверхні вглиб зразка роздільна здатність методу ЛМТХ зменшується, і в цьому полягає його істотний недолік.

З огляду на результати проведеного аналізу, нами був обраний метод ПГСТ, що забезпечує досить високу роздільну здатність близько 2–4 мкм і можливість спостереження профілю поляризації в реальному часі на екрані осцилографа. Він не вимагає складних розрахунків, припущень і розв'язання некоректних обернених задач. Величезна перевага методу ПГСТ – це можливість вивчати динаміку профілю поляризації "*in situ*", тобто безпосередньо в процесі електризації, перемикання і закорочування зразків.

4.2. Методика дослідження профілю поляризації в електризованих полімерних сегнетоелектриках

Більшість методів вимірювання профілю поляризації і об'ємного заряду в діелектриках застосовуються до вже поляризованих зразків, поставляючи інформацію про кінцевий стан, в той час, як процес формування поляризації і її профілю залишався недоступним для безпосереднього експериментального дослідження. У цьому сенсі унікальну можливість надає метод п'єзоелектрично генеруємої сходинки тиску (ПГСТ), в одній з модифікацій якого є можливість проводити вимірювання профілю "*in situ*", тобто безпосередньо при підключенні поляризовуючої напруги, закорочуванні зразка, зміні напрямку і величини вектора напруженості зовнішнього поля. Такі вимірювання динаміки профілю поляризації надзвичайно важливі для розуміння фізичних процесів, що відбуваються в сегнетоелектричних полімерах при їх електризації.

Метод ПГСТ, розроблений Айзенменгером і ін. [66], був застосований в даній роботі, і вимірювання проводились на кафедрі фізики Штуттгартського університету в лабораторії проф. В. Айзенменгера. Метод заснований на генерації електричного сигналу в формі імпульсу струму при проходженні через зразок фронту плоскої хвилі тиску, що створюється при впливі на п'єзокристал сходинки напруги з дуже крутим фронтом. Фронт хвилі тиску поширю-

ється в напрямку, перпендикулярному площині зразка зі швидкістю звуку (2250 м/с), створюючи в короткозамкненому зразку імпульс струму, форма якого повторює профіль розподілу поляризації по товщині півки.

Блок схема установки методу ПГСТ показана на рис. 4.1. Сходінка напруги формується за допомогою джерела постійної напруги (500 В), навантаженого на послідовно з'єднані опір і конденсатор. Цей ланцюжок з частотою близько 100 Гц замикається на опір 50 Ом, паралельно якому підключений кристал кварцу. До тильної сторони п'єзокристалу, на яку нанесений заземлений мідний електрод, притискається зразок.

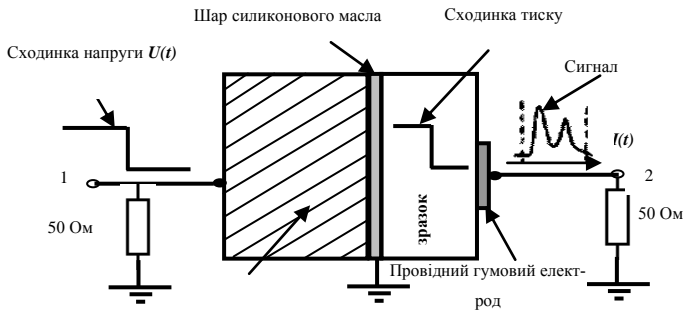


Рис.4.1 Схема вимірювання профілю поляризації методом ПГСТ

Для кращої передачі хвилі тиску від кварцу до зразка між ними наноситься тонкий шар силіконового масла. Електричний сигнал знімається з тильного боку зразка за допомогою притискного електроду з провідної гуми. Навантаженням є опір 50 Ом, сигнал з якого подається на широкосмуговий підсилювач і далі або на аналізатор спектру DSA фірми Tektronix, або на осцилограф Tektronix-1608. У разі тонких зразків для зменшення ємності використовували прокладку з ПЕТФ товщиною 23 мкм.

Вимірювання показали, що крутизна фронту сходінки тиску має порядок 0,4 нс, швидкість звуку в ПВДФ при кімнатній температурі близько 2250 м/с. Таким чином, час проходження хвилі тиску через зразок при його товщині 20 мкм має порядок 10 нс. Тривалість одного імпульсу напруги складала 100 нс, тобто реалізувався режим сходінки тиску.

Всі використані прилади (підсилювач, аналізатор спектру, осцилограф) мали смугу пропускання понад 1 ГГц. Чутливість мето-

ду ПГСТ по товщині зразка становила близько 2 мкм і була обмежена крутизною сходинки тиску. Електричний сигнал в аналізаторі спектра перетворювався відразу в числовий код, що дозволяло використовувати комп'ютер для аналізу спектру.

Для дослідження профілю поляризації проведені кілька серій дослідів на плівках ПВДФ. На зразки попередньо наносили випаровуванням у вакуумі алюмінієві електроди діаметром 4,5 мм з обох сторін. Первинну електризацію і її переключення проводили при кімнатній температурі шляхом підключення постійної напруги певної величини і полярності. Величина напруги вибиралася так, щоб в ряді серій поляризує і перемикає середнє поле складало 60 МВ/м, що трохи вище коерцитивного поля для ПВДФ, згідно з літературними даними [169]. Такий режим був віднесений до "середніх полів". В іншій серії напруженість поляризує поля становила 160 МВ/м, тобто була значно вище коерцитивного значення. Такі режими були віднесені до "сильних полів". І в середніх, і в сильних полях були досліджені повні цикли переполіризації на кожному зразку. Після кожної фази поляризації або перемикання проводилося закорочування зразків протягом часу, достатнього для встановлення квазістаціонарного стану (від 200 до 2000 с).

Профілі поляризації вимірювалися близько 100 разів на секунду і реєструвалися шляхом відео зйомки з екрану осцилографа. Потім аналогова інформація обраних кадрів переводилася в числову і вводилася в комп'ютер для подальшої обробки. Всі результати представлені у вигляді графіків залежності поляризації від відстані вглиб зразка від його поверхні.

4.3. Просторовий розподіл поляризації в плівках ПВДФ

Вимірювання профілів поляризації і об'ємного заряду дає багату інформацію про їх взаємозв'язки в процесі формування поляризованого стану і в забезпеченні його стабільності. Це дозволяє перейти від гіпотез і припущень до конкретних експериментальних фактів, аналіз яких сприяє більш глибокому розумінню особливостей сегнетоелектричних полімерів. Саме тому особливу увагу було приділено динаміці профілів поляризації в плівках ПВДФ не тільки в процесі електризації, а й при перемиканні і закорочуванні як в середніх полях, близьких до коерцитивного (50-60 МВ/м), так і в сильних полях з напруженістю близько 160 МВ/м. Отримані результати дозволили побудувати моделі, в яких враховано співвід-

ношення між інжекцією і поділом зарядів, наявність зон глибокого захоплення заряду і його взаємозв'язок з залишковою поляризацією. Виявлений нами ефект неможливості повного перемикаання неоднорідно поляризованого сегнетоелектричного полімеру [84] має важливе практичне значення для вибору режимів електризації і показує яким сильним є зв'язок поляризації з об'ємним зарядом.

4.3.1. Динаміка профілю поляризації в плівках ПВДФ при електризації і перемиканні в середніх полях, близьких до коерцитивного поля

З рис. 4.2 видно, що при середній напруженості поля, близькій до коерцитивного значенням $E_c=50$ МВ/м [92], динаміка профілю поляризації характеризується наступними особливостями:

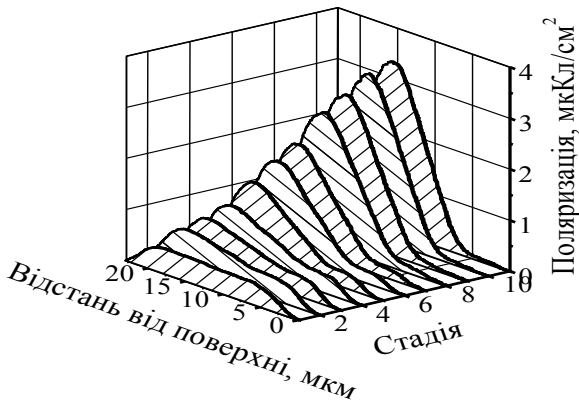


Рис. 4.2 Еволюція розподілу поляризації в плівці П(ВДФ-ТФЕ) при первинній електризації в поле 60 МВ/м. Номер стадії відповідає різному часу після початку електризації: 1– 8 с, 2– 70 с, 3– 100 с, 4– 150 с, 5– 250 с, 6– 350 с, 7– 450 с, 8– 750 с, 9– 1000 с, 10– 1510 с, 11– 2000 с.

1. У початковій стадії електризації, через 8 секунд після початку, розподіл поляризації рівномірний, але її величина незначна ($0,5$ мкКл/см²).

2. З плином часу розподіл поляризації по товщині стає неоднорідним з максимумом, зміщеним до позитивного електроду.

4. Після електризації ПВДФ в середньому по величині полі

протягом 2000 с формується різко неоднорідний асиметричний розподіл залишкової сегнетоелектричної поляризації з наявністю поблизу негативного електроду зони товщиною близько 5 мкм, в якій залишкова поляризація дорівнює нулю.

5. При відключенні напруги і закорочуванні зразка характер розподілу поляризації не змінюється і залишається неоднорідним, однак величина поляризації в області максимуму зменшується з 3,31 до 1,71 мкКл/см².

Роздільна здатність методу вимірювання профілю поляризації має порядок 2-3 мкм, що призводить до появи плавних профілів поляризації в приелектродних областях і інших місцях фактично різкої зміни поляризації. Наприклад, було показано [76] шляхом вимірювання профілю приелектродної поляризації методом модульованої інтенсивності лазерного опромінення, який має роздільну здатність поблизу електродів порядку 0,1 мкм, що поблизу позитивного електроду поляризація змінюється різко в межах часток мікрометра від максимального значення до нуля. Поблизу негативного електроду, де поляризація відсутня, спотворення профілю за рахунок кінцевої роздільної здатності не відбувається. Ефект роздільної здатності, ймовірно, позначається також на кордоні між першою і другою зонами, де поляризація змінюється більш різко, ніж випливає з кривих на рис. 4.2.

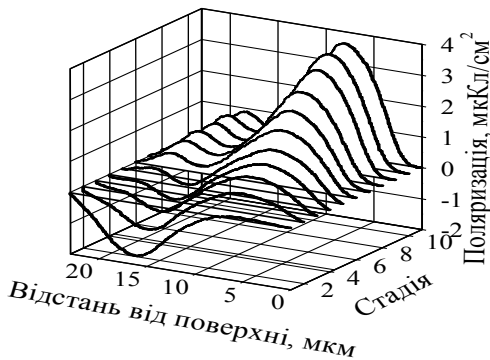


Рис. 4.3 Еволюція профілю поляризації в плівці П (ВДФ-ТФЕ) при перемиканні в полі 60 МВ/м після первинної електризації й закорочування. Стадія відповідає різному часу від початку перемикання: 1- 0 с, 2- 0,2 с, 3- 0,5 с, 4- 1 с, 5- 5 с, 6- 50 с, 7- 200 с, 8- 500 с, 9- 1000 с, 10- 1500 с, 11- 2000 с.

Після зміни полярності напруги (рис. 4.3) в місці колишнього максимуму на глибині близько 16 мкм утворюється мінімум, тому що поляризація в цьому місці не тільки не перемикається повністю, але і не досягає нуля. У той же час, справа і зліва від цього перетину формується протилежно спрямована поляризація. Сильна поляризація утворюється знову тільки поблизу позитивного електроду, який тепер підключений до протилежної сторони плівки. Слід зазначити, що поляризація при перемиканні розвивається швидше, ніж при первинній електризації, і залишкова поляризація в зоні піку майже в 1,5 рази більше, ніж після первинної електризації.

Порівняння профілів поляризації після декількох перемикань показало, що при парній кількості перемикань утворюються практично однакові профілі. У непарних фазах профілі також однакові, за винятком профілю після першої зарядки, коли поблизу негативного електроду ще немає зони зворотної поляризації.

Таким чином, профіль визначається тим, чи є число перемикань парним або непарним. В обох випадках розподіл поляризації різко неоднорідний і несиметричний відносно центру зразка. Головний максимум поляризації незалежно від парності фаз завжди знаходиться поблизу того електроду, який в останньому досліді був позитивним, причому величина цього максимуму в разі парного числа фаз майже в 1,5 рази більше, ніж в разі непарного числа фаз. Час встановлення квазістаціонарного стану зменшується зі збільшенням числа перемикань напруги з 2000 с при первинній електризації до 250–500 с при наступних переходах.

Висновки в деяких роботах, наприклад, [60,62] про те, що поблизу поверхні коерцитивне поле більше, ніж в об'ємі, на наш погляд невірні, тому що неповне переключення обумовлено, швидше за все, неоднорідністю поля. Через інжекцію носіїв заряду напруженість поля поблизу поверхні майже завжди менше, ніж в об'ємі, тому і поляризація там погано перемикається.

4.3.2. Неможливість повного перемикання неоднорідно поляризованого сегнетоелектричного полімеру

З рис. 4.2 і 4.3 видно, що в області середніх полів (60 МВ/м) поляризація неоднорідна за будь-якої полярності напруги, причому повного перемикання не відбувається ні в якому перетині зразка, і утворена біморфна структура зберігається незалежно від напрямку зовнішнього перемикаючого поля. У той же час, як буде показано

далі, в сильних полях (160 МВ/м) формується однорідна поляризація, яка в подальшому залишається однорідною при будь-яких змінах величини і знака напруги, аж до повної деполізації. У зв'язку з цим, представляло інтерес дослідити поведінку плівок сегнетоелектричних полімерів в сильних полях, спочатку електризованих в середніх полях. Якщо початкова неоднорідність поляризації обумовлена тим, що поле недостатньо сильне, то при подачі сильного поля повинна збільшуватися однорідність за рахунок розширення поляризованої області. Однак нами виявлено, що поляризація не стає однорідною, і поляризована область не розширюється під дією сильного поля (рис. 4.4).

Досліди проводили наступним чином. Плівки ПВДФ поміщали в поле величиною 60 МВ/м і вимірювали профілі поляризації. Як видно з рис. 4.2 і 4.3, просторовий розподіл поляризації був різко неоднорідним. Далі, не припиняючи вимірювань профілю поляризації, сходишками в 200 В збільшували напругу до 3,2 кВ, тобто до значень, що створюють сильні поля, в кілька разів перевищуючі коерцитивне значення.

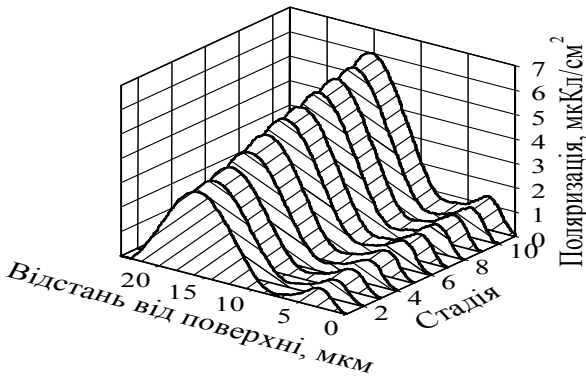


Рис. 4.4 Еволюція профілю поляризації в П(ВДФ-ТФЕ) при східчастому росту напруги від 1,2 кВ (первинна електризація) до 3,2 кВ. Величина сходинок напруги 0,2 кВ, час витримки при кожній напрузі 50 с.

Однак, як випливає з графіків на рис. 4.4, збільшення напруженості поля не привело до очікуваного поліпшення величини однорідності поляризації. Збільшувалася тільки величина максимуму, в той час як характер розподілу поляризації залишався незмінним.

Таким чином, для отримання сильної і однорідної залишкової поляризації недостатньо провести електризацію в сильному полі. Необхідно обов'язково враховувати, в яких умовах зразок був поляризований в перший раз. Якщо початкова електризація проводилася в сильному полі, то, як буде показано далі, залишкова поляризація однорідна. Якщо ж первинна зарядка проводилася в середніх або слабких полях, то неоднорідність поляризації не вдається усунути шляхом подачі сильного поля. В такому випадку ми рекомендуємо провести повну термічну деполаризацію і відпал в закороченому стані при температурі близько 160 °С протягом декількох годин, з тим, щоб наявні в об'ємі шари захопленого заряду повністю розсмокталися. Після охолодження необхідно провести знову електризацію, але обов'язково в сильному полі.

4.3.3. Динаміка профілю поляризації в плівках ПВДФ при електризації в сильних полях

В області сильних полів (160 МВ/м), як видно з рис. 4.5, поляризація значно більш рівномірна, ніж у випадку середніх полів, причому рівномірність з'являється вже при первинній електризації.

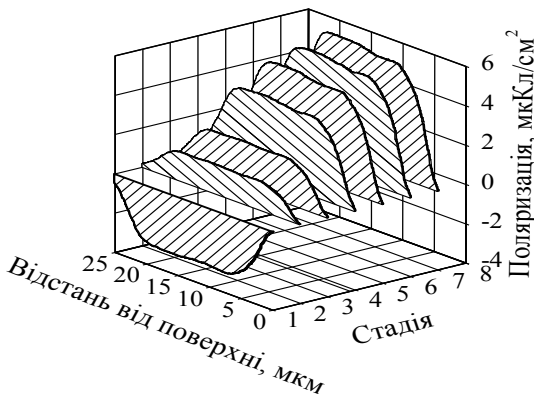


Рис. 4.5 Еволюція профілю поляризації в плівці П(ВДФ-ТФЕ), електризованої при напрузі 3 кВ при підключенні напруги протилежної полярності й різної величини. Стадії: 1- вихідний стан, 2- 1,2 кВ, 3- 1,6 кВ, 4- 2,0 кВ, 5 - 2,4 кВ, 6 - 2,8 кВ, 7 - 3,2 кВ.

При зміні полярності поляризуючої напруги відбувається си-

метричне перемикання поляризації. Прикладаючи напругу проти- лежної полярності, і збільшуючи її невеликими ступенями, вдається практично повністю деполаризувати зразок. Напруженість поля, при якому це відбувається, відповідає величині 60 МВ/м. Це значення можна вважати справжнім коерцитивним полем.

Цікаво відзначити, що наступне підключення зовнішнього поля напруженістю 60 МВ/м будь-якої полярності забезпечує однорідну залишкову поляризацію, чого не можна отримати при первинній електризації в такому полі. Повна деполаризація сильно поляризованого зразка незалежно від полярності зовнішнього поля відбувається при напруженості поля 60 МВ/м, що свідчить про симетричність петлі гістерезису, якщо первинна електризація проводилася в сильних полях [84].

Таким чином, основні особливості електризації і перемикання в сильних полях такі:

1. Поляризація в об'ємі зразка однорідна і симетрична щодо центрального перетину;
2. Немає відмінності у формі профілю і величині поляризації при різних полярностях поляризовуючої напруги;
3. Поляризація легко перемикається в усьому об'ємі, причому можлива повна деполаризація;
4. Однорідність поляризації зберігається не тільки в сильних, але і в середніх полях.

Важливе значення для практики має виявлений нами ефект "форматування" в сильному полі, після якого забезпечується однорідна поляризація при будь-якій напруженості поля, включаючи коерцитивне поле. Це дає можливість, у разі необхідності, змінювати величину і знак поляризації в широких межах від нуля до насичення, чого неможливо досягти без зазначеного форматування.

4.4. Модель формування профілю поляризації в режимі постійної напруги

З рис. 4.2 випливає, що в початковій стадії електризації через 8 секунд після подачі постійної напруги, що створює середню напруженість поля 60 МВ/м, поляризація рівномірна і відповідає величині близько $0,5 \text{ мКл/см}^2$. Це свідчить про рівномірний розподіл напруженості поля і відсутність впливу інжекції зарядів [135]. У той же час, стаціонарне значення поляризації з урахуванням його нелінійної залежності від напруженості поля, наявності коерцитив-

ного значення E_c і при 50% кристалічності може бути розраховане за формулою, що відповідає ділянці первинної електризації ідеалізованої петлі гістерезису [91]

$$P_{st} = \frac{P_r}{2 \cdot (E_s - E_c)} (E - E_c) \quad (4.1)$$

Підставляючи в (4.1) значення $P_r=13$ мкКл/см² [146], $E_s=200$ МВ/м [92], $E_c=50$ МВ/м, $E=60$ МВ/м, отримуємо $P_{st}=0,43$ мкКл/см². Оборотної компоненти поляризації пропорційна напруженості поля і діелектричній проникності

$$P_{cm} = \varepsilon_o(\varepsilon - 1)E \quad (4.2)$$

Припускаючи $\varepsilon=10$ [169] і враховуючи $\varepsilon_o=8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м і $E=60$ МВ/м, отримуємо $P_{cm}=0,3$ мкКл/см². З графіка динаміки профілю поляризації видно, що значення поляризації після 8 с впливу напруги становить близько 0,5 мкКл/см². Таким чином, вся поляризація є оборотною, тобто сегнетоелектрична складова за цей час ще не формується.

При подальшому впливі поля поляризація стає неоднорідною (рис. 4.2), що свідчить про появу неоднорідного розподілу напруженості поля з його ослабленням біля негативного електроду і посиленням у позитивного. Відповідно до рівняння Пуассона, неоднорідна поляризація такого роду можлива тільки при наявності надлишкового негативного заряду в зоні неоднорідності поля

$$\varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \rho(x, t) \quad (4.3)$$

Цей заряд, ймовірно, інжектується з негативного електроду і знаходиться поблизу нього, поширюючись з часом вглиб зразка. Без урахування формування сегнетоелектричної поляризації можна вважати, що розподіл заряду є близьким до прямокутного [142], а швидкість руху фронту заряду визначається рухливістю μ і величиною напруженості поля E_l на кордоні x_l між зоною з об'ємним зарядом і зоною, вільною від надлишкового об'ємного заряду

$$v(t) = \mu E_l [x_l(t), t] \quad (4.4)$$

Оскільки прикладена напруга залишається постійною ($U_o = \text{const}$), то виконується умова нормування

$$\int_0^{x_o} E(x, t) dx = U_o \quad (4.5)$$

Вираз (4.5) спрощується при прямокутному розподілі інжектованого заряду, оскільки на ділянці від 0 до x_l напруженість відповідно до рівняння Пуассона (4.3) лінійно залежить від координати, а в іншій частині зразка вона постійна і дорівнює E_l . Таким чином, для знаходження функції $x_l(t)$ і напруженості поля $E_l(t)$ маємо наступну систему рівнянь

$$\frac{dx_l(t)}{dt} = \mu E_l(t) \quad (4.6)$$

$$E_l(t) \left[x_o - \frac{1}{2} x_l(t) \right] = U_o \quad (4.7)$$

Рівняння (4.6) і (4.7) були розв'язані чисельними методами, і графіки $x_l(t)$ і $E_l(t)$ показані на рис. 4.6 при $x_o = 23$ мкм, $\mu = 3 \cdot 10^{-16}$ м²/В·с [87], $U_o = 1380$ В.

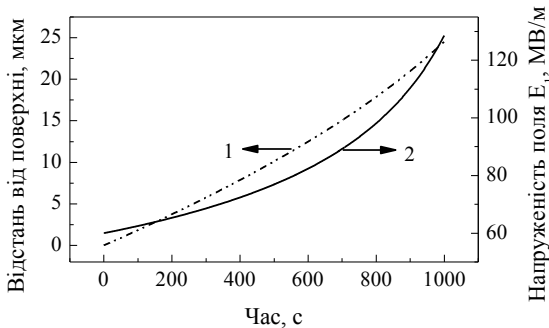


Рис. 4.6 Розрахунковий графік руху фронту інжектованих зарядів після підключення постійної напруги до плівки ПВДФ при рухливості зарядів $3 \cdot 10^{-16}$ м²/В·с (1) і залежність від часу напруженості поля на границі, до якої дійшов фронт інжектованих негативних зарядів. (2).

З наведених графіків випливає, що з часом відбувається деяке

прискорення руху фронту інжекттованих зарядів. У той же час, напруженість поля в частині зразка, куди ще не дійшли інжекттовані заряди, сильно зростає з часом, перевищуючи початкову напруженість більш, ніж в 2 рази через 1000 с електризації.

Час перемикаання поляризації сильно залежить від напруженості поля. Пояснимо це положення докладніше. Якщо вважати відповідно Фурукаві [92], що при $E=200$ МВ/м швидкість перемикаання сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ становить близько 5 мкс, а залежність швидкості перемикаання від напруженості поля має вигляд [91]

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_A}{E}\right) \quad (4.8)$$

де τ_o має порядок 20 нс, то для поля активації E_A отримаємо таке значення:

$$E_A = E \ln \frac{\tau}{\tau_o} = 1,1 \text{ ГВ/м}. \quad (4.9)$$

Швидкість перемикаання поляризації в полі з напруженістю 60 і 120 МВ/м повинно скласти відповідно до формули (4.8) $\tau_{60} \approx 2$ с, $\tau_{120} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с.

Таким чином, збільшення напруженості поля в 2 рази призводить до скорочення часу перемикаання в 10 000 разів, проте обидва значення є малими в порівнянні з часовим масштабом дослідів, що дозволяє вважати процес формування сегнетоелектричної поляризації квазістаціонарним, тобто не враховувати залежність часу перемикаання від напруженості поля, а використовувати залежність сегнетоелектричної поляризації від поля (4.1), припускаючи, що в будь-який момент часу $P_{ce}=P_{st}$.

Було показано [196], що в ПВДФ крім ємнісної P_{cm} і сегнетоелектричної P_{ce} складових поляризації є також оборотна складова $P_{об}$ остаточно не встановленої природи, наявність якої пов'язують з дипольною поляризацією в аморфній фазі полімеру. Співвідношення між складовими поляризації можна встановити проаналізувавши еволюцію профілю поляризації після вимкнення напруги і закорочування зразка. В процесі електризації, коли прикладено напругу, є всі три складові поляризації

$$P_I = P_{cm} + P_{ce} + P_{ob}. \quad (4.10)$$

де $P_I = 3,31$ мкКл/см² в точці максимуму поляризації. При закорочуванні оборотні складові P_{cm} і P_{ob} зникають і залишається тільки сегнетоелектрична складова, тобто $P_2 = P_{ce}$, причому $P_2 = 1,71$ мкКл/см². Оскільки процес формування поляризації відбувається досить повільно, і час досліду значно більше максвелівського часу релаксації

$$\tau_M = \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{g} \approx 3 \text{ с} \quad (4.11)$$

при власній провідності ПВДФ $g = 3 \cdot 10^{-11}$ 1/Ом·м [196], то немає підстав вважати, що через недостатню компенсацію деполяризуючого поля відбувається часткове зворотнє перемикання сегнетоелектричної поляризації. Тому P_{ce} не змінюється при закорочуванні. За формулою (4.1) можна знайти відповідну максимуму поляризації ($P_{st} = 1,71$ мкКл/см²) і напруженість поля $E = 89,5$ МВ/м. Ємнісна складова поляризації $P_{ce} = 0,79$ мкКл/см² відповідно до формули (4.2). Тоді оборотна складова поляризації буде дорівнювати $P_{ob} = P_I - P_{cm} - P_{ce} = 0,81$ мкКл/см².

Оскільки оборотна поляризація обумовлена, швидше за все, дипольною структурою аморфної фази, її можна врахувати, ввівши ефективну діелектричну проникність аморфної фази, що включає всі оборотні процеси

$$\varepsilon_a = (P_{cm} + P_{ob}) / \varepsilon_o E = 20,2 \quad (4.12)$$

Отримане значення такого ж порядку, яке використовується в роботах Федосова та фон Сеггерна [193, 195] (19,6) при розрахунках двостадійного формування сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ.

Динаміка поляризації в чотирьох зрізах (рис. 4.7) показує, що ступінь неоднорідності зростає в результаті того, що поблизу негативного електроду до глибини близько 5-6 мкм спочатку сформована поляризація близько 0,5 мкКл/см² з часом не збільшується, як в другій частині зразка, а поступово зменшується до нуля (рис. 4.7). У той же час, поблизу позитивного електроду формується збільшуваний з часом максимум, розташований спочатку на глибині 17,5 мкм, а потім він зміщується до кінця електризації до координати 15,4 мкм.

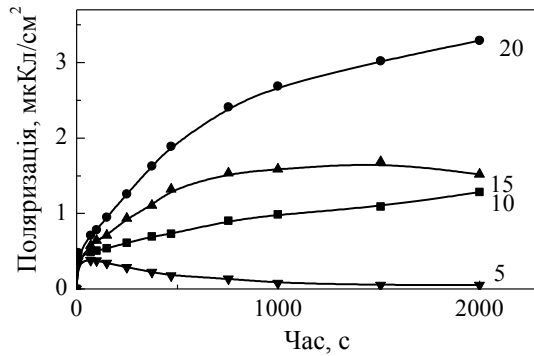


Рис. 4.7 Динаміка поляризації в плівці П(ВДФ-ТФЕ) при первинній електризації в полі 60 МВ/м на різній відстані від поверхні (глибині): 5, 10, 15 і 20 мкм.

Це говорить про те, що поблизу негативного електроду не тільки не формується сегнетоелектрична поляризація, але і відбувається зменшення до нуля напруженості поля. З теорії інжекційних струмів [13] відомо, що напруженість поля на інжектуючому електроді дуже мала або дорівнює нулю, але поблизу електроду, де є надмірне зарядження, напруженість повинна бути відмінна від нуля і зростати лінійно при однорідному розподілі заряду, як випливає з формули (4.6). Якщо густина заряду зменшується в напрямку глибини, то графік залежності $E(x)$ буде опуклим. Тобто тільки інжекція зарядів не може пояснити наявність зони товщиною близько 5-6 мкм, в якій поле і поляризація майже дорівнюють нулю. Очевидно, є ще одне явище, що приводить до зменшення напруженості поля і поляризації поблизу негативного електроду.

Відомо, що при формуванні сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ ефективна провідність різко зменшується [172], тобто можна вважати, що провідність поляризованої частини зразка значно менше, ніж неполяризованої. При цьому відбувається розподіл повної прикладеної напруги U_0 між неполяризованою і поляризованою частинами як між двома послідовно з'єднаними опорами різної величини. Напруга, а отже і напруженість поля, в неполяризованій частині виявляється малою, а в поляризованій – збільшується. Цей поділ сприяє формуванню ще більшої неоднорідності поляризації.

Таким чином, рівняння (4.6) і (4.7), які не враховують залежність ефективної провідності від сегнетоелектричної поляризації

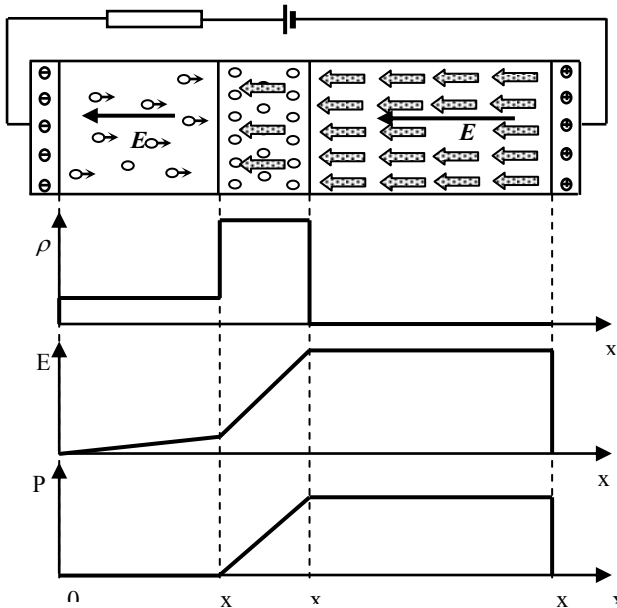


Рис. 4.8 Схема процесів, які відбуваються при електризації ПВДФ в середніх полях і призводять до формування неоднорідної тришарової структури, а також характер розподілу вздовж товщини інжектованого заряду, напруженості поля і поляризації.

P_{ce} , справедливі тільки до моменту початку формування P_{ce} . Після цього рівномірний рух інжектованого заряду припиняється, тому що відбувається його локалізація на кордоні поляризованої і неполяризованої областей відповідно до рівняння Пуассона (4.3). Заряди тільки частково або взагалі не проникають в поляризовану область, тобто ефективна провідність поляризованої області зменшується. Відбувається перерозподіл прикладеної напруги, так що на неполяризованій частини вона зменшується, а на поляризованій — збільшується. В результаті напруженість поля і оборотна поляризація в прилеглій до інжектуючого електроду області зменшуються, а в поляризованій ростуть. Саме це спостерігається на експериментальних кривих еволюції профілю поляризації (рис. 4.2).

Зазначене явище призводить до утворення тришарової структури, схематично показаної на рис. 4.9.

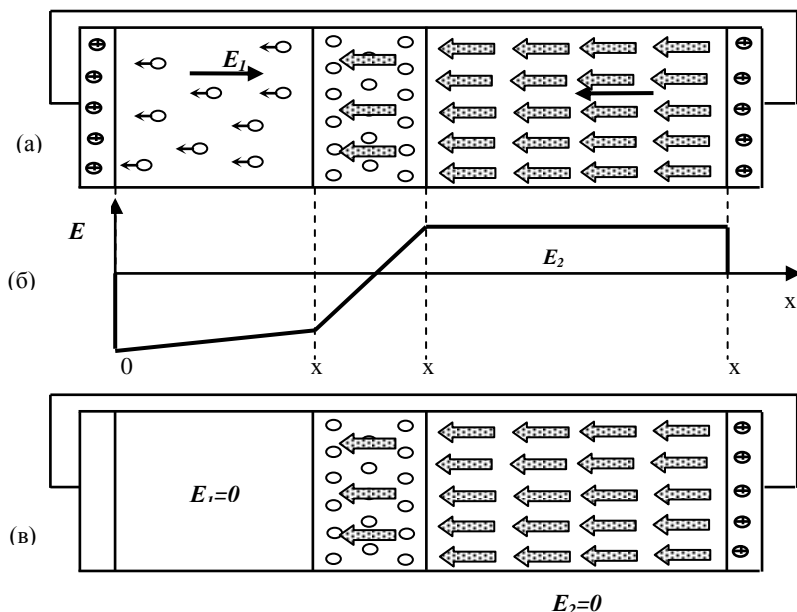


Рис. 4.9 Схема процесів, які відбуваються в ПВДФ, електризованому в середніх полях, в момент закорочування (а), розподіл напруженості поля в момент закорочування (б) і стан зразка після витримки в закороченому стані.

У зоні, що прилягає до негативного електроду, спостерігається висока концентрація інжекттованих зарядів, висока провідність, мала напруженість поля і дуже мала оборотна поляризація. На кордоні неполяризованої і поляризованої областей утворюється шар локалізованого негативного заряду. В межах цього шару поле неоднорідне і поляризація різко зростає від нуля до максимального значення. У третій зоні спостерігається однорідне поле, мала ефективна провідність і однорідна поляризація.

