

Министерство образования и науки Украины
Одесская национальная академия пищевых технологий

А.Е. Сергеева, С.Н. Федосов

**ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ЗАРЯД
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ**

Одесса
2014

УДК 544.275.7-036.7

ББК 24.721.1

Сергеева Александра Евгеньевна

Поляризация и пространственный заряд в сегнетоэлектрических полимерах / А. Е. Сергеева, С. Н. Федосов; Одесская национальная академия пищевых технологий. – Одесса: типография ТЭС, 2014. - 346 с.

Рецензенты:

И. М. Викулин – доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики Одесской национальной академии связи, лауреат Государственной премии СССР, лауреат Государственной премии Украины.

В. Б. Роганков - доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой прикладной физики и электротехнологий Института холода, криотехнологий и экоэнергетики Одесской национальной академии пищевых технологий.

Рекомендовано к опубликованию решением Совета
Одесской национальной академии пищевых технологий,
Протокол № 5 от 6.12.2013 г.

В монографии рассматриваются физические процессы формирования и переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках и ее релаксация в изотермических и термостимулированных условиях. Получены важные экспериментальные и теоретические результаты, позволяющие понять природу указанных явлений и научно обосновать практические рекомендации по режимам электризации полимерных сегнетоэлектрических пленок, на основе которых разрабатываются пиро- и пьезоэлектрические сенсоры и преобразователи.

Книга предназначена для бакалавров, специалистов, магистров и научных сотрудников, работающих в области физики электретов, полимерных диэлектриков и сегнетоэлектриков.

ББК 24.721.1

УДК 544.275.7-036.7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
----------------------	----------

РАЗДЕЛ 1. ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

1.1. Сегнетоэлектричество в полимерах	8
1.2. Пьезоэлектрический эффект.....	15
1.3. Пирозлектрическая активность ПВДФ.....	28
1.4. Критический размер в сегнетоэлектрических полимерных пленках.....	38
1.5. Релаксорные терполимеры на основе ВДФ.....	47
1.6. Эффективная проводимость пленок ПВДФ.....	50
1.7. Производство пьезополимерных пленок в СНГ.....	52
1.8. Структура и свойства поливинилиденфторида его сополимеров.....	61
1.9. Обзор последних исследований сегнетоэлектрических полимеров учеными СНГ.....	90
1.10. Некоторые свойства пьезополимерных пленок на основе ВДФ.....	96
1.11. Пьезополимерные пленки, не содержащие ВДФ.....	101
1.12. Применение полимерных сегнетоэлектриков.....	107
Литература к разделу 1.....	116

РАЗДЕЛ 2. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

2.1. Кинетика электретного потенциала.....	128
2.1.1. Кинетика электретного потенциала при электризации методом постоянного зарядного тока	128
2.1.2. Кинетика электретного потенциала при электризации прямоугольными импульсами тока.....	131
2.1.3. Изотермический и термостимулированный спад электретного потенциала.....	136
2.1.4. Частичное восстановление электретного потенциала при размыкании короткозамкнутых электризованных пленок ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТФЭ).....	140

2.2. Вольтамперные характеристики и аномальные абсорбционные изотермические токи.....	143
2.3. Термостимулированная поляризация и ее переключение.....	150
2.4. Релаксация гомо- и гетерозаряда в изотермических и термостимулированных условиях.....	158
2.5. Релаксационная токовая спектроскопия.....	166
2.5.1. Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) и его разновидности.....	167
2.5.2. Инверсия тока ТСД при одном виде релаксаторов.....	174
2.5.3. Резистивно-емкостной метод повышения чувствительности и информативности метода термостимулированной деполяризации.....	178
2.5.4. Токи термостимулированной деполяризации в ПВДФ...	180
2.6. Процессы изотермической и термостимулированной релаксации в сегнетоэлектрических композитах «полимер-керамика»...	186
2.6.1. Термостимулированная поляризация и деполяризация композитов.....	186
2.6.2. Влияние проводимости полимерной матрицы и режима электризации на пьезоактивность композитов ПВДФ-ЦТС.....	189
2.6.3. Электретные свойства неполярной полимерной матрицы.....	194
2.6.4. Релаксационная токовая спектроскопия методом термических окон.....	198
2.6. 5. Диэлектрическая спектроскопия.....	210
2.6.6. Температурно-частотная спектроскопия полимерных сегнетоэлектриков и композитов.....	220
2.6.7. Методика расчета диэлектрической проницаемости аморфной и кристаллической фазы ПВДФ.....	230
2.6.8. Нелинейные диэлектрические свойства П(ВДФ-ТФЭ)...	232
Литература к разделу 2.....	239

РАЗДЕЛ 3. ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

3.1. Метод пьезоэлектрически генерируемой ступеньки давления (ПГСД).....	245
--	-----

3.2. Метод индуцированного мощным лазером импульса давления (ЛИИД).....	248
3.3. Метод термической волны, индуцированной лазером с модулированной интенсивностью (ЛМТВ).....	252
3.4. Динамика профиля поляризации в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) при электризации и переключении в средних полях, близких к коэрцитивному.....	256
3.5. Невозможность полного переключения неоднородно поляризованного сегнетоэлектрического полимера.....	261
3.6. Динамика профиля поляризации в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) в сильных полях.....	263
3.7. Профили поляризации в электризованных в коронном разряде пленках П(ВДФ-ТФЭ).....	265
3.8. Термическая стабильность поляризации и ее распределения по толщине.....	281
3.9. Электронно-лучевая электризация сегнетоэлектрических полимеров.....	287
3.10. Сравнение и анализ экспериментальных методов изучения профиля поляризации и объемного заряда в сегнетоэлектрических полимерах.....	291
Литература к разделу 3.....	300

РАЗДЕЛ 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

4.1. Феноменологическая модель формирования поляризованного состояния в полимерном сегнетоэлектрике при постоянном зарядном токе.....	306
4.2. Модель переключения поляризации в ПВДФ в режиме постоянного напряжения.....	316
4.3. Модель формирования профиля поляризации в режиме постоянного напряжения.....	333
Литература к разделу 4.....	346

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы бесспорно установлено, что многие полимерные пленки обладают способностью сохранять в течение длительного времени избыточный заряд и остаточную поляризацию. Именно этим объясняются еще до конца не использованные возможности их широкого применения в технике в качестве источников постоянного электрического поля, пьезо- и пироэлектрических преобразователей.

Некоторые полимерные материалы в виде механически ориентированных и поляризованных в электрическом поле пленок являются полярными текстурами, в которых проявляются сегнетоэлектрические свойства, и наблюдаются пьезоэлектрический и пироэлектрический эффекты. Среди них наибольший практический интерес представляют поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры. При вытяжке пленок из этих полимеров на 300...400% в них образуются особая конформация, и при последующей поляризации в сильном электрическом поле пленки приобретают свойства сегнетоэлектрика и пьезоэлектрика.

Огромный рост в использовании микропроцессоров увеличил спрос на различного рода датчики и сенсоры. Сегодня пьезо- и пироэлектрические датчики на основе сегнетоэлектрических полимеров являются одной из самых быстрорастущих технологий, и имеется \$ 18 миллиардный рынок датчиков во всем мире. Как и в любой новой технологии, имеется огромное количество применений, где сегнетоэлектрические пьезопленки используются для изготовления датчиков. Через десятки лет с момента открытия пьезоэлектричества и сегнетоэлектричества в полимерах практические применения составляют длинный список, и скорость коммерциализации технологии непрерывно ускоряется.

В 1960-х годах исследователи обнаружили слабый пьезоэлектрический эффект в китовой кости и сухожилиях. После этого начался интенсивный поиск других органических материалов, которые могли бы демонстрировать пьезоэлектричество. В 1969 году Каваи обнаружил очень высокую пьезоактивность в поляризованной фторполимерной пленке поливинилиденфторида (ПВДФ) [1.1]. Были обнаружены и другие материалы, такие как нейлон и ПВХ, обладающие пьезоэффектом, но ни один из них не имел таких высоких значений пьезоэлектрического коэффициента, как ПВДФ и

его сополимеры, названные пьезоэлектрическими полимерными пленками, или просто пьезопленками.

Несколько позднее было установлено, что ПВДФ является сегнетоэлектриком [1.2]. ПВДФ, как и некоторые другие сегнетоэлектрические материалы, является также пирозэлектриком, производя электрический заряд в ответ на изменение температуры. ПВДФ сильно поглощает инфракрасное излучение с длиной волны 7-20 мкм, соответствующей длине волны теплового спектра человеческого тела. Соответственно, ПВДФ и его сополимеры являются полезным материалом для изготовления датчиков движения человека, а также пирозэлектрических датчиков для более сложных применений, таких как видеоконные камеры ночного видения и датчики профилирования лазерного луча. Недавно был продемонстрирован инфракрасный прибор, который идентифицирует отпечаток пальца с помощью пирозэффекта, которым обладает сегнетоэлектрический пьезополимер.

Новые сополимеры ПВДФ, разработанные в течение последних лет, расширили применение пьезоэлектрических полимерных сенсоров. Эти сополимеры могут работать при более высоких температурах (135 °C), и были изготовлены новые формы датчика, такие как цилиндр и полушарие. Стало возможным получение очень малых толщин пленок вплоть до одного или нескольких монослоев.

Нами было установлено, что остаточная поляризация в сегнетоэлектрических полимерах находится в неразрывной связи с пространственным зарядом, который может располагаться как на поверхности, так и в объеме полимерного образца. Именно поэтому такие материалы часто относят к разряду электретов. Однако наличие сегнетоэлектричества и связь поляризации с пространственным зарядом делает полимерные сегнетоэлектрики функциональными электроактивными материалами особого рода.

Основной материал, содержащийся в монографии, получен авторами в результате многолетних исследований, проводимых на кафедре физики Одесской национальной академии пищевых технологий. При описании полимерных сегнетоэлектриков, которым посвящена настоящая монография, целесообразно рассмотреть вначале основные физические явления, лежащие в основе их работы, к которым, в первую очередь, относятся сегнетоэлектричество, пьезоэффект и пирозэлектричество.

РАЗДЕЛ 1

ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

1.1. Сегнетоэлектричество в полимерах

Сегнетоэлектриком называют диэлектрик, имеющий два или большее число стабильных (или метастабильных) состояний с различной ненулевой электрической поляризацией при нулевом внешнем электрическом поле; эту поляризацию называют спонтанной. Чтобы вещество считалось сегнетоэлектриком, необходимо, чтобы поляризацию можно было переключить между различными состояниями с помощью внешнего электрического поля, которое изменяет относительную энергию этих состояний благодаря связи поля с поляризацией. Определяющим признаком сегнетоэлектричества является возможность переключения между различными стабильными или метастабильными состояниями при приложении импульсов электрического поля.

Концепция электрической поляризации является, таким образом, ключом к пониманию сегнетоэлектричества. Для конечных систем электрическая поляризация определяется как дипольный момент, рассчитываемый из плотности заряда, деленный на объем. Для бесконечного кристалла определение поляризации как объемной характеристики сформулировать гораздо сложнее. Решением этой задачи, называемым «современной теорией поляризации», является определение поляризации через интеграл тока, протекающего в процессе перехода из одного состояния в другое [1.3].

Классическая книга Лайнса и Гласса [1.4] до сих пор остается весьма полезной, несмотря на то, что она опубликована в 1977 г. В недавно переведенной монографии [1.3] обобщены материалы, иллюстрирующие изменение актуальных направлений исследований в области физики сегнетоэлектриков на границе двух веков. В частности рассматриваются также сверхтонкие сегнетоэлектрические полимерные пленки.

Сегнетоэлектричество находится в состоянии непрерывного развития. Идет постоянный процесс как углубления знаний в этой области физики диэлектриков, так и расширение возможностей практического применения уникальных свойств сегнетоэлектриков. На границе двух веков произошел качественный прорыв по обоим

этим направлениям. С одной стороны, в теории сегнетоэлектричества обозначилось существенное расширение возможностей применения классической теории Ландау для описания свойств наноразмерных объектов. Увеличилось количество работ, связанных с расчетами из первых принципов, позволяющих подойти к выяснению природы сегнетоэлектрических явлений. С другой стороны, сильно расширились возможности экспериментального исследования физических свойств, структуры объемных и наноструктурированных сегнетоэлектриков. Прорывным направлением стало исследование и применение сегнетоэлектриков в виде тонких полимерных пленок и композитов на основе полимеров и сегнетокерамики.

Сегнетоэлектричество

Сегнетоэлектрики – это особый класс диэлектриков, обладающих в определенном диапазоне температур спонтанной поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий [1.4-1.8]. Структуру сегнетоэлектрика можно представить как результат фазового перехода кристалла с искажением структуры из неполярной структуры в полярную. Как правило, наблюдается фазовый переход непосредственно между сегнето- и параэлектрической (более симметричной) фазами. Особенностью всех сегнетоэлектриков является относительная близость структур пара- и сегнетоэлектрической фаз. Изменения средних положений ионов при возникновении спонтанной поляризации обычно гораздо меньше, чем межионные расстояния. Поэтому спонтанная поляризация сегнетоэлектриков легко изменяется под влиянием внешних воздействий - электрических полей, упругих напряжений, изменений температуры. С этим связаны весьма высокие (по сравнению с обычными диэлектриками) значения диэлектрической проницаемости, а также пьезоэлектрических и пирозэлектрических постоянных.

Сегнетоэлектрические свойства были впервые обнаружены у кристаллов сегнетовой соли (1921), а затем у дигидрофосфата калия (1935). Интенсивные исследования сегнетоэлектриков начались в 1945, когда были обнаружены сегнетоэлектрические свойства керамики BaTiO_3 - родоначальника обширного семейства сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. В 60-х гг. прошлого века начались исследования несобственных

сегнетоэлектриков, в середине 70-х г.г.- сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой. В настоящее время известны несколько сотен сегнетоэлектриков, среди которых находятся и интересующие нас полимерные сегнетоэлектрики.

Для описания свойств сегнетоэлектриков в области фазовых переходов обычно используется теория Ландау, конкретизированная Гинзбургом применительно к сегнетоэлектрикам. Теория исходит из факта существования фазового перехода при понижении температуры до точки Кюри ($T = T_k$). Характерной особенностью перехода является исчезновение некоторых элементов симметрии, связанное со смещением из симметричных положений определённых типов атомов в кристаллической решётке. Совокупность этих смещений связана с параметром порядка η , который равен нулю при $T > T_k$.

В феноменологической теории термодинамический потенциал Φ кристалла рассматривается как функция компонент параметра порядка. Для собственного одноосного сегнетоэлектрика, свободного от механических напряжений, в электрическом поле E термодинамический потенциал Φ равен:

$$\Phi = \Phi_o(T) + \frac{1}{2} \alpha (T - T_k) P_z^2 + \frac{1}{4} \beta P_z^4 - E_z P_z \quad (1.1)$$

Здесь E_z , P_z - компоненты векторов поляризации P и электрического поля E вдоль полярной оси кристалла z .

Равновесные свойства сегнетоэлектриков могут быть получены путём определения равновесных значений P_z из условия минимума термодинамического потенциала Φ по отношению к этим величинам. Анализ приводит к зависимостям от температуры T компонент параметра порядка η , спонтанной поляризации P_z , диэлектрической проницаемости ϵ , теплоёмкости c_p . Так, спонтанная поляризация для собственных сегнетоэлектриков равна:

$$P_z = \pm \left[-\frac{\alpha(T - T_k)}{\beta} \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

Диэлектрическая проницаемость в собственных сегнетоэлектриках при фазовом переходе 2-го рода следует закону Кюри - Вейса: $\epsilon_{zz} = C/(T - T_k)$, где C - постоянная. В несобственных

сегнетоэлектриках ε_{zz} испытывает скачок при $T = T_k$. В обоих случаях теплоёмкость c_p изменяется в точке фазового перехода скачком.

Поведение сегнетоэлектриков в области $T \sim T_k$, следующее из теории Ландау, экспериментально в основном подтверждается, а имеющиеся расхождения связываются с дефектами кристаллической структуры и флуктуационными эффектами. С позиций современной теории фазовых переходов 2-го рода, теория Ландау не полностью учитывает нарастание флуктуации параметра порядка η при $T \rightarrow T_k$. Поэтому она неверна в непосредственной близости к T_k . В результате зависимости характеристик кристалла от T оказываются вблизи T_k неаналитическими. Область, где отклонения от предсказаний теории Ландау велики, в большинстве случаев узка, но тем не менее следует ожидать вблизи T_k , например, отклонений от закона Кюри - Вейса.

Из уравнений (1)-(2) следует, что в полярной фазе (при $T < T_k$) равновесные значения спонтанной поляризации P , отвечающие минимуму термодинамического потенциала Φ , могут быть положительны («+») и отрицательны («-»). Это означает, что в полярной фазе есть несколько направлений для вектора P : для одноосных сегнетоэлектриков - 2, для трёхосных сегнетоэлектриков - 6 (по два вдоль каждой из эквивалентных кристаллографических осей).

Существует несколько энергетически эквивалентных вариантов структуры полярной фазы (которые могут быть переведены одна в другую теми преобразованиями симметрии, которые исчезают при фазовом переходе). Это объясняет возможность разбиения сегнетоэлектриков на домены - области с различным направлениями P . В несобственных сегнетоэлектриках возможны, кроме того, домены с одним направлением P , но различающиеся другими структурными характеристиками, т. е. знаком η (так называемые антифазные домены). Характер равновесной доменной структуры определяется требованием минимума полной энергии кристалла. В полярной фазе идеального сегнетоэлектрика при полной компенсации однородных по объёму электрических и упругих полей (т. е. в электрически закороченном и механически свободном образце) доменная структура энергетически невыгодна, т. к. образование границы между доменами увеличивает энергию кристалла (поверхностная энергия доменной стенки положительна).

В незакороченных образцах разбиение на домены энергетически выгодно, так как возрастание энергии доменных стенок

компенсируется уменьшением энергии электростатического взаимодействия между различными частями кристалла. Ввиду дальнodelствующего характера электростатического поля его значение в данной точке определяется распределением поляризации во всём объёме образца, его формой и размерами, условиями на границах. Поэтому расчёт равновесной доменной структуры в сегнетоэлектриках, даже для образцов простейших форм, представляет собой сложную задачу, пока окончательно не решённую. Сложен и ожидаемый характер доменной структуры, так как согласно теории, она должна измельчаться («ветвиться») вблизи поверхности кристалла.

Однако доменная структура, отвечающая предсказаниям теории для идеального сегнетоэлектрика, практически никогда не наблюдается. При образовании доменной структуры важную роль играет предыстория образца, например условия прохождения через точку Кюри T_k в неравновесных условиях при первом охлаждении кристалла после его выращивания при повышенных температурах, а также дефекты кристаллической структуры. Кроме того, во многих сегнетоэлектриках на характер доменной структуры сильное влияние оказывает экранирование электрического поля за счёт перераспределения свободных носителей заряда и перезарядки локальных центров.

Перестройка доменной структуры сегнетоэлектриков под действием поля E определяет характер зависимости $P(E)$ (рис. 1.1),

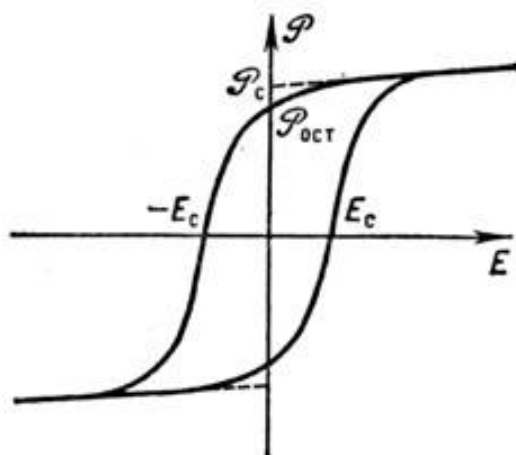


Рис. 1.1 Зависимость поляризации сегнетоэлектриков от электрического поля в полярной фазе; E_c - коэрцитивное поле, $P_{ост}$ - остаточная поляризация, P_c - спонтанная поляризация

имеющей вид петли гистерезиса. В сильном поле кристалл

становится однодоменным, при последующем уменьшении поля до нуля поляризация остаётся отличной от нуля и обращается в 0 только при приложении достаточно большого поля противоположного знака (коэрцитивное поле E_c). Величина спонтанной поляризации P_c может быть определена по петле гистерезиса линейной экстраполяцией зависимости $P(E)$ к значению $E = 0$.

Изменение структуры неполярной фазы, переводящее её в полярную фазу, может быть описано как смещение ионов, сопровождающееся деформацией их электронных оболочек, или упорядочение некоторых ионных групп, занимающих в неполярной фазе несколько эквивалентных положений. В первом случае принято говорить о фазовых переходах (системах) типа смещения, во втором - типа порядок - беспорядок. Чёткой границы между этими двумя типами систем не существует, поскольку в любом случае речь идёт об усреднённой по времени структуре. Фактически системы типа порядок - беспорядок можно выделить тем, что в них имеются ионы, для которых среднеквадратичное отклонение от среднего положения аномально велико.

Свойства двух предельных типов систем отличаются количественно; различны и механизмы сегнетоэлектрических фазовых переходов в них. Для сегнетоэлектриков типа смещения характерно наличие в спектре колебаний кристаллической решётки «мягкой моды» - предельного оптического колебания, частота которого ω_0 сильно уменьшается при приближении к точке перехода неполярная - полярная фаза.

Причины неустойчивости кристаллической решётки относительно смещений ионов, приводящей к спонтанной электрической поляризации, сложны, так как связаны с учётом всех сил, действующих между ионами. Для ионных кристаллов особую роль играют кулоновские силы; в частности, диполь-дипольные взаимодействия ионов могут вносить дестабилизирующий отрицательный вклад в суммарную потенциальную энергию кристаллической решётки.

Несмотря на традиционные представления о природе сегнетоэлектрических свойств, уровень понимания сущности явления пока недостаточен. В частности, не решена общая проблема предсказания свойств кристалла исходя из его химического состава и структуры. Не существует методов расчёта констант гамильтонианов для сегнетоэлектриков типа смещения или типа порядок -

беспорядок; нельзя привести ни одного примера, когда открытие нового сегнетоэлектрика шло бы по пути направленного получения вещества с заранее заданными свойствами и температурой фазового перехода.

Тем не менее, количество сегнетоэлектриков непрерывно увеличивается, главным образом за счёт поиска новых материалов среди соединений, близких по составу и структуре к известным сегнетоэлектрикам. Появляются и новые классы сегнетоэлектриков; в некоторых типах полимеров обнаружено дипольное упорядочение, близкое к сегнетоэлектрическому, создаются композиционные материалы, свойства которых можно направленно изменять, варьируя состав сегнетоэлектрического наполнителя и полимерной матрицы, а также характера связности. В полимере поливинилиденфториде и его сополимерах молекулярные диполи, присоединенные к полимерному скелету, могут быть ориентированы в электрическом поле с образованием решетки, обнаруживающей макроскопическую поляризацию.

Сегнетоэлектрический полимер обладает постоянной электрической поляризацией, направление которой может быть изменено на противоположное под действием электрического поля. Именно поэтому такие полимеры относят к классу сегнетоэлектриков. В полимере диполи в обычном состоянии ориентированы случайным образом, но в случае приложения постоянного электрического поля происходит ориентирование диполей, что и приводит к сегнетоэлектрическому поведению материала. Для того, чтобы этот эффект происходил, кристаллическая фаза полимера должна иметь температуру ниже точки Кюри.

Для того, чтобы была электрическая поляризация, направление которой может быть изменено, сегнетоэлектрические полимеры должны быть полностью или частично кристаллическими материалами, как и обычные неорганические сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрические полимеры являются электретами, т.е. диэлектрическими материалами, которые поляризуются под действием приложенного электрического поля или тепловой энергии. Сегнетоэлектрические полимеры попадают в категорию сегнетоэлектрических материалов, известных как материалы, в которых присутствует преобразование типа «порядок-беспорядок». После ПВДФ были обнаружены многие другие полимеры, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. К ним относятся,

прежде всего, сополимеры винилиденфторида, а также, например, нечетные нейлоны.

Чтобы получить более управляемый региоспецифический синтез полимера, была предложена сополимеризация. Один из этих способов заключается во введении прекурсорного полимера, полученного путем сополимеризации ВДФ или с 1-хлор-2,2-дифторэтиленом или с 1-бром-2,2-дифторэтиленом. В результате формируется региоизомер ПВДФ. Чтобы свести к минимуму потенциальную энергию цепей, связанную с внутренним стерическим и электростатическим взаимодействием, происходит вращение вокруг единичных связей в цепи ПВДФ. Существуют два наиболее благоприятные крутильные механизма связи: транс (T) и гаус (G^\pm). В случае " T ", замещающие группы находятся под углом 180° друг к другу. В случае " G^\pm ", заместители находятся под углом $\pm 60^\circ$ друг к другу.

Молекулы ПВДФ содержат два атома водорода и два атома фтора в повторяющихся звеньях, так что имеется широкий выбор различных конформаций. Тем не менее, барьеры для вращения относительно высоки, поэтому цепи могут быть стабилизированы в благоприятной конформации, отличной от имеющей наинизшую энергию. Полярные конформации в полимерах являются важнейшим фактором, который приводит к появлению сегнетоэлектрических свойств.

1.2. Пьезоэлектрический эффект

Пьезоэлектрический эффект, описываемый тензором третьего ранга, – это совокупность явлений, прямо пропорционально связывающих механические напряжения (растяжения или сжатия), описываемые тензором второго ранга, с электрическим полем (поляризацией) – векторным свойством.

Пьезоэлектрический эффект в кристаллах был обнаружен в 1880г. братьями Пьером и Жаком Кюри, наблюдавшими возникновение на поверхности пластинок, вырезанных при определённой ориентировки из кристалла кварца, электростатических зарядов под действием механических напряжений. Эти заряды пропорциональны механическому напряжению, меняют знак вместе с ним и исчезают при его снятии. Образование электростатических зарядов на поверхности диэлектрика и возникновение электрической поляризации внутри него в результате воздействия механического

напряжения были названы прямым пьезоэлектрическим эффектом.

Чтобы обнаружить пьезоэлектрические заряды, на поверхности пленки наносят металлические электроды. При разомкнутой цепи между электродами при деформации появляется разность потенциалов. При замкнутых электродах образуются индуцированные заряды, равные по величине поляризационным зарядам, но противоположные им по знаку, и в цепи, соединяющей электроды, в процессе деформации возникает ток.

Наряду с продольным пьезоэлектрическим эффектом существует также поперечный пьезоэлектрический эффект. Он заключается в том, что при сжатии или растяжении вдоль оси Y возникает поляризация вдоль оси X и на тех же гранях появляются поляризационные заряды. При этом оказывается, что знаки зарядов на каждой грани при сжатии вдоль Y (в поперечном эффекте) такие же, как при растяжении вдоль оси X (в продольном эффекте).

Пьезокерамическим эффектом обладают все сегнетоэлектрики, т.е. вещества, имеющие спонтанную переключаемую поляризацию [1.9]. Гинзбургом было показано, что необходимое и достаточное условие существования спонтанной поляризации сводится к тому, чтобы сила дипольного взаимодействия превышала упругую силу, возвращающую ион в положение равновесия. Если ион имеет несколько положений равновесия в пределах элементарной ячейки, то неравенство может всегда реализоваться даже при небольших внутренних полях. Если же имеется только одно положение равновесия, то для удовлетворения неравенства необходимо, чтобы внутренние поля были велики.

В сегнетоэлектриках в отсутствие внешних механических и электрических напряжений не обнаруживается спонтанная поляризация, что объясняется наличием доменов, каждый из которых имеет различное направление спонтанной поляризации. Пьезоэлектричество в этом состоянии также не проявляется.