При закорочуванні зразка після закінчення електризації середня напруженість поля стає рівною нулю. У той же час напрям вектора напруженості поля в неполяризованій частині зразка E_1 (рис. 4.9) стає таким, що надлишкові нелокалізовані інжекттовані заряди з першої зони "видаються" через електрод, який був негативним під час електризації. Оборотні складові поляризації в усіх зонах зменшуються до нуля, надлишкові нелокалізовані заряди розсмок-

туються за рахунок власної провідності, і з постійною часу, що дорівнює часу максвелівської релаксації (4.11), напруженість поля у всіх точках зразка стає рівною нулю, як показано на рис. 4.9.

Згідно з експериментальними даними рис. 4.2 перша зона займає область від $x=0$ до $x_1=6$ мкм, друга зона – від $x_1=6$ мкм до $x_2=14$ мкм і третя зона – від $x_2=14$ мкм до $x_0=23$ мкм. Як впливає з експериментальних профілів поляризації, кордони зон не змінюються з часом. У другій зоні надлишковий негативний заряд розподілений майже рівномірно. Це підтверджується наявністю практично лінійних ділянок профілю поляризації в цій зоні за весь час.

Суттєвим є те, що профіль поляризації змінюється з часом при постійній напрузі. Це свідчить про те, що в формуванні поляризації і в її перемиканні беруть участь повільні процеси перенесення і перерозподілу об'ємного заряду. У загальному випадку, як випливає з наших даних, поляризація є складною функцією поля, координати в об'ємі діелектрика і часу.

Отримані результати відповідають моделі, яка передбачає важливу роль об'ємного заряду в формуванні поляризованих зон в ПВДФ і інжекції носіїв заряду з електродів. Експериментальні дані свідчать про те, що рівень інжекції негативних зарядів з металевого електроду вище, ніж позитивних. Можливо також, що рухливість інжекттованих негативних носіїв значно більше, ніж позитивних. Власні носії грають в цьому випадку другорядну роль.

Таким чином, при первинній електризації однорідність поля порушується внаслідок інжекції негативних зарядів. У значної частини зразка поблизу інжектуючого електроду поле ослаблене і менше коерцитивного, тому сегнетоелектрична поляризація там не формується і залишкова поляризація, природно, дорівнює нулю. У той же час, поблизу позитивного електроду поле перевищує коерцитивне, і там виникає сильна залишкова поляризація. Неоднорідність поляризації закріплюється негативними зарядами, захопленими в області, де є градієнт поляризації. Деполяризуюче поле з протилежного боку компенсується позитивними зарядами, що знаходяться або на електроді, або в приповерхневому шарі.

Після закінчення електризації і при короткому замиканні поле в області піку підтримує поляризацію. Відбувається також перерозподіл рухомих зарядів – поблизу негативного електроду вони рухаються в бік, протилежний інжекції до тих пір, поки поле у всіх точках об'єму не стане рівним нулю (рис. 4.9). Нескомпенсовані захоплені заряди залишаються тільки на схилах піку поляризації.

Масивне захоплення інжектованих зарядів на кордоні поляризованої області починається відразу ж, як тільки виникає зона сильної поляризації. Цей заряджений шар розділяє об'єм на дві частини. У першій, що примикає до негативного електроду, сильної поляризації немає, а концентрація вільних інжектованих носіїв досить висока. Це зумовлює високу уявну провідність і відповідно ослаблене поле в цій зоні в процесі електризації. У той же час, поляризована область виявляється відокремленою від інжектуючого електроду шаром захоплених носіїв заряду, і її удавана провідність стає значно менше, ніж в першій зоні. Це явище можна розглядати як індукований неоднорідною поляризацією ефект Максвелла–Вагнера, що приводить до все більшої концентрації поля в поляризованій області. Саме тому з плином часу поляризована область не розширюється, а величина поляризації в ній зростає. Феноменологічно захоплення зарядів і поділ на дві зони проявляється в зменшенні зарядного струму при постійній напрузі, тобто в зменшенні ефективної провідності.

При перемиканні полярності прикладеної напруги, знову відбувається переважна інжекція негативних носіїв заряду, але вже з протилежного електроду. В результаті цього область сильного поля знаходиться там, де залишкова поляризація дорівнювала нулю, що призводить до формування сильної поляризації нового напрямку в цій зоні. У зоні, де знаходиться залишкова поляризація, поле ослаблене через інжекцію негативних носіїв і наявності негативного об'ємного заряду. Тому перемикання поляризації тут не відбувається, і зберігається частина залишкової поляризації колишнього напрямку.

У зоні локалізації негативного об'ємного заряду (8-15 мкм) напрямок і величина градієнта поляризації не змінюються. Це свідчить про те, що захоплені при первинній електризації негативні заряди залишаються на місці, незважаючи на те, що напрямок поляризації в тій зоні, де вони знаходяться, змінюється на протилежне. Це незвичайне явище цілком узгоджується з рівнянням Пуассона для випадку нульового поля. Можливо також, що відбувається делокалізація захоплених раніше носіїв і їх повторне захоплення без істотної зміни просторового положення місць локалізації.

Таким чином, після перемикання утворюється асиметрична біморфна структура, яка зберігається при наступних переходах. Шар негативного заряду, судячи з градієнту поляризації в області 8-15 мкм, зберігається як би закріпленим в об'ємі зразка при всіх

його переходах. Наявність цього шару пояснює більш швидке формування профілю поляризації при перемиканні в порівнянні з первинною електризацією, коли цього шару ще немає. Цей же шар перешкоджає формуванню однорідної поляризації навіть в разі сильних полів.

Виявлений нами ефект неможливості поліпшення профілю поляризації шляхом збільшення прикладеної напруги до плівок, спочатку електризованих в середніх полях, може бути пояснений впливом інжектowanego і захопленого заряду [84]. З рис. 4.7 видно, що градієнт поляризації на кордоні поляризованої області, що знаходиться в об'ємі зразка, не змінює знака при зміні полярності перемикаючої зовнішньої напруги. Це свідчить про те, що в об'ємі є глибоко захоплений шар негативного заряду, який грає роль бар'єру, що перешкоджає розширенню поляризованої області. Цей шар стійкий, тому що він компенсує деполіризуюче поле в областях, що лежать з одного і з іншого боку від нього (при різних полярностях зовнішнього поля). Оскільки цей шар перешкоджає вільному руху інжектowanych негативних зарядів, то їх концентрація в області між цим прошарком і катодом значно більше, ніж між зарядженим шаром і анодом. Відповідно, ефективна провідність цих областей різна, і прикладена напруга розподіляється нерівномірно, так що значна її частина прикладена до вже поляризованої області.

Таким чином, збільшення напруги через наявність блокуючого шару не може збільшувати поляризовану область, тобто не покращує однорідності поляризації. Так що первісна неоднорідна поляризація залишається неоднорідною і в сильних полях будь-якої величини і полярності.

Виявлене нами явище має принципове значення з наукової, методичної та практичної точок зору. По-перше, воно ще більше прояснює механізм взаємозв'язку поляризації із захопленим об'ємним зарядом. Здавалося б, сильне поле в 3 рази вище коерцитивного, має забезпечувати рівномірну поляризацію незалежно від початкових умов. Однак це не так. Вплив захопленого заряду виявляється настільки значним, що навіть сильні поля не можуть його придушити. По-друге, при дослідженні перемикання і гістерезисних явищ в сегнетоелектричних полімерах раніше здавалося само собою зрозумілим починати електризацію зі слабкого поля, поступово збільшуючи його. Саме так проводили вимірювання на інфранизьких частотах. З урахуванням наших даних виявляється, що такі вимірювання некоректні, тому що величина, і головне, профіль по-

ляризації, залежать не тільки від напруженості поля, але і від передісторії зразка.

При електризації і перемиканні в сильних полях було встановлено, що поляризація однорідна і легко перемикається в усьому об'ємі, причому можлива повна деполіризація, а однорідність поляризації зберігається не тільки в сильних, але і в середніх полях. Ці особливості можна пояснити тим, що, з огляду на наявність сильного поля, поляризована область швидко займає практично весь об'єм, що призводить до блокування руху зарядів і різкого ослаблення ролі інжекції. Процеси компенсації і нейтралізації деполіризуючого поля відбуваються в цьому випадку або на електродах, або поблизу поверхні, так що весь основний об'єм залишається вільним від інжектіваних і захоплених зарядів, які, як було показано раніше, могли б порушити однорідність поля і поляризації. Зміна, на відміну від області середніх полів, знака градієнта поляризації поблизу електродів при перемиканні поляризації, вказує на те, що знак захоплених компенсуючих зарядів також змінюється. Це можливо тільки, якщо ці заряди захоплені не надто глибоко, і під дією сильного поля відбувається їх "витрушування" з пасток з наступною локалізацією в цій же області носіїв протилежного знаку.

4.5 Профіль поляризації у плівках П(ВДФ–ТФЕ), електризованих в коронному розряді

Профілі поляризації в П(ВДФ–ТФЕ) раніше не вивчалися, а дані, отримані на інших коронно заряджених сегнетоелектричних полімерах, досить фрагментарні. Наприклад, було виявлено, що поляризація займає центральну зону позитивно зарядженого нерозтягнутого ПВДФ [64]. В іншому зразку ПВДФ, що знаходився в аналогічних умовах, пік поляризації був знайдений поблизу позитивної поверхні, тоді як двовісно розтягнутий ПВДФ показав більш-менш рівномірну поляризацію [99]. Поляризаційні профілі у одновісно розтягнутих плівках ПВДФ, що були поляризовані у негативній короні, виявилися дзвоноподібними [96], тоді як значне зменшення поляризації спостерігалось поблизу позитивної сторони двовісно витягнутого ПВДФ, зарядженого у позитивній короні [101]. Спотворення поляризаційної однорідності зазвичай розглядається як наслідок наявності інжектіваного заряду [64,74,96,99,101], але деталі цього механізму досі лише частково зрозумілі.

У роботі [76] ми повідомляємо про вимірювання профілів поляризації, отриманих шляхом застосування методу п'єзоелектрично генерованого ступеня тиску (ПГСТ) до плівок П(ВДФ–ТФЕ), які були заряджені у негативному коронному розряді при різних умовах.

Зразки були плівками з експериментальних партій сополімеру П(ВДФ–ТФЕ) товщиною 20 мкм, що склалися з 95% ВДФ та 5% ТФЕ. Плівки були екструдовані з розплаву та одночасно розтягнуті постачальником (Пластполімер, Росія) і містили приблизно 90% сегнетоелектричних β -фазних кристалів за даними ІЧ-спектроскопії. Алюмінієві електроди діаметром 20 мм та товщиною 150 нм наносили на одну поверхню зразків шляхом термічного випаровування у вакуумі. іноді використовувались також неметалізовані плівки.

Електризація проводилась в коронному тріоді [74] з голою поверхнею зразка, підданою негативному коронному розряду, ініційованому гострим вольфрамовим електродом. Іони та електрони проходили через управляючу сітку, що утримувалась при постійному негативному потенціалі щодо заземленого алюмінієвого заднього електроду. Поляризаційне поле в основному було створене зарядами, адсорбованими на поверхні зразка. Сітка була зроблена вібруючою, що дозволяло одночасно вимірювати потенціал поверхні методом Кельвіна та зарядний струм.

Шість комбінацій з трьома параметрами електризації були досліджені шляхом підтримки на двох рівнях напруженості поля (50 МВ/м і 100 МВ/м), температури (25 °C та 85 °C) та електричного режиму (постійний струм і постійна напруга). Більше того, ми проводили експерименти з багатошарими зразками, утвореними з ідентичних плівок, в яких металізували тільки найнижчу плівку, яка знаходилась у контакті з позитивним електродом. Безпосередньо після завершення електризації всі зразки були закорочені протягом 15 хв. Коротке замикання здійснювалось безелектродним заземленням голої поверхні зразка. Для цього поляриність корони була змінена з негативної на позитивну з одночасним заземленням управляючої сітки. Таким чином, зразок замикався накоротко, оскільки його верхня поверхня, тепер бомбардована позитивними іонами коронного розряду, отримувала потенціал сітки, рівний потенціалу заднього електроду. Тривалість короткого замикання була достатньо довгою, щоб забезпечити нульове поле всюди в основній частині зразка. Після короткого замикання, зразки зберігалися в

умовах відкритої схеми.

Профілі поляризації вимірювали при кімнатній температурі за допомогою методу п'єзоелектрично індукованого ступеня тиску (ПГСТ). Повний опис методу дано в іншому місці [63,64], і тут викладено лише його основний принцип. Ступінь тиску генерується електрично керованим кварцовим кристалом, з'єднаним із зразком. Тискові хвилі, поширюються зі швидкістю звуку (~ 2000 м/с) через зразок у напрямку товщини, що викликає електричний сигнал, який вимірювався осцилографом з шириною полоси 1 ГГц, а потім був оцифрований для подальшого процесу обробки. Було показано [99, 141], що реакція струму короткого замикання на ступінь тиску забезпечує пряме зображення просторового розподілу п'єзоелектрики у зразку. Відомо також, [38,39, 91], що в сегнетоелектричних полімерах п'єзоелектричні коефіцієнти пропорційні рівню залишкової поляризації. Таким чином, величина струму в будь-який момент часу була пропорційна залишковій поляризації у відповідному положенні в зразку. Тому виміряний сигнал був відкалібрований безпосередньо в одиницях поляризації. Плівка PET товщиною 23 мкм була вставлена між зразком та вимірювальним електродом для зменшення вхідної ємності. Щоб отримати достовірні дані, ми вимірювали поляризаційні профілі двічі на кожному зразку шляхом накладання ступенів тиску на обидві поверхні.

Ми виявили, що залишкова поляризація розподілена неоднорідно в П(ВДФ–ТФЕ) в умовах постійного струму, незалежно від температури, як видно з рис. 1 і 2. Піки поляризації в зразках, електризованих при кімнатних температурних, зсунуті до позитивної сторони, що залишає майже половину товщини не поляризованою (рис. 4.10). У зразках, електризованих при 85 °C пік вищий і ближче до позитивної поверхні, ніж при кімнатних температурах (рис. 4.11). Інший невеликий пік спостерігається біля поверхні, бомбардованої іонами коронного розряду у всіх зразках, що знаходилися в умовах постійного струму, як показано на рис. 4.10 і 4.11.

Багатошарові зразки електризували при постійній напрузі. Напруженість поля була або помірною (50 МВ/м) або високою (100 МВ/м). Перше значення було близьке до коерцитивного поля сегнетоелектричних полімерів на основі ПВДФ [39].

Поляризуюче поле в багатошарових зразках не було однако- вим у всіх плівках, з яких складався зразок. Наприклад, з двох плівок у середньому полі 50 МВ/м поляризованою виявилась тільки нижня, що безпосередньо контактує з позитивним заднім електро-

дом (рис. 4.12). Верхня плівка, бомбардована іонами, не показує жодних слідів залишкової поляризації, що вказує на те, що напруга прикладається в основному до нижньої плівки.

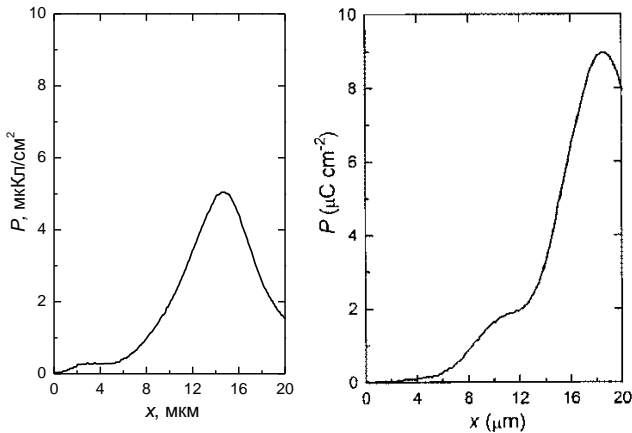


Рис. 4.10 Розподіл поляризації в плівці P(VDF-TFE) плівок при 25°C і густині постійного струму 80 мкА/м^2 протягом 15 хв. Поле в кінці електризації становило 100 МВ/м . Координата $x = 0$ відповідає поверхні, яка бомбардувалася негативними іонами коронного розряду.

Рис. 4.11. Розподіл поляризації в плівці P(VDF-TFE) зарядженої при 85°C при постійній густині струму 160 пА/м^2 протягом 15 хв і охолодженій до 25°C у прикладеному полі 100 МВ/м . Координата $x=0$ відповідає негативній стороні зразка.

Однак, обидві плівки поляризовані у випадку високого поля, як це видно з рис. 4.13 Розподіл поляризації в нижній ("позитивній") плівці досить однорідний (рис. 4.13(б)), тоді як у верхній плівці спостерігаються дві асиметричні піки з вищими, розташованим поблизу поверхні, яка була бомбардована іонами коронного розряду (рис. 4.13(а)).

Тришарові та чотиришарові зразки були електризовані у номінальному полі з напруженістю 50 МВ/м . Результати, наведені на рис. 4.14 та 4.15, суттєво відрізняються від результатів, отриманих на двохшарових зразках (рис. 4.12 і 4.13). З трьох плівок у зразку верхня плівка, обстріляна іонами, взагалі не поляризується.

Розподіл поляризації у плівці, прикріпленій до позитивного електроду, не є рівномірним і подібний до того, що відбувається у випадку

дку постійного струму (рис. 4.10 і 4.11), тоді як у середній плівці спостерігаються два симетричні піки, розділені сідлом (рис. 14(a)). У випадку чотирьох плівок лише дві плівки на позитивній стороні зразка поляризовані, але не рівномірно (рис. 4.15). Піки в обох плівках зміщуються на позитивну сторону, а величина поляризації набагато вище в плівці, яка безпосередньо контактує з електродом, як можна побачити з рис. 4.15(a) та 4.15(b).

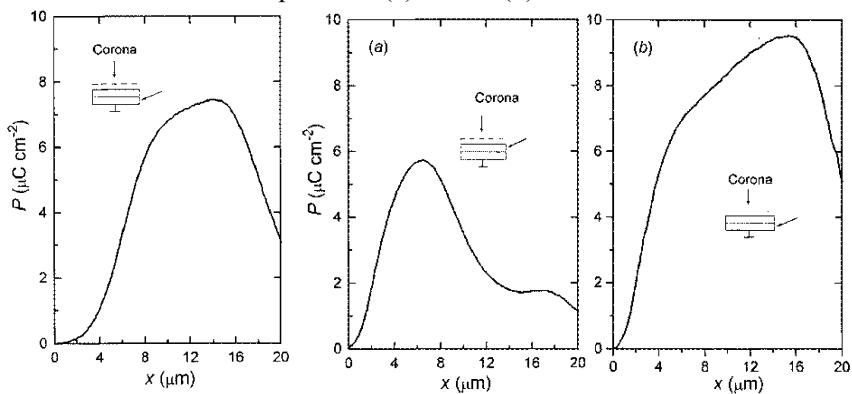


Рис. 4.12. Розподіл поляризації у нижній плівці двошарового зразка, зарядженого при температурі 85 °C і постійному полі з середньою напруженістю 50 МВ/м протягом 15 хв та охолодженого до 25 °C у прикладному полі. Координата $x = 0$ відповідає негативній стороні плівки.

Верхня плівка, бомбардована іонами коронного розряду, не мала залишкової поляризації.

Рис. 4.13 Розподіл поляризації в (а) верхній та (б) нижній плівках двошарового зразка, електризованого при температурі 85 °C при постійному середньому полі 100 МВ/м протягом 15 хв і охолодженому до 25 °C у прикладеному полі. Координата $x = 0$ відповідає негативній стороні кожної плівки.

З наших експериментів на багатошарових зразках слід також передбачити появу піка поляризації поблизу позитивного електроду з великою зоною збідненої поляризації біля негативного електроду у випадку однієї товстої плівки. Подібний феномен спостерігався у електризованих в коронному розряді плівках ПВДФ товщиною 120 мкм [99].

Поляризація та інжекція зарядів

Неоднорідність поляризації в напрямку товщини однорідних зразків може бути, очевидно, викликана неоднорідним розподілом поля, що прикладене. Відповідно до рівняння Пуассона, неоднорідність напруженості поля $E(x, t)$ обумовлена наявністю або реально-го некомпенсованого заряду $\rho(x, t)$, або поляризаційного заряду $dP(x, t)/dx$:

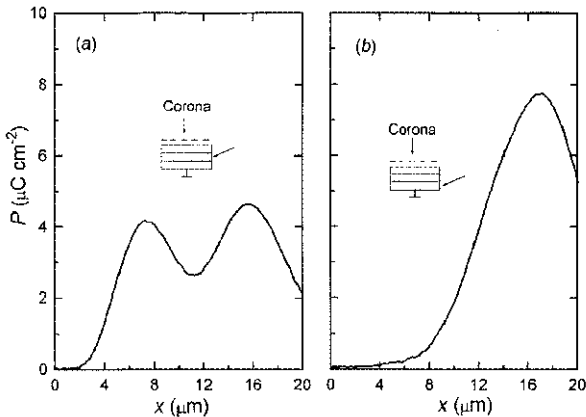


Рис. 4.14. Розподіл поляризації в (а) серединній і (б) найнижчій плівках тришарового зразка, електризованого при температурі 85 °С в середньому полі 50 МВ/м і охолодженого до 25 °С у прикладеному полі. Координата $x = 0$ відповідає негативній стороні кожної плівки. Верхня плівка, бомбардована іонами коронного розряду, не мала залишкової поляризації.

$$\varepsilon_o \varepsilon [\partial E(x, t) / \partial x] = \rho(x, t) - \partial P(x, t) / \partial x \quad (4.13)$$

де ε – діелектрична проникність, ε_o – електрична стала, P – поляризація, x – координата у напрямку товщини плівки, t – час. Оскільки поляризація P сама залежить від напруженості поля E , вихідна неоднорідність поля електризації повинна бути віднесена лише до впливу реальних зарядів.

У діелектрику є два основних джерела просторового заряду. Він може бути отриманий шляхом просторового поділу вже існуючих внутрішніх позитивних і негативних носіїв заряду, або інжекцією в об'єм ззовні. Щоб показати, як можна використати рівняння

(4.13) для розрізнення ефектів інжекттованих та внутрішніх носіїв, спочатку припустимо, що зовнішня напруга V прикладена до зразка товщиною x_0 , коли густина введених зарядів набагато нижче, ніж внутрішніх носіїв.

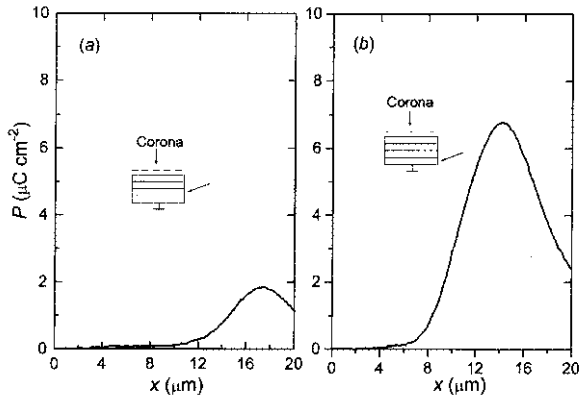


Рис. 4.15. Розподіл поляризації в (а) передостанній найнижчій і (б) останній найнижчій плівках чотиришарового зразка, що був електризований при 85 °C в середньому полі 50 МВ/м протягом 15 хв.

Просторовий нейтралітет всередині зразка буде спотворений через переважний рух позитивних зарядів до негативного електроду та навпаки, як це схематично показано на рис. 4.16(б). З рівняння (4.13) випливає, що поле підсилюється біля обох поверхонь зразка і відповідно зменшується в центральній області. Якщо середнє поле $E_p = V/x_0$ дорівнює або близьке до коерцитивного значення E_c , то два піки сегнетоелектричної поляризації будуть з'являтися перед електродними ділянками, розділеними неполяризованою зоною, як це схематично показано на рис. 4.16(б).

Тепер припустимо, що одна і та ж напруга V прикладена до іншого зразка, де відбувається монополярне введення негативних носіїв, а їх густина значно вище, ніж у внутрішніх зарядів. Інжекційний заряд не впливає на середнє поле E_p , але створює неоднорідність поля, як це схематично показано на рисунку 4.16(а). Поле на інжектуючому електроді майже дорівнює нулю, але воно збільшується у напрямку x у відповідності до рівняння (4.13), доки воно не досягне значення E_c на певній глибині. Зрозуміло, що пік залишкової поляризації буде зміщений до позитивного електроду. Таким чином, можна визначити домінуюче явище з положення піків поля-

ризації. Наприклад, профілі на рис. 4.13(а) та 4.14(а) вказують на те, що рівень інжекцій був низьким у цих зразках. Однак у багатьох випадках інжекція негативних зарядів важливіша ніж відокремлення власних носіїв. Наслідок ведення негативного заряду видний, наприклад, на рис. 4.10, 4.11, 4.14(б), 4.15(а) та 4.16(б) – піки поляризації у всіх цих випадках спостерігаються поблизу позитивного електроду.

Заряди, які вводяться під час електризації, не залишаються там після короткого замикання. Вони утворюють просторовий заряд, який відповідає нахилу профілю залишкової поляризації, оскільки $dP(x)/dx = \rho(x)$. При умовах короткого замикання $E(x)=0$.

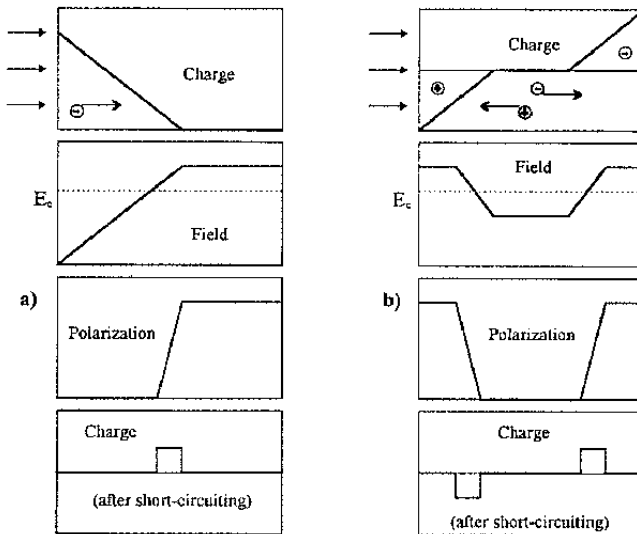


Рис. 4.16. Схематична діаграма, що показує розподіл об'ємного заряду, напруженості поля та сегнетоелектричної поляризації під час електризації в коронному розряді в разі (а) монополярної інжекції негативних зарядів і (б) розділення внутрішніх позитивних і негативних носіїв заряду. Середня напруженість поля дорівнює коерцитивному полю E_c . Також показано розподіл локалізованого заряду після завершення електризації та короткого замикання зразка.

Внесок просторового заряду в вимірюваний сигнал не може бути експериментально відокремлений від залишкової поляризації, але його можна вважати незначним, оскільки п'єзоелектрика в сег-

нетоелектричних полімерах, до яких чутливий метод ПГСТ [99, 141], походить від залишкової поляризації, а не від просторового заряду.

Наші результати, отримані на П(ВДФ–ТФЕ), узгоджуються з даними по профілях поляризації, що спостерігаються на інших сегнетоелектричних полімерах, які були електризовані у коронному розряді. Виснаження поляризації поблизу негативного боку за рахунок інжекції було виявлене у ПВДФ і П(ВДФ–ТрФЕ) [96,99, 101]. Більше того, подібне явище спостерігалось на сегнетоелектричних полімерах, електризованих термоелектретним методом [64, 99], шляхом прямого застосування високого поля [44, 60] та електронно-променевої поляризації [173].

Інжекція заряду, швидше за все, відбувається з віртуального електроду, утвореного на поверхні, яка бомбардується електронами і іонами. Наші результати показують, що однорідність поляризації більш суворо спотворюється за рахунок інжекції, якщо застосовуються низькі або помірковані поля. Наприклад, поле у випадку постійної напруги поступово зростає від нуля до близько 100 МВ/м, а результуючий розподіл поляризації сильно неоднорідний (рис. 4.10 і 4.11). Майже чверть товщини зразка не поляризована, оскільки поле в цій області занадто низьке для формування сегнетоелектричної поляризації. У випадку двохшарових зразків, що електризовані в середньому полі 50 МВ/м, заряди в основному вводяться в плівку під дією корони, що викликає збільшення провідності плівки. Ми припускаємо, що провідність відповідає рівнянню

$$g = e[n(\mu_+ + \mu_-) + n_+ \mu'_+ + n_- \mu'_-] \quad (4.14)$$

де e – елементарний заряд, n – густина власних носіїв, n_+ і n_- – це значення густини інжекттованих зарядів, μ_+ , μ_- , μ'_+ і μ'_- – це рухливості власних і інжекттованих носіїв (вони можуть бути різними) З цього виразу випливає, що провідність збільшується, якщо відбувається інжекція. Як наслідок, прикладена напруга перерозподіляється, так що головна частина прикладена до плівки, прикріпленої до позитивного електроду. Розподіл поляризації в такій плівці досить однорідний (рис. 4.12), хоча вплив негативного введенного заряду все ще розглядається як тонкий неполярний шар поблизу негативного боку зразка. Верхня плівка виявилася цілком неполяризованою, тому що там було дуже низьке поле. Аналогічно, одна плівка у тришаровому та дві плівки у чотиришарових експериментах та-

кож не поляризуються.

Результати наших вимірювань на плівках Р(ВДФ–ТФЕ) збігаються з результатами, отриманими з багатошарових експериментів на ПВДФ, електризованих термоелектретним методом [150,161,179], але пояснення цього явища різні. Підвищення пірота п'єзоелектричної активності поблизу позитивного електроду було віднесено [150,161,179] до ефекту інжекційного позитивного заряду. Ми вважаємо, що згідно з теорією струмів інжекції [122,135], неоднорідність поля, а отже і поляризації, обумовлена інжекцією негативних зарядів, але не позитивних, як вважалося раніше [150,161,179].

Це вважається звичайним, якщо заряд вводиться або з реального металевого електрода, або з віртуального, утвореного на поверхні зразка, бомбардованого електронами і іонами. Однак наші результати вказують на те, що віртуальний інжекційний електрод також може бути сформований на поверхні, яка не є ні металізованою, і не бомбардованою іонами. Вичерпання поляризації біля негативного боку зразків, наведене на рис. 4.12, 4.14(б) та 4.15(б), доводить, що в усіх цих випадках вводиться негативний заряд. Вони, ймовірно, є результатом мікропробів в вузькому проміжку між двома контактуючими діелектричними поверхнями.

Перехідні зони

Варто проаналізувати поведінку просторового заряду після завершення електризації. Відразу після короткого замикання середнє поле у зразку стає нульовим, але локальне поле ще існує. Тому перерозподіляються мобільні заряди під дією цього поля, доки поле не стане нульовим у будь-якому місці зразка. Характерний час релаксації Максвелла для даного процесу дається як

$$\tau = \varepsilon_o \varepsilon / g \quad (4.15)$$

де g – явна провідність. Розглядаючи типові значення g та E (10^{-11} – 10^{-12} S/m та 10^{-12} S/m відповідно [169]) для ПВДФ та його співполімерів, одержуємо τ порядку 10–100 с. Реальна величина τ ще нижча, тому що додаткові носії вводяться під час електризації, а очевидна провідність відповідно збільшується, як видно з рівняння (4.14).

З рівняння (4.13) випливає, що при умовах рівноваги ($E(x) = 0$) просторовий заряд $\rho(x)$ може бути локалізований лише на кордонах

поляризованих зон, де похідна dP/dx не дорівнює нулю:

$$\rho(x) = dP(x)/dx \quad (t > \tau) \quad (4.16)$$

З рівняння (4.16) ясно, що товщина перехідної зони, де поляризація зменшується від її максимального значення до нуля, залежить від густини заряду, тому чим вища густина заряду, тим менша перехідна зона.

Товщина перехідної зони не може бути виміряна з високою точністю методом ПГСТ, оскільки її роздільна здатність (2 мкм) порівнянна з товщиною зон. Тим не менш, ці значення можна оцінити шляхом порівняння часу зростання вимірюваного електричного сигналу та ступеня тиску. Перший у всіх випадках був довшим, ніж останній, що свідчить про те, що перехідні зони товщі за 2 мкм. Наприклад, найбільш тонкі перехідні зони (4–5 мкм) видно на рис. 4.12 і 4.13(б). Відповідні часи підйому електричного сигналу та ступеню тиску складають 2–3 нс і 1 нс відповідно.

Відомо, що будь-які неоднорідності поляризації створюють поляризаційний заряд з густиною $dP(x)/dx$. Цей заряд, в свою чергу, створює деполяризуюче поле, яке має тенденцію перемикає сегнетоелектричну поляризацію назад у початковий стан після завершення електризації. Залишкова поляризація може бути стабільною лише в тому випадку, якщо поле деполяризації компенсується або нейтралізується [49]. Ми вважаємо, що у випадку сегнетополімерів компенсація виконується просторовим зарядом $\rho(x)$, захопленим у перехідних зонах, за допомогою якого поляризований об'єм відділяється від неполяризованого. Оскільки поляризаційний заряд $dP(x)/dx$ та реальний заряд $\rho(x)$ рівні один одному (згідно з рівнянням (4.16)), то деполяризуюче поле повністю компенсується, так що $E(x)=0$ скрізь у зразку. Ми розглядаємо існування перехідних зон у поєднанні з компенсуючим просторовим зарядом як загальну особливість електризованого П(ВДФ–ТФЕ) і, ймовірно, всіх інших сегнетоелектричних полімерів. Наявність просторового заряду в перехідних зонах є запорукою високої стійкості залишкової поляризації.

Приповерхневі ділянки

Ми спостерігали два типи поляризаційних профілів у приповерхневих зонах П(ВДФ–ТФЕ). Залишкова поляризація або дорів-

нювала нулю до певної глибини, як можна побачити, наприклад, на рис. 4.10, 4.11, 4.14(б), 4.15(а) та 4.15(б) поблизу негативної поверхні, або це було як показано на рис. 4.10, 4.11, 4.12, 4.13(б), 4.14(б), 4.15(б) поблизу позитивної поверхні та на рис. 4.12, 4.13(а) та 4.13(б) поблизу негативної поверхні. Зрозуміло, що зони першого типу створюються внаслідок масового введення негативних зарядів під час електризації, тому що поле поблизу інжектуючої поверхні зменшується і сегнетоелектрична поляризація не утворюється. Товщина неполяризованої зони залежить від глибини проникнення інжектіваних носіїв. Зони особливо широкі у випадку помірної електризації, як видно з рис. 4.10, 4.11, 4.15(а) та 4.15(б). З іншого боку, якщо висока напруженість поляризуючого поля, то приповерхневі зони дуже вузькі, якби негативний заряд не вводиться глибоко в об'єм (рис. 4.12, 4.13(а), 4.13(б), 4.14(а))

У деяких випадках розділення власних носіїв заряду домінує над зовнішньою інжекцією, тоді біля обох поверхонь зразка спостерігаються два піки поляризації. Неполяризовані приповерхневі зони або дуже вузькі, або взагалі не спостерігаються (рис. 4.13(а) та 4.14(а)). Згідно з нашими результатами можна зробити висновок, що певний час для введення заряду потребується для глибокого проникнення в основну масу. Це можна виконати, лише якщо регіони, які передують заряду, неполяризовані, наприклад, у випадку низьких або помірних електричних полів. Однак, якщо сегнетоелектрична поляризація вже сформована поблизу поверхні, як у випадку високого поля, інжектований заряд не може легко рухатись через поляризовану ділянку. Здається, що ефективна провідність поляризованих областей значно нижча, ніж у неполяризованих.