При приложении внешнего поля с ростом его напряженности электрический момент вначале будет расти линейно только за счет поляризации, индуцированной внешним полем. В этой области напряженностей поля полидоменный сегнетоэлектрик ведет себя аналогично обычным диэлектрикам, имеющим, линейную зависимость поляризации от напряженности электрического поля.

При дальнейшем увеличении напряженности поля начинается переполаризация доменов, причем чем больше увеличивается

напряженность поля, тем большее число доменов вовлекается в процесс переполяризации. Зависимость P от E становится нелинейной. При некотором значении поля поляризация во всех доменах будет направлена по полю. Для получения численного значения спонтанной поляризации P_c необходимо экстраполировать участок насыщения кривой до значения $E = 0$.

При изменении знака поля процесс переполяризации будет происходить аналогичным образом, и при напряженности поля, равной коэрцитивной, поляризация кристалла будет равна нулю. Далее с изменением напряженности внешнего поля зависимость поляризации от внешнего поля для полидоменного образца будет выражаться петлей гистерезиса. Таким образом, к основным характерным особенностям сегнетоэлектрических кристаллов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, можно отнести:

1. Наличие спонтанной поляризации в определенном диапазоне температур, ограниченном температурой Кюри.

2. Наличие гистерезисной зависимости поляризации P от поля E .

3. Наличие доменной структуры при температурах ниже T_k .

Именно в сегнетоэлектриках наблюдаются высокие значения пьезоэлектрических модулей и пьезоэлектрических коэффициентов.

Пьезоэффект и электрострикция

Если центры положительных и отрицательных зарядов в элементах структуры не совпадают, то имеется электрический момент элемента и поляризация в отсутствие внешнего электрического поля. Однако эта поляризация не проявляется, так как она компенсируется зарядами на поверхности. При деформации положительные и отрицательные заряды смещаются друг относительно друга, и поэтому, изменяется поляризация. Это изменение и проявляется в прямом пьезоэлектрическом эффекте.

Величины возникших зарядов пропорциональны приложенной к кристаллу силе. Знак заряда при этом зависит от типа кристаллической структуры. Поскольку пьезоэлектрический эффект характеризуется полярным вектором и проявляется под воздействием centrosymmetric (неполярного) тензора напряжений второго ранга, то это свойство возникает только в кристаллах, лишенных центра инверсии, т. е. имеющих полярные направления и принадлежащих к одному из 20 ацентричных классов симметрии.

Величина вектора поляризации P (и пропорциональная ей поверхностная плотность пьезоэлектрических зарядов σ) пропорциональна величине механических деформаций. Коэффициент пропорциональности называется пьезоэлектрическим модулем. Он может быть как положительным, так и отрицательным. Пьезоэлектрический эффект возникает не только при деформации одностороннего растяжения, но и при деформациях сдвига.

Наряду с пьезоэлектрическим эффектом существует и обратное ему явление: в пьезоэлектрических материалах возникновение поляризации сопровождается механическими деформациями. Поэтому, если на металлические электроды подать электрическое напряжение, то материал под действием поля поляризуется и деформируется.

Существование обратного пьезоэффекта следует из закона сохранения энергии. На обратный пьезоэффект очень похоже явление электрострикции, заключающееся в некотором изменении размеров любого диэлектрика при наложении на него электрического поля. При электрострикции относительное изменение размеров пропорционально квадрату напряженности электрического поля. Величина деформации не зависит от знака напряженности E , и поэтому обратного эффекта не существует, т. е. наложение механических напряжений не создает электрического поля в материале.

Электрострикционный эффект чрезвычайно слабый. В то же время в случае пьезоэлектрического эффекта приложение механического напряжения приводит к возникновению довольно сильной поляризации. Если сила меняет знак, то поляризация также меняет знак. Пьезоэлектрический эффект обратим, т. е. у пьезоэлектрика, помещенного в электрическое поле, происходит изменение геометрических размеров. Это и есть обратный пьезоэлектрический эффект. Обратный пьезоэлектрический эффект, в отличие от электрострикции, чувствителен к знаку приложенного поля. Кроме того, электрострикция возникает у диэлектрика любой структуры и происходит даже в жидкостях и газах, в то время, как пьезоэлектрический эффект наблюдается только в некоторых твёрдых диэлектриках.

Пьезоэлектричество появляется только в тех случаях, когда упругая деформация кристалла сопровождается смещением центров положительных и отрицательных зарядов элементарной ячейки

кристалла, т. е. когда она вызывает индивидуальный дипольный момент, который необходим для возникновения электрической поляризации диэлектрика под действием механического напряжения. В структурах, имеющих центр симметрии, никакая однородная деформация не сможет нарушить внутреннее равновесие кристаллической решётки и, следовательно, пьезоэлектрическими являются только кристаллы тех классов, у которых отсутствует центр симметрии. Отсутствие центра симметрии является необходимым, но не достаточным условием существования пьезоэлектрического эффекта, и поэтому не все ацентричные кристаллы обладают им.

Пьезоэлектрический эффект не может наблюдаться в твёрдых аморфных и скрытокристаллических диэлектриках (почти изотропных), так как это противоречит их сферической симметрии. Исключение составляют случаи, когда они становятся анизотропными под влиянием внешних сил и тем самым частично приобретают свойства одиночных кристаллов.

До сих пор пьезоэлектрический эффект не находит удовлетворительного количественного описания в рамках современной атомной теории кристаллической решетки. Даже для структур простейшего типа нельзя хотя бы приближённо вычислить порядок пьезоэлектрических постоянных.

В настоящее время разработана феноменологическая теория пьезоэффекта, связывающая деформации и механические напряжения с электрическим полем и поляризацией в кристаллах. Установлена система параметров, определяющих эффективность кристалла как пьезоэлектрика. Пьезоэлектрические коэффициенты (пьезомодули) рассмотрены в следующем параграфе.

Так как все пьезоэлектрические материалы анизотропны, то диэлектрическая проницаемость, модуль упругости Юнга и пьезоэлектрические модули зависят от ориентации. Кроме того, они зависят от того, закреплены образцы или свободны (от граничных условий при деформации).

Пьезоэлектрические коэффициенты

Поскольку пьезоэлектрический материал является анизотропным, физические константы включают как направление приложенной механической или электрической силы, так и направления, перпендикулярные к приложенной силе. Следовательно, каждая

константа, как правило, имеет два индекса, которые указывают направления двух связанных величин, таких как механическое напряжение (сила, деленная на площадь) и относительное удлинение (изменение длины, деленное на первоначальную длину образца) в случае упругости. Направление положительной поляризации обычно считают совпадающим с направлением оси Z прямоугольной системы осей X , Y и Z . Направления X , Y , Z представлены соответственно индексами 1, 2 или 3, а сдвиг относительно одной из этих осей представлен индексами 4, 5 или 6, соответственно. Ниже приведены определения наиболее часто используемых констант в пьезоэлектриках. Пьезоэлектрический зарядовый коэффициент d , пьезоэлектрический коэффициент напряжения g и диэлектрическая проницаемость ϵ являются температурно-зависимыми величинами.

Пьезоэлектрический зарядовый коэффициент d - это поляризация в расчете на единицу механического напряжения (T), приложенного к пьезоэлектрическому материалу или, альтернативно, это механическая деформация (S) пьезоэлектрического материала на единицу приложенного электрического поля. Первый индекс в d указывает направление поляризации, создаваемой в материале при электрическом поле E , равном нулю или, альтернативно, это направление приложенной напряженности поля. Второй индекс указывает направление приложенного механического напряжения или индуцированной деформации, соответственно. Поскольку деформация создается в пьезоэлектрическом материале с помощью приложенного электрического поля, то коэффициент d является важным показателем пригодности материала для применения в приборах с зависящими от деформации параметрами (исполнительные механизмы, приводы).

Таким образом, d_{33} - это индуцированная поляризация в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) на единицу механического напряжения, приложенного в направлении 3 или индуцированная деформация в направлении 3 на единицу напряженности электрического поля, приложенного в этом же направлении 3.

Коэффициент d_{31} - это индуцированная поляризация в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) на единицу механического напряжения, приложенного в направлении 1 (перпендикулярно направлению, в котором образец поляризован) или индуцированная деформация в направлении 1 на

единицу напряженности электрического поля, приложенного в направлении 3.

Пьезоэлектрический коэффициент напряжения g - это напряженность поля, генерируемого пьезоэлектрическим материалом на единицу приложенного механического напряжения или, альтернативно, это механическое напряжение, возникающее в пьезоэлектрическом материале, на единицу приложенного электрического смещения. Первый индекс в g указывает направление электрического поля, генерируемого в материале или направление приложенного электрического смещения. Второй индекс указывает направление приложенного механического напряжения или индуцированной деформации, соответственно. Поскольку напряженность индуцированного электрического поля, создаваемого пьезоэлектрическим материалом в ответ на приложенное напряжение, то величина g важна для оценки пригодности материала для изготовления датчиков (сенсоров).

Таким образом, g_{33} - это индуцированная напряженность электрического поля в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) на единицу механического напряжения, приложенного в направлении 3 или индуцированная деформация в направлении 3 на единицу электрического смещения, приложенного в направлении 3.

Коэффициент g_{31} - это индуцированная напряженность электрического поля в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) на единицу механического напряжения, приложенного в направлении 1 (перпендикулярно направлению, в котором образец поляризован) или индуцированная деформация в направлении 1 на единицу электрического смещения, приложенного в направлении 3.

Упругая податливость s - это деформация, возникающая в пьезоэлектрическом материале на единицу приложенного механического напряжения. Для направлений 11 и 33 упругая податливость является величиной, обратной модулю упругости (модулю Юнга Y). s^D - это податливость при постоянном электрическом смещении; s^E - это податливость при постоянном электрическом поле. Первый индекс указывает направление механической деформации, второй - направление механического напряжения.

Коэффициент s_{11}^E – это упругая податливость для механического напряжения в направлении 1 (перпендикулярно направлению, в котором образец поляризован) и соответствующая деформация в направлении 1 при постоянной напряженности электрического поля (короткое замыкание).

Коэффициент s_{33}^D – это упругая податливость для механического напряжения в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) и соответствующая деформация в направлении 3 при постоянной величине электрического смещения (разомкнутая цепь, холостой ход).

Модуль Юнга Y является показателем жесткости (упругости) материала. Y определяется как величина механического напряжения, приложенного к материалу, деленная на величину полученной деформации в том же направлении

Электромеханический коэффициент связи k является показателем эффективности, с которой пьезоэлектрический материал преобразует электрическую энергию в механическую энергию или наоборот – механическую энергию в электрическую. Первый индекс в k обозначает направление, вдоль которого находятся электроды, второй индекс указывает направление, вдоль которого прилагается или возникает механическая энергия.

Значения k , указанные в спецификации поставщиков, обычно являются теоретическими максимальными значениями. На низких входных частотах типичная пьезоэлектрическая керамика может конвертировать 30...75 % энергии, поставляемой к нему, в зависимости от направлений приложенных сил.

Высокие значения обычно желательны для эффективного преобразования энергии, но k не учитывает ни диэлектрических потерь или механических потерь, ни восстановления необработанной энергии. Точной мерой эффективности является отношение преобразованной полезной энергии, поставляемой пьезоэлектрическим элементом к полной энергии, потребленной элементом. По этому показателю хорошо сконструированные пьезоэлектрические керамические элементы могут показывать эффективность, превышающую 90% .

Коэффициент k_{33} соответствует электрическому полю в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) и продольным колебаниям в направлении 3 (стержень, длина которого больше десяти диаметров).

Коэффициент k_t соответствует электрическому полю в направлении 3 и колебаниям в направлении 3 (тонкий диск, размеры поверхности которого больше по сравнению с толщиной ; $k_t < k_{33}$)

Коэффициент k_p соответствует электрическому полю в направлении 3 (параллельно направлению, в котором образец поляризован) и радиальным колебаниям в направлениях 1 и 2 (оба направления перпендикулярны направлению, в котором образец поляризован) (тонкий диск)

Коэффициент диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ материала – это тангенс угла диэлектрических потерь. Он определяется отношением активной проводимости к реактивной проводимости в параллельной цепи, измеренной с помощью импедансного моста. Значения $\operatorname{tg} \delta$ обычно определяются на частоте 1 кГц.

Электреты и пьезоэлектричество

В 20-х годах прошлого столетия, когда появились первые электреты, стало ясно, что действие электрического поля на вещество, находящееся в жидком состоянии, вызывает ориентирование в направлении поля молекул, обладающих постоянным электрическим моментом благодаря их высокой подвижности в этом состоянии. При затверждении материала в поле диполи теряют подвижность, оставаясь ориентированными в преимущественном направлении. Остающаяся у диполей результирующая ориентация обуславливает постоянную поляризацию диэлектрика (результирующий дипольный момент единицы объема). Было установлено также, что помимо поляризации возможно задержание в материале реальных зарядов, обычно накапливающихся вблизи поверхностей электрета. При деформации таких электретов возможно появление пьезоэлектричества.

Бродхарст и Девис [1.10] подробно рассмотрели различные модели пьезоэлектричества в электретах и сформулировали 4 основные требования, которым должны удовлетворять полимеры, чтобы их пьезо- и пирозлектрические свойства были хорошо выражены:

1. Материал должен иметь в своем составе молекулярные диполи: чем больше момент диполей и чем выше их концентрация, тем лучше.

2. Должен существовать какой-то способ ориентирования

системы диполей; чем выше степень ориентирования, тем лучше.

3. Должен существовать какой-то способ закрепления системы диполей после их выстраивания; чем выше стабильность, тем лучше.

4. Приложенные нагрузки должны вызывать деформацию материала; чем больше деформация, тем лучше. Оценка этих условий для данного полимера требует большого числа данных по молекулярным и макроскопическим свойствам и структурам.

Авторы [1.10] подробно остановились на двух различных типах синтетических полимеров — аморфных и полукристаллических. Примером аморфного полимера, который может быть сделан пьезо- и пирозлектриком, является поливинилхлорид (ПВХ). Структурная единица материала полярна с эффективным дипольным моментом $3,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,1 Д). Наибольший интерес среди полукристаллических полимеров представляют ПВДФ, ПВФ и их сополимеры. Эти полимеры кристаллизуются во многом аналогично полиэтилену, поскольку атомы фтора в противоположность более крупным атомам хлора ближе по размеру к атомам водорода, поэтому не особенно мешают регулярной упаковке в кристалл.

Типичное значение молекулярной массы для ПВДФ имеет порядок 10^5 , что отвечает длине растянутой цепи около 0,5 мкм с полным числом повторяющихся структурных единиц 2000. Толщины ламелл составляют по порядку величины 10^{-8} м, поэтому каждая молекула оказывается многократно изогнутой внутри одной и той же ламеллы. После растягивания в несколько раз образец становится ориентированным, и ламеллы оказываются перпендикулярными направлению растяжения, а молекулы — параллельными этому направлению. Представляющий наибольший интерес в связи с пьезоэлектрическими применениями полимер ПВДФ содержит около 50 % кристаллической фазы.

Термодинамические определения пьезоэффекта

Пьезоэлектричество и пирозлектричество — это свойства, формально описываемые термодинамикой следующим образом. Пьезоэлектрические константы dm_j составляют тензор, компоненты которого получаются двукратным дифференцированием гиббсовской свободной энергии G по компонентам вектора напряженности электрического поля E и тензора напряжений T [1.10]

$$d_{mj} = \left[\frac{\partial^2 G(\mathbf{E}, \mathbf{T}, T)}{\partial E_m \partial T_j} \right]_T \quad (1.3)$$

Данный материал считается пьезоэлектрическим, если значение второй производной достаточно велико, так что его удастся измерить. Материал считается пироэлектрическим, если хотя бы одна из компонент вектора пироэлектрических коэффициентов

$$p_m = \left[\frac{\partial^2 G(\mathbf{E}, \mathbf{T}, T)}{\partial E_m \partial T} \right]_T \quad (1.4)$$

имеет достаточную для измерения величину. Будучи составленными из вторых производных от свободной энергии, эти коэффициенты имеют много общего с такими хорошо известными величинами, как коэффициенты теплового расширения и сжимаемости, как теплоемкость и диэлектрический тензор. Как и перечисленные, в измерениях с переменной нагрузкой они оказываются комплексными величинами; если же изучается временной отклик на однократное возбуждение, то они обнаруживают релаксационное поведение.

Поскольку порядок выполнения дифференцирования в (1.3) и (1.4) безразличен, то можно написать также

$$d_{mj} = (\partial D_m / \partial T_j)_{T, \mathbf{E}} = (\partial S_j / \partial E_m)_{T, T} \quad (1.5)$$

и

$$p_m = (\partial D_m / \partial T)_{\mathbf{E}} = (\partial \Sigma / \partial E_m)_T \quad (1.6)$$

Здесь T , S — тензоры напряжений и деформаций, D — электрическое смещение, E — напряженность поля, T — температура, Σ — энтропия. Индексы пробегают значения: $j = 1, \dots, 6$, $m = 1, 2, 3$.

Часто коэффициенты d называют коэффициентами пьезоэлектрической деформации. Если же в качестве независимой переменной в (1.1) вместо напряжения T выбрана деформация S , то соответствующие коэффициенты обозначают посредством e и называют коэффициентами пьезоэлектрического напряжения. Можно определить и еще две пьезоэлектрические константы h и g , взяв в качестве независимых переменных в (1.3) D и S и D и T .

Следует подчеркнуть, что приведенные выше соотношения отвечают заданию таких термодинамических величин, как напряженность электрического поля и тензор механических напряжений. В то же время реально в экспериментах задаются такие контролируемые величины, как электрические напряжения и силы. Значения производных при постоянной силе или напряжении отличаются от значений, отвечающих заданию напряженности и тензора напряжений. Поэтому при обработке экспериментальных результатов выписанные соотношения следует применять с известной осторожностью.

Общепринятой стала практика рассмотрения экспериментально определяемых пьезо- и пироэлектрических коэффициентов, соответствующих равенствам

$$d = \frac{1}{A} (\partial Q / \partial T)_{T, E=0} \quad (1.7)$$

$$p = \frac{1}{A} (\partial Q / \partial T)_{T, E=0} \quad (1.8)$$

При обсуждении пьезоэлектричества очень важное значение имеет вопрос о кристаллической симметрии материала. Очевидно, что изотропный аморфный материал не может являться ни пьезо-, ни пироэлектриком, так как электрический отклик на механическую нагрузку будет одинаковым во всех направлениях. Если же в образце создана преимущественная ориентация молекулярных диполей, то центра симметрии уже нет, поэтому образец будет обнаруживать и пьезо-, и пироэлектрические свойства. Полимерные пленки, особенно из полукристаллических полимеров, часто подвергают растяжению, что приводит к преимущественному выстраиванию длинных молекул полимера вдоль направления растяжения. Затем их электризуют в перпендикулярном поле, заставляя диполи выстраиваться перпендикулярно направлению растяжения и по нормали к плоскости пленки. В результате имевшаяся в нерастянутой пленке изотропия в ее плоскости устраняется.

Направления осей обычно выбирают так: направление растяжения пленки – ось 1 или (x), перпендикулярное ему направление в плоскости пленки – ось 2 или (y), направление электризующего поля и результирующего электрического момента, перпендикулярное поверхностям пленки (направление ее толщины) –

ось 3 или (z). Для такого образца можно ожидать следующих отличных от нуля компонент пьезоэлектрического тензора d_{mj} и пирозэлектрического вектора p_m

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

$$p = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

Бродхарст и Девис [1.10] рассмотрели аморфные полимеры, полукристаллические полимеры (ПВДФ), нелинейные эффекты, сегнетоэлектричество, пространственные заряды и делают неправильный, на наш взгляд, вывод о том, что диполи, сформированные из пространственных зарядов путем их накапливания на межфазных границах в процессе электризации, имеют моменты, направленные против моментов молекулярных диполей, поэтому их присутствие подавляет пьезо- и пирозэлектричество материала.

В заключительных выводах [1.10] отмечают, что некоторые полимеры удастся сделать пьезо- и пирозэлектрическими путем электризации их в достаточно сильных электрических полях. Пьезо- и пирозэлектричество этих образцов являются истинными, и их происхождение не связано с такими эффектами, как электрострикция, проводимость, электромеханический эффект, или с движением проводников в поле пространственных зарядов.

Пьезоэлектриками могут быть два различных типа полимеров. Аморфные полимеры оказываются пьезо- и пирозэлектриками по причине возникновения отличной от нуля дипольной поляризации в аморфной фазе полимера, причем этот процесс является неравновесным, но кинетически стабильным. Полукристаллические полимеры становятся пьезоэлектриками при выстраивании полярных сегнетоэлектрических кристаллитов, растворенных в аморфной фазе. Для обоих типов полимеров дипольная модель дает правильные значения и зависимости пьезо- и пирозэлектрических коэффициентов от температуры и давления, согласующиеся с экспериментальными данными.

Главный вклад в изменение поляризации образцов вносят изменения их размеров. Захваченные внутри полимера пространственные заряды не дают больших пьезо- и пироэлектрических токов. Повышение степени ориентирования молекул и удаление ионных примесей должны вызывать примерно двукратное усиление коэффициентов в ПВДФ по сравнению с типичными, сообщавшимися до сих пор значениями. Чувствительность аморфных и полукристаллических полимеров ограничивается главным образом величиной дипольного момента единицы объема и пробойными значениями напряженности поля.

Развитые до настоящего времени модели и расчеты до конца еще не выверены, и необходимы дальнейшие исследования в этой области.

1.3. Пироэлектрическая активность ПВДФ

Под пироэлектрическим эффектом понимают круг явлений, связанных с обратимыми изменениями вектора электрического смещения (индукции) \vec{D} при изменении температуры. В случае свободного образца пироккоэффициент определяется выражением [1.11]

$$p_i = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{H,E} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{U,E} + \left(\frac{\partial D_i}{\partial U_{i,j}} \right) \left(\frac{\partial U_{i,j}}{\partial T} \right)_{H,E} \quad (1.11)$$

где D_i – компонента вектора индукции; U_{ij} – тензор деформации; H – механическое напряжение; E – напряженность поля, $\left(\frac{\partial D_i}{\partial U_{i,j}} \right)$ – пьезомодуль; $\left(\frac{\partial U_{i,j}}{\partial T} \right)$ – коэффициент термического расширения.

Первое слагаемое в (1.11) соответствует первичному пироэффекту, а второе характеризует вторичный пироэффект, т.е. пьезоэлектрическое изменения индукции за счет термической деформации.

Поскольку \vec{D} зависит как от внутренней поляризации, так и от объемного заряда, то, в принципе, пироэффект может быть вызван температурной зависимостью обеих величин. Если пренебречь влиянием объемного заряда, то для случая плоского короткозамкнутого образца с однородной поляризацией P получаем

$$p_o = \frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\partial(q/S)}{\partial T}, \quad (1.12)$$

где q и σ – величина и плотность связанного поверхностного заряда; S – площадь поверхности.

В условиях опыта обычно измеряют ток $I(T) = \frac{dq}{dt}$, возникающий при изменении температуры dT/dt , а пирокoeffициентом считают следующую величину

$$p = \frac{1}{S} \frac{dq}{dT} = \frac{1}{S} \frac{I(T)}{dT/dt}. \quad (1.13)$$

Поскольку $p_o \neq p$, то возможны расхождения в величинах теоретически рассчитанного и экспериментально измеренного пирокoeffициента.

Пиро- и пьезокoeffект в пленках ПВДФ впервые описан в работе [1.12]. Однако, несмотря на большое количество работ, природа этих явлений в ПВДФ все еще остается недостаточно понятной. Пиро- и пьезокoeffициентным свойствам полимерных сегнетоэлектриков посвящен ряд работ, результаты которых обобщены в обзорах Дас-Гупты [1.13], Кеплера и Андерсена [1.14], Фукады [1.15], Бауэра и Ланга [1.16] и Налва [1.17], где перечислены основные предложенные модели пироэлектричества в ПВДФ. В первой из трех наиболее популярных моделей получается, что вклад электрострикции в пироэлектричество составляет 27%, дипольных колебаний 23 % и изменения размеров 50 %. Во второй модели учитываются только изменение размеров образца (47 %) и кристаллов (53 %), в то время как в третьей модели 76 % пироэлектричества приписывается электрострикции и 24 % изменению размеров при изменении температуры.

Вместе с тем, было показано, что пироокoeffект может быть вызван только неоднородным распределением объемного заряда (без учета поляризации) [1.18].

Исследуя пироокoeffект в ПВДФ, Лайнс и Гласс [1.4] пришли к выводу, что это истинное пироэлектричество, а не деполяризационный эффект, наблюдаемый во многих полярных электретах, так как кристаллическая фаза ПВДФ полностью соответствует определению сегнетоэлектрика как пироэлектрика с

обращаемой спонтанной поляризацией. Был поставлен принципиальный вопрос, который окончательно не разрешен до сих пор – является ли пьезоэлектричество равновесным свойством ПВДФ или следствием неравновесной поляризации, т.е. каким-то образом зафиксированной ориентации диполей?

В ранних работах по ПВДФ [1.19] влияние объемного заряда на пьезоэффект считали решающим, однако после доказательства сегнетоэлектрической природы кристаллитов в ПВДФ [1.14] пьезоэлектричество чаще связывают со спонтанной поляризацией. Так, в модели Бродхарста и др. [1.11] рассмотрено поведение жестких диполей в тонких кристаллических пластинках (ламеллах), находящихся в аморфной фазе. В модели Вады и Хаякавы [1.20], предполагается наличие сферических частиц сегнетоэлектрика, рассеянных в аморфной фазе. Обе модели предсказывают влияние на пьезоэффект термического расширения, температурной зависимости диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации $P_{sc}(T)$.

В то же время, нет удовлетворительного соответствия расчетных и экспериментальных данных. Таширо и др. [1.21] обратили внимание на то, что модели Бродхарста [1.11] и Вады и Хаякавы [1.20] игнорируют вклад в пьезоэлектрический эффект объемного заряда, а попытка учесть его приводит к противоречию с опытными данными [1.11]. Оценочный расчет Лайнса и Гласса [1.4] показал, что теоретический пьезокоэффициент даже при 100%-ной ориентации диполей в ПВДФ в несколько раз ниже, чем измеренный на опыте. Попытка устранить это противоречие привела Кеплера и Андерсона [1.14] к гипотезе об обратимом изменении степени кристалличности при нагревании и охлаждении, однако экспериментального подтверждения она не получила. Из-за отсутствия достоверных данных нет единого мнения ученых о соотношении первичного и вторичного пьезоэффекта в полимерных сегнетоэлектриках, которое ввиду большого произвола в выборе величин параметров в моделях оценивают от 3:1 [1.22] до 1:99 [1.4].

Ролик и др. [1.23] показали, что в пьезоэлектричество вносит вклад не только кристаллическая, но и аморфная фаза, в которой сохраняется своеобразная ориентация диполей, образованная при механической вытяжке. Исследуя переходной пироток, Дас Гупта [1.13] установил, что имеется термическая и электрическая компоненты. В другой работе этого же автора [1.24] показано, что при подаче постоянного смещения появляется дополнительная

составляющая пиротока, связанная с проводимостью. Такахаши и др. [1.25] сообщили о влиянии электродов на пирозлектричество, в то время как Дас Гупта [1.13] никакого влияния материала электродов не обнаружил. Эллинг и др. [1.26] установили, что на величину пироккоэффициента влияет не только остаточная поляризация, но и надмолекулярная структура, от которой зависят механические свойства ПВДФ.

В работе Федосова и Сергеевой [1.27] показано, что одной из составляющих пирозлектрического эффекта в полимерных сегнетоэлектриках является электретная, то есть пироактивность ПВДФ обусловлена обратимыми температурными изменениями остаточной поляризации, тесно связанной с находящимися в равновесии с ней захваченными зарядами. Федосовым и фон Сеггерном [1.28-1.30] было доказано, что в полукристаллических сегнетоэлектрических полимерах типа ПВДФ для получения высокой и стабильной поляризации очень важными являются компенсирующие заряды, локализованные на поверхности кристаллитов. При периодическом повышении и понижении температуры [1.27] пироккоэффициент необратимо уменьшается при температурах, значительно более низких, чем точка Кюри, указывая на вероятное влияние зарядов. Общепринято считать, что пироккоэффициент в ПВДФ прямо пропорционален величине остаточной поляризации [1.22]. Однако эта взаимосвязь является более сложной, так как пироккоэффициент увеличивается нелинейно с ростом температуры, в то время как увеличения поляризации не происходит.