Другий тип приповерхневих зон з досить високою поляризацією можна побачити біля металізованої поверхні, прикріпленої до позитивного електроду під час електризації. Роль позитивного електроду в накопиченні та розподілі поляризації широко обговорювалася з моменту виявлення неоднорідного розподілу п'єзоелектрики та піроелектрики у ПВДФ [150,161,179] та було висунуто багато суперечливих пояснень цього явища [170]. Наші виміри показують, що у всіх металізованих зразках поблизу позитивного електроду з'являється максимальна поляризація. Це означає, що умови вигідні як для швидкого розвитку сегнетоелектричної поляризації, так і для її стабілізації. Позитивні заряди або не інжектуються, або глибоко захоплюються дуже близько до поверхні, створюючи хороші умови для компенсації деполаризуючого поля. У той же час захоплені

заряди не дозволяють приєднати високо поляризовану зону безпосередньо до електроду.

Метод ПГСТ з роздільною здатністю близько 2 мкм не може дати більше інформації про тонку структуру приповерхневих зон, але це може бути досягнуто методом модуляції інтенсивності лазерного променя [137]. Профілі поляризації в рівномірно електризованому П(ВДФ-ТФЕ), виміряні цим методом, представлені на рис. 4.17. Ми використали ті ж самі зразки, як ті, для яких результати, отримані методом ПГСТ, показані на рис. 4.13(б). Відомо, що роздільна здатність методу модуляції інтенсивності лазерного променя поблизу освітленого електроду становить близько 0,1 мкм [162].

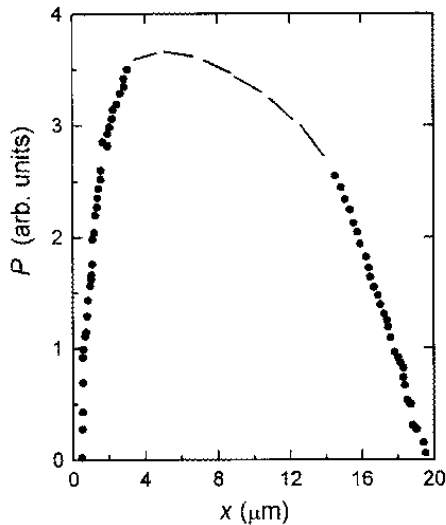


Рис. 4.17. Розподіл поляризації, виміряний методом модульованої інтенсивності лазерного випромінювання в приповерхневих областях номінально добре поляризованої плівки П(ВДФ-ТФЕ). Умови електризації були такими ж, як і для зразка, показаного на рис. 4.5. Координата $x = 0$ відповідає негативній стороні плівки.

Як видно з рис. 4.17, поляризовані зони безпосередньо не прикріплені до позитивних та негативних поверхонь. Перехідні зони складаються з тонкого шару, де поляризація падає з максимуму до нуля і доповнюється повністю неполяризованим шаром товщиною близько 0,5 мкм.

Це можна розглядати як доказ введення заряду, оскільки відомо, що поле на інжектуючому електроді є або нульовим, або дуже низьким [122,135]. Проте не тільки електричні властивості, а й структурна неоднорідність у приповерхневих зонах можуть сприяти утворенню перехідних та неполяризованих зон.

Таким чином, електризація сополімеру П(ВДФ–ТФЕ) у негативній короні при кімнатній температурі в умовах постійного струму призводить до неоднорідного розподілу поляризації з піком поблизу позитивного електроду, тоді як широка зона поблизу поверхні, яка була бомбардована електронами і іонами коронного розряду, залишається неполяризованою.

Термічна стимуляція не покращує однорідності поляризації, але впливає на величину піку. Розподіл поляризації при помірних полях електризації сильно впливає на інжекцію негативних носіїв заряду з віртуального електроду, що утворюється або на поверхні, або між двома великими контактуючими поверхнями. В більшості випадків інжекція зарядів переважає над розподілом внутрішніх носіїв.

Напруга розподіляється неоднорідно між шарами при електризації багатошарових зразків. Лише плівка біля позитивного електроду, демонструє високу і досить рівномірну поляризацію, тоді як верхні плівки залишаються неполяризованими, що вказує на те, що інжектований заряд пронизує всю товщину плівки. Тому, щоб одержати рівномірно поляризовану плівку сополімеру П(ВДФ–ТФЕ) у помірному полі, було б доцільно покривати головний зразок під час електризації іншою допоміжною плівкою.

При високих полях електризації залишкова поляризація однорідна, оскільки інжекція зарядів пригнічується. Але навіть у цьому випадку поляризована частина об'єму відокремлена від поверхонь зразка перехідними зонами, де компенсуючі заряди потрапляють у пастки. Тонкий шар товщиною 0,5 мкм, біля поверхні, завжди залишається абсолютно неполяризованим.

4.6 Термостабільність поляризації в сополімері П(ВДФ–ТФЕ)

Нещодавно було показано, що висока стійкість залишкової поляризації у ПВДФ та П(ВДФ–ТрФЕ) обумовлена її взаємодією з інжектованим зарядом, що захоплюється на кордонах кристалітів або макроскопічних поляризованих зон [43,83,91,125,132,203]. У обох випадках поляризація та просторовий заряд утворюють стабі-

льну та самоузгоджену систему, причому остання грає вирішальну роль. Припускаючи наближення Дебая для релаксації та безперервний розподіл енергій активації для захоплення заряду, Айзенменгер та інші отримали такий розподіл для ПВДФ і П(ВДФ-ТрФЕ) [132].

Метою даної роботи було з'ясування того, як об'ємний заряд впливає на термічну стійкість залишкової поляризації у сополімері П(ВДФ-ТФЕ), який також належить до класу сегнетоелектричних полімерів [108,149], але набагато менш вивчений, ніж ПВДФ та П(ВДФ-ТрФЕ).

Для цього ми виміряли профілі поляризації у зразках П(ВДФ-ТФЕ) як функцію температури при лінійному нагріванні від 20 °С до точки плавлення кристалітів. Енергія активації була розрахована шляхом застосування експериментальних даних і запропонованої теоретичної моделі [132]. Отримані результати порівнювали з тими, що відомі для ПВДФ та П(ВДФ-ТрФЕ) сополімеру.

Зразки були вирізані з експериментальних партій П(ВДФ-ТФЕ) сополімерних плівок з товщиною 20 мкм, що містять понад 90% сегнетоелектричної β -форми в кристалічній фазі. Алюмінієві електроди діаметром 4,5 мм і товщиною 0,15 мкм були нанесені на обидві сторони зразків термічним випаровуванням у вакуумі.

Електризацію проводили або шляхом безпосереднього застосування високої напруги (3,2 кВ при 20 °С протягом 2 хв) або термoeлектретним методом (2,5 кВ при 85 °С протягом 10 хв, а потім охолодження до 20 °С при прикладеній напрузі).

Напруженість поляризуючого поля в обох випадках у тричотири рази перевищувала коерцитивне поле, що становить 35-40 МВ/м в П(ВДФ-ТФЕ) [63,112].

Профілі залишкової поляризації у напрямку товщини зразків вимірювали з частотою повторення близько 100 Гц за допомогою методу п'єзоелектрично індукційного ступеня тиску (ПГСТ) [184], тоді як температура лінійно збільшувалась із швидкістю 3 К/хв від 20 °С до температури плавлення кристалітів, яка виявилась рівною 134 ± 2 °С.

У методі ПГСТ ступінь високої напруги перетворюється на ступінь тиску кварцовим кристалом, з'єднаним з зразком. Тиск, що поширюється через зразок із швидкістю звуку (близько 2000 м/с), утворює струм, пропорційний до значення залишкової поляризації у відповідному місці зразку.

Цей струм був посилений і вимірювався в реальному часі широкополосним осцилографом з полосною пропускання 1 ГГц. Час

зростання ступеня тиску і просторова чутливість методу становили відповідно 1 нс і 2 мкм.

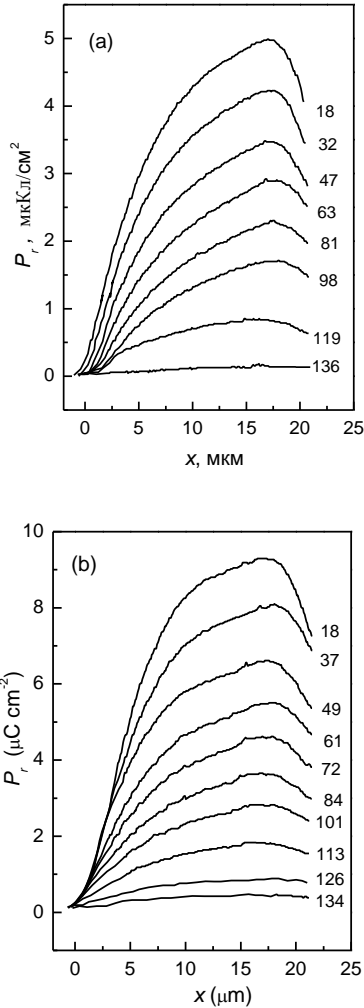


Рис. 4.18 Просторовий розподіл поляризації при різних температурах в плівках П(ВДФ-ТФЕ), електризованих (а) шляхом прямого застосування високої напруженості поля і (б) термоелектретним методом. Нуль на осі товщини відповідає негативній поверхні зразків під час обробки. Цифри вказують температуру (в °C)

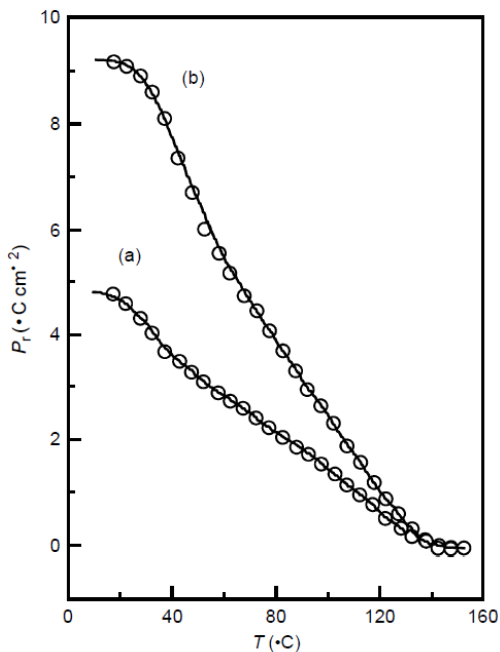


Рис. 4.19 Величина залишкової поляризації в П(ВДФ-ТФЕ), отримана експериментально (точки) та теоретично (суцільні лінії) залежно від (а) електризації в сильному полі та (б) термоелектретним методом.

Встановлено, що розподіл поляризації в напрямку товщини є досить рівномірним, крім областей, близьких до електродних зон, де поляризація зменшується від максимального до низького значення (рис.4.18). Профілі поляризації при всіх температурах були трохи асиметричними, з максимумом, розміщеним поблизу позитивного електроду, аналогічно тому, що спостерігається в інших сегнетоелектричних полімерах [43,184,203]. Ми використовували ці максимальні значення при оцінці термічної стійкості залишкової поляризації.

З даних, представлених на рис. 4.19, ясно, що поляризація в П(ВДФ-ТФЕ) розпадається з температурою в усьому досліджуваному діапазоні, майже лінійно зменшуючись від максимуму при кімнатній температурі до нуля при температурі плавлення (134 °C). Ця поведінка значно відрізняється від ПВДФ та П(ВДФ-ТрФЕ)

[132], де поляризація зменшується лише за умови, що температура перевищує 90 °С.

Відомо, що залишкова поляризація в звичайних неорганічних сегнетоелектриках не залежить сильно від температури нижче точки Кюрі [73], але ця залежність сильніше в сегнетоелектричних полімерах, оскільки вони містять близько 50% аморфної фази і мають залишкову поляризацію в кристалітах, яка стабілізується захопленими зарядами [43,83,203]. Оскільки заряд може бути звільнений за допомогою теплової активації, слід очікувати, що стійкість поляризації сильно залежить від термічної стійкості захоплених зарядів. Зменшення заряду призведе до перемикавання відповідної ділянки поляризації, так що рівновагу буде знову відновлено при дещо нижчих рівнях як поляризації, так і просторового заряду.

Доцільно використовувати апроксимацію Дебая для релаксації поляризації з температурною залежністю константи розпаду, що відповідає закону Арреніуса. Тоді струм деполаризації $i_a(T)$ у випадку однієї енергії активації, як відомо, є [132]:

$$i_a(T) = -dP/dT =$$

$$= [h \cdot f_o \exp(-a/T)] \cdot P_o \exp \left[-h \cdot f_o \int_{T_o}^T \exp(-a/T) dT \right] \quad (4.17)$$

де h – швидкість нагріву, f_o – власна частота, P_o – початкове значення поляризації при температурі T_o , $a=A/k$, де A – енергія активації, k – стала Больцмана.

Враховуючи, що енергія безперервно розподіляється на поверхні поляризованих кристалітів [83], оточених невпорядкованою аморфною фазою, можна зробити висновок, що енергетичний спектр пасток є, швидше за все, безперервним, а не дискретним. Тому загальний деполаризаційний струм $i(T)$ є суперпозицією всіх компонент релаксації:

$$i(T) = \int_0^\infty g(a) i_a(T) da \quad (4.18)$$

де $g(a)$ – функція розподілу енергій активації. Було показано [A3], що струм деполаризації $i(T)$, розрахований з експериментальної кривої $P(T)$, є зображенням функції розподілу $g(a)$:

$$i(T) \propto g(mT) \quad (4.19)$$

де m – постійна величина.

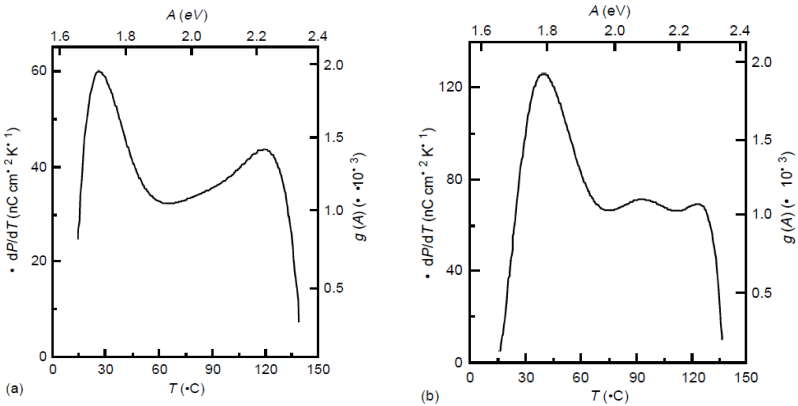


Рис. 4.20. Обчислена температурна залежність струму деполаризації $i(T) = dP/dT$ та функції розподілу енергії активації в П(ВДФ-ТФЕ) залежно від (а) електризації в сильному полі та (б) термоелектретним методом.

Результати розрахунків на основі експериментальних даних рис.4.19 показані на рис. 4.20. Зрозуміло, що високотемпературна поведінка сополімеру П(ВДФ-ТФЕ) регулюється двома процесами релаксації, що характеризуються суттєво розширеними енергетичними рівнями. Пік низьких температур у зразках термоелектретів трохи зміщується до нижчої енергії, тоді як високотемпературний пік не впливає на термічну обробку. Взаємозв'язок між величинами двох піків в П(ВДФ-ТФЕ) відрізняється від ПВДФ [132], де другий пік більш розвинений, ніж перший.

Порівнюючи криві на рис. 4.20а та 4.20б, можна бачити, що не спостерігається суттєвої різниці в величині та розподілі енергій активації на зразках, що поляризовані у полі з високою напруженістю та термоелектретним методом. Це вказує на те, що залишкова поляризація в П(ВДФ-ТФЕ) не термічно заморожена, як у звичайних полярних термоелектретах, а стабілізується, швидше за все, полем захоплених зарядів. У П(ВДФ-ТФЕ) повинні бути дві складові поляризації, а саме: сегнетоелектричний компонент та електретний, перший, що концентрується в кристалічній фазі, а другий

локалізується в аморфній фазі. Тому два піки, наведені на рис. 4.20, можуть бути пов'язані з релаксацією цих компонент поляризації. Подібна поведінка спостерігалась у ПВДФ та співполімері П(ВДФ-ТрФЕ) [132], що вказує на те, що це явище, ймовірно, є загальним для всього класу сегнетоелектричних полімерів.

Відомо, що сегнетоелектрична поляризація стабільна лише тоді, коли деполяризуюче поле якимось чином нейтралізується або компенсується [73]. У сегнетоелектричних полімерів ця компенсація виконується захопленими зарядами [43,83,132,203]. Оскільки заряд глибоко захоплюється, а енергія зв'язку знаходиться в діапазоні 1,65–2,35 еВ, як видно з рис. 4.20, то просторовий заряд ефективно компенсує деполяризуюче поле в кристалах. Це пояснює високу стійкість поляризації при кімнатній температурі. Згідно з нашими підрахунками на підставі даних рис. 4.20, очікується, що поляризація зменшиться до 90% від її початкового значення протягом приблизно одного року.

Модель безперервного розподілу енергій активації була перевірена шляхом обчислення залежності $P(T)$, використовуючи дані, наведені на рис. 4.20. Результати розрахунків, які показані на рис. 4.19 суцільними лініями, дуже добре узгоджуються з даними експериментів, вказуючи на те, що термічна стабільність залишкової поляризації у П(ВДФ–ТФЕ) і, ймовірно, в інших сегнетоелектричних полімерах, дійсно регулюється об'ємним зарядом, який знаходиться в пастках.

5. ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ

5.1. Термостимульована деполяризація полімерних сегнетоелектриків

Для дослідження термічної релаксації залишкової поляризації найбільш підходящим є вимір струмів термостимульованої деполяризації (ТСД). Незважаючи на численні експериментальні дослідження, до сих пір немає теорії методу струму ТСД для випадку електризованих полімерних сегнетоелектриків типу ПВДФ. Тому, опис та інтерпретація вимірних піків струму є зазвичай якісними і гіпотетичними.

Для виявлення природи піків струму ТСД, його зв'язку з поляризацією і піроелектрикою необхідно врахувати процеси, що відбуваються в аморфній і кристалічній фазах, а також на їх межі. Така спроба була зроблена [166,167] при розподілі індивідуальних вкладів в піроелектрику таких процесів, як поляризація в аморфній фазі, «зарядово-індукована межфазова поляризація» (названа ефектом Максвелла-Вагнера) і сегнетоелектрична поляризація в кристалічній фазі. У якісному описі передбачуваних процесів на додаток до компенсуючих зарядів враховувалися «інжектвані надлишкові заряди», тобто об'ємні заряди. Часто вважають само собою зрозумілим, що в ПВДФ існують і поляризація, і компенсуючі заряди, і об'ємні заряди. У той час, як існування поляризації не викликає ніяких сумнівів, існування об'ємного заряду на додаток до компенсуючих зарядів викликає сумнів, оскільки ПВДФ має досить велику питому провідність порядку $g=10^{-11}$ См/м при кімнатній температурі [192,195] і діелектричну проникність порядку $\epsilon=10-20$.

Тому будь-які надлишкові заряди будуть нейтралізовані з максвеллівським часом релаксації приблизно

$$\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{g} \approx 13 \text{ с} \quad (5.1)$$

Це свідчить про те, що в короткозамкненому зразку приблизно через 40 с будь-яке електричне поле, яке викликане зарядами (крім компенсуючих зарядів і пов'язаних зарядів сегнетоелектричних кристалів), зникне. При такому розгляді об'ємна густина заряду $\rho = dP_{cr}(x)/dx$ являє собою заряд, що компенсує просторово не-

однорідну поляризацію $P_{cr}(x)$.

Однорідно поляризовані двофазні матеріали, подібно ПВДФ, складаються з сегнетоелектричних кристалітів, розсіяних в аморфній матриці. Компенсація деполаризуючого поля в сегнетоелектричних кристалітах можлива тільки завдяки зарядам, локалізованим на двох сторонах кристалітів. Повна компенсація електродними зарядами, як у випадку монокристалів або матеріалів з 100% кристалічністю, неможлива. У ПВДФ і інших двофазних сегнетоелектричних полімерах накопичення заряду на межах між кристалічною і аморфною фазами тільки в малому ступені відбувається завдяки різниці в діелектричних станих, а, швидше за все, обумовлене наявністю сегнетоелектричної поляризації. Федосовим і фон Сеггерном була запропонована модель шаруватої структури з чергуючими сегнетоелектричними і несегнетоелектричними шарами для опису поляризації [192,195], перемикання [193], короткого замикання і зворотного перемикання [87] в ПВДФ.

Теорія методу ТСД [4,54,191] розроблена тільки стосовно електретів з дипольною і/або об'ємно-зарядовою поляризацією. При цьому передбачається, що поляризація або об'ємний заряд спочатку термічно заморожуються, а потім розморожуються при лінійному нагріванні. Під застосування методу ТСД до полімерних сегнетоелектриків ще не підведена теоретична база, тому що поляризація в ПВДФ не заморожена термічно, а має сегнетоелектричну природу і виникає в сильних полях без нагріву при електризації. Крім того, у додаток до релаксаційних необоротних струмів в дослідях ТСД на полімерних сегнетоелектриках є оборотні піроелектричні струми, а розподіл цих складових є непростим завданням. Проте, метод ТСД, зважаючи на свою інформативність та універсальність, досить широко застосовувався для дослідження і цього класу діелектриків.

Пік струму ТСД при 50-60 °С спостерігався багатьма дослідниками в несегнетоелектричному α -ПВДФ і сегнетоелектричному β -ПВДФ, які були електризовані в широкому діапазоні температур, електричних полів і часів електризації [53,72, 80,113,119,130,134,156,186,187,189]. Єдина спільна риса всіх зразків ПВДФ, на яких проводились ці експерименти – це наявність аморфної фази. Таким чином, цей пік струму ТСД з високою ймовірністю можна вважати пов'язаним з процесами, що відбуваються в аморфній фазі ПВДФ.

У багатьох випадках передбачалось, що пік струму ТСД поблизу 50-60°С пов'язаний з так званим α_c -процесом [189,186,156].

Однак дані про природу α_c -процесу все ще суперечливі. Більш того, повинен бути встановлений взаємозв'язок між структурними перетвореннями і струмами ТСД, оскільки струми ТСД є результатом електричних, але не завжди структурних процесів. Роблячи припущення про природу піків струмів ТСД, необхідно враховувати не тільки структурні перетворення, а й фундаментальні електричні принципи і закони. В іншому випадку, якісне пояснення без відповідних формул і рівнянь може бути помилковим.

Методом ТСД крім звичайних для ПВДФ α - і β - процесів були виявлені два високотемпературні піки, один з яких приписаний зарядам, захопленим на кордоні неполярної кристалічної α -фази з аморфної областю, а інший – зарядам на полярних β -кристалітах. Автори вважають, що обидва піки обумовлені позитивним гомозарядом, інжекттованим з анода, хоча цілком імовірний їх зв'язок з температурою поляризації.

Еліассон [22], вивчаючи вплив поляризуючого поля, температури і матеріалу електроду на струми ТСД, вважала, що на формування об'ємного заряду впливає інжекція, хоча її результати не узгоджуються з положенням і величиною піків з даними Іеда і ін. [121]. Картина стає ще більш заплутаною, якщо порівняти дані по ТСД, отримані різними дослідниками (табл. 5.1). Різноманіття релаксацийних процесів, що визначаються методом ТСД, пояснюється відсутністю чітких методик ідентифікації піків (іноді за піки релаксації приймають найменші вигини на кривій струму ТСД). Ніагу і ін. [156] вважають, що сильний вплив на струми ТСД має матеріал електродів і неконтрольований склад атмосфери, зокрема, присутність кисню, азоту та парів води.

Таблиця 5.1

Характеристика піків ТСД в плівках ПВДФ

$T_{\text{макс}}$ °C	Q, eV	Природа піку	Особливості	Спосіб елект-ризації	Зразки	Поси-лання
- 43	–	Мікроброунівський рух	Фазовий перехід при T склування	$TE^* 40$ МВ/м 40-120°	35 мкм α -фаза	[42]
27-77	0,8	Релаксація об'ємного заряду	Пік з ростом E зміщується до низьких T .			[42]
87	1,0	Релаксація зарядів на α - и β - межах	З'являється при $E > 40$ МВ/м			[110]

- 43	-	Деполаризація диполів в β -фазі	Збільшується з ростом поляризуючого поля	TE 40 °C	15 мкм β -фаза	[42]
80-83	0,7	Релаксація гетерозаряду	Релаксація зміщених іонів	TE 0,2-12 МВ/м, 120 °C	-	[104]
53	-	-	-	TE 21 МВ/м, 50 °C	-	[164]
- 51	3,2	Розорієнтація при T склування	Пік широкий	TE 20 МВ/м, 80-110°	50 мкм	[41]
12		Пов'язаний з релаксацією в γ -фазі	Корелює з ІЧ-спектрами	TE 6 МВ/м, 120 °C	50...100 мкм	[41]
30-55	1,7	Релаксація заряду іонних пасток	$T_{\text{макс}}$ зростає при витримці 30-55 °C	120 МВ/м, 25 °C	6 мкм	[204]
35-50	0,7	Мікро зміщення зарядів	З ростом поля $T_{\text{макс}}$ знижується	TE, 2-20 МВ/м, 60 °C	35 мкм	[165]
105-125	0,9	Міграція іонів на відстані	При $E > 10$ МВ/м $T_{\text{макс}}$ зростає	-	-	[165]
80	-	Дипольна релаксація в кристалітах	Протягом часу пік згасується	-	-	[115]
70-75	-	-	-		50 мкм	[110]
60	-	Розморожування диполів	Малий час релаксації	TE	20-300 мкм β -фаза	[53]
70-130	-	Релаксація об'ємного заряду	$T_{\text{макс}}$ співпадає з T поляризації			[53]
-40,-20,70,95,160	-	-	Погана відтворюваність	TE 10-60 МВ/м, 90 °C	20 мкм	[198]
0	-	Релаксація диполів в полярній β -фазі	Пік зникає при орієнтуванні плівок	TE 100-200 МВ/м, 90 °C	20 мкм	[198]
52	-	Релаксація на межах кристалітів				[110]
110-120	-	Інжекція іонів	В сухій атмосфері і в вакуумі			[110]

50	–	–	–	КР + 20-140 °С	25 мкм	[102]
65	–	–	–	КР - 20 °С		
90-94	–	–	–	КР - 90°С, 140 °С		
120	–	–	–	КР + і - 140 °С		
50-55	1,2	–	–	КР 5 кВ	25 мкм	[114]
55	0,9	Релаксація захопленого заряду	–	КР	25 мкм	[50]
80	1,3	Релаксація в аморфній фазі	Розподіл енергії активації			[50]
–45		Звільнення гетерозаряду	Максимум зростає при витягуванні плівки	ТЕ 10-45 МВ/м, 16-93°		[189]
120-137		Релаксація об'ємного заряду	При витягуванні $T_{\text{макс}}$ зростає	ТЕ 10-45 МВ/м, 16-93°С		[189]
10-30		Релаксація на дрібних пастках	Час релаксації малий	ТЕ 10-45 МВ/м		[189]

* Примітка: ТЕ – метод "сендвіча", КР – коронний розряд.

Розно і ін. [20] звернули увагу на те, що при ТСД орієнтованих плівок ПВДФ відбувається релаксація усадочних напруг, при якій може звільнитися заряд з нестабільних пасток і з'являтися додаткові піки на кривих струму ТСД.

Селюк [22] розглянув теорію електретного ефекту в сегнетоелектриках і отримав рівняння, що описує залежність заряду на електродах від часу і температури. На жаль, до полімерних сегнетоелектриків і композитів ця теорія незастосовна, тому що в них точка Кюрі лежить вище температури плавлення або розм'якшення.

У більшості композиційних полімерних сегнетоелектриків метод ТСД виявляє процеси, що відбуваються в полімерній матриці [17], через те, що температура Кюрі сегнетокераміки вище температури руйнування полімерної матриці. Тому інтеграл від струму ТСД перестає бути мірою залишкової поляризації, як іноді вважа-

ють за аналогією з полярними електретами.

З теорії термостимульованих струмів ТСД [191] випливає, що в однокомпонентному однорідно поляризованому дипольному зразку вимірюваний струм дорівнює струму зміщення dP/dt , так що інтеграл струму ТСД дорівнює величині початкової поляризації. Як показано Федосовим і фон Сеггерном [193], в разі двофазної системи інтеграл від струму ТСД менше залишкової поляризації.

Можливості термостимульованих методів дослідження надзвичайно широкі, тому що більшість процесів релаксації є термоактиваційними. Разом з тим, ці можливості при дослідженні полімерних і композиційних сегнетоелектриків ще до кінця не виявлені і не використані. Це відноситься до вивчення динаміки ефективної провідності в процесі термостимульованої поляризації (ТСП), порівняння струмів ТСП і ТСД, виділення в полімерних сегнетоелектриках вкладу гомо- і гетерозаряду в релаксаційний струм, застосування методів фракційної ТСД для розподілу піроелектричної і релаксаційної складових повного струму.

5.2. Термостимульована струмова спектроскопія

При термостимульованій поляризації (ТСП) на відміну від ізо-термічної електризації, зразок спочатку при кімнатній температурі витримували при постійній напрузі протягом деякого часу, необхідного для спаду абсорбційного струму до значень порядку 10^{-11} А, потім температуру лінійно підвищували до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ з постійною швидкістю ($0,5\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$), безперервно вимірюючи струм зарядки. Після завершення електризації зразки швидко охолоджували без виключення поляризуючої напруги.

Оскільки термоактиваційний характер мають багато релаксаційних процесів, для прогнозування стабільності електретних зарядів і залишкової поляризації та дослідження механізму їх утворення використовували метод (ТСД) [4,169,191]. Електризований зразок поміщали в термокамеру і з'єднували електроди через електрометр У5-6, що мав чутливість $10^{-14}\text{--}10^{-16}$ А по струму. До виходу електрометра підключали самописний прилад КСП-4. Температуру підвищували з постійною швидкістю в діапазоні $15\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вимірювали термопарою ХК. Принцип методу струмового ТСД показаний на рис. 5.1.

Ми вимірювали термостимульований спад електретного потенціалу методом вібруючого електроду (метод Кельвіна). ТСД

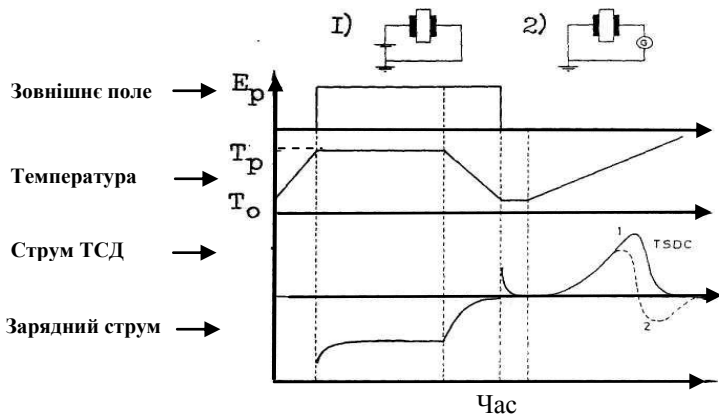


Рис. 5.1 Принцип методу термостимульованої поляризації (1) і деполяризації (2).

в діапазоні від $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводилася на релаксаційному спектрометрі Solomat-91000. Дослідження в області низьких температур від -170 до $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводилися з використанням електрометру Kithley-6100, а зразки охолоджували рідким азотом.

5.3. Поділ процесів релаксації гомо- і гетерозаряду по кривих струму ТСД

Ряд властивостей полімерних сегнетоелектриків можна пояснити в рамках сучасної теорії полярних електретів [169], розглядаючи релаксацію гомо- і гетерозаряду в самоузгодженому режимі без урахування сегнетоелектрики в кристалічній фазі. Нами розглянуто взаємозв'язок гомо- і гетерозаряду з урахуванням експериментальних даних по термостимульованій і ізотермічній релаксації плівок ПВДФ, електризованих в коронному розряді.

Для вивчення процесів релаксації були застосовані чотири різновиди (моди) деполяризації, а саме термічно стимульована (Т) і ізотермічна (І) деполяризація короткозамкнених зразків (S) і деполяризація в режимі розімкнутого ланцюга (O). Моді позначалися, як TS, TO, IS і IO, де перша буква вказувала на температурний режим (термостимульований або ізотермічний), а друга на електричний стан (короткозамкнений або розімкнений ланцюг). Додаткові експерименти по термічно стимульованій кінетиці електретного

потенціалу (ТР) також були виконані після 24 годин витримки в конфігурації розімкненого ланцюга. В якості діелектричного зазору в ТО і ІО модах використовувалася плівка політетрафторетилену (ПТФЕ) товщиною 10 мкм. Всі термостимульовані експерименти проводили при постійній швидкості нагрівання $3^\circ\text{C}/\text{хв}$. В ізотермічних експериментах температура підтримувалася постійною після того, як необхідне значення температури було досягнуто швидким нагріванням. Електретний потенціал в методі ТР вимірювався методом Кельвіна і безперервно реєструвався.

При електризації у коронному розряді надлишковий заряд локалізується на поверхні, утворюючи гомозаряд σ , що створює в об'ємі зразка однорідне поле, в якому формується внутрішня поляризація (гетерозаряд), яка характеризується поверхневою густиною пов'язаного заряду P . При закорочуванні в режимах без зазору релаксує тільки гетерозаряд [191], а рівність $\sigma=P$ і нульове внутрішнє поле підтримується за рахунок струму в зовнішньому ланцюзі. При наявності діелектричного зазору і в режимі розімкнутого ланцюга струми релаксації гомо- і гетерозаряду спрямовані назустріч один одному.