Обобщая приведенные данные можно заключить, что пирозлектричество в ПВДФ обычно рассматривают в отрыве от других процессов. Однако, для понимания природы этого явления представляет интерес изучить экспериментально динамику его формирования и изменения одновременно с другими изотермическими и термостимулированными процессами, такими как вольт-амперные характеристики, термостимулированная поляризация и деполяризация. Помимо традиционного вопроса о зависимости пирозлектрического коэффициента от температуры, большой интерес представляет также вопрос о соотношении релаксационной и пирозлектрической составляющих термотока, природа которых недостаточно аргументировано считается различной.

При изготовлении сегнетоэлектрических полимерных пленок

существенно важной является их электризации в полях высокой напряженности (до 100 МВ/м), в процессе которой формируется поляризация, наличие которой обуславливает появление пьезо- и пироэффекта. Важную роль играют также процессы инжектирования зарядов, которые ранее подробно не изучались.

Пироэлектрические исследования пленок ПВДФ имеют самостоятельное значение, поскольку ПВДФ широко применяется для изготовления пироэлектрических датчиков. Вместе с тем, представляет интерес изучить пироактивность в сочетании с остаточной сегнетоэлектрической поляризацией, т.к. это позволит с одной стороны прояснить природу пироэлектричества в ПВДФ, а с другой обеспечить его стабильность.

Пироэлектрический эффект обычно исследуют в квазистатическом или динамическом режиме. В первом случае измеряют пироток при медленном нагревании короткозамкнутого образца, а во втором исследуют переменную составляющую тока при быстром изменении температуры. Основная трудность квазистатического метода заключается в отделении пироэлектрической (обратимой) составляющей термотока от релаксационной (необратимой) составляющей – тока ТСД.

Пироэлектрический динамический коэффициент измеряли в данной работе методом термического импульса, разработанным Коллинзом [1.23].

Импульс света длительностью 50 мкс генерировался с помощью фотовспышки Metz 45 СТ-3 и использовался как воспроизводимый источник тепла, попадающего на поверхность электризованной пленки. Пироэлектрический сигнал записывался с помощью широкополосного осциллографа Tektronix TDS 510A. Указанный метод является динамическим.

С помощью высокочувствительного пиродатчика было установлено, что световые импульсы характеризуются довольно высокой воспроизводимостью. Средний разброс в энергии при измерении последовательных 200 импульсов составил 2,4%. О величине пироэлектрического коэффициента судили по максимальной величине электрического сигнала, таким образом, результаты были получены в относительных единицах.

Измерение пирокоэффициента квазистатическим методом проводилось путем линейного нагревания и охлаждения поляризованных образцов. Зависящий от температуры

пирокоэффициент рассчитывали по формуле

$$p(T) = \frac{I_p(T)}{A\beta_c} \quad (1.14)$$

где $I_p(T)$ – пироэлектрический ток, измеряемый при охлаждении, β_c – скорость охлаждения, представляющая собой производную от температуры по времени, A – площадь образца. Скорость нагревания поддерживалась постоянной 3 К/мин, в то время как скорость охлаждения зависела от времени и температуры.

Измерение пироактивности методом Коллинза проводилось немедленно после переключения поляризации. На рис. 1.2 показано,

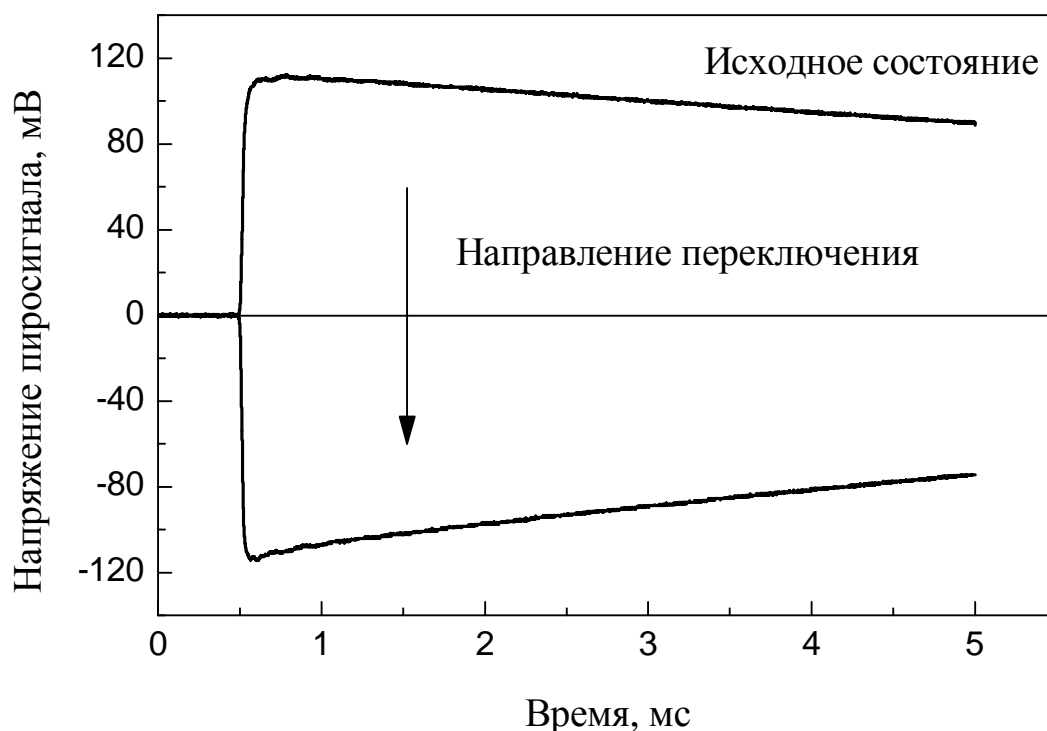


Рис. 1.2. Изменение пироэлектрического сигнала при переключении поляризации в пленке ПВДФ путем подачи напряжения 2 кВ в течение 50 с. Пироэлектричество измеряли через 1,5 и 15 мин после отключения напряжения.

как изменяется пиросигнал при переключении из полностью поляризованного состояния. Хотя о величине пирокоэффициента можно судить только в относительных единицах, видно, что чувствительность метода, во-первых, достаточно высока, и, во-вторых, при переключении наблюдается полностью симметричный сигнал.

На рис. 1.3 показано, что полное переключение происходит,

только если длительность импульса напряжения превышает 100 с. При меньшей длительности, судя по данным рис. 1.3, происходит лишь частичное переключение поляризации.

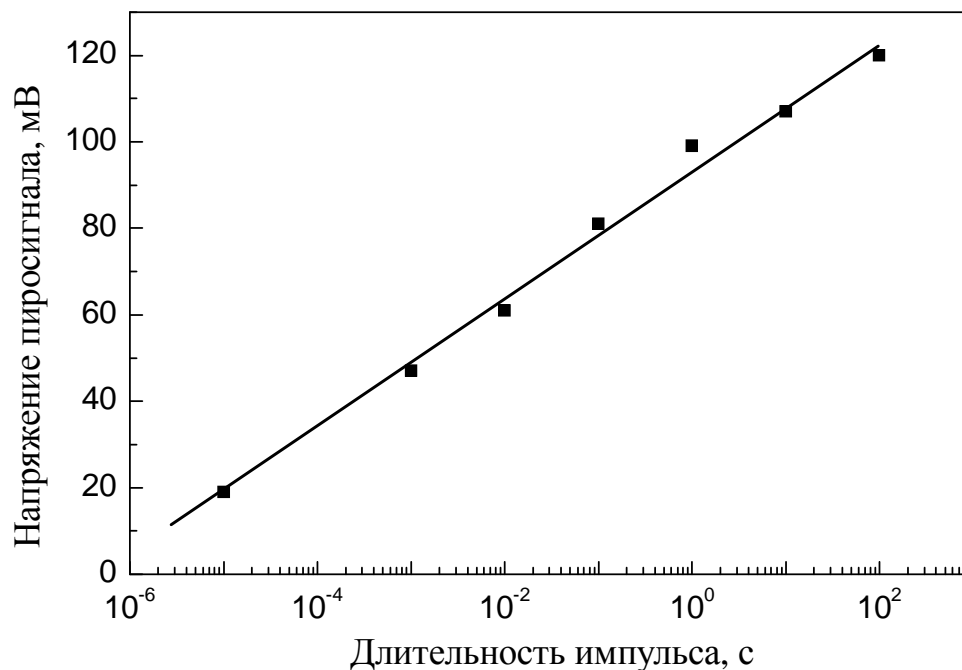


Рис. 1.3. Зависимость пиросигнала от длительности поляризующего импульса в диапазоне от 10 мкс до 100 с при первичной электризации пленки ПВДФ напряжением 2,5 кВ.

На рис. 1.4 показаны результаты четырех серий опытов, в которых переключение поляризации проводилось при разной длительности импульсов напряжения, но при одинаковой его величине в каждой серии. При напряжении 0,5 кВ (рис. 1.4), которое обеспечивает напряженность поля около 40 МВ/м, т.е. такого же порядка, как и коэрцитивное поле, даже при длительности импульса в 50 с переключается всего 6,4% поляризации, которая в принципе может быть переключена, а при длительности импульса менее 50 мс никакого переключения практически не происходит.

При напряжении 1 кВ за 50 секунд переключается 44,4% поляризации, т.е. образец почти переходит в состояние с нулевой средней поляризацией. При этом напряжении даже в течение 50 мкс переключается 2,2% поляризации. Повышение напряжения до 1,5 кВ приводит к тому, что за 50 с переключается 79,4% поляризации. При напряжении 2 кВ за 50 с поляризация переключается полностью [1.32].

Интересно отметить специфическую форму пироэлектрического

сигнала при переключении поляризации больше, чем на 50%, т.е. при

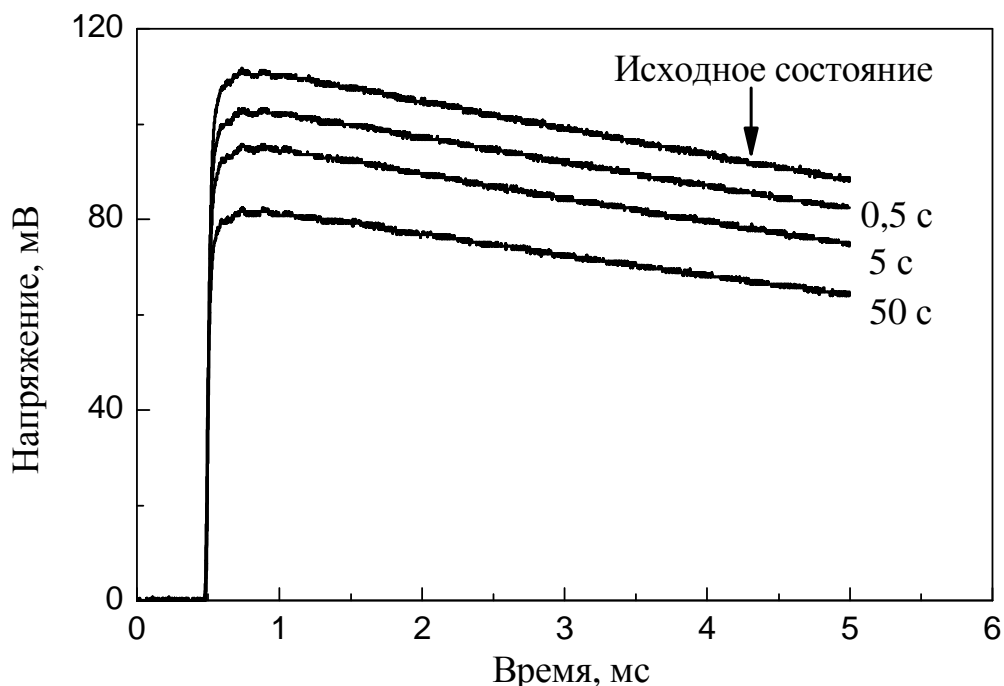


Рис. 1.4. Пиросигнал при последовательном переключении поляризации в пленках ПВДФ импульсами напряжения 0,5 кВ длительностью от 5 мс до 50 с. Возле кривых указана длительность импульса напряжения.

изменении направления средней преимущественной ориентации диполей на противоположное. В приэлектродной зоне, которую тепловой импульс проходит за время порядка $t_o=0,2$ мс, при изменении направления полярности на противоположное образуется пиросигнал, не симметричный по форме относительно первоначального. Вблизи электрода направление изменения пиросигнала сохраняется при переключении поляризации, что свидетельствует о существовании приэлектродного слоя толщиной порядка $x = \sqrt{\lambda t_o}$, где λ – теплопроводность ПВДФ.

По литературным данным [1.33] коэффициент теплопроводности ПВДФ $\lambda=6 \cdot 10^{-8}$ м²/с, таким образом толщина приэлектродного слоя имеет порядок 3 мкм. Мы считаем, что обнаруженная нами особенность объясняется тем, что в этом слое первоначально сформированная поляризация не переключается даже в сильных полях. Естественным предположить, что вблизи электрода поляризация не увеличивается скачкообразно, а имеется некоторый переходной слой, в котором поляризация возрастает от нуля непосредственно на электроде до максимального однородного значения в объеме пленки. В соответствии с уравнением Пуассона,

неоднородная поляризация в каком-либо слое может быть стабильной только при наличии компенсирующего заряда в этом слое. По-видимому, этот заряд захвачен на глубокие ловушки и не освобождается при переключениях поляризации. Обнаруженное явление аналогично установленной нами закономерности о невозможности улучшить равномерность поляризации, если ее первичное формирование проходило в слабых или средних полях.