Виділимо з повного струму деполяризації в режимі розімкненого ланцюга компоненти, відповідні розпаду гомозаряду σ і гетерозаряду P . Для цього густину струму $i(t)$ і поверхневий потенціал $V(t)$ представимо у вигляді

$$i(t) = s \left[\frac{dP(t)}{dt} - \frac{d\sigma(t)}{dt} \right], \quad (5.2)$$

$$V(t) = \frac{s x_1}{\varepsilon_o \varepsilon_1} [\sigma(t) - P(t)], \quad (5.3)$$

$$i(t) = - \frac{\varepsilon_o \varepsilon_1}{x_1} \cdot \frac{dV(t)}{dt}, \quad (5.4)$$

де, t – час, ε і x_o – діелектрична проникність і товщина зразка; ε_I і x_I – аналогічні параметри діелектричного зазору. Для густини струму провідності можна записати

$$i_c(t) = \frac{g}{x_o} V(t) = - \frac{d\sigma(t)}{dt}, \quad (5.5)$$

де $g = g_o \exp(-Q/kT)$ – питома провідність, k – постійна Больцмана, T – температура, Q – енергія активації власної провідності, g_o – передекспоненціальний множник. Інтегруючи (5.4) за часом і замінюючи змінну t на T з урахуванням лінійного нагрівання за законом $T = T_o + \beta \cdot t$, де β – швидкість нагрівання, T_o – початкова температура досліду, отримуємо з (5.2-5.5) температурну залежність струмів деполяризації і електретного потенціалу

$$i_1(T) = \frac{d\sigma}{dt} = - \frac{x_1 g_o}{b T_o x_o \varepsilon_o \varepsilon_1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \int_T^\infty i(T') dT', \quad (5.6)$$

$$i_2(T) = \frac{dP}{dt} = \frac{i(T)}{s} + \frac{d\sigma}{dt}, \quad (5.7)$$

$$V(T) = \frac{x_1}{b T_o \varepsilon_o \varepsilon_1} \int_T^\infty i(T') dT'. \quad (5.8)$$

Всі величини в правих частинах рівнянь (5.6-5.8) відомі з досліду. Таким чином, дана методика дозволяє за експериментальними кривими $i(T)$ в різних режимах ТСД розділити процеси релаксації гомо- і гетерозаряду.

5.4. Термостимульована поляризація і ефективна провідність плівок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ)

Метод термічно стимульованої поляризації (ТСП) має ряд переваг перед ізотермічною поляризацією, тому що дозволяє отримати додаткові дані про механізм формування поляризації. Є також можливість визначити оптимальну температуру електризації, а також знайти температуру, при якій стає істотною омична провідність.

З графіків рис. 5.2 і табл. 5.2 можна виділити такі особливості:

1) Криві ТСП містять три характерні ділянки: а) зростання струму незалежно від полярності коронного розряду, б) спад стру-

му (негативний температурний коефіцієнт провідності), в) зростання струму при високих температурах.

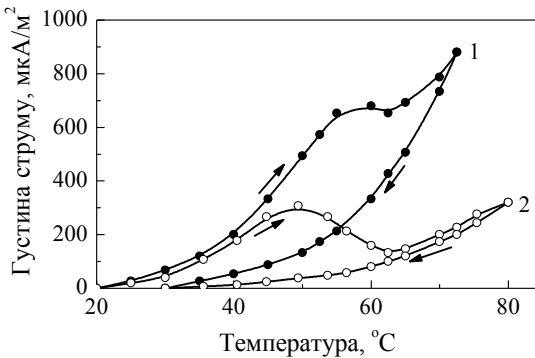


Рис. 5.2 Залежність струму від температури при термостимульованій поляризації в позитивному (1) і негативному (2) коронному розряді. Швидкість нагрівання 2 °C/хв.

Таблиця 5.2

Ефективна енергія активації при ТСП в різних діапазонах температур (з нахилу лінійних ділянок на графіках $\ln i - 1/T$) [22]

Полярність зарядки	Нагрів			Охолодження	
	<u>Енергія активації, еВ</u> Діапазон температур °C			<u>Енергія активації, еВ</u> Діапазон температур °C	
+	<u>0,87</u> 20-40	<u>0,82</u> 40-50	<u>0,82</u> 50-65	<u>0,92</u> 60-45	<u>1,06</u> 45-25
-	<u>0,87</u> 20-35	<u>1,1</u> 35-45	<u>1,12</u> 65-80	<u>1,19</u> 70-55	<u>0,83</u> 55-35

2) При негативній полярності коронного розряду друга ділянка більш виражена, ніж при позитивній, і зменшення провідності починається при більш низьких температурах. Різниця в струмах ТСП позитивно і негативно заряджених зразків свідчить про різні рівні інжекції. У позитивній короні, мабуть, інjektуються як позитивні заряди, так і негативні (з тильного електроду). У разі негативної корони позитивні носії заряду з металевого електроду не інjektуються.

3) При термічно стимульованій поляризації плівок ПВДФ відбувається необоротне зменшення ефективної провідності, тому що величина термоструму при охолодженні значно менше струму при нагріванні.

В ПВДФ пік струму ТСП (рис. 5.2) не можна вважати обумовленим тільки поляризацією, як у випадку лінійних полярних полімерів, тому що його інтегрування дає нереально велике значення поляризації. Ймовірно, струм провідності при ТСП сегнетоелектричних полімерів значно більше поляризаційної складової струму, тому графіки рис. 5.2 відображають скоріше характер зміни ефективної провідності плівок.

Механізм і природа провідності в ПВДФ невідомі, проте наявність на кривих рис. 5.2 ділянок негативного температурного коефіцієнту провідності говорить про те, що поряд з термоактиваційним збільшенням числа рухомих носіїв відбувається, ймовірно, і захоплення на глибокі пастки, і при певних співвідношеннях напруженості поля і температури другий процес переважає над першим. Захоплені заряди грають важливу роль, нейтралізуючи деполаризуюче поле і сприяючи збереженню залишкової поляризації, аналогічно тому, як це відбувається в сегнетокераміці [12].

Сильна поляризація в зарядженій плівці і різке зменшення її провідності (струм зарядки проходить через максимум), ймовірно, взаємопов'язані. Сегнетоелектрична поляризація в кристалітах створює умови для захоплення зарядів на їх кордонах, які екранують поляризацію і сприяють її стабілізації. Таким чином, процеси поляризації і захоплення зарядів взаємопов'язані і взаємозумовлені.

На кривих струму ТСП від кімнатної температури до 30-40 °C залежність $i(T)$ експоненціальна незалежно від полярності корони, що можна пов'язати з термічною генерацією носіїв заряду в об'ємі. Подальший хід графіків струму відповідає запропонованій моделі про формування поляризації і захоплення зарядів. На третій ділянці знову спостерігається зростання струму, що може бути пов'язано з внутрішньою термоемісією раніше захоплених зарядів і, як наслідок, з частковим руйнуванням сформованої поляризації. Якщо таке припущення вірне, то з нього випливає важливий для практики висновок про недоцільність нагріву ПВДФ при зарядці вище температури мінімуму на кривій ТСП.

Зменшення струму і ефективної провідності на другій ділянці кривої ТСП може бути викликано наступними причинами:

1) Виснаження запасу власних носіїв за рахунок їх міграції в зовнішньому полі і закріплення поблизу електродів (приелектродна поляризація);

2) Необоротні зміни на електродах або поблизу них, що призводить до обмеження інжекції заряду;

3) Утворення в об'ємі областей, які не проводять струм, наприклад, поляризованих кристалітів;

4) Зміна рівноважного співвідношення між вільними і захопленими на пастки зарядами в результаті утворення нових пасток на кордонах поляризованих кристалітів і макроскопічних поляризованих областей.

Проти міграційного механізму зменшення провідності говорить відмінність в струмах ТСП позитивно і негативно заряджених зразків. Друга причина також малоімовірна, тому що при формуванні, наприклад, за рахунок іонних домішок, поле на електродах має підвищуватися, що разом з дією температури буде приводити до збільшення інжекції. Третя причина більш імовірна, тому що впорядкування в кристалічній фазі полімерів призводить до зменшення густини локалізованих станів і зниження провідності (ширина забороненої зони має порядок 6-9 eV). Разом з тим, впорядкування в зовнішньому полі переважної орієнтації диполів в кристалах не може істотно змінити їх провідності, тому що в них вже є більш високий ступінь внутрішньої упорядкованості – спонтанна поляризація.

Найімовірніше, провідність ПВДФ зменшується в результаті інтенсивного захоплення носіїв на кордонах поляризованих в зовнішньому полі кристалітів і макроскопічних поляризованих зон, де створюються сприятливі умови для локалізації заряду. Ми встановили, що аналогічні процеси при невисоких температурах і сильних полях призводять до появи ділянок негативного динамічного опору на вольт-амперних характеристиках.

Якщо запропонована гіпотеза вірна, то повинен спостерігатися взаємозв'язок між температурою і напруженістю поля, при яких формується сильна поляризація і відбувається необоротне зменшення провідності. Залежність ефективної провідності від температури в режимі ТСП при різних постійних напруженостях приведена на рис. 5.3, з якого видно, що початок ділянки негативного температурного коефіцієнта провідності зсувається в область більш низьких температур при підвищенні поляризовуючої напруги. Відомо, що сильна поляризація в сегнетоелектриках виникає в полях вище

коерцитивного. З даних рис. 5.3 випливає, що величина коерцитивного поля зменшується з ростом температури. З рис. 5.3 і табл. 5.2 видно, що енергія активації, тобто середня глибина пасток, які забезпечують ефективну провідність в неполяризованих і поляризованих зразках практично однакова, в той же час, провідність поляризованих плівок, а отже, і концентрація вільних носіїв в них майже в 100 разів менше, ніж в неполяризованих. Отже, в процесі поляризації відбувається перерозподіл носіїв і їх додаткове захоплення на новоутворені пастки.

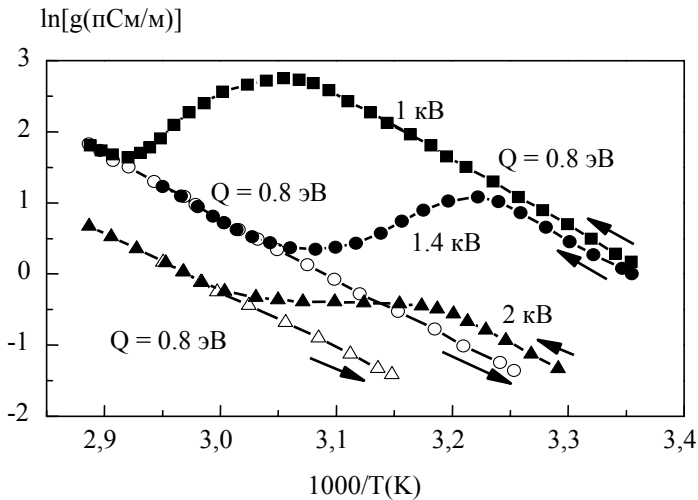


Рис. 5.3 Температурна залежність ефективної провідності при термостимульованій поляризації в коронному розряді при різній напрузі на сітці (електретному потенціалі).

Проведемо аналіз форми кривої струму ТСП, враховуючи, що струм провідності I_c пропорційний концентрації вільних носіїв заряду

$$i_c = \mu \cdot n_c e \frac{U}{x_o} \quad (5.9)$$

де μ – рухливість; U – прикладена напруга; x_o – товщина зразка. При наявності локалізованих станів у забороненій зоні концентрація захоплених зарядів визначається формулою Фермі-Дірака [13]

$$n_t = N_t \{1 + (1/g) \exp[-(F - E_t)/kT]\}^{-1}, \quad (5.10)$$

де N_t – густина локалізованих станів; g – їх статистична вага; E_t – енергія локалізованого стану; F – квазірівень Фермі з урахуванням власних і інжектованих носіїв. Вважаємо наближено, що повна концентрація носіїв $n_o = n_c + n_t$ і рівень Фермі залишаються постійними.

Збільшення густини локалізованих станів з ростом поляризації представимо у вигляді лінійної функції $N_t = N_o + \alpha \cdot P$, де поляризація P є функцією напруженості поля E . Для сегнетоелектриків функцію $P(E)$ можна наближено апроксимувати трьома прямолінійними ділянками

$$P(E) = \begin{cases} 0, & E < E_c, \\ (E - E_c)P_s / (E_s - E_c), & E_c < E < E_s, \\ P_s, & E_s < E \end{cases} \quad (5.11)$$

де E_c – коерцитивне поле; E_s – напруженість поля, при якій поляризація досягає насичення. Врахуємо зменшення коерцитивного поля з ростом температури

$$E_c = E_o - \gamma \cdot T. \quad (5.12)$$

Будемо вважати, що динамічна проникність при $E_c < E < E_s$ не залежить від T , що еквівалентно постійності різниці $\Delta E = E_s - E_c$. З (5.10)-(5.15) з урахуванням зроблених припущень отримуємо залежність струму провідності від температури

$$i_c = (\mu \cdot e \cdot V / x_o) \left(n_o - N_t \{1 + (1/g) \exp[-(F - E_t)/kT]\}^{-1} \right), \quad (5.13)$$

де

$$\begin{aligned} N_t &= N_o; \quad T < T_1 = (E_{co} - V / x_o) / \gamma, \\ N_t &= N_o + \alpha P_s; \quad T > T_2 = (\Delta E + E_{co} - V / x_o) / \gamma, \\ N_t &= N_o + (\alpha P_s / \Delta E) [(V / x_o) - (E_{co} - \gamma T)], \quad T_2 > T > T_1 \end{aligned} \quad (5.14)$$

З виразів (5.13) і (5.14) випливає, що із збільшенням температури в діапазоні $T < T_l$ струм i_c зростає. При $T > T_l$ починає збільшуватися N_l . За умови

$$\alpha P_s \gamma / \Delta E > (Q / g k T^2) \exp(-Q / k T), \quad (5.15)$$

де $Q = F - E_c$, відбувається зменшення струму i_c , незважаючи на зростання температури. При досягненні насичення поляризації або при порушенні умови (5.15) струм знову зростає.

Зменшення ефективної провідності при ТСП свідчить про важливість об'ємно-зарядових процесів, тому що заряд, захоплений на кордонах поляризованих областей, компенсує деполаризуюче поле і сприяє тривалому збереженню залишкової поляризації. Аналогічний зв'язок був встановлений при ізотермічній зарядці в сильних полях [172].

Таким чином, підвищення температури і напруженості поля однаково впливають на генерацію і інжекцію рухомих зарядів, велика концентрація яких є необхідною умовою для зародження і розвитку сильної локальної поляризації. По мірі формування поляризації провідність полімерних сегнетоелектриків необоротно зменшується через захоплення інжекттованих носіїв заряду на глибокі пастки, утворені при поляризації кристалітів. Ці захоплені носії заряду, компенсуючи локальні деполаризуючі поля, стабілізують залишкову поляризацію.

5.5. Струми термостимульованої деполаризації в ПВДФ

Вимірювання струмів ТСД є потужним інструментом для вивчення релаксаційних процесів [191]. Хоча теорія струмів ТСД була розроблена тільки для термічно замороженої дипольної поляризації, цей метод широко застосовується для вивчення і сегнетоелектричних полімерів [81,156,116,61,118]. У ПВДФ найбільш важливими є два піки. Один з них, пов'язаний зі склуванням в аморфній фазі, завжди спостерігається при температурі близько -45°C [190,188] і добре вивчений. Природа другого піку в діапазоні $50-80^\circ\text{C}$ (рис. 5.4) до кінця не з'ясована, хоча ясно, що в його формування можуть робити внесок кілька процесів, таких як реорієнтація диполів в аморфній фазі, релаксація сегнетоелектричної поляризації, міграція об'ємного заряду, міжфазні і приелектродні процеси [71]. Встановлено, що температура близько 60°C є характеристичною

для ПВДФ, але природа її до кінця не ясна. Багато дослідників пов'язують пік при цій температурі з α_c релаксацією [186,55,163]. Лакабанне і ін. [186,118] пояснюють появу піку усадкою, тобто частковим відновленням після витяжки, яка проводиться для отримання в ПВДФ сегнетоелектричної β -фази. Ми вважаємо, що цей пік пов'язаний з поляризацією в аморфній фазі.

Сегнетополімери, крім сегнетоелектрики, мають властивості звичайних полярних електретів. Тому можна очікувати наявність двох компонент залишкової поляризації – однієї, пов'язаної з сегнетоелектрикою в кристалічній фазі, і інший, що відноситься до аморфної фази, хоча в даний час прямого експериментального підтвердження цього явища немає.

У роботі Федосова та фон Сеггерна [193] проведено аналіз взаємозв'язку струмів ТСД в ПВДФ з піроелектрикою. Вони встановили, що залишкова поляризація зменшується після нагрівання до температури 60 °С, в той час як пірокоефіцієнт залишається незмінним, і зробили висновок про те, що сегнетоелектрична поляризація в кристалічній фазі частково компенсується локалізованими зарядами, а частково поляризацією в аморфній фазі. Тому у формуванні піку ТСД в сегнетополімерах беруть участь кілька струмів, викликаних як релаксацією електретних і сегнетоелектричних компонент залишкової поляризації, так і пов'язаних з об'ємним зарядом.

Нами досліджені поляризовані зразки, піддані ТСД або в режимі короткого замикання, або в розімкнутому режимі з плівкою ПТФЕ в якості діелектричного зазору між вільною поверхнею зразка і одним з електродів [24]. Час витримки після електризації до вимірювання становив або один день, або 16 місяців. Зразки були названі відповідно "свіжими" і "постареними".

Аналогічно даним, повідомленим у інших роботах [81,186,156,61,118,163], ми спостерігали один широкий пік в режимі КЗ на свіжих зразках (рис. 5.4) [77]. Напрямок струму в цьому піку відповідав релаксації залишкової поляризації. Тому що кристалічність П(ВДФ-ТФЕ) приблизно 50%, і більшість молекулярних диполів в кристалічних областях знаходяться в сегнетоелектричній β -фазі, вклади електретної і сегнетоелектричної компоненти у формування цього піку в свіжих зразках можна порівняти. Що стосується об'ємно зарядної компоненти, то відомо, що вона або не дає вкладу в струм ТСД в режимі КЗ, або її напрямок збігається зі струмом деполізаційної компоненти [27].

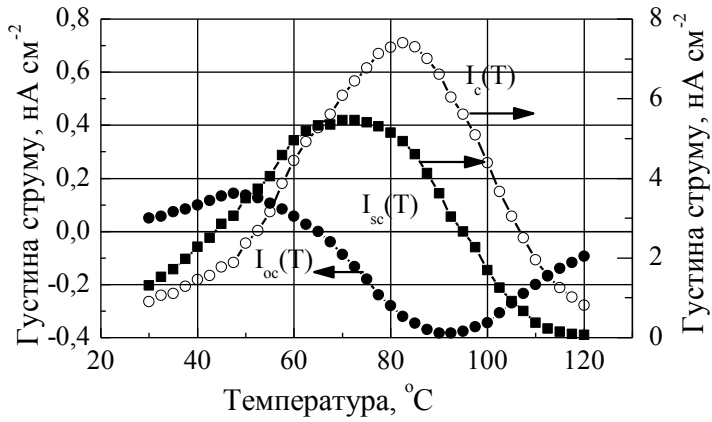


Рис. 5.4 Струми ТСД $I_{sc}(T)$ і $I_{oc}(T)$, обмірювані на свіжих поляризованих зразках у короткозамкненому й розімкнутому режимах. Крива $I_c(T)$ відповідає об'ємно-зарядовому струму.

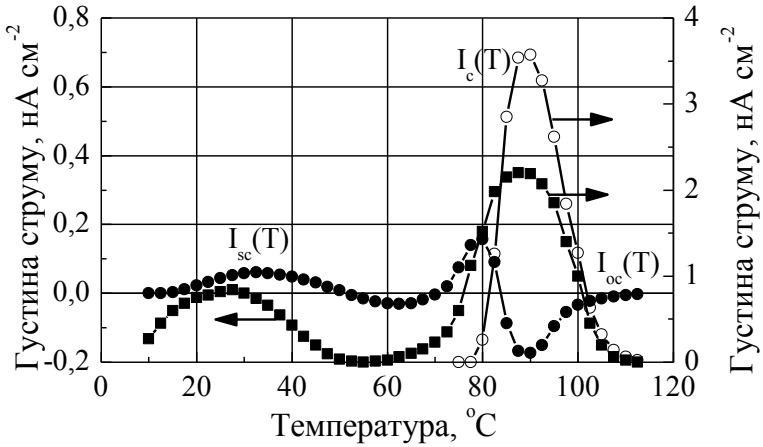


Рис. 5.5 Струми ТСД $I_{sc}(T)$ і $I_{oc}(T)$, обмірювані на поляризованих зразках у короткозамкненому й розімкнутому режимах після витримки протягом 16 місяців. Крива $I_c(T)$ відповідає об'ємно-зарядовому струму.

Порівнюючи струми ТСД на свіжих і постарених поляризованих зразках, ми спостерігали нове явище, а саме, один широкий пік

струму ТСД в режимі КЗ поділявся при старінні на два вузьких піки, повністю відокремлені один від одного [27]. У той же час дві пари протилежно спрямованих піків з'явилися в постарених зразках замість однієї пари, типової для свіжих зразків (рис. 5.5). Ця особливість, ймовірно, є спільною для всіх сегнетоелектричних полімерів і не залежить від умов поляризації, тому що подібні результати були отримані також на зразках, електризованих розфокусованим електронним променем при прискорюючій напрузі 20 кВ, і на плівках П(ВДФ-ТФЕ) і ПВДФ, електризованих через вапняне скло при напрузі 7 кВ [168].

Струм деполяризації в розімкненому режимі залишається незмінним, в той час як струм об'ємного заряду змінює напрям на протилежний. Тому, два піки, показані на рис. 5.4, можна пояснити як результат складання двох частково перекриваючихся і протилежно спрямованих струмів, що виникають в результаті релаксації поляризації і об'ємного заряду.

Для того щоб відокремити струм деполяризації $I_p(T)$ від струму об'ємного заряду $I_c(T)$, розумно припустити, що поляризація є однорідною в напрямку товщини. Оскільки компенсуючі заряди, захоплені поблизу поверхні, не створюють ніякого струму в режимі КЗ [144], то $I_{K3}(T) = I_p(T)$, де $I_{K3}(T)$ – експериментально вимірюваний струм ТСД в режимі КЗ. Струм $I_c(T)$ може бути розрахований з експериментальних кривих $I_{K3}(T)$ а також $I_{PA3}(T)$, показаних на рис. 5.4

$$I_c(T) = I_{PA3}(T) \left[1 + \frac{\varepsilon_1 x_2}{\varepsilon_2 x_1} \right] - I_{K3}(T), \quad (5.16)$$

де ε_1 , x_1 , ε_2 і x_2 – діелектрична проникність і товщина зразка і діелектричного зазору відповідно. У наших обчисленнях ми використовували $\varepsilon_1 = 12$, $\varepsilon_2 = 2.1$, $x_1 = 20$ мкм, $x_2 = 25$ мкм. Примітно, що пік $I_c(T)$ знаходиться при більш високій температурі, ніж пік деполяризації, вказуючи на те, що захоплений заряд є більш стійким, ніж залишкова поляризація [77].

Отримані результати можна якісно пояснити, враховуючи різну природу трьох компонент струму ТСД. Електретна поляризація, складаючи майже 50% залишкової поляризації в свіжих зразках, розпадається з часом швидше, ніж сегнетоелектрична компонента. Саме тому два піки, які перекриваються в свіжих зразках стають повністю розділеними в постарених плівках, як ніби відбувається

повільний перерозподіл залишкової поляризації протягом тривалого часу після завершення електризації.

Спостережувані і розраховані піки важко обробити кількісно, оскільки не існує теорії струмів ТСД в сегнетоелектричних полімерах. Однак, як видно з форми піків, всі три релаксаційні процеси в П(ВДФ-ТФЕ) значно відрізняються від ідеального дебаєвського випадку, відповідного відсутності взаємозв'язку між релаксуючими диполями. Цю особливість можна врахувати, вважаючи, що поляризація релаксує з часом відповідно до закону розтягнутої експоненти

$$P(t) = P_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\alpha \quad 1 \geq \alpha > 0 \quad (5.17)$$

де τ – постійна часу, P_o – початкова поляризація. Якщо зразок лінійно нагрівається зі швидкістю $\beta = dT/dt$, тоді

$$P(T) = P_o \exp\left\{-\left[\left(\frac{1}{\beta}\right) \int_{T_o}^T \left(\frac{1}{\tau(T')}\right) dT'\right]^\alpha\right\} \quad (5.18)$$

де T_o – початкова температура. Розумно припустити, що температурна залежність τ підкоряється закону Арреніуса

$$\tau(T) = \tau_o \exp\left(\frac{A}{kT}\right) \quad (5.19)$$

де A – енергія активації, k – константа Больцмана, τ_o – характеристичний час. Вираз для густини струму ТСД виходить з рівнянь (5.17)-(5.19)

$$i(T) = -\left(\frac{\alpha P_o}{\tau_o}\right) \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) [s(T)]^{\alpha-1} \exp\{-[s(T)]^\alpha\}$$

де

$$s(T) = \left(\frac{1}{\beta \tau_o}\right) \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{A}{kT'}\right) dT' \quad (5.20)$$

Результати комп'ютерної підгонки експериментально спостережуваних і розрахункових піків ТСД в рівняння (5.20) підтвердили наші припущення про природу і термічну стабільність релаксаційних процесів. Вони показали, що пік деполаризації в свіжих зразках, де електретна і сегнетоелектрична компоненти змішуються, є широким ($\alpha=0,24$), тому що два релаксаційні процеси, відповідальні за його формування, дуже різні. Сегнетоелектрична поляризація досить стабільна ($A=2,7$ eB), а пік ТСД, викликаний його релаксацією, відносно вузький ($\alpha=0,52$). Параметри піків об'ємного заряду в свіжих і постарених зразках абсолютно різні, як ніби там існують два види об'ємних зарядів, один імовірно пов'язаний з сегнетоелектричною поляризацією, а інший – з електретною компонентою. Імовірно також, що невеликий пік, що виникає поруч з піком електретної деполаризації в розімкненому режимі (рис. 5.5) обумовлений тільки електретною компонентою об'ємного заряду. Так як температура склування в ПВДФ порядку мінус 45 °С, то впорядкування диполів в аморфній фазі термічно не заморожено, як в звичайних полярних електретах. Переважна орієнтація диполів в цих умовах може підтримуватись полем захоплених зарядів [27,85].

Таким чином, показано, що в коронно заряджених плівках полімерних сегнетоелектриків є дві компоненти поляризації, причому обидві компоненти супроводжуються відповідними об'ємними зарядами. Електретна термодинамічно нестійка компонента, релаксує до тих пір, поки широкий пік ТСД, що спостерігається в свіжих поляризованих зразках, не перетвориться в два повністю розділених вузьких піки.

Нестабільна електретна компонента залишкової поляризації може бути видалена шляхом нагрівання поляризованого зразка до певної температури (приблизно 60 °С в разі ПВДФ). Мабуть, об'ємний заряд, або поверхневий заряд, як у випадку рівномірного розподілу залишкової поляризації, завжди супроводжують дипольну поляризацію незалежно від її природи.

5.6. Розподіл складових струмів деполаризації, обумовлених релаксацією гомозаряду і гетерозаряду

Незважаючи на те, що ПВДФ розглядають як полімерний сегнетоелектрик [91], деякі його електричні властивості можна пояснити в рамках теорії полярних електретів. Феноменологічна модель

Гросса-Свана-Губкіна [105,182,107] передбачає наявність двох видів зарядів в електретах, а саме гомозаряду $\sigma(t)$, знак якого збігається з полярністю електродів при електризації, і гетерозаряду $P(t)$ (внутрішня поляризація), який є результатом мікро- і макрозміщень власних зарядів в діелектрику під дією поля. У разі ПВДФ гетерозаряд є дипольною поляризацією, а гомозаряд сформований зарядами, захопленими на поверхні або поблизу неї [195].

Стабільність електретного стану в полярному діелектрику залежить від взаємної релаксації гомозаряду і гетерозаряду. Оскільки гетерозаряд (поляризація) зазвичай найбільш важливий в ПВДФ, то ролі гомозаряду не приділяли достатньої уваги до теперішнього часу, хоча стабілізуючий вплив об'ємного заряду на залишкову поляризації вже обговорювався [87,195].

Термостимульована деполяризація (ТСД) – використовуваний метод для ідентифікації процесів релаксації в електризованих полімерних електретах. Однак, розділити вплив гомозаряду і гетерозаряду на струми ТСД дуже важко, особливо якщо відповідні піки накладаються один на одного в широкому діапазоні температур.

Нами розроблений і застосований метод розподілу струмів гомозаряду і гетерозаряду [77] шляхом розв'язання оберненої задачі. Крім того, показано, що застосування різних модифікацій методу ТСД, доповнених ізотермічними струмами деполяризації, дозволяє знайти такі важливі параметри процесів релаксації, як енергія активації, характеристичні частоти і постійні часу.

Одночасно орієнтовані плівки ПВДФ товщиною 25 мкм, металізовані з одного боку, заряджали в коронному тріоді при напрузі керуючої сітки 3 кВ при кімнатній температурі і постійній густині струму зарядки [78] 90 мкА/м² протягом 30 хв, а потім закорочували і витримували при кімнатній температурі протягом 24 годин (крім зразків, призначених для вимірювання кінетики електретного потенціалу). Були застосовані 4 модифікації методу ТСД, а саме термостимульована (Т) і ізотермічна (І) деполяризація короткозамкнутих (S) і розімкнутих (O) зразків. Таким чином, застосовані модифікації були названі як TS, TO, IS і IO, де перша буква вказує на температурний режим (термостимульований або ізотермічний), а друга вказує на електричний стан зразка (короткозамкнений або розімкнений).

Додаткові експерименти по термостимульованій кінетиці електретного потенціалу (TP) були виконані після 24 годин витримки зразків в розімкненому стані. В якості діелектричної прокладки в

ТО і ІО модифікаціях плівка ПТФЕ товщиною 10 мкм використовувалася. Термостимульовані експерименти були виконані при постійній швидкості нагрівання 3 К/хв. В ізотермічних експериментах температура підтримувалася постійною після того, як її необхідна величина була досягнута шляхом швидкого нагрівання. Електретний потенціал в ТР модифікації вимірювали методом Кельвіна і безперервно реєстрували самописним приладом.

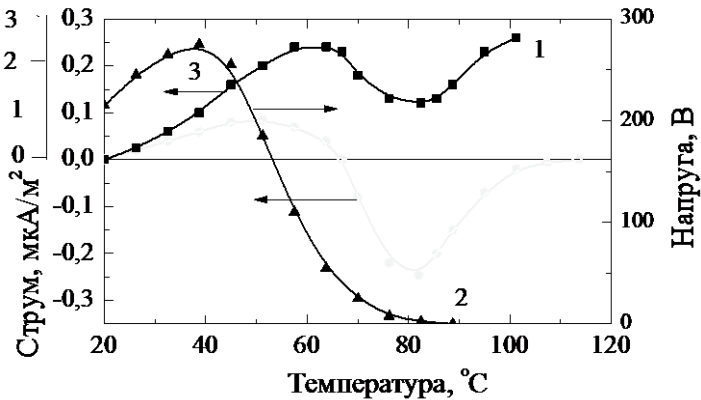


Рис. 5.6 Термостимульовані струми в *TS* модифікації (1) і в *TO* модифікації (2), а також електретний потенціал в *TR* модифікації (3).

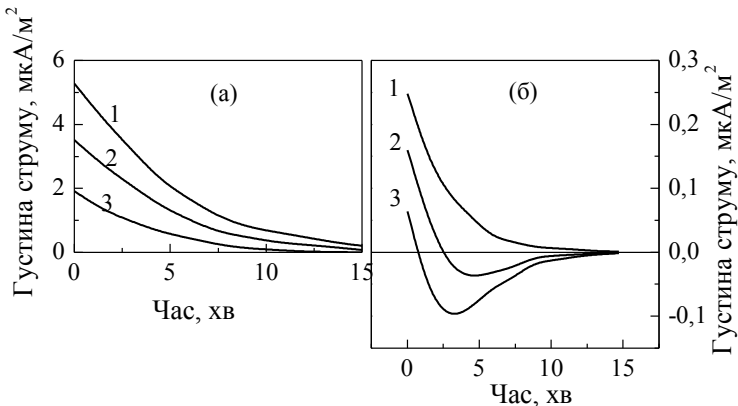


Рис. 5.7 Ізотермічні перехідні струми при різних температурах в *IS* моді (а) і в *IO* моді (б); 1 - 45 °С, 2 - 55 °С, 3 - 70 °С.

Головні особливості експериментальних кривих, наведених на рис. 5.6 і 5.7 такі:

- Струм деполяризації в TS модифікації утворює широкий "некласичний" пік з максимумом в районі 65 °С;
- Спостерігається інверсія струму ТСД в ТО модифікації, в той час як напрямком струму збігається з напрямком струму в TS модифікації в початковій стадії нагрівання;
- Електретний потенціал в ТР модифікації має максимум при 40 °С.
- Струм повільно зменшується з часом в IS модифікації при всіх температурах, в той час як ізотермічний струм змінює напрямок в режимі ІО при підвищеній температурі.

Зазначені особливості можна пояснити в рамках моделі, що передбачає існування в зразках гомозаряду і гетерозаряду [169,105,182,107]. Спочатку розглянемо процеси електризації і релаксації якісно. Розумно припустити, що негативно заряджені частинки (іони і / або електрони), які генеруються коронним розрядом, адсорбуються і термалізуються на поверхні зразка через їх низьку (теплову) енергію. Надмірний заряд, що знаходиться в приповерхневому шарі або на поверхні, формує гомозаряд, що має деяку поверхневу густину σ і створює однорідне поле E в об'ємі зразка. Висока електронна спорідненість атомів фтору полегшує захоплення зарядів на пастки і формування стійкого гомозаряду.

Однорідна внутрішня поляризація P (гетерозаряд) формується в результаті орієнтування диполів $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ в полі, створеному гомозарядом. Формування поляризації еквівалентно формуванню пов'язаного поверхневого заряду P , що має знак, протилежний знаку гомозаряду σ . З усіх поляризаційних процесів в ПВДФ, орієнтування диполів $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ є найбільш істотним через їх великий дипольний момент 2,1 Дебая [169,146].

Якщо поляризація P дорівнює нулю, то поле створюється повним поверхневим зарядом σ . Коли P починає зростати, то з'являється деполяризуюче поле, яке "нейтралізується" частиною поверхневого заряду. Таким чином, поле в об'ємі створюється різницею ($\sigma - P$) між поверхневим зарядом і поляризацією. Отже, поверхневий заряд σ складається з двох частин $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$, перша з яких представляє заряд, що забезпечує компенсацію деполяризуючого поля ($\sigma_1 = P$), а друга $\sigma_2 = \sigma - P$ створює електричне поле в об'ємі зразка.

Після короткого замикання заряджених зразків (в TS і IS модах), "надлишковий" заряд σ_2 зникає. Рівновага між гомо- і гетеро-

зарядом ($\sigma = \sigma_I = P$), а також нульове внутрішнє поле ($E=0$) підтримуються завдяки струму у зовнішньому ланцюзі, так що вимірюваний струм відповідає релаксації гетерозаряду.