Было установлено, что поляризация, переключенная под действием нескольких последовательных коротких импульсов напряжения, значительно меньше, чем поляризация, переключенная одним импульсом, длительность которого равна суммарному времени действия нескольких коротких импульсов. Это свидетельствует о том, что имеется некоторое распределение времен переключения, т.е. часть диполей легко переключается, а другие для переключения требуют более длительного времени. При воздействии коротких импульсов напряжения переключаются только "быстрые" диполи, а при длительном воздействии напряжения переключаются как "быстрые", так и "медленные", поэтому переключенная поляризация существенно увеличивается.

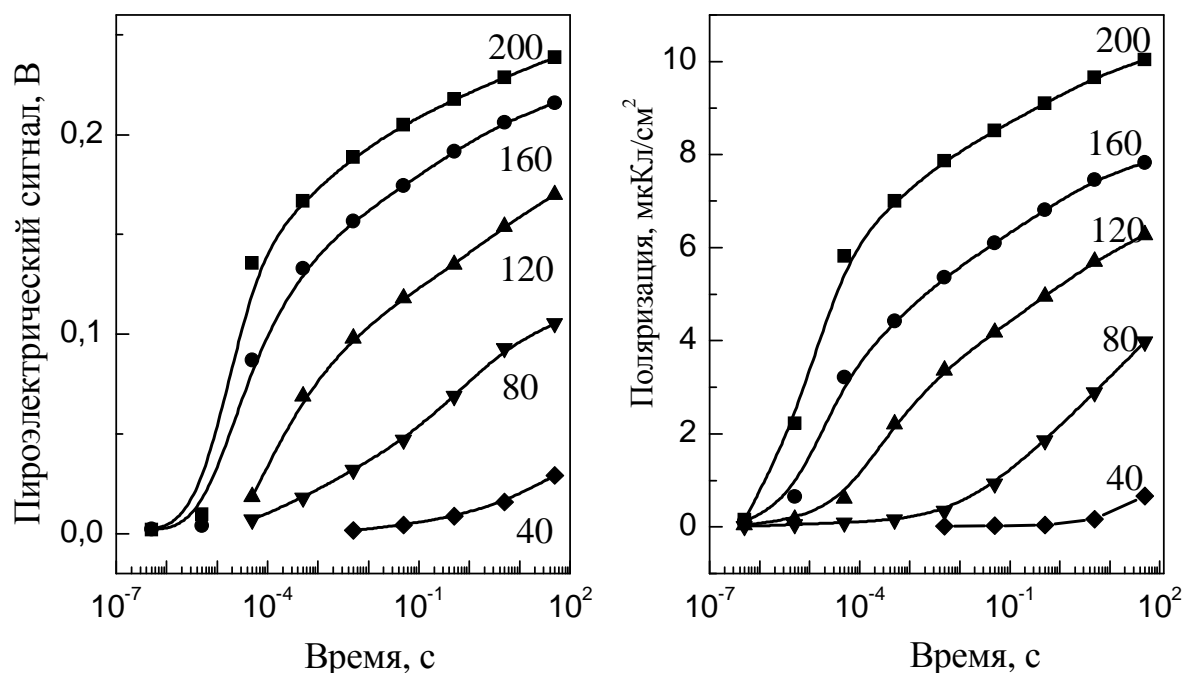


Рис. 1.5. Эволюция пироэлектрической активности и стабильной сегнетоэлектрической части поляризации, полученные при последовательном подключении переключающих импульсов напряжения увеличивающейся длительности от 0,5 мкс до 50 с при разных напряженностях поля.

В заключение на рис. 1.5 сравниваются данные о величине переключенной поляризации при разных временах и напряженностях поля, измеренные методом кинетики электрического смещения, с величинами пиросигнала при таких же условиях переключения. Абсолютное подобие приведенных экспериментальных графиков свидетельствует о том, что между остаточной сегнетоэлектрической поляризацией и величиной пироэлектрического коэффициента имеется прямая пропорциональная зависимость. Это положение дает возможность использовать измерение пироэлектричества, которое технически осуществить довольно просто, для оценки поляризованного состояния электризованной пленки ПВДФ, т.е. для оценки величины и направления остаточной поляризации.

Таблица 1.1

Сравнительные характеристики пьезо- и пироэлектрических материалов [1.34]

Характеристика	Материал			
	ПВДФ	П(ВДФ-ТрФЭ)	Кварц	PZT-4A
Плотность ρ , г/см ³	1,78	1,88	2,65	7,5
Скорость звука, 10 ³ м/с	2,25	2,40	5,7	4,63
Акустический импеданс Z , 10 ⁶ кг/(м ² ·с)	4,05	4,51	15,1	34,8
Модуль упругости, ГПа	9,1	11,3	86	159
Пьезокоэффициенты:				
d_{31} , пКл/Н	60	25	-	-
g_{31} , В·м/Н	0,18	0,16	-	-
e_{33} , Кл/м ²	0,16	0,23	0,17	15,1
g_{33} , В·м/Н	0,32	0,38	0,05	0,017
Диэлектрическая проницаемость ϵ	12	20	4,6	625
Пироэлектрический коэффициент p , нКл/(см ² ·К)	6	-	-	38
Пироэлектрическая добротность p/ϵ , нКл/(см ² ·К)	0,5	-	-	0,061

1.4. Критический размер в сегнетоэлектрических полимерных пленках

В последнее время предпринимаются попытки определения критического размера в сегнетоэлектричестве тонких полимерных пленок сегнетоэлектриков. Этот фундаментальный вопрос в связи с развитием сегнетоэлектрических наноструктур стал актуальным и в прикладном отношении. В обзоре [1.35], посвященном критическим размерам в сегнетоэлектрических наноструктурах, рассмотрены результаты исследования одного сегнетоэлектрика, а именно сополимера П(ВДФ-ТрФЭ), полученного методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

Под критическим размером L_{cr} понимают максимальную толщину пленки, несовместимую с существованием сегнетоэлектричества. В 1944 г. Онсагер, используя модель Изинга, указал на наличие спонтанной поляризации в двумерной кубической решетке, в узлах которой находятся диполи, и показал, что такая монослойная ориентированная фаза переходит в неориентированную при фазовом переходе второго рода [1.36]. Ландау и Вдовиченко придали этому выводу более простой математический характер [1.37]. Эти работы, однако, нельзя считать доказательством существования сегнетоэлектричества в одном монослое, так как они не принимают во внимание механизмы, отвечающие за существование критического размера.

В конце 40-х гг. XX века Гинзбург на основе теории фазовых переходов второго рода развил феноменологическую теорию сегнетоэлектричества [1.38,1.39]. В результате стали ясны два фактора, обуславливающие критический размер: поверхностная энергия и энергия экранирования. При толщине пленки, когда одна из этих энергий сравнима или больше энергии решетки, сегнетоэлектричество исчезает.

Эти же факторы приводят к так называемому размерному эффекту, т.е. последовательному изменению свойств сегнетоэлектрика при утоньшении пленки. Экспериментальный поиск критического размера явился одной из фундаментальных задач физики сегнетоэлектричества, и этой задаче были посвящены десятки работ. Однако до конца 90-х г.г. ни в одной из них критический размер не был непосредственно обнаружен.

Прогресс наметился в начале 90-х г.г., когда были приготовлены

сегнетоэлектрические пленки ЛБ. В 1993 г. сегнетоэлектричество было обнаружено в пленках ЛБ, приготовленных из сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) толщиной 30 монослоев (15 нм) [1.40]. В дальнейшем сегнетоэлектрическое переключение было найдено в двух монослоях (1 нм) [1.41,1.42] и в одном монослое (0,5 нм) [1.43] и было показано, что в сегнетоэлектрическом сополимере $L_{cr} = 0$.

То обстоятельство, что в сегнетоэлектрических пленках сополимера, выращенных по методу ЛБ, оказалось возможным наблюдать сегнетоэлектричество в одном монослое (т.е. отсутствие критической толщины), связано с тем, что этот метод дает возможность последовательно наращивать толщину пленки с точностью до одного монослоя. Возможное различие в механизме переключения полимерных сегнетоэлектриков по сравнению с перовскитовыми сегнетоэлектриками, казалось бы, не должно влиять на критическую толщину. Последняя определяется такими непосредственно не зависящими от механизма переключения факторами, как поверхностная энергия и энергия экранирования. Но следует учесть, что в ультратонких пленках на размерный эффект и критическую толщину могут влиять наноразмерные домены [1.44], их наличие или отсутствие. В перовскитовых пленках наноразмерные домены были обнаружены. В сверхтонких сегнетоэлектрических пленках сополимера они не наблюдались и, возможно, отсутствуют.

Таким образом, было показано, что в принципе в сегнетоэлектрических пленках критическая толщина может отсутствовать. Поиск критической толщины проводился на протяжении последних 30 лет путем развития технологии получения тонких и сверхтонких пленок сегнетоэлектрика. Однако реальное получение и изучение сегнетоэлектрических наноструктур толщиной порядка 10 нм началось лишь в конце девяностых годов прошлого века.

Приготовление, структура, фазовый переход и сегнетоэлектрические свойства пленок П(ВДФ-ТрФЭ), приготовленных методом ЛБ, были детально описаны в [1.45]. Как и объемные (спиннинговые) пленки П(ВДФ-ТрФЭ), ранее подробно изученные [1.46], они обнаруживают спонтанную поляризацию $P_s \sim 0,1 \text{ Кл м}^{-2}$ в полярной орторомбической фазе $2mt$ и фазовый переход первого рода в неполярную фазу при температуре 80...100 °С (в зависимости от соотношения между ВДФ и ТрФЭ). Структура ЛБ пленок была изучена методами рентгеновской и нейтронной

дифрактометрии, а также в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) [1.45].

Сополимер состоит из углеродных цепей с расстоянием $\sim 2,6$ А между группами $\text{CH}_2\text{-CF}_2$. Дипольный момент направлен перпендикулярно цепи и перпендикулярно поверхности пленки. Пленка ЛБ образуется путем переноса цепей сополимера с поверхности воды на поверхность стекла с напыленным в качестве электрода Al или Pt (нижний электрод). На приготовленную таким образом пленку напыляется верхний Al или Pt электрод. Толщина переносимого монослоя составляет 0,5 нм и контролируется эллипсометрически.

В работе [1.41] были получены диэлектрические петли гистерезиса для пленок толщиной от 30 до 2 монослоев (15...1 нм). Переключение сверхтонких пленок сегнетоэлектрического полимера наблюдалось в СТМ для двух монослоев (1 нм) [1.42]. Для этого два монослоя наносились на графитовую подложку. В работе [1.43] были получены петли гистерезиса для одного монослоя (рис. 1.6). Пленка представляла собой приготовленный методом ЛБ сэндвич, состоящий из двух монослоев полимера, разделенных слоем антрахинона, который не является сегнетоэлектриком (рис. 1.6а). На рис. 1.6б представлена петля гистерезиса, полученная для одного монослоя (0,5 нм). Существенно, что спонтанная поляризация P_s одного монослоя была намного меньше, чем $0,1 \text{ Кл м}^{-2}$, а ее релаксация составляла $10^2 \dots 10^3 \text{ с}$ и зависела от направления поляризации. Таким образом, было показано, что в полимерном сегнетоэлектрике П(ВДФ-ТрФЭ) сегнетоэлектричество существует в одном монослое и, следовательно, критическая толщина отсутствует.

В последнее время появились работы, в которых отмечены особенности в переключении сегнетоэлектрических наноструктур [1.47-1.51].

Известно, что кинетика переключения сегнетоэлектрических кристаллов и пленок хорошо описывается доменной теорией Ишибаши-Аврами-Колмогорова (ИАК) [1.49]. В работе [1.47] было впервые показано, что переключение сверхтонких пленок ЦТС не описывается этой теорией, и их переключение обусловлено другими поляризационными процессами с широким распределением времен релаксации. В [1.48] переключение в пленках ЦТС толщиной $L = 135 \text{ нм}$, измеренное в широком интервале времен, также не следовало механизму ИАК. Для объяснения был привлечен классический

механизм ИАК зародышеобразования обратных доменов и их роста,

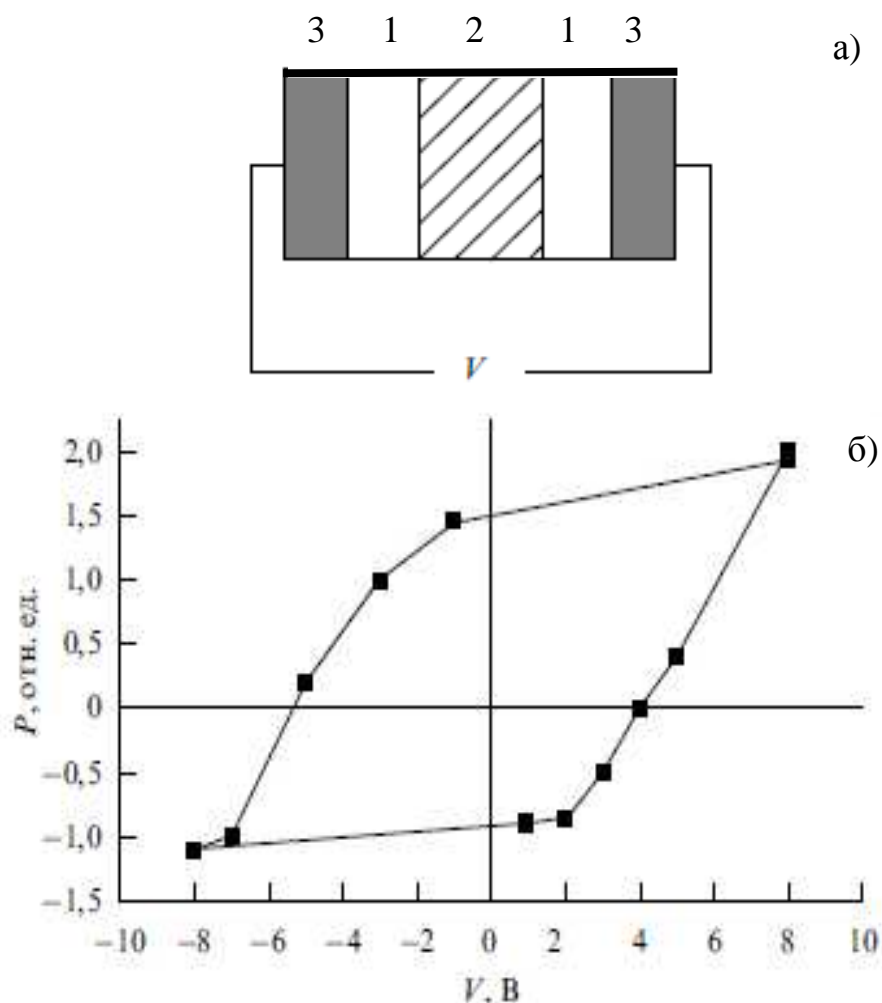


Рис. 1.6. (а) Сэндвич, состоящий из двух монослоев сополимера (1), разделенных монослоем антрахинона (2), 3 — алюминиевые электроды. (б) Петля гистерезиса, полученная переключением одного монослоя (V — напряжение, приложенное к сэндвичу) [9].

но предполагалась неоднородность пленки и распределение вероятности зародышеобразования. Кинетика переключения хорошо описывалась с помощью функции распределения вероятности зародышеобразования для участков пленки с независимой динамикой переключения.

Обращает на себя внимание то, что для кристаллов и пленок как подчиняющихся механизму ИАК, так и отклоняющихся в динамике переключения от этого механизма, коэрцитивное напряжение V_c (или коэрцитивное поле E_c) на много порядков ниже значения, предсказываемого теорией Ландау - Гинзбурга. Как известно, это связано с доменным механизмом переключения и с тем, что теория среднего поля не учитывает доменов.

В ультратонких сегнетоэлектрических пленках ЛБ сополимера впервые обнаружено значение коэрцитивного поля $E_c \sim 10^9 \text{ В м}^{-1}$, совпадающее с теоретическим значением Ландау - Гинзбурга (если учесть в теории экспериментальные значения α , β и γ , измеренные независимо) [1.45]. Отсюда можно было бы предположить, что переключение ультратонких пленок ЛБ не связано с доменным механизмом (или домены не играют существенной роли).

В работах [1.50,1.51] исследовалась кинетика переключения сегнетоэлектрических пленок сополимера толщиной от одного до 100 монослоев. В диапазоне 1...30 монослоев эти пленки обнаруживают необычную кинетику. Она характеризуется двумя особенностями. Переключение происходит только при напряжении $V > V_c$. При $V < V_c$ пленка не переключается, а при $V \rightarrow V_c$ переключение носит критический характер, и время переключения τ бесконечно растет. Критический характер переключения наблюдается только в ультратонких пленках сополимера (до 30 монослоев). Для более толстых пленок (например, для 100 монослоев) время переключения τ экспоненциально зависит от V , кривые переключения не имеют особенности при $V \rightarrow V_c$ и хорошо описываются теорией ИАК [1.50].

В работах [1.50-1.52] сделана попытка объяснить эту кинетику с помощью уравнения Ландау-Халатникова (ЛХ) [1.52]. В [1.50] решение уравнения ЛХ было получено для переключения сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого рода. В этом случае уравнение ЛХ имеет вид

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial P} = -\alpha P - \beta R^3 - \gamma P^5 + E. \quad (1.15)$$

Здесь P - спонтанная поляризация, F - свободная энергия, α , β и γ - коэффициенты Ландау - Гинзбурга, ξ - феноменологический параметр (damping constant), определяющий скорость переключения. Уравнение ЛХ (1.15) описывает кинетику "собственного" переключения, не связанного с движением доменов.

Решение уравнения (1.15) приводит к критическому характеру переключения сегнетоэлектрика при $V \rightarrow V_c$ [1.50]:

$$\tau^{-1} = \frac{\beta^2}{6,3 \cdot \gamma \cdot \xi} \left(\frac{V}{V_c} - 1 \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

Из (1.16) следует, что при $V < V_c$ переключения нет, и что время переключения τ стремится к бесконечности при $V \rightarrow V_c$. Анализ уравнения ЛХ показывает, что переключение имеет место только при $V > V_c$.

На рисунке 1.7 показаны экспериментальные точки и

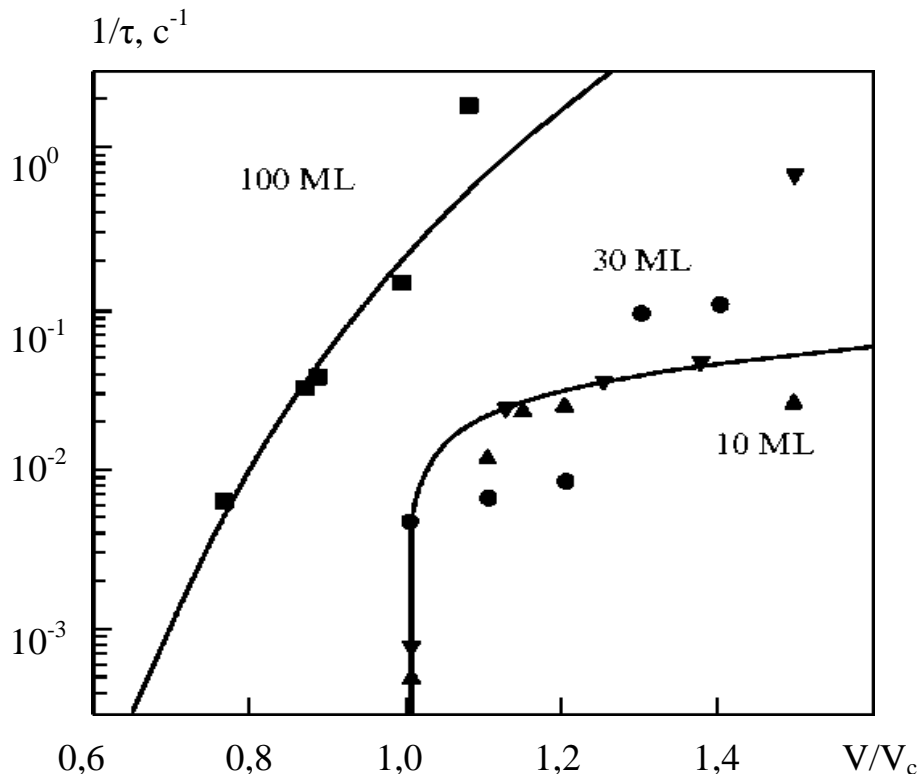


Рис. 1.7. Зависимость обратного времени переключения τ^{-1} от для полимерных ЛБ пленок. Для $V < V_c$ отсутствует переключение для 10 и 30 монослоев [49] (параметр кривых — число монослоев).

теоретическая зависимость τ^{-1} от V/V_c для ЛБ пленок, состоящих из 10, 30 и 100 монослоев (сплошные линии). Для пленок из 10 и 30 монослоев теоретическая кривая построена с помощью (1.16), для пленки из 100 монослоев — в соответствии с теорией ИАК. Видно, что толстая пленка при $V = V_c$ никакой особенности не обнаруживает.

Таким образом, уравнение ЛХ хорошо передает вышеуказанные главные особенности кинетики переключения сверхтонких полимерных пленок. Отметим также, что с ростом толщины пленки не только меняется динамика переключения, но и происходит снижение τ .

В неоднородной ЛБ пленке распределение ξ и V_c по поверхности пленки сглаживает критическое поведение, в результате чего особенность при $V = V_c$ может не проявляться. Эти случаи наблюдались экспериментально [1.53,1.54]. Динамика переключения

таких пленок, видимо, должна описываться по аналогии с [1.48].

Динамика переключения сверхтонких пленок перовскитовых сегнетоэлектриков (с толщиной, близкой к критической) еще не исследовалась. Поэтому нельзя сказать, насколько результаты, полученные для полимера, носят общий характер.

Как было показано в [1.45], в пленках сополимера толщиной $L = 1...15$ нм размерный эффект $E_c = E_c(L)$ отсутствует. При этом коэрцитивное поле $E_c \sim 10^9$ В м⁻¹, не зависящее от толщины пленки, совпадает с соответствующим значением Ландау-Гинзбурга. Этот факт, а также кинетика переключения сверхтонких пленок сополимера, говорят об отсутствии нанодоменов. К тому же экспериментально домены в сверхтонких пленках сополимера не наблюдались. Если это предположение верно, то нанодомены в сополимере не определяют критическую толщину.

В работе [1.55] методом линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии исследованы температурные зависимости диэлектрических свойств сверхтонких пленок ПВДФ, полученных методом Ленгмюра - Блоджетт. Показано, что в сверхтонких ленгмюровских пленках ПВДФ проявляется сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, который можно связать с взаимодействием между спонтанной поляризацией и поверхностями, ограничивающими пленку. По мере увеличения толщины пленки влияние поверхностей уменьшается, сегнетоэлектрический фазовый переход сдвигается в высокотемпературную область и перестает наблюдаться, когда температурная область перехода оказывается выше температуры плавления.

На основании многочисленных экспериментальных данных считалось, что исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в ПВДФ невозможно, так как в объемных образцах (пленках с толщиной более 100 нм) до перехода в сегнетоэлектрическую фазу имеет место плавление [1.56-1.58]. В работе [1.59] было показано, что при переходе к сверхтонким пленкам Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [1.60] на основе сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) состава 70/30 толщиной менее 5 нм область сегнетоэлектрического фазового перехода смещается в сторону более низких температур.

Известно [1.58,1.59], что пленки „чистого“ ПВДФ обладают меньшей спонтанной поляризацией по сравнению с П(ВДФ-ТрФЭ). Это объясняется низкой кристалличностью пленок ПВДФ

(содержание сегнетоэлектрической бета-фазы приблизительно равно 50%). Авторы работы [1.55] считают, что с уменьшением толщины пленок ПВДФ увеличивается влияние граничных поверхностей на свойства образца. Дело в том, что приповерхностные слои сегнетоэлектрика ведут себя иначе, чем материал в объеме. Поскольку в тонких пленках приграничные слои вносят больший вклад в исследуемые характеристики образца, чем в толстых пленках, свойства образца в целом изменяются. Таким образом, именно в тонких пленках открывается возможность исследования сегнетоэлектрического фазового перехода в пленках, приготовленных из чистого ПВДФ.

Молекула ПВДФ состоит из мономерных звеньев ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$). При этом общая молекулярная масса полимерной цепи приблизительно равна 10^5 . Для получения пленок ЛБ из ПВДФ была использована установка, описанная в [1.61]. Предварительно готовился раствор с концентрацией 0,01- 0,02 % ПВДФ в ацетоне. Монослой ПВДФ переносился с поверхности воды методом Ленгмюра-Шеффера [1.60] на стеклянные подложки с напыленными в вакууме алюминиевыми электродами шириной 1 мм. Пленки ПВДФ наносились при поверхностном давлении 1.5-3 мН/м и температуре 17-19°C. Количество переносов слоев (от 5 до 36) варьировалось в зависимости от требуемой толщины пленок. Толщина одного монослоя, которую можно оценить исходя из размеров молекулы ПВДФ, равна 0,5 нм [1.59]. После нанесения слоев напылялся верхний алюминиевый электрод так, чтобы площадь перекрытия электродов была $1 \pm 0,0025 \text{ мм}^2$.

Измерение электрических свойств ЛБ-пленок ПВДФ осуществлялось на автоматизированной установке, в которой имелся термостат для регулирования температура с помощью элемента Пельтье. Температура измерялась платиновым термосопротивлением. Изменение температуры образца осуществлялось в интервале от 30 до 185°C.

Для исследования диэлектрических свойств пленок ЛБ из ПВДФ был использован метод НДС, основанный на фазочувствительных измерениях первой и высших гармоник тока, протекающего через образец, когда на него подается гармоническое напряжение.

Помимо метода НДС для подтверждения переключения поляризации в пленках был использован классический метод Мерца, когда к образцу прикладывается переменное напряжение

треугольной формы, а отклик тока измеряется как напряжение на нагрузочном сопротивлении, подключенном последовательно с образцом. При этом на фоне емкостного и резистивного токовых вкладов ток отклика содержит характерные нелинейные вклады, связанные с переключением спонтанной поляризации.

Было установлено [1.55], что полученные ЛБ-пленки ПВДФ обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Это подтверждается наблюдением характерных токовых откликов, полученных с помощью метода Мерца. Наличие температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости в 5-слойной ЛБ-пленке ПВДФ указывало на фазовый переход первого рода, подобный переходу, наблюдавшемуся в пленках ЛБ из сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) 70/30 [1.62]. С увеличением толщины ЛБ-пленки ПВДФ до 10 слоев температурный гистерезис становится менее выраженным, а максимумы смещаются в сторону более высоких температур. Дальнейший рост толщины ЛБ-пленки ПВДФ до 36 слоев сопровождался смещением сегнетоэлектрического фазового перехода в высокотемпературную область, так что он фактически попадал в область плавления и становился виртуальным.

Эти экспериментальные данные авторы работы [1.55] объясняют тем, что с уменьшением толщины пленки вклад в свободную энергию, вызванный поверхностным взаимодействием, становится более существенным на фоне вклада от объемной части образца. Сдвиг фазового перехода в область более низких температур происходит за счет взаимодействия поляризации с поверхностью. Поскольку поверхностное взаимодействие локализовано, можно говорить о „поверхностно-индуцированном“ фазовом переходе, относящемся к тонким приповерхностным слоям.

В сверхтонких пленках чистого ПВДФ проявляется суперпозиция двух сегнетоэлектрических фазовых переходов: поверхностно-индуцированного и объемного. Для поверхностно-индуцированного фазового перехода характерна температура Кюри, лежащая ниже температуры плавления ($T_{пл} = 168...170^{\circ}\text{C}$), в то время как в объемных образцах сегнетоэлектрический фазовый переход не может наблюдаться, так как он ожидается в области температур, где происходит плавление, что и отмечалось в ряде работ [1.56-1.58].