Однак, якщо після короткого замикання і формування рівноваги $\sigma = \sigma_I = P$, між одним з електродів і поверхнею зразка введена непроводяча діелектрична вставка (в ТО і ІО модах), то можна спостерігати струми релаксації і гетеро-, і гомозаряду, які течуть в протилежних напрямках. Поле в об'ємі вже не дорівнює нулю, так що поверхневий заряд (гомозаряд) або дрейфує у власному полі через усю товщину зразка, або він повільно нейтралізується носіями заряду, відповідальними за власну провідність.

У будь-якому випадку, релаксація гетерозаряду відбувається в умовах поля, відмінного від нуля і викликана тепловим розупорядкуванням орієнтованих диполів [169,191].

Покажемо, що обидві компоненти струму деполяризації можуть бути знайдені із залежності $i(T)$ в ТО режимі (рис. 5.6, крива 2). Відомо [169,191], що струм ТСД $i(t)$ і електретний потенціал $V(t)$ в дослідах з непроводячою вставкою між поверхнею зразка і електродом, залежать не тільки від взаємозв'язку між гомозарядом і гетерозарядом, але також і від їх похідних за часом, так що

$$i(t) = s \left[\frac{dP(t)}{dt} - \frac{d\sigma(t)}{dt} \right], \quad (5.21)$$

$$V(t) = \frac{s x_1}{\varepsilon_o \varepsilon_1} [\sigma(t) - P(t)], \quad (5.22)$$

$$i(t) = - \frac{\varepsilon_o \varepsilon_1}{x_1} \cdot \frac{dV(t)}{dt}, \quad (5.23)$$

де $s = x_o \varepsilon_1 / (x_1 \varepsilon + x_o \varepsilon_1)$, t – час, ε і x_o – діелектрична стала і товщина зразка, ε_1 і x_1 , відповідні величини діелектричного зазору, ε_o – електрична стала.

Провідна компонента $i_c(t)$ повного струму може бути представлена як

$$i_c(t) = \frac{g}{x_o} V(t) = - \frac{d\sigma(t)}{dt}, \quad (5.24)$$

де $g = g_o \exp(-Q/kT)$ – власна провідність, k константа Больцмана, T – температура, Q – енергія активації власної провідності, g_o – передекспоненціальний множник. Інтегруючи (5.23) і замінюючи час t температурою T в (5.21)-(5.24) згідно $T = T_o(1+bt)$, де b – швидкість нагрівання, T_o – початкова температура, отримуємо вирази для температурних залежностей гомоструму $i_1(T)$ і гетероструму $i_2(T)$, а також напруги на зразку (електретного потенціалу) $V(T)$

$$i_1(T) = \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{x_1 g_o}{bT_o x_o \varepsilon_o \varepsilon_1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \int_T^\infty i(T') dT', \quad (5.25)$$

$$i_2(T) = \frac{dP}{dt} = \frac{i(T)}{s} + \frac{d\sigma}{dt}, \quad (5.26)$$

$$V(T) = \frac{x_1}{bT_o \varepsilon_o \varepsilon_1} \int_T^\infty i(T') dT'. \quad (5.27)$$

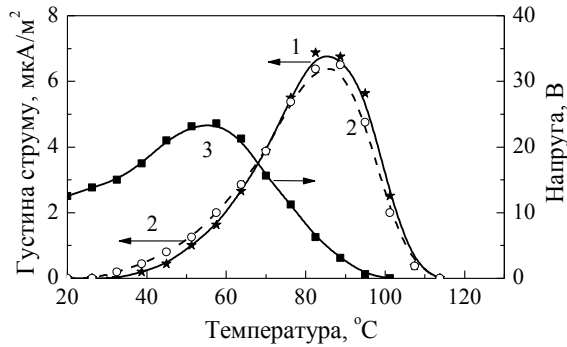


Рис. 5.8 Температурні залежності струмів релаксації гомозаряду (1), гетерозаряду (2) і напруги на зразку (3), розраховані згідно моделі.

Всі величини в правій частині рівнянь (3.19)-(3.21) відомі, або можуть бути отримані експериментально. Результати обчислень відповідно до рівнянь (5.25)-(5.27), засновані на даних рис. 5.6, показані на рис. 5.8. Величини енергії активації $Q=0,76$ еВ і множник

$g_o=0,18 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ були отримані з сталих значень ізотермічного струму зарядки і напруги.

Як можна бачити на рис. 5.8, гомострум і гетерострум утворюють два широкі піки з майже однаковими максимумами. Гетерозаряд релаксує швидше в низькотемпературній області, де гомозаряд залишається відносно стабільним. Це ймовірно є причиною початкового збільшення термостимульованого потенціалу (див. криву 3 на рис. 5.6, і криву 3 на рис. 5.8). Інверсія струму в режимах ТО і ІО викликана зміною співвідношення між гомо- і гетерострумом при високих температурах (криві 1 і 2 на рис. 5.8) [75].

Відомо, що інверсія струму ТСД може бути викликана переполяризацією, тобто виникати в результаті появи додаткового гетерозаряду в полі гомозаряду, причому напруга в цьому випадку має зменшуватись [191]. Однак це не спостерігалось в нашому випадку (рис. 5.6). З іншого боку, початковий ріст електретного потенціалу при нагріванні не може бути викликаний збільшенням поверхневої густини заряду σ , тому що заряди в цьому випадку повинні були б рухатися проти електричного поля, створеного цими зарядами, що неможливо. Тому, перший пік струму ТСД і збільшення електретного потенціалу (рис. 5.6) викликані більш швидким розпадом гетерозаряду (поляризації) в порівнянні з гомозарядом. Можливо, що в ПВДФ в першій стадії нагрівання руйнується не вся поляризація, а тільки її найменш стійка частина.

Таким чином, тривале збереження гетерозаряду в плівках ПВДФ можливо тільки в присутності стабілізуючого поля гомозаряду. Ми вважаємо, що багато особливих властивостей ПВДФ пов'язані з вдалою комбінацією великого дипольного моменту $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ (2,1 Дебая) [91], що сприяє формуванню гетерозаряду, і високої електронної спорідненості атомів фтору (3,37 eV), що сприяє створенню стабільного гомозаряду. Хоча електретний стан в ПВДФ нестабільний, самозбалансована взаємна релаксація гомозаряду і гетерозаряду сповільнюється через стабілізуючу дію гомозаряду.

В теорії електретів [105,107,182] передбачається, що гомо- і гетерозаряд розпадаються за експоненціальним законом з температурно залежними постійними часу. Тому, такі вирази дійсні для ІО і ІS режимів

$$i_1(t) = -\frac{s\sigma_o}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (5.28)$$

$$i_2(t) = -\frac{P_o}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (5.29)$$

$$\tau_1(T) = \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{g_o} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right), \quad (5.30)$$

$$\tau_2(T) = \tau_o \exp\left(\frac{W}{kT}\right), \quad (5.31)$$

де W – енергія активації релаксації гетерозаряду, τ_1 і τ_2 – відповідні постійні часу.

Застосовуючи рівняння (5.28)-(5.31) до експериментальної кривої на рис. 5.7, ми розраховали наступні параметри релаксації гомозаряду і гетерозаряду: енергії активації ($Q=0,76$ еВ і $W=0,54$ еВ), характеристичні частоти ($f_2=1/\tau_o=7,4$ МГц и $f_1=(g_o/\varepsilon_o \varepsilon)=1,7$ ГГц, постійні часу при 20 °С ($\tau_1=31000$ с і $\tau_2=2800$ с). Результати вказують на те, що гомозаряд більш стабільний, ніж гетерозаряд.

Таким чином, нами була розроблена методика виділення деполяризаційних струмів гомо- і гетерозаряду з виміряного струму ТСД і виявлено релаксаційну поведінку обох компонент. Застосування різних модифікацій ТСД, доповнених ізотермічними струмами деполаризації дозволило знайти найбільш важливі параметри процесів релаксації. Розроблений метод дозволяє аналізувати взаємозв'язок між гомо- і гетерозарядом не тільки в ПВДФ, але і в інших полярних діелектриках. Введення полярних груп з одночасним створенням глибоких пасток могло б сприяти збільшенню стабільності залишкової поляризації в полярних полімерних діелектриках. Тому, якщо є відповідні умови для створення гомозаряду, то високий рівень залишкової поляризації може бути також забезпечений протягом тривалого часу.

5.7.Ізотермічні і термостимульовані процеси в композитах на основі ПВДФ і сегнетокераміки

Композиційні матеріали на основі полімерів, з домішками сегнетокераміки, мають ряд суттєвих переваг перед звичайною сегнетокерамікою [7], але можливості використання композитних мате-

ріалів в якості активних елементів пьезо- і піроелектричних перетворювачів ще повністю не реалізовані.

Відомо, що більшість поляризації в сегнетокераміці одразу після відключення напруги перемикається назад в початковий стан, і орієнтованими залишаються лише 25-30% доменів, якщо не вживати ніяких заходів [33]. Тому переважна орієнтація доменів повинна бути якимось чином зафіксована. Подібна ж проблема існує в полімерних сегнетоелектриках, в яких сегнетоелектричні кристаліти розподілені в аморфній фазі. Ця структурна подібність композитів і сегнетоелектричних полімерів може визначати також і подобу процесів електричної релаксації в цих двох класах матеріалів.

Композит ПВДФ- BaTiO_3 ми розглядали як модельний матеріал, результати дослідження якого порівнювалися з даними по ПВДФ для перевірки застосовності концепцій вже доведених для випадку сегнетополімерів. Крім того, були отримані конкретні дані про параметри електричної релаксації в зазначених композитах.

Зразки композитів ПВДФ- BaTiO_3 товщиною 300 мкм з вмістом 0%, 40%, 50% і 70% BaTiO_3 отримували гарячим пресуванням суміші, що складається з порошку ПВДФ і частинок кераміки BaTiO_3 із середнім розміром 10 мкм. Композити відпалювали при температурі 140 °C і досліджували за допомогою спектрометра Solomat 91000 [31], на якому отримано загальний спектр термостимульованих струмів в діапазоні від - 80 °C до +180 °C (рис. 5.9).

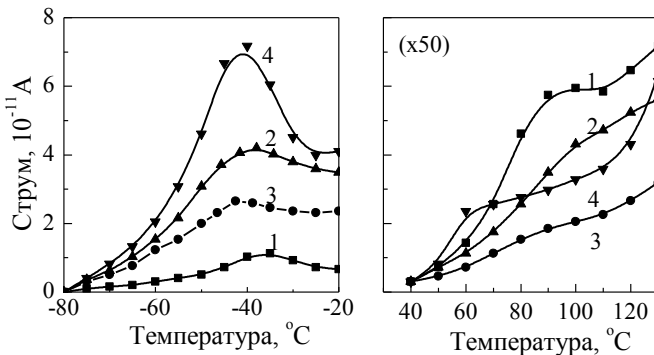


Рис. 5.9 Криві ТСД поляризованих композитів з різним вмістом BaTiO_3 : 0% (1), 40% (2), 50% (3) и 70% (4).

Зразки були попередньо поляризовані при температурі 150 °C в електричному полі напруженістю 1,25 МВ/м протягом 15 хв, а

потім охолоджувалися до мінус 100 °С без відключення електричного поля. Потім зразки деполяризували нагріванням в короткозамкненому режимі зі швидкістю 7 °С/хв.

Фракційний аналіз релаксаційних процесів проведено методом термічних вікон. Температура поляризації збільшувалася кожного разу на 5 °С від 20 °С до 150 °С. Еквівалентна частота дослідів була порядку $2 \cdot 10^{-4}$ Гц. З цих дослідів були розраховані енергії активації релаксаційних процесів (рис. 5.10).

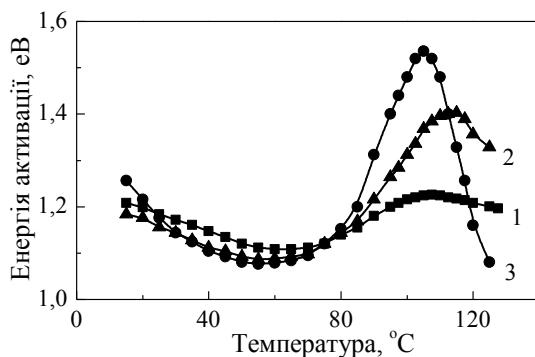


Рис. 5.10 Енергія активації релаксаційних процесів в композитах, які містять 40% (1), 50% (2) и 70% (3) BaTiO₃.

Встановлено, що термічна активація процесу поляризації є необхідною, тому що поляризація не формується при кімнатній температурі навіть в сильних електричних полях близько 20 МВ/м. Цей факт підтверджується відсутністю струму ТСД після поляризації зразків при кімнатній температурі. Крім того, ВАХ при 20 °С була зверхлінійною і типовою для струмів, обмежених об'ємним зарядом [6], а не N-образною, як у випадку ПВДФ.

На всіх зразках, включаючи ПВДФ без добавок кераміки, на кривих струму ТСД видно добре виражені низькотемпературні піки (поблизу мінус 40 °С) (рис. 5.9). Цей пік знаходиться поблизу температури склування аморфної фази в ПВДФ і зазвичай приписується β -релаксації, пов'язаній з мікроброунівським рухом молекулярних ланцюгів в аморфних областях [7]. Ні положення піку, ні його величина не корелюють з кількістю наповнювача в композиті, що свідчить про те, що цей пік пов'язаний з властивостями полімеру. Пік в діапазоні 80-120 °С структурований добре тільки в разі ПВДФ, але пригнічений в композитах експоненціально наростаю-

чим струмом витоку невідомої природи. Для усунення паразитних струмів ми періодично включали послідовно зі зразком конденсатор [168]. Але навіть в цьому випадку однозначна інтерпретація піків утруднена, тому що теорія струмів ТСД в композитах поки не розроблена.

Передбачається, що в методі термічних вікон кожному окремому піку відповідає єдиний дебаєвський релаксаційний процес. Тоді аналіз піку дає температурно-залежний час релаксації $\tau(T)$, який може бути апроксимований рівнянням Арреніуса

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp(Q/kT), \quad (5.32)$$

де τ_0 – передекспоненціальний фактор; Q – енергія активації; k – постійна Больцмана.

Як видно з рис. 5.10, енергія активації злегка зменшується в діапазоні 20-80 °С від 1,17 еВ до 1,09 еВ незалежно від складу зразків. Потім вона різко збільшується, досягаючи максимальних значень 1,23-1,55 еВ при температурі 105-110 °С. Величина енергії активації корелює з концентрацією керамічного наповнювача і дорівнює 1,23 еВ при 40%, 1,4 еВ при 50% і 1,55 еВ при 70% BaTiO₃ в композиті. Крім того, температура піку на рис. 5.10 дуже близька до точки Кюрі для BaTiO₃, підтверджуючи той факт, що релаксаційна поведінка композиту поблизу цієї температури визначається керамікою.

Виявлено, що температура максимуму кривої інтенсивності піку термічного вікна була приблизно на 15 °С вище температури поляризації для всіх фракцій, незалежно від складу зразка.

Діелектрична сила композитів збільшувалася з температурою і перебувала в певному співвідношенні з відсотковим вмістом наповнювача, дорівнюючи 20-250 при 40%, 30-400 при 50% і 40-1100 при 70% BaTiO₃ в композиті. Відомо, що діелектрична стала чистого ПВДФ близько 10-12, а у BaTiO₃ вона дорівнює 1500-7000 [33]. Поляризаційне поле, яке прикладається до композитів в ТСП експериментах (1,25 МВ/м) було вище коерцитивного поля чистого BaTiO₃, що оцінюється як 0,3 МВ/м [33], але неясно, чи має місце сегнетоелектрична поляризація, тому що опір полімерної матриці значно вище, ніж кераміки.

Таким чином, встановлено, що процеси формування поляризації і електричної релаксації в композитах ПВДФ-BaTiO₃ подібні таким же процесам в сегнетоелектричних полімерах. Це може слу-

жити передумовою до створення узагальненої моделі, яка не тільки пояснює, а й пророкує електричну поведінку полімерно-керамічних композитів.

Нами встановлено вплив провідності полімерної матриці і режиму електризації на ефективну провідність композитів ПВДФ-ЦТС [31]. Дослідження проведено на плоских пластинах композиту ПВДФ-ЦТС, виготовлених методом гарячого пресування суміші порошків ПВДФ і кераміки ЦТС-19, взятої в об'ємному відношенні 60:40. Для вивчення впливу властивостей полімерної сполучною використані два види порошку ПВДФ, що відрізняються концентрацією іоногенних кінцевих груп, що сприяють дисоціації домішок і відповідно мають питомий опір при кімнатній температурі 10^{10} Ом·м і 10^{12} Ом·м. Питомий опір ЦТС-19 має порядок 10^{10} Ом·м.

Електризацію зразків проводили термоелектретним методом. Зразки витримували протягом 50 хв при високій температурі в зовнішньому полі, а потім без зняття поля охолоджували. В якості параметрів, які змінюються, були обрані температура поляризації (70-130 °C) і провідність полімерної частини.

У монографії [25] була розглянута задача про розподіл поля між фазами в гетерогенній суміші в разі двошарового діелектрика в припущенні різної провідності і діелектричної проникності шарів. У реальних сегнетоелектриках-полімерах слід було б врахувати явище перколяції і інжекції носіїв в об'єм. З теорії перколяції відомо, що для тривимірних двофазних систем поріг протікання в залежності від структурних особливостей фаз знаходиться в діапазоні 0,05-0,6 [26]. При звичайних для сегнетоелектричних полімерів концентраціях наповнювача або кристалічної сегнетофази порядку 0,4-0,5 велика ймовірність знаходження суміші або в критичній області, або в області, де сформувався нескінченний кластер. Тому відомі формули для узагальнених електричних характеристик сумішей типу формули Ліхтенекера, Ландауера-Бруггемана, Оделевського і інші непридатні до сегнетоелектричних полімерів і композитів, тому що вони припускають відносну близькість властивостей компонентів і малу об'ємну частку одного з них. Очевидно, що при наявності контакту між частинками кристалітів або кераміки слід враховувати на еквівалентних електричних схемах не тільки послідовні з'єднання шарів, а й паралельні. Врахування інжекції повинно привести, виходячи з рівняння Пуассона, до неоднорідності поля по товщині зразка. Зазначені ефекти в сегнетоелектричних полімерах і композитах ще не вивчені і теорія цих явищ відсутня.

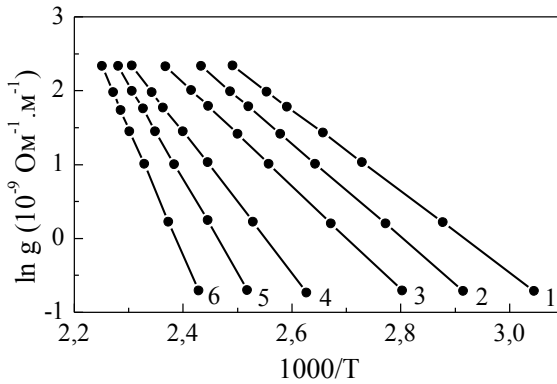


Рис. 5.11 Температурна залежність питомої провідності зразків композитів ПВДФ-ЦТС, електризованих при температурах 70 °С (1,4), 100 °С (2,5) і 130 °С (3,6). Питомий опір полімеру 10^{10} Ом·м (1,2,3) і 10^{12} Ом·м (4,5,6).

Як видно з рис. 5.11, зміна температури поляризації впливає на температурну залежність провідності – з ростом температури енергія активації збільшується і в низькоомних, і в високоомних композитах, а величина провідності зменшується. Це знаходиться у відповідності із запропонованою гіпотезою, що пояснює зменшення провідності захопленням частини носіїв на кордонах поляризованих кристалітів. Дійсно, з ростом температури залишкова поляризація збільшується, а питома провідність зменшується [31].

У сегнетокераміки ступінь залишкової поляризації та її стабільність істотно залежать від величини інжектованого об'ємного заряду [131], який, мабуть, компенсує деполаризуюче поле, яке виникає при орієнтації диполів в кристалітах. Аналогічні процеси відбуваються і в сегнетоелектричних полімерах. Разом з тим, з урахуванням морфологічних особливостей умови для підтримки стабільної поляризації в сегнетоелектричних полімерах краще, ніж в сегнетокераміці, де через скутості кордонів, механічної напруги і обмеження у вільному об'ємі відбувається неповна поляризація і частина її відразу ж релаксує після зняття зовнішнього поля. Наприклад, в ЦТС здійснюється тільки 53% 90° переорієнтацій, з яких після зняття поля залишаються 44% [12]. У полімерному сегнетоелектрику частки наповнювача вільні, що створює сприятливі умови для захоплення заряду на їхніх кордонах. Хоча частки знаходяться

в контактi одна з одною, вони не утворюють жорсткої сітки і легко дозволяють зміни об'єму при поляризації. Глибокому захопленню зарядів сприяють великомасштабні зміни потенціалу при поляризації, а також знижена молекулярна рухливість в міжфазному шарі, відповідно до теорії Ю.С.Ліпатова [14]. Саме тому п'єзоактивність полімерних в сегнетоелектриків вище, ніж кераміки, використовуваної в якості наповнювача [7,8].

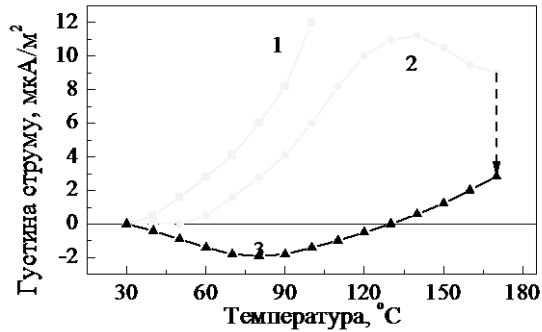


Рис. 5.12 Термоструми при первинному (1) і повторному (2) нагріванні електризованих зразків композита ПВДФ-ЦТС, а також при охолодженні після повторного нагрівання (3). Швидкість нагрівання 3,5 °C/хв. Товщина зразків 280 мкм. П'єзомодуль 8 пКл/Н.

У ряді робіт порушується питання про природу піроактивності в композитах. Припущення про сильне локальне поле захоплених зарядів і поляризації в цьому полі частинок наповнювача, висловлене в роботі [7] на наш погляд, недостатньо обґрунтовано. З рівняння Пуассона і з теорії інжекційних струмів [6,13] слідує, що об'ємний заряд створює неоднорідність поля, максимум якого не більше, ніж удвічі перевищує середнє поле, створюване зовнішнім джерелом.

Таким чином, поле не підсилюється, а послаблюється об'ємним зарядом. У композитах "полімер-сегнетокераміка" як і в сегнетоелектричних полімерах, слід не протиставляти роль об'ємного заряду і поляризації в появі сильної піроактивності, а навпаки, розглядати їх у взаємозв'язку. Як і в ПВДФ, в композитах незворотні релаксаційні процеси і оборотні (піроелектричні) взаємопов'язані.

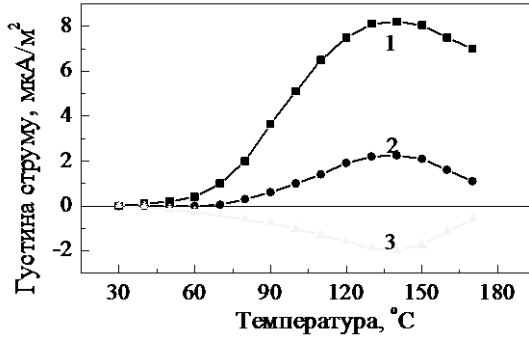


Рис. 5.13 Термострум при нагріванні в перший (1) і третій (2) рази, а також при охолодженні після третього нагрівання (3) зразків ПВДФ-ЦТС, електризованих термоелектретним методом. Швидкість нагрівання $3,5\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. Товщина зразків 240 мкм, температура поляризації 100°C .

Відомо, що піроелектричні струми є оборотними, тобто при переході від нагрівання до охолодження вони повинні змінювати напрямок на протилежний. Однак, як видно з рис. 5.12, це не завжди спостерігається.

Несиметричність прямого і зворотного струму обумовлена впливом релаксаційної складової, яка не зменшується миттєво до нуля з припиненням нагрівання, а релаксує з постійною часу порядку десятків і сотень секунд [31]. В результаті відбувається запізнення піроелектричного струму, яке спостерігається на рис. 5.12.

При повторних нагріваннях і охолодженнях зразків поряд зі зменшенням струму в прямому напрямку в результаті відпаду релаксаційних процесів, з цієї ж причини з'являється симетричність прямого і зворотного струму (рис. 3.5.13), яка свідчить про переважання піроелектричної складової над релаксаційною.

Цікаво відзначити, що в полімерно-керамічному композиті, як і в ПВДФ максимум піроактивності збігається з положенням піку струму термостимульованої деполяризації, що вказує на взаємозв'язок зазначених процесів, а, можливо, і на їх загальну природу.

6. ПІРОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ

6.1. Піроелектричний ефект в полімерних сегнетоелектриках

Піроефект в плівках ПВДФ був виявлений більше 40 років тому. Однак, незважаючи на велику кількість робіт, природа піроелектрики в ПВДФ все ще залишається недостатньо зрозумілою. Піроелектричним властивостям полімерних сегнетоелектриків присвячений ряд робіт, результати яких узагальнені в оглядах Дас-Гупти [56], Кеплера і Андерсена [125], Фукади [90], Бауера і Ланга [40] і Налва [155], де перераховані основні запропоновані моделі піроелектрики в ПВДФ. У першій з трьох найбільш популярних моделей виходить, що внесок електрострикції в піроелектрику становить 27%, дипольних коливань 23% і зміни розмірів 50%. У другій моделі враховуються тільки зміна розмірів зразка 47% і кристалів 53%, в той час як в третьої моделі 76% піроелектрики приписується електрострикції і 24% зміни розмірів при зміні температури.

Під піроелектричним ефектом розуміють коло явищ, пов'язаних з оборотними змінами вектора електричного зміщення (індукції) при зміні температури. У разі вільного зразка пірокоефіцієнт визначається виразом [169]

$$p_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{H,E} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{U,E} + \left(\frac{\partial D_i}{\partial U_{i,j}} \right) \left(\frac{\partial U_{i,j}}{\partial T} \right)_{H,E} \quad (6.1)$$

де D_i – компонента вектора індукції; U_{ij} – тензор деформації; H – механічне напруження; E – напруженість поля, $\left(\frac{\partial D_i}{\partial U_{i,j}} \right)$ – п'єзомодуль; $\left(\frac{\partial U_{i,j}}{\partial T} \right)$ – коефіцієнт термічного розширення. Перший доданок в (6.1) відповідає первинному або істинному піроефекту, який вимірюється на затиснутому зразку, а другий характеризує вторинний піроефект, тобто результат п'єзоелектричної зміни індукції за рахунок термічного розширення

Оскільки \vec{D} і піроефект залежать як від внутрішньої поляризації, так і від об'ємного заряду, то, в принципі, він може бути викликаний температурною залежністю обох величин. Якщо знехту-

вати впливом об'ємного заряду, то для випадку плоского коротко-замкненого зразка з однорідною поляризацією P отримуємо

$$p_o = \frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\partial(q/S)}{\partial T}, \quad (6.2)$$

де q і σ – величина і густина пов'язаного поверхневого заряду; S – площа поверхні.

В умовах дослідів вимірюють струм $I(T) = \frac{dq}{dt}$, що виникає при зміні температури dT/dt , а пірокоефіцієнтом вважають таку величину

$$p = \frac{1}{S} \frac{dq}{dT} = \frac{1}{S} \frac{I(T)}{dT/dt}. \quad (6.3)$$

Оскільки $p_o \neq p$, то можливі розбіжності у величинах теоретично розрахованого та експериментально виміряного пірокоефіцієнту. Було доведено, що піроефект може бути викликаний тільки неоднорідним розподілом об'ємного заряду (без урахування поляризації) [117].

Досліджуючи піроефект в ПВДФ, Лайнс і Гласс [12] прийшли до висновку, що це справжня піроелектрика, а не деполаризаційний ефект, що спостерігається в багатьох полярних електретах, тому що кристалічна фаза ПВДФ повністю відповідає визначенню сегнетоелектрика як піроелектрика з оборотною спонтанною поляризацією. Було поставлене принципове питання, яке остаточно не вирішено досі – чи є піроелектрика рівноважною властивістю ПВДФ або наслідком нерівноважної поляризації, тобто якимось чином зафіксованої орієнтації диполів?

У ранніх роботах по ПВДФ [154] вплив об'ємного заряду на піроефект вважали вирішальним, проте після доказу сегнетоелектричної природи кристалітів в ПВДФ піроелектрику частіше пов'язують зі спонтанною поляризацією. Так, в моделі Бродхарста і ін. [169] розглянуто поведінку жорстких диполів в тонких кристалічних пластинках (ламелах), що знаходяться в аморфній фазі. У моделі Вади і Хаякави [198], передбачається наявність сферичних частинок сегнетоелектрика, розсіяних в аморфній фазі. Обидві моделі передбачають вплив на піроефект термічного розширення (розмір-

ний ефект), температурної залежності діелектричної проникності і спонтанної поляризації $P_{sc}(T)$.

У той же час, немає задовільної відповідності розрахункових і експериментальних даних. Таширо і ін. [185] звернули увагу на те, що моделі Бродхарста [169] і Вади і Хаякави [198] ігнорують внесок в піроелектричний ефект об'ємного заряду, а спроба врахувати його призводить до протиріччя з отриманими даними [169]. Оціночний розрахунок Лайнса і Гласса [12] показав, що теоретичний пірокоефіцієнт навіть при 100% орієнтації диполів в ПВДФ в кілька разів нижче, ніж виміряний на досліді. Спроба усунути цю суперечність призвела Кеплера і Андерсона [125] до гіпотези про оборотну зміну ступеня кристалічності при нагріванні і охолодженні, однак експериментального підтвердження вона не отримала. Через відсутність достовірних даних немає єдиної думки вчених про співвідношення первинного і вторинного піроефекту в полімерних сегнетоелектриках, яке зважаючи на великий розкид у виборі величин параметрів в моделях оцінюють від 3:1 [99] до 1:99 [42].

Ролик і ін. [166] показали, що в піроелектрику вносить вклад не тільки кристалічна, а й аморфна фаза, в якій зберігається своєрідна орієнтація диполів, утворена при механічній витяжці. Досліджуючи перехідний пірострум, Дас Гупта [56] встановив, що є термічна і електрична компоненти. В іншій роботі цього ж автора [54] показано, що при подачі постійного зміщення з'являється додаткова складова піроструму, пов'язана з провідністю. Такахаші та ін. [183] повідомили про вплив електродів на піроелектрику, в той час як, Дас Гупта [56] ніякого впливу матеріалу електродів не виявив. Елінг і ін. [69] встановили, що на величину пірокоефіцієнту впливає не тільки залишкова поляризація, але і надмолекулярна структура, від якої залежать механічні властивості ПВДФ.

В роботі Федосова і Сергєєвої [29] показано, що однією зі складових піроелектричного ефекту в полімерних сегнетоелектриках є електретна, тобто піроактивність ПВДФ обумовлена оборотними температурними змінами залишкової поляризації, тісно пов'язаної з розташованими в рівновазі з нею захопленими зарядами. Федосовим і фон Сеггерном [87,192,195] було доведено, що в напівкристалічних сегнетоелектричних полімерах типу ПВДФ для отримання високої і стабільної поляризації дуже важливими є компенсуючі заряди, локалізовані на поверхні кристалітів. При періодичному підвищенні і зниженні температури [29] пірокоефіцієнт необоротно зменшується при температурах, значно нижчих, ніж

точка Кюрі, вказуючи на можливий вплив зарядів. Загальноприйнято вважати, що пірокоефіцієнт в ПВДФ прямо пропорційний величині залишкової поляризації [91]. Однак цей взаємозв'язок є більш складним, тому що пірокоефіцієнт зазвичай збільшується нелінійно зі зростанням температури, в той час як збільшення поляризації не відбувається.

Узагальнюючи наведені дані можна зробити висновок, що піроелектрику в ПВДФ зазвичай розглядають у відриві від інших процесів. Однак, для розуміння природи цього явища становить інтерес вивчити експериментально динаміку його формування та зміни одночасно з іншими ізотермічними і термостимульованими процесами, такими як наприклад вимірювання вольт-амперних характеристик, термостимульованої поляризації і деполіризації. Крім традиційного питання про залежність піроелектричного коефіцієнта від температури, вельми цікавим є питання про співвідношення релаксаційної і піроелектричної складових термоструму, природа яких недостатньо аргументовано вважається різною.

6.2. Методика вимірювання піроелектричного коефіцієнту

Піроелектричний ефект зазвичай досліджують в квазістатичному або динамічному режимі [30]. У першому випадку вимірюють пірострум при повільному нагріванні короткозамкнутого зразка, а в другому досліджують змінну складову струму при швидкій зміні температури. Основні труднощі квазістатичного методу полягають в відділенні піроелектричної (оборотної) складової термострума від релаксаційної (незворотною) складової – струму ТСД.

Піроелектричний динамічний коефіцієнт вимірювали в даній роботі методом термічного імпульсу, розробленим Коллінзом [52] і використаним в ряді інших робіт [41,42,204]

Імпульс світла тривалістю 50 мкс генерувався за допомогою фотоспалаху Metz 45 СТ-3 і використовувався як відтворене джерело тепла, що потрапляє на поверхню електризованих плівок. Піроелектричний сигнал записувався за допомогою широкосмугового осцилографа Tektronix TDS 510A. Зазначений метод є динамічним.

За допомогою високочутливого піродатчика було встановлено, що світлові імпульси характеризуються досить високою відтворюваністю. Середній розкид в енергії при вимірюванні послідовних 200 імпульсів склав 2,4%. Про величину піроелектричного коефіцієнта судили за максимальною величиною електричного сигналу,

таким чином, результати були отримані в відносних одиницях.

Вимірювання пірокоефіцієнту квазістатичним методом проводилося шляхом лінійного нагрівання і охолодження поляризованих зразків. Залежність від температури пірокоефіцієнту розраховували за формулою

$$p(T) = \frac{I_p(T)}{A\beta_c} \quad (6.1)$$

де $I_p(T)$ – піроелектричний струм, вимірюваний при охолодженні, β_c – швидкість охолодження, що представляє собою похідну від температури за часом, A – площа зразка. Швидкість нагрівання підтримувалася постійної 3 К/хв, в той час як швидкість охолодження залежала від часу і температури.

6.3 Піроелектрична активність ПВДФ і перемикання поляризації

Піроелектричні дослідження плівок ПВДФ мають самостійне значення, оскільки ПВДФ широко застосовується для виготовлення піроелектричних датчиків. Разом з тим, становить інтерес вивчити піроактивність в поєднанні із залишковою сегнетоелектричною поляризацією, тому що це дозволить з одного боку прояснити природу піроелектрики в ПВДФ, а з іншого забезпечити її стабільність.

Вимірювання піроактивності методом Коллінза проводилося негайно після перемикання поляризації. На рис. 6.1 показано, як змінюється піросігнал при повному перемиканні з повністю поляризованого стану. Хоча про величину пірокоефіцієнта можна судити тільки у відносних одиницях, видно, що чутливість методу, поперше, досить висока, і, по-друге, при перемиканні спостерігається повністю симетричний сигнал. На рис. 6.2 показано, що повне перемикання відбувається, тільки якщо тривалість імпульсу напруги перевищує 100 с. При меншій тривалості, судячи з даних рис. 6.2, відбувається лише часткове перемикання поляризації.

На рис. 6.3 показані результати чотирьох серій дослідів, в яких перемикання поляризації проводилося при різній тривалості імпульсів напруги, але при однаковій його величині в кожній серії. При напрузі 0,5 кВ (рис. 6.3), яка забезпечує напруженість поля близько 40 МВ/м, тобто такого ж порядку, як і коерцитивне поле, навіть при

тривалості імпульсу в 50 с перемикається всього 6,4% поляризації, яка в принципі може бути переключена, а при тривалості імпульсу менше 50 мс ніякого перемикання практично не відбувається.

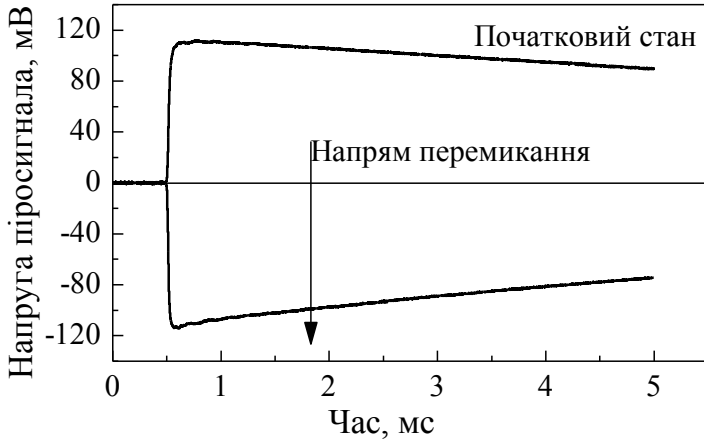


Рис. 6.1 Зміна піроелектричного сигналу при перемиканні поляризації в плівці ПВДФ шляхом прикладення напруги 2 кВ протягом 50 с. Піроелектрику вимірювали через 1,5 і 15 хв. після відключення напруги.

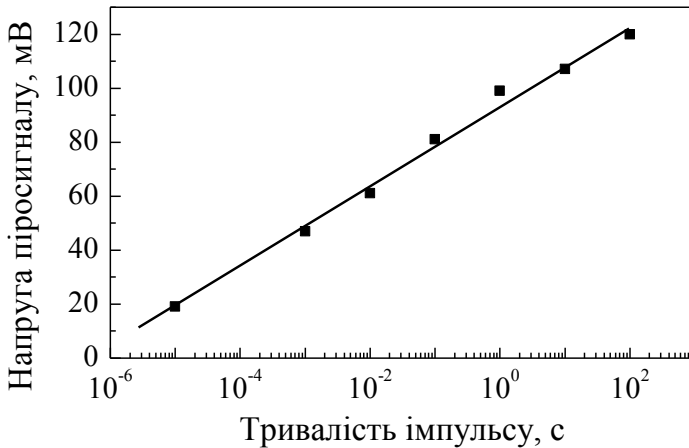


Рис. 6.2 Залежність піроелектричного сигналу від тривалості поляризуючого імпульсу в діапазоні від 10 мкс до 100 с при первинній електризації плівки ПВДФ напругою 2,5 кВ.

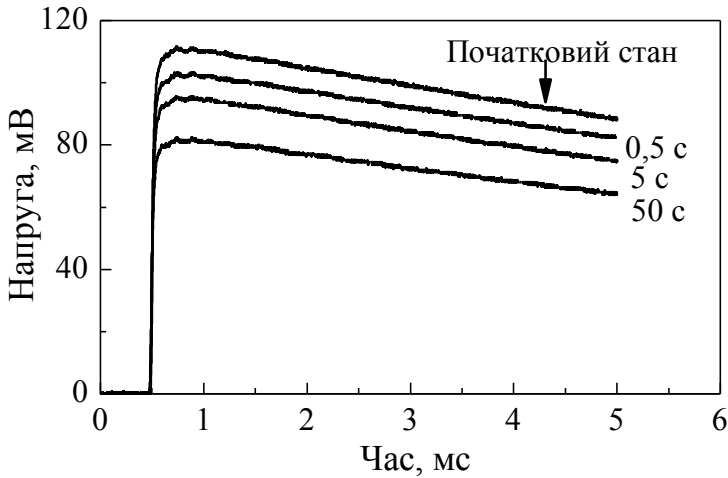


Рис. 6.3 Піросигнал при послідовному перемиканні поляризації в плівках ПВДФ імпульсами напруги 0,5 кВ тривалістю від 5 мс до 50 с. Біля кривих вказана тривалість імпульсу напруги.

При напрузі 1 кВ за 50 секунд перемикається 44,4% поляризації, тобто зразок майже переходить в стан з нульовою середньою поляризацією. При цій напрузі навіть протягом 50 мкс перемикається 2,2% поляризації. Підвищення напруги до 1,5 кВ призводить до того, що за 50 с перемикається 79,4% поляризації. При напрузі 2 кВ за 50 с поляризація перемикається повністю [28].

Цікаво відзначити специфічну форму піроелектричного сигналу при перемиканні поляризації більше, ніж на 50%, тобто при зміні напрямку середньої переважної орієнтації диполів на протилежне. У приелектродній зоні, яку тепловий імпульс проходить за час порядку $t_o = 0,2$ мс, при зміні напрямку полярності на протилежну утворюється піросигнал, який не симетричний по формі щодо початкового. Поблизу електроду напрямок зміни піросигнала зберігається при перемиканні поляризації, що свідчить про існування приелектродного шару завтовшки близько $x = \sqrt{\lambda t_o}$, де λ – теплопровідність ПВДФ.

За літературними даними [170] коефіцієнт теплопровідності ПВДФ $\lambda = 6 \cdot 10^{-8}$ м²/с, таким чином товщина приелектродного шару має порядок 3 мкм. Ми вважаємо, що виявлена нами особливість

пояснюється тим, що в цьому шарі спочатку сформована поляризація не перемикається навіть в сильних полях.

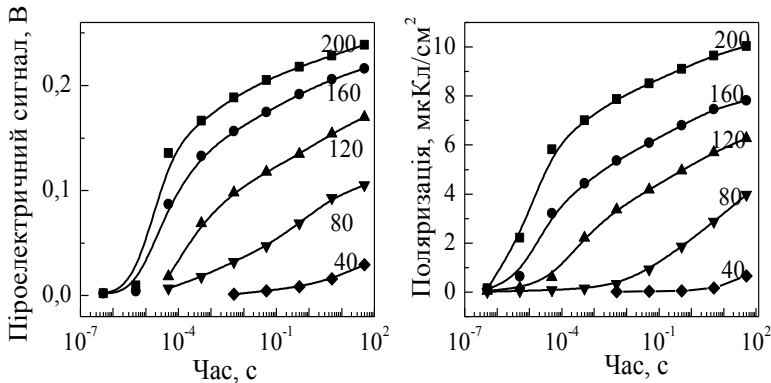


Рис. 6.4 Еволюція піроелектричної активності і стабільної сегнетоелектричної частини поляризації, отриманих при послідовному підключенні перемикаючих імпульсів напруги зростаючої тривалості від 0,5 мкс до 50 с при різних напруженостях поля.

Природно припустити, що поблизу електроду поляризація не збільшується стрибкоподібно, а є деякий перехідний шар, в якому поляризація зростає від нуля безпосередньо на електроді до максимального однорідного значення в об'ємі плівки. Відповідно до рівняння Пуассона, неоднорідна поляризація в будь-якому шарі може бути стабільною тільки при наявності компенсуючого заряду в цьому шарі. Мабуть, цей заряд був захоплений на глибокі пастки і не звільняється при перемиканні поляризації. Виявлене явище аналогічно встановленій нами закономірності про неможливість поліпшити рівномірність поляризації, якщо її первинне формування проходило в слабких або середніх полях.

Було встановлено, що поляризація, яка перемикається під дією декількох послідовних коротких імпульсів напруги, значно менше, ніж поляризація, що перемикається одним імпульсом, тривалість якого дорівнює сумарному часу дії кількох коротких імпульсів. Це свідчить про те, що є деякий розподіл часів перемикання, тобто частина диполів легко перемикається, а інші для перемикання вимагають більш тривалого часу. При впливі коротких імпульсів напруги перемикаються тільки "швидкі" диполі, а при тривалому впливі напруги переключаються як "швидкі", так і "повільні", тому

перемкнена поляризація істотно збільшується.

На закінчення на рис. 6.4 порівнюються дані про величину перемикавання поляризації при різних часах і напруженостях поля, виміряні методом кінетики електричного зміщення, з величинами піросигнала при таких же умовах перемикавання. Абсолютна подібність наведених експериментальних графіків свідчить про те, що між залишковою сегнетоелектричною поляризацією і величиною піроелектричного коефіцієнта є пряма пропорційна залежність. Це положення дає можливість використовувати вимір пірокоефіцієнта, яке технічно здійснити досить просто, для оцінки поляризованого стану електризованих плівок ПВДФ, тобто для оцінки величини і напрямку залишкової поляризації.

6.4. Піроактивність композитів на основі ПВДФ

Хоча в літературі є багато даних по піроелектричному ефекту в композитах типу ПВДФ-ЦТС і ПВДФ-ВаTiO₃, однак стан питання про природу цього явища не можна визнати задовільним. Встановлено, що піроефект в композитах на відміну від п'єзоелектричного ефекту "розбавляється", тобто пірокоефіцієнт композиту завжди менше, ніж в сегнетокераміці [19]. Причина полягає в тому, що температурні зміни задаються зовнішнім впливом і не можуть посилюватися в об'ємі композиту. Якщо в якості сполучника використаний піроактивний полімер типу ПВДФ, то теоретично загальний ефект повинен послаблятися, тому що знаки пірокоефіцієнтів кераміки і полімеру протилежні. На досліді, однак, виявилось, що піроактивність в композитах на основі ПВДФ значно вище, ніж при використанні непіроелектричних полімерів типу поліетилену [158] і полівінілфториду [32].

Залежність піроактивності від процентного складу композитів мало досліджена. Можна припустити, що зі збільшенням концентрації наповнювача пірокоефіцієнт збільшується. Це підтверджено на досліді в роботі [8]. У той же час, Сінгх [174] встановив, що максимум пірокоефіцієнту в композитах ПВДФ-ВаTiO₃ відповідає концентрації наповнювача, що дорівнює 0,7.

Було встановлено [7,8], що на температурній залежності пірокоефіцієнту розташований максимум, що знаходиться дещо нижче точки Кюрі. Ця особливість відрізняє полімерні сегнетоелектрики від монокристалічних, але зближує їх з сегнетокерамікою. Незвичайною є виявлена в роботах [7,8] екстремальна залежність піроко-

ефіцієнта в композитах від поляризуючого поля. При поясненні цього явища порушується питання про природу піроактивності. В роботі [7] передбачається, що на піроефект впливає об'ємний заряд, який протиставляється сегнетоелектричній поляризації як причині п'єзоефекту.

Припущення про сильне локальне поле захоплених зарядів і поляризації в цьому полі частинок наповнювача, висловлене в роботах [7,8], на наш погляд, недостатньо обґрунтовано. З рівняння Пуассона і з теорії інжекційних струмів [6] слідує, що об'ємний заряд створює неоднорідність поля, максимум якого не більше, ніж удвічі перевищує середнє поле, яке створене зовнішнім джерелом. Таким чином, в частині зразка поле не посилюється, а послаблюється об'ємним зарядом. Цікаво відзначити, що гіпотеза Сінгха [174] про локальне поле прямо протилежна висловленій в роботах [7,8] – він вважає, що сильне поле створюють поляризовані частинки сегнетокераміки.

Поява максимуму на залежності $p(E_p)$ може бути пов'язана з методикою експерименту. Наприклад, якщо в сильному полі ефективна провідність композиту за рахунок ефекту Пула-Френкеля збільшується настільки, що опір зразка стає порівняним з внутрішнім опором джерела живлення або з обмежуючим опором, то через перерозподіл напруг зразок може бути слабо поляризований і мати тому малий пірокоефіцієнт. Це саме можна сказати і про екстремальну залежність піроактивності від температури поляризації композиту [7].

Таким чином, і в області композитів на основі ПВДФ і сегнетокераміки, як і в чистому ПВДФ, немає ясності про природу піроелектричного ефекту, тому дослідження в цьому напрямку повинні бути продовжені з огляду на перспективи практичного застосування зазначених матеріалів.

7. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОПЕРАЦІЇ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ І ОСОБЛИВОСТІ ЇХ КОНСТРУКЦІЇ

7.1 Основні етапи створення сенсорів

Технологія виготовлення сенсора на основі полімерних сегнетоелектричних плівок включає десятки операцій, від правильності і оптимальності виконання яких залежать якість і робочі характеристики сенсора. Нижче перераховані основні етапи розробки та виготовлення сенсорів

1. Вибір конструкції сенсора з урахуванням його призначення.
2. Вибір товщини і виду сегнетоелектричної плівки.
3. Вибір розміру і форми активної зони.
4. Вибір методу і режиму попередньої обробки плівок перед нанесенням електродів.
5. Вибір методу, режимів і параметрів нанесення електродів.
6. Вибір методу електризації (коронний розряд, "сендвіч" або метод сильного поля, фракційна електризація).
7. У разі коронного розряду вибір його полярності.
8. Вибір числа ступенів електризації – одноразова або з деяким числом перемикачів (формування).
9. Вибір і обґрунтування основних параметрів електризації – напруги (напруженості поля), тривалості, температурного режиму;
10. Вибір параметрів електризації, що забезпечують високу одномірність залишкової поляризації по товщині плівок.
11. Вибір параметрів термічної обробки сенсора після його електризації.
12. Вибір схеми узгодження (в разі необхідності) сенсора з електричною схемою.
13. Збірка сенсора і вимірювання його основних робочих характеристик.

Виготовлення сенсора починається з вирізання заготовки певного розміру з промислової плівки ПВДФ. Далі проводиться очищення поверхні від забруднення хімічними методом або в тліючому розряді.

Потім з використанням масок на заготовку наносять електроди таким чином, щоб виходила активна область, в якій перекриваються верхній і нижній електроди і передбачені два що не перекриваються відгалуження для підключення контактів. Як матеріали

електродів застосовують алюміній, золото, нікель, мідь. Товщина електродів визначає їх поверхневий опір, який не повинен перевищувати 1-2 Ом. Для цього товщина електродів повинна становити не менше 500-1000 Å. В якості методів нанесення використовують метод випаровування і конденсації в вакуумі або катодного розпилення.

Можливо також нанесення через трафарет електродів з провідної срібної фарби або пасти. У цьому випадку товщина електродів становить 5-10 мкм. Вибір матеріалу електродів і способу металізації залежать від призначення сенсора. Тонкі напилені або розпорошені електроди забезпечують малу термічну масу і малу інертність сенсора. Електроди з срібної пасти забезпечують більшу механічну міцність і можуть працювати при високих напругах. Для захисту від зовнішніх впливів можна проводити ламінування за допомогою захисної полімерної плівки.

Далі з використанням притискних контактів проводять електризацію плівки, подаючи протягом певного часу і при заданій температурі висока напруга, що забезпечує всередині плівки напруженість поля, що перевищує коерцитивне поле. У разі застосування для електризації коронного розряду спочатку наносять тільки один електрод. Другий електрод наносять після віртуального закорочення, або після нанесення на поверхню тонкого шару високоомного діелектрика. У цьому випадку шар діелектрика еквівалентний ємності, підключеної безпосередньо до зразка.

7.2 Активація поверхні сегнетоелектричних полімерів перед нанесенням електродів

Важливою властивістю металевго електрода є його адгезія до поверхні діелектрика. Оскільки метал має поверхневу енергію майже на два порядки вище, ніж полімер, то адгезія металевго покриття буде визначатися, в основному, вільної поверхневою енергією полімеру, яку до певної міри можна збільшити, активуючи поверхню полімеру фізичними або хімічними методами. Для вибору режиму активації поверхні ПВДФ і П(ВДФ-ТФЕ) було проведено порівняння ефективності обробки хімічним знежиренням і тліючим розрядом перед нанесенням на сенсори електродів методом випаровування та конденсації в вакуумі. Про ефективність активації судили за величиною крайового кута змочування поверхні полімеру краплею полярної рідини, а також за величиною адгезії елект-

рода до поверхні плівки. Для вимірювання крайового кута змочування був застосований сконструйований нами прилад, на базі теодоліта. Точність вимірювання крайового кута змочування становила 2° . Експериментальні дані представлені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1

Кут змочування водою після різних видів обробки плівок ПВДФ

Вихідна плівка	Знежирення спиртом	Знежирення + розряд 20 с	Розряд 20 с без знежирення	Знежирення + розряд 2 хв.
75 ± 6	73 ± 5	31 ± 5	40 ± 3	23 ± 4

З табл. 7.1 випливає, що найменший кут змочування при обробці ПВДФ спостерігається при поєднанні знежирення з короткочасної обробкою тліючим розрядом.

З метою вибору найкращих параметрів розряду досліджено вплив основних параметрів – густини струму і часу обробки – на величину крайового кута змочування. Активацію в тліючому розряді змінного струму проводили при напрузі 350–400 В в залишкової атмосфері повітря. Електродами служили алюмінієва рамка і сталевий тримач зразка при відстані між ними 10 мм. Встановлено, що найбільш ефективна обробка в області негативного світіння розряду. Зразки перебували в цій зоні при тиску 0,5 мм рт. ст. Графік залежності крайового кута змочування від часу обробки містив мінімум при 2,0–2,5 хв, а залежність від густини струму була монотонно спадає. Кожного разу обробки 2 хв і густини струму $2,6 \text{ мА/см}^2$ крайовий кут становив 23° , і цей режим обробки визнаний найкращим.

Встановлено, що після обробки ПВДФ тліючим розрядом адгезія вакуумних покриттів різко поліпшується, що знаходиться у відповідності зі зміною крайових кутів змочування. Алюмінієве покриття товщиною 0,1–0,2 мкм на необробленій розрядом плівці легко відокремлювався дрібними лусочками навіть при незначному механічному впливі. Покриття на плівці, обробленій тліючим розрядом, було зчеплене з поверхнею настільки міцно, що не відокремлювалось аж до руйнування плівки, хоча і розривалося при її витягці. Механізм активації поверхні ПВДФ в тліючому розряді невідомий. Можна припускати, що, як і в інших полімерах, відбува-

ється утворення активних функціональних груп, зшивання макромолекул з утворенням просторової структури і видаленням низькомолекулярних фракцій. Не виключені також окислення поверхні, її мікро розпилення, видалення органічних забруднень або їх полімеризація. Характерно, що позитивний ефект активації не надто критичний до точного вибору параметрів розряду і може бути досягнутий різними комбінаціями цих параметрів.

7.3. Нанесення електродів

Суперечливі вимоги пред'являються до електродів, що наноситься на поверхню сегнетоелектричних полімерів – вони повинні бути міцними, пластичними, мати невеликий поверхневий опір менше 1-2 Ом/кв, мати високу міцність зчеплення з діелектриком (адгезію), бути корозійностійкими і не погіршувати фізичних і електромеханічних властивостей плівок. Аналіз можливих способів показав, що найбільш прийнятним є нанесення електродів методом термічного випаровування і конденсації в вакуумі.

Алюмінієві електроди наносили на заготовки з плівки ПВДФ із використанням спеціально розроблених масок в лабораторній вакуумній установці періодичної дії на основі паромасляного дифузійного насосу Н-5С-М1 і механічного форвакуумного насосу ВН-2МГ при тиску 10^{-4} мм рт. ст. шляхом випаровування навісок Al з вольфрамових спіралей. Сталість швидкості випаровування підтримувалося за допомогою стабілізації потужності нагріву. Товщина електрода, що наноситься, вимірювалася безперервно за допомогою кварцового вимірювача товщини КИТ-1. За допомогою автоматично керованою заслінки нанесення припинялося при досягненні товщини в 1000 Å. Розкид товщини від зразка до зразка становив 6-8%.

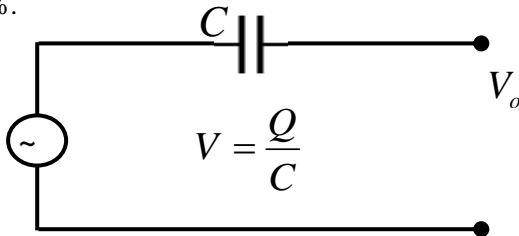


Рис. 7.1 Еквівалентна схема п'єзо- і піроелектричної плівки. V – напруга в розімкнутому колі; C – електроємність плівки; Q – заряд, який створюється на плівці.

7.4 Електричні особливості і характеристики сенсорів

Найпростіша еквівалентна схема сенсора, яка може застосовуватися в багатьох випадках, за винятком ультразвукових частот, це залежне від деформації або зміни температури джерело живлення, послідовно з'єднане з конденсатором C (рис. 7.1).

Тому будь-який опір навантаження R створює дільник напруги з характеристиками простого RC фільтра високих частот (рис. 7.2). Гранична частота f_o і постійна часу τ визначаються формулами

$$f_o = \frac{1}{2\pi RC} \quad (7.1)$$

$$\tau = RC \quad (7.2)$$

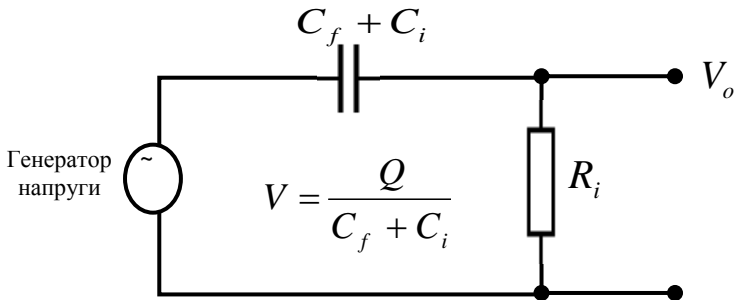


Рис. 7.2 Еквівалентна схема сенсора з вхідним опором схеми узгодження

При частоті нижче граничної вихідний сигнал пропорційний швидкості зміни вхідного параметра (диференціюючий ланцюжок). Додаток постійного механічного навантаження або ступенева зміна температури створюють в сенсорі сигнал початкового рівня V_o , за яким слідує спад по експоненті з постійною часу τ .

Ємнісне навантаження збільшує постійну часу, але зменшує вихідний сигнал, оскільки енергія завжди втрачається при передачі від однієї ємності до іншої. Таким чином, велика ємність навантаження корисна для ослаблення сильного вихідного сигналу, що досягає іноді сотень вольт і викликаний дуже великою деформаці-

єю або різкою зміною температури.

Якщо сенсор працює при великій напрузі і високих частотах, то може спостерігатися велике розсіювання енергії у вигляді тепла. Поверхневий опір електродів також може стати істотно впливаючим чинником, особливо якщо електроди нанесені методом вакуумної металізації, так як можуть виникати дуже сильні локальні струми. Крім того, необхідно передбачити, щоб виникаючі електричні поля не перевищували максимально допустимих значень, оскільки електричний пробій полімерної плівки зазвичай призводить до виходу з ладу всього сенсора.

Електроди, нанесені через трафарет срібною пастою (ПП-17) витримують досить високі напруги і сильні локальні струми. Наявність неметалізованих країв зменшує ймовірність іскрового пробою між електродами.

Смисна природа сенсорів на основі сегнетополімерних плівок означає, що вони чутливі до електромагнітних впливів, якщо сигнал недостатньо сильний. Електропроводка може впливати на неекрановані датчики. Для під'єднання датчиків бажано застосовувати екранований коаксіальний кабель.

Небажані частоти можуть бути відфільтровані електричним методом. Якщо одним з електродів є металева пластина, то вона сама вже є частиною екрану. Особливу увагу необхідно приділяти контакту електродів з підводящими провідниками, якими можуть бути як тонкі дроти, так і металеві смужки на друкованих платах. Для механічного посилення доцільно застосувати прокладки з полістиролу. Опір контакту не повинен перевищувати 0,1-0,5 Ом. Можна використовувати провідну гуму або проводящі пасти, а також припаювати провідники до контактів електродів.

7.5 Характеристики механічних властивостей сенсорів

Вихідна енергія пропорційна об'єму плівки, яка відчуває механічне напруження. Товщина плівки повинна вибиратися з точки зору оптимізації електричного сигналу і з урахуванням необхідної механічної міцності. Більш товсті плівки генерують більш високу напругу, але мають малу електроємність, тому використання ламінатів з тонкої плівки і механічно міцної пасивної підстави, наприклад, з полістиролу більш переважно, ніж застосування тільки однієї товстої плівки.

Більшість металізованих поверхонь схильні до корозії, тому

доцільно застосовувати конформні покриття або ламінати. Для ла- мінування і збірки датчиків рекомендується застосовувати акрилові адгезиви (клеї), синтетичний каучук, епоксидні смоли та ціанакрі- латний клей.

У деяких випадках металеві або проводящі підкладки можуть використовуватися в якості електродів. Тоді можливе застосування неметалізованих плівок сегнетополімеру. Металевий електрод мо- же перебувати в прямому контакті з плівкою для передачі заряду, або між ними може знаходитися тонкий шар непровідного клею, який працює як ємнісне узгодження на змінній напрузі. Фоторезис- тивне нанесення електродів забезпечує чітке виділення активної частини, наприклад, в разі плівки великої площі з серією з декіль- кох сенсорів. При виготовленні одиничних сенсорів застосування такого методу економічно не виправдане. Для створення контактів корисно зміщення верхнього електрода по відношенню до нижньо- го електрода. Це дозволяє застосовувати прості і дешеві види кон- тактів, такі як затиски або вушка.

7.6 Конструювання електричних виводів в сенсорах

Створення виводів – це важливий етап в конструюванні дат- чика на основі сегнетополімеру. Виводи повинні бути простими і надійними. Найкраще цим вимогам задовольняють електроди, на- несені срібною пастою або фарбою методом трафаретного друку, або з використанням масок при нанесенні електродів розпиленням або хімічним травленням при використанні фотолітографії.

При конструюванні виводів необхідно передбачити:

- низький опір, хоча в разі п'єзосенсору з високим вихідним опором це не особливо важливо;
- мала вага особливо важлива, якщо датчик не кріпиться на жорсткій підложці;
- мала товщина виводів, співмірна з товщиною плівки;
- достатня гнучкість;
- мала площа;
- механічна і електрична міцність.
- довгострокова стабільність в умовах впливу навколишнього середовища;
- простота і легкість монтажу.

Необхідно також враховувати можливість появи акустичних вібрацій контактів.

7.7 Частотний діапазон роботи сенсора

На відміну від п'єзокерамічних перетворювачів, сенсори і перетворювачі на основі сегнетополімерних плівок мають широкий динамічний діапазон. На ультразвукових частотах бажано не перевищувати частоту близько 50 кГц, якщо використовується п'єзомодуль d_{31} .

При використанні в якості ультразвукового передавача п'єзоплівка, як правило, працює в режимі d_{33} , і робоча частота перевищує 500 кГц. Максимальна передача відбувається в разі механічного резонансу в напрямку товщини. Резонансна частота залежить від товщини плівки і може перебувати в діапазоні від одиниць до сотень мегагерц. Наприклад, розрахунок показує, що при товщині плівки 28 мкм, застосованої нами для виготовлення сенсорів, резонанс спостерігається при частоті близько 40 МГц.

7.8 Вплив навколишнього середовища на характеристики сенсорів

Багато експлуатаційних властивостей сегнетополімерних плівок залежать від частоти вхідного сигналу і від температури навколишнього середовища.

На рис. 7.3 показана отримана нами залежність п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} плівки ПВДФ, підданої після електризації відпалу при 70 °С від тривалості дії підвищених температур. Встановлено, що якщо досягнуто стабілізації, то властивості сенсора залишаються незмінними протягом тривалого часу. Для досягнення довгострокової стабільності в разі експлуатації при підвищених температурах необхідно проводити попередній відпал, причому температура відпалу повинна бути трохи вище передбачуваної температури експлуатації. На основі наших вимірювань струмів термостимульованої деполяризації і залежності піроактивності від температури можна зробити висновок про те, що максимальна температура експлуатації розроблених нами піроелектричних сенсорів не повинна перевищувати 80 °С.

На рис 7.4 показано вплив температури на величину п'єзомодулів d_{31} і g_{31} плівок ПВДФ, з яких випливає, що і п'єзоелектричні сенсори рекомендується застосовувати також в зазначеному вище діапазоні температур. Що стосується нижньої межі діапазону робочих температур, то необхідно враховувати зменшення піро і

п'єзокоефіцієнтів при негативних температурах.

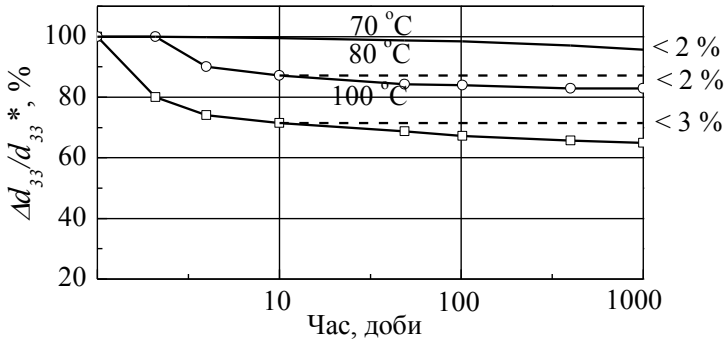


Рис. 7.3 Залежність відносної зміни п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} від часу при різних температурах експлуатації

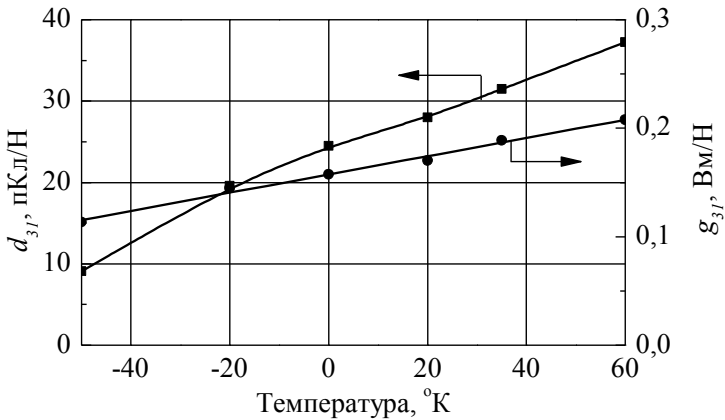


Рис. 7.4 Оборотна залежність п'єзокоефіцієнтів d_{31} і g_{31} від температури

З огляду на те, що температура склування аморфної фази ПВДФ становить мінус 40-50 °C, вважаємо за доцільне нижню межу температур встановити на рівні мінус 20-25 °C.

При конструюванні сенсорів необхідно врахувати, що п'єзо- і піроелектричні плівки з ПВДФ не підходять для статичних вимірювань механічного навантаження або температури, а реєструють тільки зміну цих величин. У той же час, п'єзоплівки мають величе-

зний динамічний діапазон. Так, є дані про те, що п'єзодатчик на основі ПВДФ був використаний для вивчення впливу в космосі частинок з масою 10-12 г [138] і подібний же датчик реєстрував ударні хвилі в 300 000 атмосфер в ході випробувань зброї [37].

7.9 Концепція електричного кола в режимі роботи сенсора

Піроелектричний коефіцієнт p чисельно дорівнює величині поверхневої густини заряду або поляризації, що виникає при зміні температури на один градус.

$$p = \frac{\Delta\sigma}{\Delta T} = \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (7.3)$$

Величина заряду і напруга при площі активної частини сенсора S , діелектричної проникності ε і товщині плівки d визначається такими виразами

$$Q = p \cdot \Delta T \cdot S \quad (7.4)$$

$$V = \frac{p \cdot d \cdot \Delta T}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (7.5)$$

Наприклад, в сенсорі на основі плівки ПВДФ товщиною 20 мкм, яка має $\varepsilon=12$ і $p=30$ мкКл/(м²·К) при зміні температури на один градус виникає напруга $V=5,3$ В.

Правильно розрахована схема сполучення відіграє ключову роль в оптимізації роботи піроелектричного або п'єзоелектричного сенсора. Вибір типу узгодження залежить в першу чергу від призначення сенсора. У ряді випадків електроди сенсора можна прямо підключити до електричного кола, не застосовуючи спеціальних схем узгодження. Коли ж узгодження необхідно, то слід враховувати такі особливості:

1. Слід врахувати вимоги до частотного діапазону і амплітуди сигналу у всьому динамічному діапазоні роботи сенсора.

2. Вибрати правильно опір навантаження, щоб забезпечити нижню робочу частоту і мінімізувати втрати сигналу через вплив навантаження.

3. Застосувати буферний каскад, якщо рівень сигналу малий.

Якщо необхідний опір навантаження більше 20 МОм, то ми рекомендуємо використовувати буферний підсилювач з високим опором і малим витоком. Для цього є транзистори типу JFET або операційні підсилювачі, розроблені за технологією CMOS.

Спрощена еквівалентна електрична схема сенсора – це послідовно з'єднані джерело напруги і конденсатор (рис. 7.1). Конденсатор – це електроємність сенсора, яка пропорційна діелектричній проникності і площі активної частини сенсора і обернено пропорційна товщині плівки

$$C = \frac{\varepsilon_o \varepsilon \cdot S}{d} \quad (7.6)$$

Амплітуда напруги в разі розімкнутого ланцюга змінюється від мілівольт до сотень вольт в залежності від вхідного сигналу. Така еквівалентна схема придатна для багатьох видів датчиків, за винятком високочастотних ультразвукових перетворювачів.

Одним з варіантів еквівалентної схеми є паралельне з'єднання генератору заряду, конденсатора і внутрішнього опора. У разі дуже низьких частот опір стає дуже великим і їм можна знехтувати. Напругу холостого ходу може бути знайдено з співвідношення $V=Q/C$.

Найбільш критичною величиною схеми узгодження є вхідний опір, який впливає на можливість вимірювань на низьких частотах і на амплітуду сигналу. Це так званий "ефект навантаження". У той же час, не тільки опір, але і ємність вхідного ланцюга може впливати на роботу сенсора і схеми.

На рис 7.2 показана еквівалентна схема сенсора з опором і вхідною ємністю. Часовий відгук п'єзоплівки уявляє собою падаючий з часом сигнал, причому швидкість убутання визначається постійної часу, яка залежить від опорів і ємностей еквівалентної схеми сенсора. За час τ (5.4) сигнал зменшується на 70,7% (-3 дБ) від своєї початкової величини. Через наявність кінцевого значення постійної часу, сенсори на основі сегнето полімерів підходять тільки для динамічних вимірювань, а не статичних (мінімальна робоча частота становить 1 мГц).

Якщо необхідна більша постійна часу, то слід використовувати схеми з великими вхідним опором і ємністю. Однак при цьому виникає проблема придушення шуму, для чого можуть знадобитися спеціальні схеми компенсації перешкод.

Ємність плівки може розглядатися як еквівалентний імпеданс джерела, який збільшується зі зменшенням ємності плівки і зменшенням частоти. Цей імпеданс утворює з входним опором дільник напруги. Зі зменшенням відносини входного опору до імпедансу джерела вихідна корисна напруга зменшується. Тому правильний вибір входного опору для схеми узгодження є критичним для мінімізації ефекту навантаження.

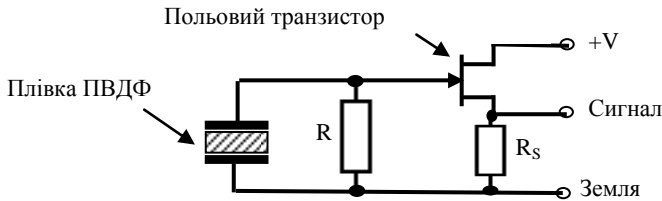


Рис. 7.5 Буферний каскад з одиничним підсилюванням на базі польового транзистора

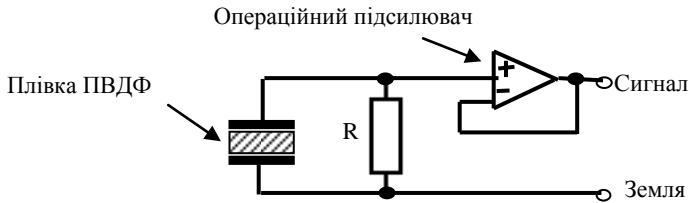


Рис. 7.6 Буферний каскад з одиничним підсилюванням на базі операційного підсилювача

Якщо електронна схема не може бути поміщена безпосередньо поблизу сенсора, то слід поміщати поблизу нього буферну схему, яка конвертує високий вихідний імпеданс сенсора в низький вихідний імпеданс і таким чином мінімізує втрати сигналу і перешкоди через наявність кабелю. Для сенсорів з великою площею активної зони необхідність в буферному каскаді відпадає.

Якщо вихідний імпеданс сенсора великий, тоді необхідний буфер. Наприклад, інфрачервоний сенсор руху людини і акселерометр вимагають, щоб входний опір було близько 50 ГОм для забезпечення низькочастотного відгуку. У цьому випадку входний імпеданс буфера повинен бути значно вище вихідного опору сенсора

для підтримки низькочастотного сигналу.

Мінімальний струм витоку буфера є критичним для збільшення точності вимірювань. У цих випадках в якості буфера можуть бути використані, наприклад, польовий транзистор або операційний підсилювач. На рис. 7.5 і 7.6 показані рекомендовані нами буферні схеми з одиничним посиленням на основі польового транзистора або операційного підсилювача.

У піроелектричних інфрачервоних сенсорах сигнал досить слабкий, тому завжди необхідно передбачити його посилення, розташувавши цей осередок якомога ближче до сенсора. У зарубіжних фірмах ведуться розробки датчиків, в яких чутлива піроелектрична плівка наноситься прямо на кремнієву підкладку, на основі якої конструюється схема посилення сигналу.

7.10 Електризація плівок для створення залишкової поляризації

На основі проведених досліджень ми рекомендуємо кілька режимів електризації, що забезпечують отримання високої і стабільної залишкової поляризації в сегнетополімерних плівках, використовуваних для виготовлення піро- і п'єзоелектричних сенсорів.

1. Ізотермічна електризація в гальваностатичному режимі в коронному розряді. У попередній серії дослідів визначається необхідна величина зарядного струму. Для цього проводять електризацію різними значеннями струму, реєструючи кінетику електретного потенціалу і фіксуючи час від початку зарядки до пробного діелектрика.

Вибирають таке значення струму, яке забезпечує завершення електризації в необхідний час, наприклад, в 10-15 хв. Електризацію проводять при включеному ланцюгу зворотного зв'язку з забезпеченням безперервної реєстрації струму і електретного потенціалу. Про правильність процесу електризації судять за наявністю характерної трьохстадійної кінетики потенціалу.

Приклад застосування: плівка ПВДФ товщиною 28 мкм, металевий електрод нанесений на одну сторону, температура 40 °С, густина струму 80 мкА/м², максимальний електретний потенціал 2600 В, тривалість електризації 14 хв, встановлення постійного скрізного струму 3 хв, охолодження до кімнатної температури 4 хв, віртуальне закорочування шляхом подачі на сітку нульового потенціалу (заземлення) і зміни полярності коронного розряду на протилежну.

2. Термостимульована електризація в потенціостатичному режимі. Витримують зразок до встановлення квазістаціонарного струму при постійному електретному потенціалі і кімнатній температурі. Потім температуру лінійно підвищують зі швидкістю 1-3 К/хв, безперервно реєструючи величину зарядного струму. При правильному режимі електризації графік струму має характерний *N*-подібний вид. Момент завершення поляризації фіксують по мінімуму зарядного струму. Після цього, нагрівання припиняють і, не вимикаючи коронного розряду, охолоджують зразок до кімнатної температури.

Приклад застосування: плівка ПВДФ товщиною 28 мкм, металевий електрод нанесений на одну сторону, напруга на сітці 1400 В, час встановлення стійкої величини струму 5 хв, лінійне нагрівання зі швидкістю 3 К/хв протягом 20 хв до 80 °С, охолодження в полі в протягом 10 хв, вимикання коронного розряду, віртуальне закорочування, як описано в п.1.

3. Електризація в сильному полі при кімнатній температурі. Від джерела високої напруги підключають напругу до двосторонньо металізованої плівки сегнетоелектричного полімеру, що забезпечує величину напруженості поля більш ніж в 3 рази перевищуючу коерцитивне поле для ПВДФ ($E_c=50$ МВ/м), але менше напруженості пробою (близько 220 МВ/м). Витримують зразок під напругою протягом не менше 200 с. Після цього відключають напругу, плівку закорочують, витримують в закороченому стані протягом часу, що перевищує максвелівський час релаксації ($\tau_M \sim 6-10$ с) не менше ніж в 5 разів для встановлення нульового поля у всьому об'ємі зразка. Після цього змінюють полярність прикладеної напруги і проводять перемикавання поляризації при такому ж полі, як у випадку первинної зарядки, але протягом не менше 50 с. Знову закорочують електроди і витримують, як зазначено раніше. Процедуру перемикавання повторюють не менше чотирьох разів для отримання замкнутої петлі гістерезису.

Приклад застосування: плівка ПВДФ товщиною 11,5 мкм, двовісно орієнтована, алюмінієві електроди нанесені на обидві поверхні методом випаровування та конденсації в вакуумі з використанням масок, площа електрода (активної зони) 1 см², напруга первинної електризації 2 кВ, час витримки 200 с, відключення живлення, коротке замикання електродів протягом 50 с, перемикавання поляризації 6 разів.

7.11 Розміри, форма і конструкція сенсора

На підставі аналізу форми і розмірів датчиків на основі сегнето полімерів, які випускаються в зарубіжних країнах, нами обрана прямокутна форма з величиною активної зони $3,6 \text{ см}^2$ (рис. 7.7). Заготівля розміром $4,0 \times 1,6 \text{ см}^2$ вирізається за допомогою гострого скальпеля з рулону однобісно орієнтованої плівки ПВДФ товщиною 28 мкм. Потім на обидві сторони заготовки методом випаровування та конденсації в вакуумі з використанням трафаретів наносяться алюмінієві електроди товщиною 1000 Å так, щоб виводи не перекривалися (рис. 7.8). Далі сенсор закріплюють на друкованій платі (рис. 7.9), забезпечуючи електричний контакт між виводами електродів і смужками на платі за допомогою жорсткого кріплення (болт, шайба, гайка). Електризація проводилася по режиму №3. Після електризації проводився відпал при температурі 70 °C протягом 2 год для стабілізації робочих характеристик.

7.12 Робочі характеристики п'єзоелектричного сенсора

Сенсор має прямокутну конфігурацію з розміром активної зони $12 \times 30 \text{ мм}$, на яку нанесені електроди на обидві сторони полімерної підкладки розміром $15 \times 40 \text{ мм}$. Товщина плівок ПВДФ вимірювалася цифровим мікрометром з точністю 0,2 мкм до попередньої обробки і нанесення електродів. На кожній плівці проводилися 5 вимірювань в різних точках, і розраховувалося середнє значення. У кожній партії з 5-8 плівок розкид по товщині не перевищував 7% при вірогідності 95%. Середня товщина плівок, на основі яких були виготовлені п'єзо- і піроелектричні сенсори, становила 28 мкм. Після виготовлення сенсорів проведені комплексні вимірювання усіх основних характеристик, результати яких наведені нижче. П'єзоелектричний коефіцієнт склав $d_{31} = 28 \pm 3 \text{ пКл/Н}$, що на 3 пК/Н більше, ніж у аналогічного сенсора фірми Куреха (Японія). П'єзоекофіцієнт вимірювали квазістатичним методом. Крім того, перевіряли лінійність залежності індукованого заряду від навантаження (рис. 7.10). Встановлена пропорційна залежність заряду від прикладеного навантаження, що свідчить про сталість п'єзоелектричного коефіцієнта в діапазоні досліджених навантажень. Піроелектричний коефіцієнт вимірювали квазістатичним методом, нагріваючи поляризований сенсор до 60 °C і охолоджуючи його до кімнатної температури. Отримана величина склала $p = 34 \pm 4 \text{ мкл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$,

що на $4 \text{ мкл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ більше, ніж у сенсора фірми Куреха.

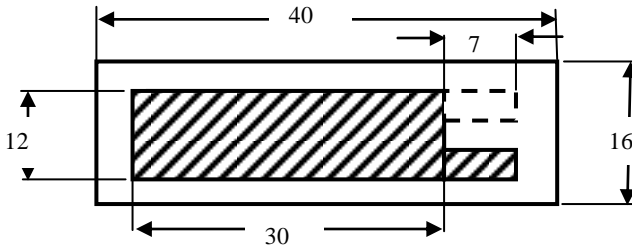


Рис.7.7 Розміри активної зони сенсора, технологія якого розробляється

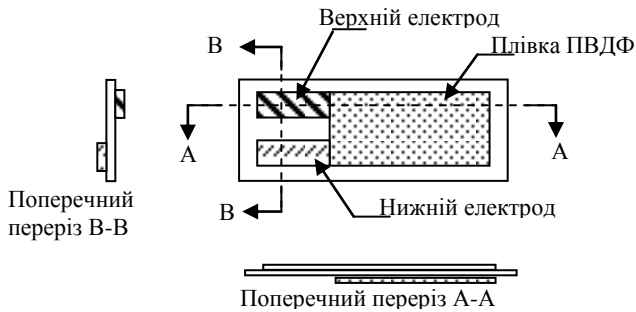


Рис. 7.8 Конструкція електродів з виводами для підключення сенсора

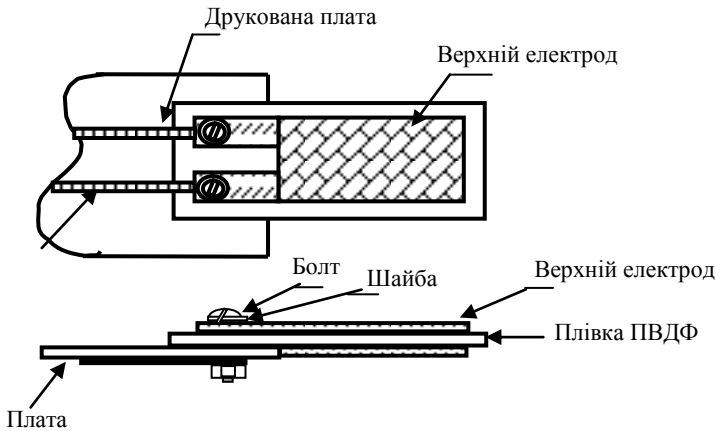


Рис.7.9 Конструкція кріплення сенсора до друкованої плати з електричними контактами

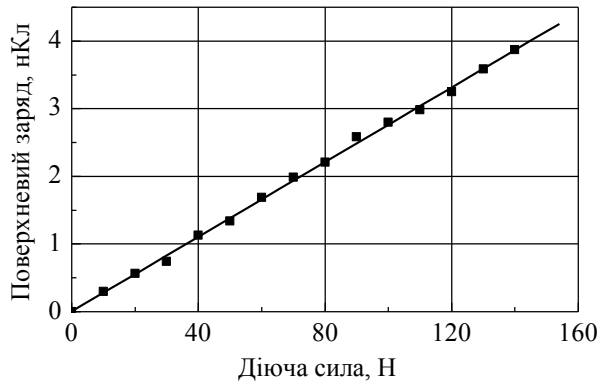


Рис.7.10 Залежність поверхневого заряду п'єзосенсора від навантаження

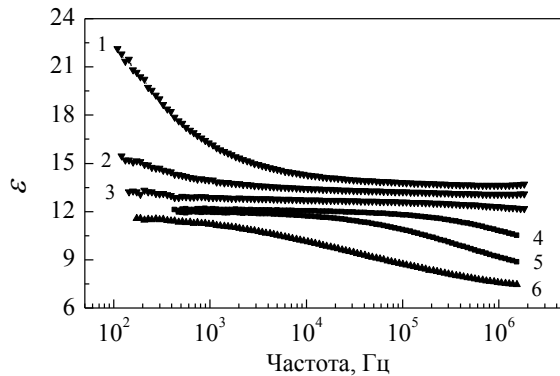


Рис. 7.11 Залежність діелектричної проникності від частоти при різних температурах (1 – 80 °C; 2 – 60 °C; 3 – 40 °C; 5 – 0 °C; 6 – (-20 °C))

Імпеданс, електроємність, діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат вимірювали методом діелектричної спектроскопії на змінному струмі. Сенсор поміщали в термостат ТО-19 з можливістю установки і підтримки постійної температури з точністю 0,5 °C в діапазоні від мінус 20 до +100 °C. В якості основного вимірювального приладу був використаний автоматичний аналізатор імпедансу 4192A фірми Хьюлетт-Пакард. Імпеданс, ємність і

$\text{tg}\delta$ вимірювали на частоті 1 кГц. Діапазон частот при вимірах ε становив від 100 Гц до 5 МГц.

Отримані такі значення імпедансу, ємності і фактора розсіювання: $Z=12$ кОм, $C=1360$ пФ, $\text{tg}\delta=0,018$. На рис. 7.11 показана частотна залежність діелектричної сталості в діапазоні від мінус 20 до + 80 °С, з якої видно, що спостерігається характерне для сегнетоелектричних полімерів збільшення ε при низьких частотах і високих температурах. При температурі мінус 20 °С значення ε знижені, і цю температуру можна прийняти за найнижшу в робочому діапазоні температур розроблюваних сенсорів.

7.13 Вплив температури на робочі характеристики сенсорів

Найбільш важливим зовнішнім фактором, що впливає на властивості сенсорів, є температура, тому були проведені детальні вимірювання температурної залежності основних параметрів. На рис. 7.12 і 7.13 наведені температурні залежності відносного відхилення ємності і п'єзоелектричного заряду, з яких видно, що при підвищенні температури дещо збільшується чутливість сенсорів, причому ця залежність зворотна до температури 80 °С.

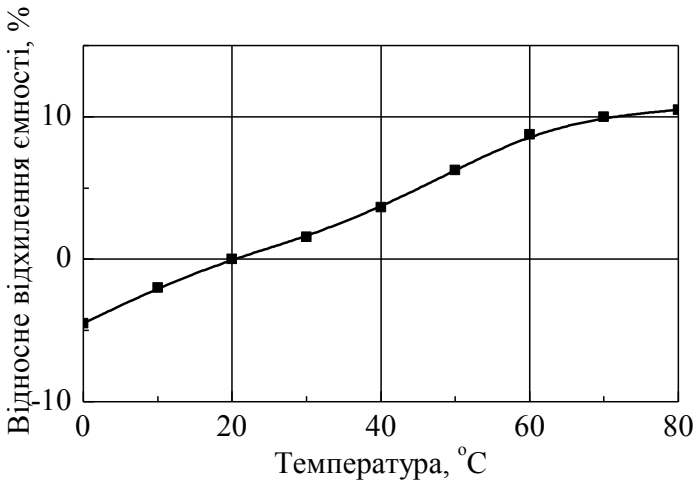


Рис.7.12 Залежність відносної зміни ємності п'єзосенсора від температури.

На підставі результатів по релаксації поляризованого стану,

максимальною робочою температурою сенсорів слід вважати 80 °С. Це обумовлено тим, що при температурах вище 80 °С відбувається необоротне зменшення величини залишкової поляризації, і відповідно п'єзо- і піроелектричних коефіцієнтів. Якщо після електризації проведений відпал плівок при температурі 70 °С, то, як впливає з рис. 7.3, п'єзоекоefficient стабільний при цій температурі протягом 1000 год випробувань. Підвищення температури експлуатації таких сенсорів призводить до деякого зменшення п'єзоактивності (на 12% при 80 °С і на 26% при 100 °С) протягом перших 10 год роботи, проте в подальшому зменшення п'єзоекоefficientу за 1000 год роботи при цих температурах не перевищує 2-3% (рис. 7.3).

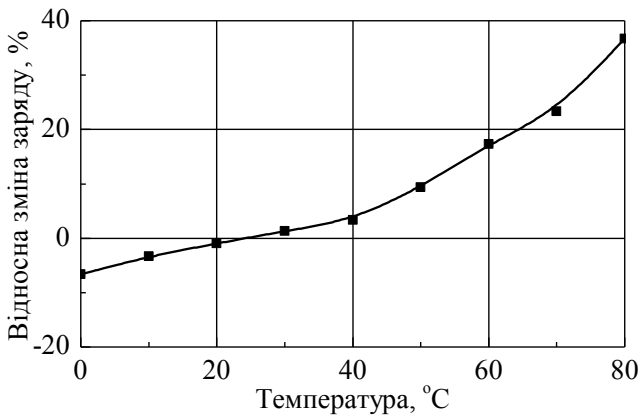


Рис. 7.13 Залежність відносної зміни п'єзоелектричного заряду сенсора від температури.

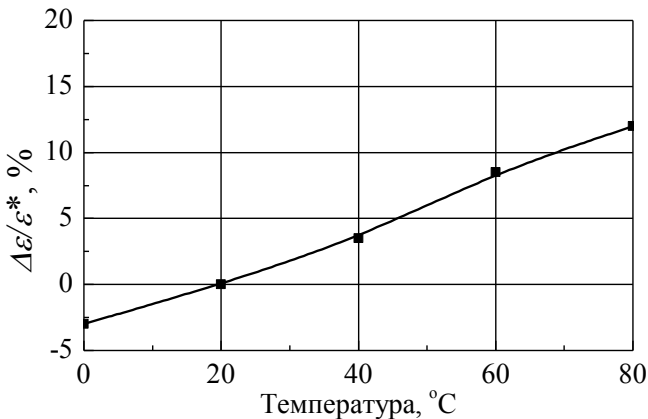


Рис. 7.14 Залежність відносної зміни діелектричної проникності від температури. ε^* – діелектрична проникність при 20 °С.

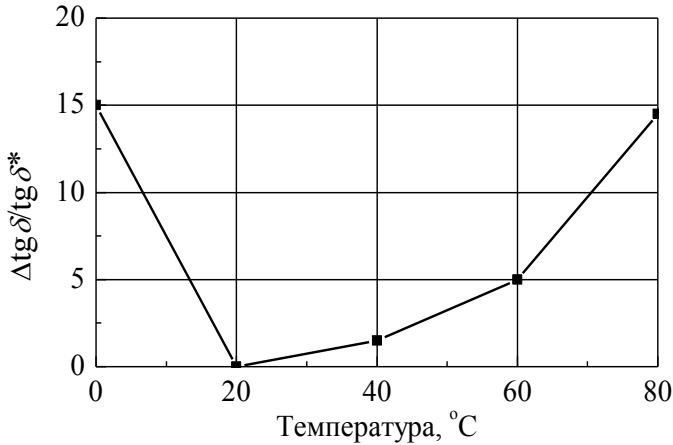


Рис. 7.15 Залежність відносної зміни тангенса кута втрат від температури. $\text{tg} \delta^*$ – тангенс кута втрат при 20 °С.

Як випливає з даних рис. 7.14-7.16, зі зміною температури відбуваються також незначні оборотні зміни діелектричної проникності, п'єзоефіцієнта d_{33} і тангенса кута діелектричних втрат, що слід визнати нормальним явищем, так як неприпустимими могли б бути тільки незворотні зміни робочих параметрів під дією температури, які в діапазоні температур від нуля до 80 °С на розроблених нами сенсорах не спостерігаються.

Оборотні ж зміни зазначених параметрів (наприклад, їх збільшення на ~15% при максимальній робочій температурі 80 °С) є допустимими і обумовлені фізичними процесами, які відбуваються при нагріванні сенсорів.

На закінчення в табл. 7.2 наведені порівняльні дані основних робочих характеристик сенсорів на основі плівок ПВДФ, які серійно випускаються фірмою Куреха (Японія), і розроблених нами. Фірма Куреха, як відомо, є провідною в світі в області розробки технології і випуску сегнетоелектричних полімерних плівок і сенсорів на їх основі. Всі режими отримання і обробки плівок, зокрема режими електризації, є секретом фірми і публікуються тільки остаточно отримані параметри.

Порівняння даних табл. 5.2. дозволяє зробити наступні висновки.

Таблиця 7.2

Порівняння параметрів і характеристик сенсорів

Властивість	Одиниця	Серійний	Розроблений
Матеріал сенсора	–	ПВДФ	ПВДФ
Виробник плівки	–	Куреха (Японія)	Пластполімер (Росія)
Товщина плівки	мкм	28	25
Тип плівки	–	двовісно-орієнтована	одновісно-орієнтована
Питома електроємність	пФ/см ²	380	410
Питома провідність	С/м	$1 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-12}$
Діелектрична проникність	–	13	12,5
Електрична міцність	МВ/м	180	180
Коерцитивне поле, E_c	МВ/м	50	50
Тангенс кута діелектричних втрат, $\tan \delta$	–	0,02	0,018
П'єзоефективність			
d_{33} ,	пКл/Н	30	32
d_{31} ,	пКл/Н	25	28
g_{31} ,	В·м/Н	0,18	0,17
g_{33} ,	В·м/Н	0,32	0,36
Пірокоефіцієнт, p	мкКл/м ² К	30	34
Електромеханічний коефіцієнт зв'язку k_{31}	%	12	13,5
Піроелектрична добротність p/ε	мкКл/(м ² К)	2,7	3,1

1. Застосування нами науково обгрунтованої напруженості поляляризуючого поля $E_p=160$ МВ/м, що значно перевищує коерцитив-

не поле і забезпечує при первинній електризації плівок, як показали наші дослідження, рівномірний розподіл сильної залишкової поляризації; збільшення тривалості первинної зарядки до 200 сек з метою більш повного використання другої повільної стадії формування поляризованого стану і застосування 4-6 циклів перемикавання поляризації перед початком збирання та експлуатації сенсорів дозволило підвищити величину і стабільність залишкової поляризації, що проявилось в поліпшенні експлуатаційних характеристик сенсорів, а саме в підвищенні на 12% $\rho_{\text{езо}}$ коефіцієнта d_{31} і на 14% величини піроелектричного коефіцієнта.

2. Підвищені значення $\rho_{\text{езо}}$ і пірокоефіцієнтів зумовили поліпшення таких важливих експлуатаційних характеристик сенсорів, як електромеханічний коефіцієнт зв'язку (13,5 проти 12%) і піроелектрична добротність (3,1 проти 2,7 мкКл/(м²К)).

3. Дослідження впливу навколишнього середовища на основні характеристики сенсорів показало, що незначні зміни показників, які спостерігаються, є допустимими, так як вони, по-перше, оборотні, і, по-друге, при підвищенні температури зміни відбуваються в бік поліпшення основних параметрів.

4. Виготовлені нами зразки сенсорів успішно пройшли випробування в різних умовах і показали високу стабільність робочих характеристик.

ВИСНОВКИ

Експериментально виявлені важливі особливості а також закономірності формування і релаксації поляризованого стану в полімерних сегнетоелектриках і композитах, що дозволило зробити наступні висновки:

Застосування розробленого і застосованого нами методу зондування параметрів релаксаційних процесів шляхом фракційної електризації у коронному розряді дозволило нам виявити трьохстадійний характер формування поляризації в полімерних сегнетоелектриках і вперше виявити аномальне збільшення стабільності електретного потенціалу з ростом його величини, пояснене зменшенням ефективної провідності внаслідок захоплення компенсуючих поляризацію зарядів.

Було показано, що в процесі електризації формується квазістаціонарна система, що складається з сегнетоелектричної поляризації і компенсуючих зарядів, взаємний вплив яких завжди прояв-

ляється в суттєвому уповільненні процесів електричної релаксації.

Встановлено, що для отримання в зразках сильної і стабільної залишкової поляризації необхідна наявність вільних носіїв заряду, які будучи захоплені на кордонах поляризованих зон, компенсують деполяризуюче поле, забезпечуючи тим самим високу стабільність поляризації. Також було доведено, що просторова неоднорідність поляризації обумовлена впливом об'ємного заряду, що формується як в результаті інжекції, так і поділу власних носіїв у зовнішньому полі. Вплив захоплених зарядів є настільки сильним, що отримання однорідної поляризації неможливо в плівках, електризованих попередньо в слабких і середніх полях.

Було встановлено, що вимірювання піроелектричного коефіцієнта методом теплової хвилі є простим і надійним методом зондування поляризованого стану і його стабільності в плівках полімерних сегнетоелектриків. Виявлено та пояснено деякі аномальні явища в сегнетоелектричних полімерах, такі як підвищена стабільність електретного потенціалу в сильно поляризованих плівках, N-подібний вид вольт-амперних характеристик, абсорбційних струмів і кривих термостимульованої поляризації.

Доведена спільність і подібність електрофізичних і поляризаційних процесів в полімерних сегнетоелектриках і в композитах на основі ПВДФ і сегнетокерамики, що обумовлені двухфазною структурою матеріалів і необхідністю нейтралізації деполяризуючого поля захопленими на міжфазних межах зарядами.

Застосування в більшості наших досліджень коронно-розрядного тріоду дозволило зробити процес електризації повністю контрольованим, оптимізувати величину отриманої поляризації і виконати віртуальне закорочування після закінчення електризації. На основі багатофакторного експерименту встановлені найкращі співвідношення таких параметрів, як температура і час електризації, а також потенціали коронуючого електроду і сітки. Була розроблена нова методика розподілу процесів релаксації гомозаряду і гетерозаряду в полімерних сегнетоелектриках; розроблена методика розподілу складових повного електричного зміщення при електризації плівок ПВДФ імпульсами напруги для виділення і аналізу поляризаційної складової і кінетики її формування.

При вимірюванні динаміки профілю поляризації в ПВДФ методом ПІСТ встановлено, що сформовану в середніх полях неоднорідність поляризації не можна усунути, навіть прикладаючи згодом дуже сильні поля, в той час як при первинній електризації в силь-

них полях формується однорідна поляризація, рівномірність якої потім зберігається при будь-яких перемикаваннях поляризації.

Детальний аналіз кривих повного електричного зміщення дозволив розробити і застосувати методику поділу його складових і виділення поляризаційної компоненти, а також виміряти ефективну провідність плівок ПВДФ, що істотно впливає на формування сегнетоелектричної поляризації.

Експериментальне вивчення перемикавання поляризації в ПВДФ показало, що очікуваний теоретично і фактичний час перемикавання відрізняються в 10^6 разів, що пояснено впливом повільних процесів, пов'язаних з провідністю і накопиченням зарядів на міжфазних межах. Про правильність зроблених висновків свідчать більш високі значення перемикненої поляризації і значно більш швидке її перемикавання в сополімері П(ВДФ-ТФЕ), що має більш високу кристалічність і майже 100% -вий вміст полярної β -фази. З порівняння експериментальної кривої перемикавання поляризації з розрахунковою знайдені ефективна рухливість, характеристичний час перемикавання поляризації і напруженість поля активації.

Експериментально були доведені спільність і подібність електрофізичних і поляризаційних процесів в полімерних сегнетоелектриках і в композитах, що обумовлене їх двофазною структурою і необхідністю нейтралізації деполаризуючого поля захопленими на міжфазних межах зарядами.

Були запропоновані і розраховані феноменологічні моделі процесів формування та релаксації поляризованого стану в різних умовах, що враховують і пояснюють неоднорідність поляризації, нелінійну залежність поляризації від поля і захоплення носіїв на кордонах поляризованих областей.

Розроблено і проаналізовано феноменологічну модель формування поляризованого стану в сегнетоелектричному полімері при постійному зарядному струмі, в якій важлива роль відводиться інжектованим носіям заряду, що створює неоднорідний розподіл об'ємного заряду і поля. Пояснений трьохстадійний характер процесу електризації плівок. Порівняння експериментальної і розрахункової кінетики потенціалу показало їх високу ступінь відповідності, що дозволяє вважати обґрунтованим припущення про глибоко захоплені інжектовані заряди, на основі чого побудована модель.

Розроблено і проаналізовано модель перемикавання поляризації в ПВДФ в режимі постійної напруги, що враховує двофазну структуру полімеру, наявність власної провідності і інжекції зарядів з

електроду, захоплення зарядів на кордонах поляризованих кристалів і їх звільнення в залежності від стадії процесу, часткову рекомбінацію звільнених зарядів і їх вторинне захоплення, залежність часу перемикавання сегнетоелектричної поляризації від напруженості поля, нелінійну залежність квазістаціонарної поляризації в кристалах від напруженості поля. Складена і вирішена система диференціальних рівнянь, що описують процес перемикавання поляризації, в якій в якості змінних використані напруженість поля в аморфній і кристалічній фазах, поляризація в кристалах, ефективна провідність і густина поверхневого заряду на міжфазних межах. З порівняння експериментальної кривої перемикавання поляризації з розрахункової знайдені такі параметри, як ефективна рухливість, характеристичний час перемикавання поляризації і поле активації. На підставі моделі пояснена відмінність між первинним формуванням поляризації в полімерному двофазному сегнетоелектрику і її перемиканням.

Розроблено та проаналізовано модель формування профілю поляризації в плівках ПВДФ в режимі постійної напруги, що створює в об'ємі або середнє поле, близьке до коерцитивного, або сильне поле, що істотно перевищує коерцитивне. У моделі врахована монополярна інжекція зарядів з негативного електроду, нелінійна залежність квазістаціонарної сегнетоелектричної поляризації від напруженості поля, рівняння Пуассона про взаємозв'язок заряду з градієнтом напруженості. Розраховані характер руху фронту інжекттованих зарядів і залежність від часу напруженості поля в зоні, що примикає до позитивного електроду. Пояснено формування неоднорідної поляризації в середніх полях і обґрунтовано утворення на кордоні поляризованої області шару глибоко захопленого заряду, який зберігається при перемиканні поляризації і призводить до спотворення рівномірності профілю поляризації і до неможливості його поліпшення шляхом додатку дуже сильних полів. Показано, чому при первинній електризації в сильних полях формується рівномірна залишкова поляризація.

На основі проведеного дослідження розроблені практичні рекомендації по режимах електризації сегнетоелектричних полімерів і композитів, що забезпечують отримання високої і стабільної залишкової поляризації. Докладно вивчені і описані основні технологічні операції створення сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків і особливості їх конструкції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Блинов Л. М., Буне А. В., Верховская К. А., et al. Сегнетоэлектричество на молекулярном уровне // Кристаллография. – 2003. – т. 49. – С. 1-14.
2. Гейвандов А.Р., Юдин С.Г., Фридкин В.М., Дюшарм С. О проявлении сегнетоэлектрического фазового перехода в сверхтонких пленках поливинилиденфторида // Физика твердого тела. – 2005, –т. 47, № 8. – С. 1528-1532..
3. Горохов А.В., Закржевский В.И. Электреты из ПВДФ, полученные в коронном разряде // Изв. ЛЭТИ, 1999, –т. 424. – С.86-88..
4. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков.–М.: Наука.– 1991.– 245 с.
5. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. – М.: МГУ, 1994.–192 с.
6. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах.– М.: Мир, 1984, ч.1.– 350 с., ч.2.– 368 с.
7. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер–пироэлектрическая керамика // Физика твердого тела. –2007. –т. 49, №5. – С.877-880.
8. Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Г. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда // Физика твердого тела. –2005. –т. 47, №4. –С. 686-690.
9. Кочервинский В. В., Волков В. В., Дембо К. А. Роль внутрицепных дипольных взаимодействий при формировании надмолекулярной структуры кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимеров // Физ. тв. тела, 2006, т. 48, вып. 6.– С. 1019-1021.
10. Кочервинский В. В., Сульянов С.Н. Структурообразование в кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимерах // Физ. тв. тела, 2006, – т. 48, вып. 6. – С.1016-1018.
11. Кузнецова Н. И., Верховская К. А., Гаврилова Н. Д., Лотонов А. М. Фазовые переходы в сегнетосегнетоэлектрических ленгмюровских пленках сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом разного состава. // Высокомолек. соед. Серия Б. –2002. –т. 44, – С. 1422-1426.
12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир. –1986. – 736 с.
13. Ламперт М. и Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М.: Мир, 2003. – 416 с.

14. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах.— Киев: Наукова думка, 1980.— 260 с.

15. Лотонов А. М. Диэлектрическая дисперсия в пленках Ленгмюра Блоджетт сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом. // Вестник Москов. университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2002. — №4. — С. 51-54.

16. Лущейкин Г.А. Новые полимер содержащие пьезоэлектрические материалы // Физ. тв. тела.— 2006.—т. 48, №6.— С. 963-964.

17. Лущейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990.— 176 с.

18. Певцов Е.Ф., Сигов А.С., Малето М.И., Свотина А.П. Комплексные измерения электрофизических характеристик структур на основе сегнетоэлектрических тонких пленок // ISTFE-14. —2002. — С. 166-170.

19. Петров В.М. Пироэлектрические свойства композиционных сегнетоматериалов // Изв. АН СССР, сер. физическая.— 1987,—т. 51, №10.— С. 1763-1766.

20. Розно А.Г., Громов В.А., Лухин А.С. Особенности кинетики объемного заряда электрического заряжения кристаллических полимеров // Высокомогл. Соед. А.—1992.—т. 34, №8.—С. 64-72.

21. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров.— Л.: Химия, 1986.— 224 с.

22. Селюк Б.В. Феноменологическая теория электретного эффекта в сегнетоэлектриках // Физ. тв. тела. —1988. —т. 30, №2. — С. 570-577.

23. Сергеева А.Е., Федосов С.Н. и др. Формирование поляризации и релаксационные явления в сегнетоэлектрических полимерах, электризованных в коронном разряде // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.— 2005.— №3.— С. 4—11.

24. Сергеева О.С., Вальдман В.В., Федосов С.Н., Бутенко А.Ф. Evolution of polarization in ferroelectric polymer thin films during initial poling and switching // Матер. Х Міжн. Конф. „Фізика і технологія тонких плівок“. Івано-Франківськ, 2005, Т.1, с. 382-383.

25. Сканапи Г.И. Физика диэлектриков. Область слабых полей.— М.: Физ.-мат. лит., 1958.— 907 с.

26. Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопических неупорядоченных средах Изд-во ЛКИ, 2007. 312 с.

27. Федосов С.Н., Сергеева А.Е., et al. Токи термостимулируемой деполяризации в пленках ПС, электризованных в коронном разряде // Вісник Одеського державного університету.—2003—т. 8, вип. 2. Фіз.—мат. науки. — с. 220-226.

28. Федосов С.Н., Сергеева А.Е. et al. Переключение поляризации

и пирозлектричество в поливинилиденфториде // Мат. Межд.конф. "Strategiczne Pytania Swiatowej Nauki –2008. Przemysl: Nauka i studia.– 2000.– С. 28-30.

29. Федосов С.Н., Сергеева А.Е. О природе пирозлектричества в поливинилиденфториде // Физ. тв. тела.–1989.–т. 31, №3.–С. 270-272.

30. Федосов С.Н., Сергеева А.Е., Скитер И.С., Семкова М.В. Электронно–лучевая электризация сегнетоэлектрических пленок П(ВДФ–ТФЭ) // Высокомолекулярные соединения.–1999.– т. 41, №1.– с. 7-11.

31. Федосов С.Н., Сергеева А.Е., Бутенко А.Ф. Пирозлектричество в композиционных материалах на основе ПВДФ и ЦТС // Матер. 27–й межд. Конф. „Композиционные материалы в промышленности“. Ялта, 2007, с. 356-358.

32. Хорошун Л.П., Маслов Б.П., Лещенко П.В. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композиционных материалов. – Киев: Наукова думка, 1989.– 208 с.

33. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика.– М.: Мир, 1994.– 288 с.

34. Al-Jishi R., Taylor P.L. Equilibrium polarization and piezoelectric coefficient in PVDF // J.Appl.Phys.–1985.–v.57.–P. 902-905.

35. Arkhipov V. I., Fedosov S. N., Khramchenkov D.V., Rudenko A. I. Dispersive transport in ferroelectric polymers // J. Electrostatics. –1989. – v. 22, no. 2. – P. 177-184.

36. Baise A. I., Lee H., Salomon R. E. Enhancement of pyroelectricity in a vinylidene fluoride–tetrafluoroethylene copolymer // Appl. Phys. Lett. –1975.–v. 26.– P. 428-436.

37. Bauer F. Advances in piezoelectric PVDF shock compression sensors // Proc. Int Symp. Electrets.–1999, P. 647–650.

38. Bauer F. Ferroelectric properties of PVDF polymer and VF₂/C₂F₃H copolymers: high pressure and shock response of PVDF gauges // Ferroelectrics.– 1991.–v. 115.– P. 247-266.

39. Bauer F. PVF₂ polymers: ferroelectric polarization and piezoelectric properties under dynamic pressure and shock wave action // Ferroelectrics.– 1983.–v. 49.– P. 231-240.

40. Bauer S. and Lang S. B. Pyroelectric polymer electrets // in Electrets /ed. Gerhard–Mulhaupt R., 3rd ed.–1999.–v. 2, Chapter 12.–Morgan Hill: Laplacian Press.– P. 252-261.

41. Bauer S. Method for the analysis of thermal–pulse data // Phys. Rev. B.– 1993.–v. 47.– P. 11049-11055.

42. Bauer–Gogonea S., Bauer S., Gerhard–Mulhaupt R. Monomorphs, bimorphs, and multimorphs from polar polymer electrets // Brazilian Journal of Physics, 1999, v. 29, no. 2.– p. 306-317.

43. Bihler E., Holdik K. and Eisenmenger W. Electric field-induced gas emission from PVDF films // *IEEE Trans. Electr. Insul.* –1989.– v. 22.– P. 207-210.

44. Bihler E., Holdik K. and Eisenmenger W. Polarization distribution in isotropic stretched or annealed PVDF films // *IEEE Trans. Electr. Insul.* – 1989.– v. 24, no. 5. – P. 541–545.

45. Bihler E., Neunann G., Eberle G., Eisenmenger W. Influence of charge injection on the formation of remanent polarization in P(VDF-TrFE) copolymers // *Annu. Rep. CEIDP.*– 1990.–P. 140-145.

46. Bloss P., Steffen M., Schäffer H., Guo-Mao Yang, Sessler G.M. Determination of the polarization distribution in electron-beam-poled PVDF using heat wave and pressure pulse techniques // *IEEE Tr. Diel. El. Insul.* –1996.– v. 3, no. 2.– P. 182-190.

47. Broadhurst M.G., Davies G.T. Ferroelectric polarization in polymers // *Ferroelectrics.*–1987.–v. 82.–P. 177-180.

48. Bur A.J. Resistivity of ultra drawn PVDF // *Annu. Rept. Conf. Elect. Insul. and Diel. Phenom.*, N.Y.–1992.–P. 156-161.

49. Burfoot G. C. and Taylor G. W. Polar dielectrics and their application (London: The Macmillan Press Ltd) 1979.–Ch. 12.

50. Capellades M. A., Laredo E., Bello A. Effect of the crystallinity on the dielectric properties of polyvinylidene fluoride // *Proc. IEEE Intern. Symp. Electr. Insul.*, 1994, P. 554– 558.

51. Chand S., Mehendru P.S. Electrical Conduction in PVDF Films // *J. Phys. D.*– 1986, v. 197, No. 5.– P. 857–859.

52. Collins R. E. Practical application of the thermal pulsing technique to the study of electrets // *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 51, no. 6, P. 2973–2786.

53. Dantras E., Ibos L., Dandurand J., Bernès A., Lacabanne C. Influence of electro-active organic materials physical structure on their electrical activities // *Proc. 12th Int. Symp. Electrets, ISE-12.*– 2005 .– P. 329 – 332.

54. Das Gupta D.K.(ed.) Ferroelectric polymers and ceramic-polymer composites –Trans. Publ. –1994 (2004). – 332 p.

55. Das-Gupta D. K. TSD currents in PVDF // *Ferroelectrics.*– 2001.– v. 211.– P. 165 – 170.

56. Das-Gupta D.K. Pyroelectricity in polymers // *Ferroelectrics.* – 1991, v.118, no.1–4.– P.165–189.

57. Davies G.T., Broadhurst M.G., Lovinger A.J., Furukawa T. Hysteresis in copolymers of VDF-TrFE // *Ferroelectrics.*–1987.–v. 81.–P. 73–81.

58. Davies G.T., McKinney J.E. Broadhurst M.G. Electric field-induced phase changes in PVDF // *J. Appl. Phys.*–1987.–v. 49, no.10.– P.4998–5002.

59. Day G.W., Hamilton C.A., Peterson R.L. Effect of poling conditions on uniformity of polarization in PVDF pyroelectric detectors // *Appl.*

Phys. Lett.— 1974, v. 24, no.10.— P. 456–458.

60. De Reggi A.S., Broadhurst M.C. Effect of space charge on the poling of ferroelectric polymer // *Ferroelectrics* – 1997.— v. 194, no. 3/4.—P. 351–361.

61. Eberle G. and Eisenmenger W. Thermal depolarization of PVDF: Anomaly at 180°C // *IEEE Trans. Electr. Insul.*— 2002.—v. 37, no. 4.— P. 768–772.

62. Eberle G., Schmidt H., Eisenmenger W. Polarization Dynamics in VDF-TrFE Copolymers // in *Electrets* /ed. Gerhard-Multhaupt R., 3rd ed.— 1999.—v.2, Chapter 11.—Morgan Hill: Laplacian Press.— P. 232–242.

63. Eisenmenger W. and Haardt M. Observation of charge compensated zones in PVDF films by piezoelectric acoustic step wave response // *Sol. State Comm.*— 1982.—v. 41.— P. 917–920.

64. Eisenmenger W., Haardt M. and Holdik K. Observation of charge compensated polarization zones in polyvinylidene fluoride (PVDF) by piezoelectrically generated pressure step wave (PPS) response // *IEEE Annual Report Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. (Piscataway)* 1982.— P. 52–57.

65. Eisenmenger W., Schmidt H. Internal charge generation in PVDF films during poling // *Proc. Int. Symp. Electrets*,—1999.—P. 635–638.

66. Eisenmenger W., Schmidt H., Dehlen B. Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride // *Brazilian Journal of Physics*, 1999, v. 29, no. 2.— p. 295–305.

67. Eliasson S. On TSD in PVDF in the temperature range –60 to 165 °C // *J. Phys. D.: Appl.Phys.*—1986.—v. 19, no. 10.—P. 1965–1972.

68. Elling B., Danz R. Interferometric and surface plasmon modulation in glass polymer hybrid waveguides // *Proc. Int. Symp. Electrets*.—1999 P. 701–704.

69. Elling B., Danz R., Weigel P. Reversible pyroelectricity in the melting and crystallization region of PVDF // *Ferroelectrics*.—1984.— v. 56, no. 3/4.—P. 179–186.

70. Faria R.M., Gross B. Radiation-induced conductivity of PVDF // *Proc. 5th Int. Symp. Electrets*. –N.Y. —1995. —P. 636–641.

71. Faria R.M., Jorge A., Oliveira Jr. O.N. Corona poling of PVDF // *J. Phys. D: Appl. Phys.*— 1993.— v. 23.— no. 7.— P. 2027–2034.

72. Faria R.M., Neto J.M.G., Oliveira O.N. Thermal studies on VDF/TrFE copolymers // *J. Phys. D –Appl.Phys.*—1994.—v. 27 ,no. 3.— P. 611–615.

73. Fatuzzo E. and Merz W. J. *Ferroelectricity*, (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972.— P. 240.

74. Fedosov S. N. Deep trapping of injected carriers in ferroelectric polymers // *Phys. Stat. Sol (a)*.— 1989.—vol. 115.— P. 293–300.

75. Fedosov S. N., Butenko A. F., Sergeeva A. E. Two components of depolarization currents in PVDF caused by relaxation of homo- and heterocharge // arXiv:0705.0149 .–2007. 6 pages, 3 figures.

76. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Eberle G. and Eisenmenger W. Polarization profiles in corona poled P(VDF–TFE) copolymer studied by piezoelectrically induced pressure step method // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1996.– v. 29 – P. 3122–3128.

77. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., et al Depolarization currents in fresh and aged corona poled P(VDF–TFE) films // arXiv:0704.3993 – 2007. 5 pages, 2 figures

78. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Giacometti J. A., Ribeiro P. A. Corona poling of a ferroelectric polymer (PVDF) // Proc. SPIE Polymers and Liquid Crystals.–1999.–v. 4017.–P. 53–58.

79. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Marat–Mendes J. N. Anomalous apparent conductivity of PVDF and PT:P(VDF–TrFE) composites // Ferroelectrics.– 2003.–v. 294, no.1, – P. 93–103.

80. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Zhang H. Thermally stimulated depolarization currents in PVDF, P(VDF–TFE) and P(VDF–TrFE) copolymers // Proc. 9th Int. Symp. Electrets, Shanghai, China, 1996, p. 902–907.

81. Fedosov S. N., von Seggern H. Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: influence of polarization and charge // J. Appl. Phys.–2008.–v. 103, no. 1.–P. 014105–014109.

82. Fedosov S.N. Deep trapping of injected carries in ferroelectric polymers // Phys. Stat. Solidi, Ser.A.–1989.–v.114, no. 2.–P. 435–443.

83. Fedosov S.N. Mobility and trapping of injected charge carriers in ferroelectric organic solids // Molec. Cryst. Liquid Cryst. –1993.–v. 230.–P. 61–66.

84. Fedosov S.N., Butenko A.F. Dynamics of polarization profiles in thin films of ferroelectric polymers // Труды 9–й Межд. Конф. по физике и технологии тонких пленок (МКФТТП–XI).– Ивано–Франковск.– 2007.– С. 45–46.

85. Fedosov S.N., Butenko A.F. Thermally stimulated depolarization of corona poled PVDF // Тези доповідей 2–ї Міжн. Конф. Сенсорна електроніка і мікросистемні технології (СЕМСТ–2). Одеса: Астропринт, 2006, с. 136.

86. Fedosov S.N., Sergeeva A.E. Model of polarization build–up during corona charging of ferroelectric polymers // J. Electrostatics.–1993. no. 30.– P. 39–46.

87. Fedosov, S. N. von Seggern, H. Back–switching of ferroelectric polarization in two–component systems // J. Appl. Phys.–2004.–v. 96, part 4.–p. 2173–2180.

88. Fridkin V., Ievlev A., Verkhovskaya K., et al. The switching in

one monolayer of the ferroelectric polymer // *Ferroelectrics*. – 2005. –v. 314. – C. 37–44.

89. Fridkin V.M., Vizdrik G. M., Yudin S.G. Ferroelectric switching of combined ultrathin Langmuir–Blodgett films // *Ferroelectrics*. –2003. – v. 285. – P. 377–380.

90. Fukada E. History and recent progress in pyroelectric polymer // *IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*.–2000.–v. 47, no. 6.–P. 1277–1290.

91. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers // *Phase Trans. Part B* 1989. – v. 18, no.3–4. – P. 143–211.

92. Furukawa T. Structure and functional properties of ferroelectric polymers // *Adv. Colloid Interface Sci.*– 1997.–v. 71.–P. 183–208.

93. Furukawa T., Nakajima T., Takahashi Y. Factors governing ferroelectric switching characteristics in thin films of VDF/TrFE copolymers // *Proc. Int. Symp. Electrets, ISE-12*. –2005. – P. 129–131.

94. Furukawa T., Seo N. Electrostriction as the origin of piezoelectricity in ferroelectric polymers // *Jpn. J. Appl. Phys.*–1990.–v. 29(4), 675–680.

95. Gaur M. S., Chaturvedi G. C. and Singh R. Prospects of polymers in sensor technology // *Proc. Int. Symp. Electrets*.–2005.– P. 374–377.

96. Gerhard–Mulhaupt R. Electric–field profiles in electron–beam–charged polymer electrets // *IEEE Annual Report Conf. Electr. Insul. Dielectr.Phenom. (Piscataway)* 1983.– P. 68–76.

97. Gerhard–Mulhaupt R. PVDF: A Piezo–, Pyro– and Ferroelectric Polymer and its Poling Behavior // *Ferroelectrics*.– 1997, v. 202, No. 3.– P. 385–396.

98. Gerhard–Mulhaupt R., Gross B., Sessler G.M. Recent progress in electret research // in *Electrets*, Springer–Verlag. – 1988. – P. 383–441.

99. Gerhard–Mulhaupt R., Sessler G. M., West J. E., Holdik K., Haardt M. and Eisenmenger W. Investigation of piezoelectricity distribution in PVDF by means of quartz– and laser–generated pressure pulses // *J. Appl. Phys.*– 1984.–v. 55.– P. 2769–2775.

100. Gerhard–Mulhaupt R., Wegener M. and Bergweiler S. Piezoelectric electret films as vibration sensors for musical instruments // *Proc. Int. Symp. Electrets*.–2005.– P. 404–407.

101. Giacometti J. A. and DeReggi A. S. Thermal pulse study of polarization distributions produced in PVDF by corona poling // *J. Appl. Phys.*– 1993.–v. 74.– P. 3357–3365.

102. Giacometti J. A., Fedosov S. and Costa M. M. Corona Charging of Polymers: Recent Advances on Constant Current Charging // *Brazilian Journal of Physics*.– 1999.– v. 29, no. 2.– P. 269–279.

103. Giacometti J.A., Campos J.S.C. Constant current corona triode with grid voltage control: application to polymer foil charging // *Rev. Sci.*

Instr. – 1999. –v. 70, no. 3. –P. 1143–1150.

104. Goel M. Photoelectret media for atmospheric nanosensors // Proc. Int. Symp. Electrets.–2005.– P. 435–437.

105. Gross B., J. Chem. Phys., -1949.—17.-P. 866 .

106. Gross B., von Seggern H., Mulhaupt G.R. Carrier mobilities in PVDF // J. Phys. D: Appl. Phys. –1986. –v. 18, no.12. –P. 2497–2504.

107. Gubkin A. N., Electrets (Nauka, Moscow, 1987).

108. Guo Y. et al. Charging characteristics of a copolymer of VDF–TFE // Jpn. J. Appl. Phys. –1992.–Part.2, v.31.– P. 1830–1835.

109. Guy I.L., Das Gupta D.K. Effect of space–charge on polarization reversal currents in a VDF–TrFE copolymer // Polymer International.– 1999.–v. 27, no.3.–P. 225–230.

110. Hahn B., Webdorff J., Yoon D. Y. Dielectric relaxation of the and its blends with poly(methyl methacrylate) // Macromolecules, 2005.– v.38, no.4. –P. 718–721.

111. Hasegawa R., Takahashi Y., Chatani Y. Crystal structure of three crystalline forms of PVDF // Polym. J.– 1982.–v.13.–P. 600–610.

112. Hicks J. S., Jones T. E. and Logan J. C. Ferroelectric properties of P(VDF–TFE) // J. Appl. Phys. –1978.– v.49.– P. 6092–6096.

113. Hilczar B., Kulek J., Smogor H. Pyroelectric response of dye–doped PVDF // Ferroelectrics .–1999.–v. 225.– P. 33– 40.

114. Hornsby A., Riggs J. H. et al. Finite element modeling of embedded piezoelectric sensors // Proc. Int Symp. Electrets.–1999, P. 651–654.

115. Huang C. Preparation of combined environmental sensors // Proc. Int. Symp. Electrets.–2005.– P. 396–387.

116. Hughes S.T., Piercy A.R. Reversible and irreversible currents in PVDF // J. Phys. D: Appl. Phys.– 1997.– v. 30.– No 4.– P. 1175–1182.

117. Ibar J. P. Fundamentals of thermally stimulated current and relaxation map analysis. LSP Press, Hew Canaan. 2003, 402 p..

118. Ibos L., Bernès A., Lacabanne C. Annealing or storage influence on pyroelectricity of ferroelectric PVDF and P(VDF–TrFE) copolymer // Ferroelectrics.– 2005.–v.320.– p. 15 – 21.

119. Ibos L., Bernès A., Teyssedre G., Lacabanne et al. Correlation between pyroelectric properties and dielectric behaviour in ferroelectric polymers // Ferroelectrics.–2000.– v. 238.– P. 163–170.

120. Ieda M., Mizutani T., Nagata T. Space charge induced TSD currents in PVDF // Annu. Rept. Conf. Elec. Insul. and Diel.Phenom. –N.Y. – 1994. – P. 162–178.

121. Ieda M., Mizutani T., Nagata T. Space charge induced TSD currents in PVDF // Annu. Rept. Conf. Elec. Insul. and Diel. Phenom.. – N.Y., 1994. – P. 399–404.

122. Kao K. C. and Hwang W. Electrical transport in solids (New

York: Pergamon Press) 1981.–Ch. 3

123. Karasawa N., Goddard W. A., Dielectric properties of polyvinylidene fluoride from molecular–dynamics simulations // *Macromolecules.*–1995.–v. 28.–P. 6765–6771.

124. Kaura T., Narh R., Perlman M.M. Simultaneous stretching and corona poling of PVDF films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1991. –v. 24. –P. 1848–1852.

125. Kepler R.G., Anderson R.A. Ferroelectric polymers // *Adv. Phys.*–1992.–v. 41,no.1.–P. –57.

126. Kochervinskii V. V. Mechanism of polarization and piezoelectric behavior in crystallizable ferroelectric polymers from the standpoint of propagation of soliton waves // *Высокомогл. соед. Сер. С.* –2006. –т. 48, no. 1. –С. 38–57.

127. Kochervinskii V.V. Electrophysical properties of ultrathin films of ferroelectric polymers // *Polymer Sci. B.* –2005. –v. 47, №3–4. –P. 75–103.

128. Koga K., Ohigashi H.. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers // *J. Appl. Phys.* 1986.–v. 59. –P. 2142–2150.

129. Koizumi N. Ferroelectric behavior and related physical properties of some copolymers of PVDF // *Key Eng. Mater.* –1994. –v. 92, no. 9. – P. 161–179.

130. Kulek J. and Hilczer B. Relation between the pyroelectric response and the dielectric heterogeneity of PVDF foil // *Ferroelectrics.*–1996.–v. 184. – P. 131– 140.

131. Kurts S.R., Hughes R.C. Radiation–induced photoconductivity in polymers // *J. Appl. Phys.* –1992. –v. 54, no. 1. – P. 229–237.

132. Kussner B. et al. Binding energies of trapped charges in PVDF // *Proc. 8th Int. Symp. Electrets, Paris, 1994, (Lauriflam, Paris, 1994) P. 594–599.*

133. Kussner B., Eberle G., Eisenmenger W., Fedosov S.N., Sergeeva A.E. Thermal stability of polarization in P(VDF–TFE) copolymer // *Journal of Materials Science Letters.*–1997.– v.16.– P. 368–378.

134. Lacabanne C., Chatain D., El Sayed T., Broussoux D., and Micheron F. Study of cooperative relaxation modes by TSD spectroscopy // *J. Non–Cryst. Solids.*– 1994, v. 172–174, N6.– P. 884–890.

135. Lampert M. A. and Mark P. *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, London, 2003.

136. Lando J. B. and Doll W. W. The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. The effect of head–to–head structure // *J. Macromol. Sci. Phys.* – 1968.–B2.– P. 205–218.

137. Lang S. B. and Das–Gupta D. K. J. Laser intensity modulation

method: technique for the determination of spatial distribution of polarization and space charge in polymer electrets // *J. Appl. Phys.*—1986.—v. 59.— P. 2151–2160.

138. Lang S. B., Muensit S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proces.* — 2006. — v. 85, no.2. — P. 125–134.

139. Lang S.B. Pyroelectricity: Fundamentals and application // *Ferroelectric Rev.*—2000.—v. 2.—P. 217–354.

140. Lang S.B. Two-dimensional thermal analysis of thin-film pyroelectric infrared detectors // *Ferroelectrics.*—2001.—v.258.—P. 297–302.

141. Leal Ferreira G. F. and Gerhard-Multhaupt R. Derivation of response equations for the nondestructive probing of charge and polarization profiles // *Phys. Rev.* —1990.—B 42.— P. 7317–7321.

142. Leal Ferreira G. F., Moreno A. R. A., Figueiredo M. T. Thermally stimulated depolarizations: disclosing an approximate universality // *J. Phys. D: Appl. Phys.*— 1996.—v. 29.— p. 3117–3121.

143. Leal Ferreira G. L. and Figueiredo M. T. Corona charging of electrets // *IEEE Trans. Electr. Insul.* —1992. —v. 27.— P. 719–738.

144. Legrand J.F. Morphology and structure of polymer electrets and ferroelectric polymers // *IEEE Trans. Electr. Insul.*—1993.—v. 28, no. 3.— P. 336–346.

145. Lewis E.L.V., Ward J.M. Study of the mechanical anisotropy in shear of high-draw, low-draw and voided PVDF // *J. Polym. Sci. B.*— 1989.—v. 27.— P. 1375–1388.

146. Lines M. E. and Glass A. M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press, Oxford, 1996).

147. Lovinger A. J. Poly(vinylidene fluoride) in Development in crystalline polymers, D. C. Bassett (ed.), Applied Science Publications, London and New Jersey, 2002.—P. 195–273.

148. Lovinger A. J., Davis D. D., Cais R. E. Compositional variation of the structure and solid state transformations in VDF–TFE // *Macromolecules.*— 1988.—v. 21.— P. 78–83.

149. Lovinger A.J. et al. Structural, dielectric and thermal investigation of the curie transition in VDF–TrFE // *J. Appl. Phys.* —1984.— v. 56.— P. 2412–2418.

150. Marcus M. A. Controlling the piezoelectric activity distribution in PVDF transducers // *J. Appl. Phys.*— 1981.—v. 52.— P. 6273.

151. Mizutani T., Ieda M. Electrical conduction in solid dielectrics // *IEEE Trans. Electr. Insul.* —1986. —v. 21, no. 6. — P. 833–839.

152. Mopsik F.J., De Reggi A.S. Poling behavior of PVDF at room temperature // *Appl. Phys. Lett.*— 1984.—v. 44, no.1.— P. 65–67.

153. Moreno R. A. and Gross B. J. Measurement of potential build-up

and decay, surface charge density and charging currents of corona charged polymer foil electrets // *Appl. Phys.* –1976.– v. 47.– P. 3397–3402.

154. Murayama N., Hashizume H. Persistent polarization in PVDF // *J. Polim. Sci.* –1986.–v. 14, no. 7– P. 989–1003.

155. Nalwa H. S (ed.) *Ferroelectric polymers: Chemistry, physics and applications*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1995, 183 p.

156. Neagu E. R., Hornsby J. S. and Das–Gupta D. K. Polarization and space charge analysis in thermally poled PVDF // *J. Phys. D: Appl. Phys.* –2002.–v. 35.– P. 1229–1235.

157. Neumann G., Bihler E., Eberle G., Eisenmenger W. Polarisation distribution in PVDF obtained by poling under constant current condition // *Annual. Meeting of CEIDP*, 1998.– P. 96–101.

158. Ng K.L., Chan H.L.W., Choy C.L. Piezoelectric and pyroelectric properties of PZT/P(VDF–TrFE) composites // *IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control.* –2000. – v. 47, no.6. – P. 1308–1315.

159. Ohigashi H. Properties and applications of ferroelectric single crystalline films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers // *Proc. Int. Symp. Electrets.*–1999. P. 615–622.

160. Pépin M.P. and Wintle H.J. Charge injection and conduction on the surface of insulators // *J. Appl. Phys.* –1998. –v. 83. – p. 5870–5879.

161. Phelan R. J., Peterson R. L., Hamilton C. A. and Day G. W. The polarization of PVF and PVF₂ pyroelectrics // *Ferroelectrics.*– 1974.–v. 7.– P. 375–387.

162. Ploss B. and Bianzano O. Probing of pyroelectric distributions from thermal wave and thermal pulse measurements // *Proc. 8th Intern. Symp. Electrets (Paris).*– 1994.–p. 211.

163. Ploss B. and Domig A., Static and dynamic pyroelectric properties of PVDF // *Ferroelectrics.*– 1994.–v. 159.–P. 263–268..

164. Regaqo M. P., Dirani E.A.T. et al Organic material as gas sensors for farm application // *Proc. Int. Symp. Electrets.*–2005.– P. 441–444.

165. Roh Y., Varadan V. V. and Varadan V. K. Characterization of all the elastic, dielectric, and piezoelectric constants of uniaxially oriented poled PVDF films // *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelctrics and Frequency Control.*– 2002.–v. 49.– p. 836–847.

166. Rollik D., Bauer S., and Gerhard–Mulhaupt R. Separate contributions to the pyroelectricity in polyvinylidene fluoride from the amorphous and crystalline phases, as well as from their interface // *J. Appl. Phys.*, 1999, v. 85, no. 6, – P. 3282–3288.

167. Rollik D., Kunstler W., Bauer S., Gerhard–Mulhaupt R. Pyroelectrical study of the polarization contributions from the amorphous and crystalline phases as well as from their interface in poly(vinylidene fluoride) // *Proc. 10th Int. Symp. Electrets*, 1999 – P. 51–54.

168. Sergeeva A.E., Fedosov S.N., et.al Evolution of polarization in ferroelectric polymer thin films during initial poling and switching // Матер. Х Міжн. Конф. „Фізика і технологія тонких плівок“. Івано-Франківськ, 2005, Т.1, с. 382–383.

169. Sessler G. M. (ed.). Electrets – v.1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 1999. – 437 p.

170. Sessler G. M., Das-Gupta D. K., DeReggi A. S., et. al. Charge dynamics in irradiated polymers // IEEE Trans. Electr. Insul.– 1992.–v. 27.– P. 872–886.

171. Sessler G.M., Berraisoul A. LIPP investigation of piezoelectricity distributions in PVDF poled with various methods // Ferroelectrics.– 1997.–v. 206, no. 3 4. – P. 489–496.

172. Sessler G.M., Das-Gupta D.K., et al. Piezo- and Pyroelectricity in Electrets // IEEE Trans. Electr. Insul.– 1992, v. 27, N4.– P. 872–897.

173. Shilling D., Dransfeld K., Bihler E., Holdik K. and Eisenmenger W. Polarization profiles of PVDF films polarized by a focused electron beam // J. Appl. Phys.– 1989.–v. 65.– P. 269–275.

174. Singh R., Tandon R. P., Sinha R. D. P. Dielectric and piezoelectric behavior of lead titanate/polymer composite // Proc. 12th IEEE Intern. Symp. Appl. Ferroelectrics.– 2004.– P. 504–508.

175. Sinha D. Dielectric behavior in Lead PZT–PVDF composite // Proc. 2nd Int. Conf. Conduct. and Breakdown Solids, Erlangen, 2003.– P. 227–231.

176. Smiths J. G., Automatic iterative evaluation of complex material constants in piezoelectric ceramics // IEEE Trans.Sonics Ultrason. –1976.– 23.–P. 393–402.

177. Southgate P. D. Room-temperature poling and morphology changes in pyroelectric PVDF // Appl. Phys. Lett. – 1976. – v. 28, no. 1. – P. 250–252.

178. Southgate P.D. Room-temperature poling and morphology changes in pyroelectric PVDF // Appl. Phys. Lett.– 1976, v. 28, no. 1.– P. 250–252.

179. Sussner H. and Dransfeld K. Importance of the metal-polymer interface for the piezoelectricity of PVDF // J. Polym. Sci. Phys. –1978.–v. 16.– p. 529–543.

180. Sussner H. The piezoelectric polymer PVF2 and its applications // Proc. IEEE Ultrasonics Symp. 1989 – P. 491–498.

181. Sussner H., Dransfeld K. Importance of the metal-polymer interface for the piezoelectricity of PVDF // J. Polym. Sci.: Polym. Phys.– 1988, v. 26, no. 4.– P. 529–543.

182. Swann W.F.G. Fundamentals in the behavior of electrets // J. Franklin Inst.– 1953.– v. 255, N6.– P. 513–530..

183. Takahashi Y. Ferroelectric domain structure a copolymer of VDF with TrFE // *Jpn J. Appl. Phys.* – 1994. – Part.I. – v. 33. – P. 202–208.

184. Tasaka S. and Miyata S. Effects of crystal structure on piezoelectric and ferroelectric properties of copolymer VDF–TFE // *J. Appl. Phys.* – 1985.– v. 57.– P. 906–910.

185. Tashiro K., Todakoro H., Kobayashi M. Structure and piezoelectricity PVDF // *Ferroelectrics.* – 1991. –v. 152, no. 1/4. – P. 167–175..

186. Teyssedre G. and Lacabanne C. Study of the thermal and dielectric behavior of P(VDF–TrFE) copolymers in relation with their electroactive properties // *Ferroelectrics.*– 1995.–v. 171.–P. 125–144.

187. Teyssedre G., Bernès A. and Lacabanne C. Temperature dependence of the pyroelectric coefficient in PVDF // *Ferroelectrics.*– 1994.–v. 160.– P. 67– 80.

188. Teyssedre G., Bernes A., Lacabanne C. Application of compensation law to TSD currents in PVDF and its copolymers // *J. Polym. Sci. B.*– 1995.– v. 31.– no. 8.– P. 2027–2036.

189. Teyssedre G., Bernes A., Lacabanne C. Correlations between pyroelectricity, thermal transitions and dielectric relaxation in PVDF and related copolymers // *Proc. 8th Int. Symp. Electrets.*– Paris, 1994.– P. 650–655.

190. Teyssedre G., Lacabanne C. Thermally stimulated depolarization currents in P(VDF–TrFE) // *Polymer.*– 1998.– v. 36.– no.11.– P.3641–3649.

191. van Turnhout J. Thermally stimulated discharge of polymer electrets.– Amsterdam: Elsevier, 1995. – 327 p.

192. von Seggern H. and Fedosov S. Conductivity induced polarization in a semicrystalline ferroelectric polymer // *IEEE Trans. Diel. Electr. Insul.*– 2004.– v. 11, No. 2.– P. 232– 241.

193. von Seggern H. and Fedosov S. N. Importance of screening charge dynamics on polarization switching in polyvinylidene fluoride // *Applied Physics Letters*, 2007 v. 91, no. 6.– P. 62914–62918.

194. von Seggern H. and Wang T. T. Field dependence of polarization in PVDF derived from quasi–stationary poling currents // *Annual Report Conf. Electr. Insul. Diel. Phenom.* 1994, Piscataway, P. 431–436.

195. von Seggern H. Fedosov S. N. Conductivity–induced polarization buildup in poly(vinylidene fluoride) // *Appl. Phys. Lett.*– 2002.–v. 81, no. 15.– P. 2830–2832.

196. von Seggern H., Fedosov S.N. A novel displacement component in PVDF and its role in ferroelectric switching // *IEEE Trans. Diel. Electr. Insul.*–2000.– v. 7, no. 4.– p. 543–550.

197. von Seggern H., Gross B., Berkley D.A. Constant hole schubweg in Teflon Fep // *Appl. Phys. A* – 1994.–v. 44, no. 1.–P. 163–166.

198. Wada Y., Hayakawa R. A model theory of piezo–and

pyroelectricity of PVDF electrets // *Ferroelectrics*.—1981.— v. 32, no. 1/4. — P. 115–119.

199. Wang H., Zhang Q.M., Cross L.E., Sykes A.O. Piezoelectric, dielectric and elastic properties of P(VDF-TrFE) // *J. Appl. Phys.*—1993.—v. 74.—P. 3394–3398.

200. Wang T.T., Sondhi M.M., von Seggern H. Dielectric hysteresis behavior in form 1 PVDF // *J. Appl. Phys.*—1987.—v. 62.— P. 4514–4517.

201. Wang C, Jun L. and Zonghan W. The discussion on the structure observation of the biological electret—fish scale // *Proc. Int. Symp. Electrets*.—2005.— P. 448–451.

202. Wisniewski C., Leal Ferreira G. F., Moura W. A. and Giacometti J. A. Study of ferroelectric polarization in poly(vinylidene fluoride) using the constant current method // *J. Phys. D: Appl. Phys.*—2000.— v. 33.— P. 2483–2488.

203. Womes M., Bihler E. and Eisenmenger W. Polarization dynamics in P(VDF-TRFE) // *IEEE Trans. Electr. Insul.* —1989.— v. 24.— P. 461–466.

204. Zhang G. J., Yoshida J., Sugita T. Dynamic probe of pyroelectricity of nonlinear optical polymer and theoretical analysis of its temporal response // *J. Appl. Phys.* — 2000.—v. 88, no. 3.—p. 1230–1235.

205. Zhang R. and Taylor P. L. Theory of ferroelectric–paraelectric transitions in VDF–TFE random copolymers // *J. Appl. Phys.* —1993.—v. 73.— P. 1395–1402.

206. Zhu G., D, Xu J., Yan X.J. at all A force modulation study on crystallization process in ferroelectric vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer films // *Thin Solid Films*. —2006. — V. 510, no. 1–2. — P. 181–183.