Таким образом, было показано, что с уменьшением толщины пленки ПВДФ начинает наблюдаться сегнетоэлектрический фазовый

переход, который отсутствует в объемных образцах. Для описания этого поверхностно-индуцированного фазового перехода в работе [1.55] предлагается качественная теоретическая модель, основанная на модели Ландау-Гинзбурга с учетом поверхностного взаимодействия.

1.5. Релаксорные терполимеры на основе ВДФ

Сегнетоэлектрические материалы, такие как ПВДФ и его сополимер с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) многофункциональны по своей природе. В сополимере с ТрФЭ наблюдается фазовый переход между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами (точка Кюри), который происходит при повышении температуры (рис. 1.8). В поляризованной сегнетоэлектрической фазе эти

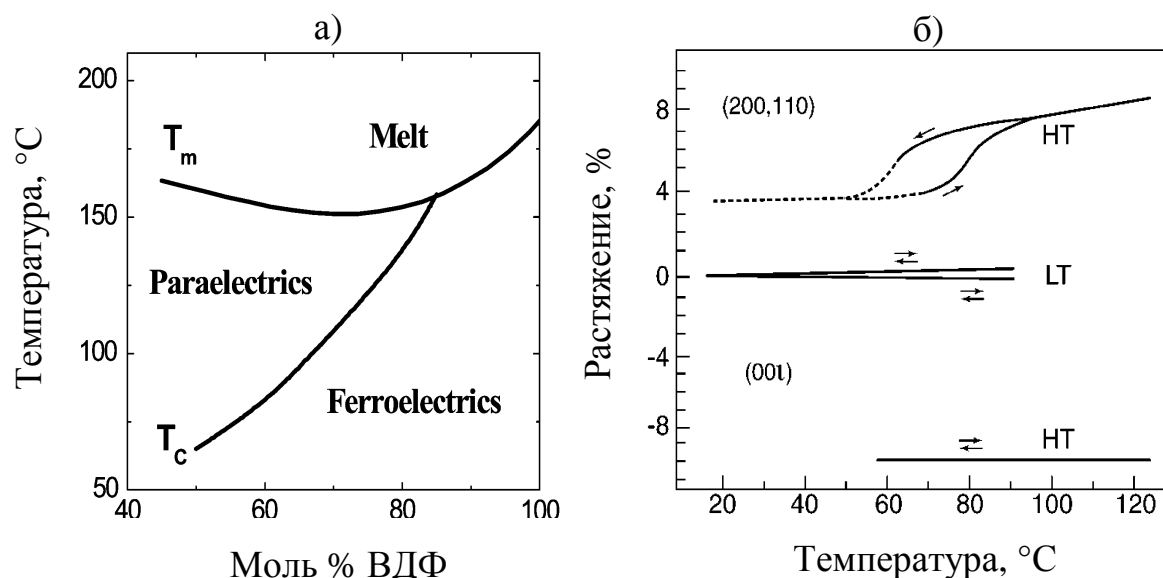


Рис. 1.8. Фазовая диаграмма П(ВДФ-ТрФЭ) (а), Большие деформации в П(ВДФ-ТрФЭ) связаны с изменением структуры между полярной и неполярной фазами (б).

полимеры обладают относительно высоким пьезоэлектрическим откликом, и нашли широкое применение. Однако низкие отклики в традиционных сегнетоэлектрических материалах, такие как низкий уровень механического напряжения ($\sim 0,1\%$ деформации) и низкая чувствительность к внешним воздействиям ограничивает применимость соответствующих устройств и систем. Как уже наблюдалось во многих сегнетоэлектрических материалах, при работе вблизи областей неустойчивости, таких как переходы из

сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, многие из этих откликов могут быть значительно увеличены. С другой стороны, фазовый переход происходит в узком диапазоне температур, и в большинстве случаев, наблюдается большой гистерезис, который ограничивает применение этих усиленных откликов в практических целях и устройствах.

Обратимые молекулярные изменения между неполярной к полярной фазами могут создавать большие изменения поляризации, большие механические напряжения и большие изменения других свойств, рис. 1.9. В традиционном сегнетоэлектрическом ПВДФ такие изменения не могут быть реализованы.

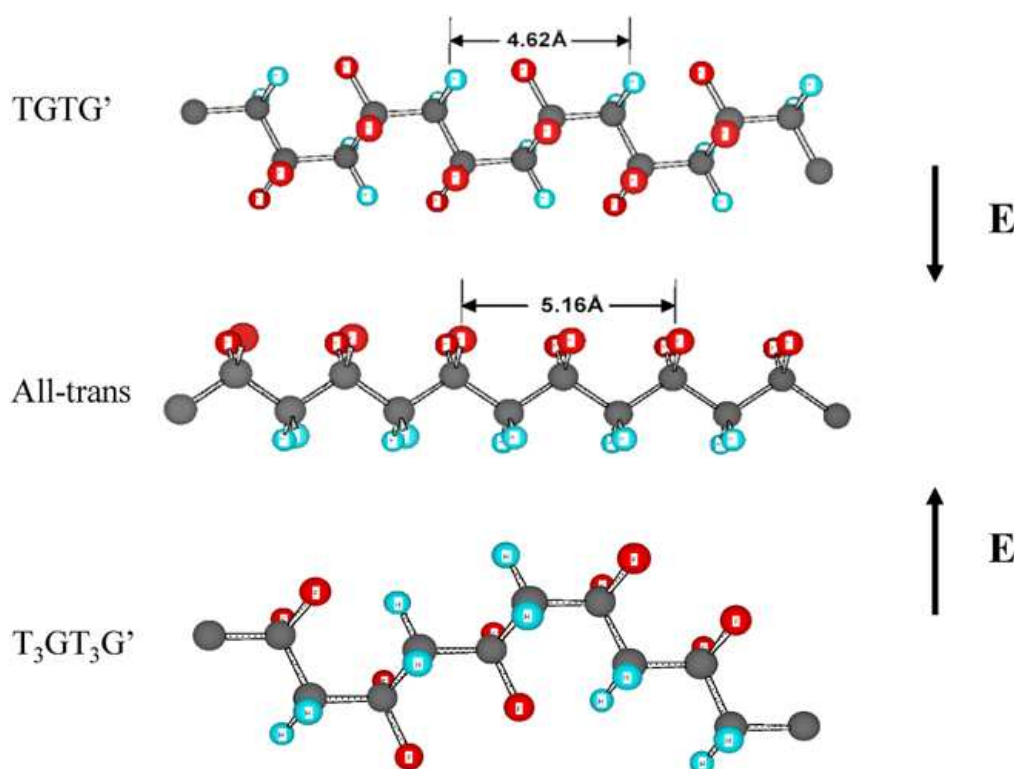


Рис. 1.9. Конформации в сополимере П(ВДФ-ТрФЭ).

Свойства нового вида терполимеров на основе ВДФ и ТрФЭ описаны в обзорной статье [1.63]. Новый класс сегнетоэлектрических полимеров, т. е. терполимеров П(ВДФ-ТрФЭ-ХФЭ) и П(ВДФ-ТрФЭ-ХТФЭ), был синтезирован фирмой Piézotech путем применения суспензионного процесса из нормального сегнетоэлектрического полимера ПВДФ при использовании надлежащей модификации дефектов, которые устраняют негативные последствия, связанные с переходом первого рода *F-P* при сохранении высокого отклика материала. Введение третьего мономера в полимерную цепь

способствует снижению размеров сегнетоэлектрических доменов. Введение дефектов, расширяет сегнетоэлектрический переход и снижает температуру перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. Введение третьего мономера в полимерную цепь приводит к изменению конформации из все-транс ($T_m \geq 4$) в конформации TG and T_3G . Добавление дефектов в виде химических мономеров, в этом случае 1, 1-хлорфторэтилен (ХФЭ) или хлортрифторэтилен (ХТрФЭ), которые сополимеризуются с ВДФ-ТрФЭ, в итоге благоприятствует созданию TG конформации и устраняет нормальную сегнетфазу, что приводит к появлению релаксорного поведения сегнетоэлектрика с электромеханической деформацией более 7 % и плотностью упругой энергии в $0,7 \text{ Дж/см}^3$ в электрическом поле напряженностью до 150 МВ/м.

Это изменение конформации от неупорядоченных TG и T_3G в полностью транс-конформации приводит к наблюдаемому увеличению электрострикционных показателей в сочетании с относительно высоким модулем упругости ($> 0,3 \text{ ГПа}$) и делает эти полимеры пригодными в качестве структуры компонент в дополнение к электроактивным функциям (приводы и датчики). Эти релаксорные терполимеры имеют диэлектрическую постоянную при комнатной температуре более 50. Следует иметь в виду, что количество ХФЭ или ХТрФЭ, добавленного к П(ВДФ-ТрФЭ) сильно влияет на деформацию и поляризационный гистерезис за счет изменения спонтанной поляризации, степени кристалличности и модуля Юнга, а также диэлектрических свойств и структурной конформации.

Было установлено, что путем введения дефектов с помощью мощного облучения электронами П(ВДФ-ТрФЭ) сополимер преобразуется из нормального сегнетоэлектрика в релаксорный сегнетоэлектрик. Поляризации практически исчезает, а диэлектрический отклик показывает типичное поведение релаксорного сегнетоэлектрика. Происходит изменение конформации из неупорядоченного TG и T_3G в полностью транс-конформацию, что приводит к наблюдаемым большим электрострикционным напряжениям.

Введение третьего мономера в полимерную цепь приводит к прекращению роста сегнетоэлектрических доменов и к уменьшению их размеров. Беспорядочное случайное введение дефектов, как это происходит в облученных образцах сополимера, расширяет

сегнетоэлектрический переход и уменьшает температуру перехода сегнетоэлектрика в параэлектрик.

1.6. Эффективная проводимость пленок ПВДФ

Федосов и фон Сеггерн [1.28] установили, что проводимость играет существенную роль в формировании и релаксации сегнетоэлектрической поляризации в ПВДФ. Поэтому ее экспериментальное определение является чрезвычайно важным. В связи с этим, мы разработали [1.64] два метода определения проводимости – по величине остаточного напряжения на измерительном конденсаторе после повторной электризации поляризованного образца и короткого замыкания и по наклону кривых полного смещения при длительном воздействии напряжения.

Если к образцу толщиной d и площадью A было приложено постоянное напряжение V в течение времени t , а затем образец был замкнут накоротко в течение достаточно длительного времени, то на измерительном конденсаторе C_o сохранится остаточное напряжение ΔV_o

$$\Delta V_o = \frac{V \cdot t \cdot A}{C_o d} g \quad (1.17)$$

Зная величины V , t , A , C_o , d и измеряя ΔV_o на опыте, можно найти удельную проводимость g и ее зависимость от напряжения

$$g = \frac{C_o \cdot d \cdot \Delta V_o}{V \cdot t \cdot A} \quad (1.18)$$

Следует отметить, что при этом не постулируется применимость закона Ома, предполагающего постоянство удельной проводимости и пропорциональность между током и напряжением.

Зависимость $g(V)$ показана на рис. 1.10. Несмотря на разброс экспериментальных точек, зависимость проводимости от напряженности поля близка к линейной, что подтверждает квадратичную зависимость тока от напряжения, характерную для инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом.

Во втором методе определения эффективной проводимости мы использовали линейные участки графиков кинетики полного смещения при длительном воздействии напряжения на уже

полностью поляризованные образцы. При этом предполагалось, что рост измеряемого смещения обусловлен накоплением заряда на

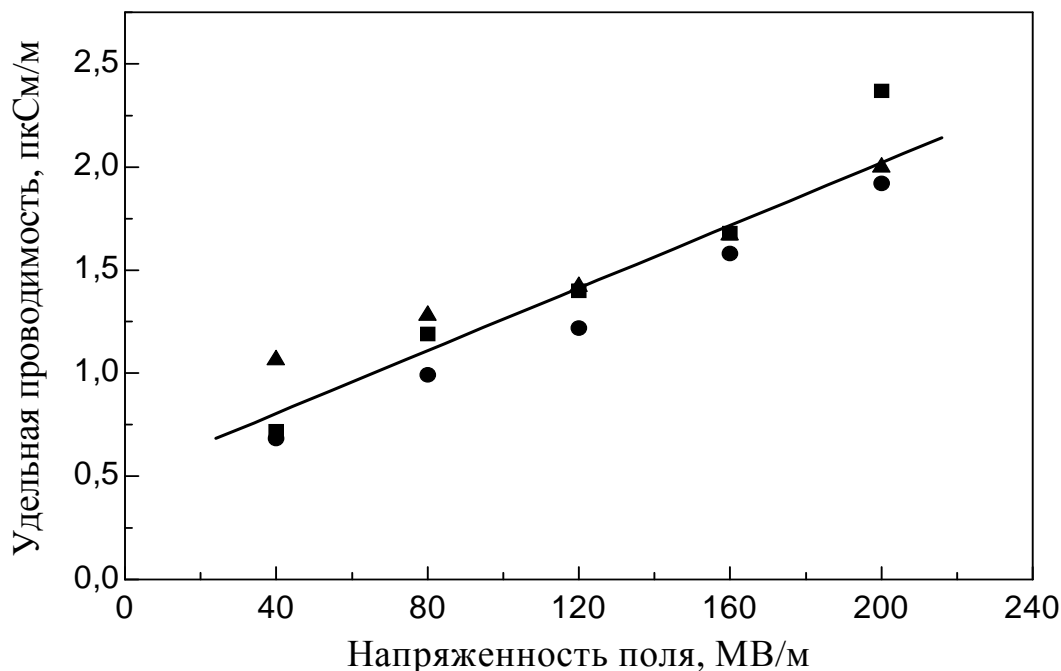


Рис. 1.10. Эффективная проводимость ПВДФ, рассчитанная на основе экспериментальных кинетик смещения при воздействии напряжений разной величины в течение 50 и 150 сек методом остаточного напряжения на измерительном конденсаторе и методом наклона графика смещения.

измерительном конденсаторе за счет тока проводимости

$$I = gAE = A \frac{dD}{dt} = \frac{gAV}{d}. \quad (1.19)$$

Откуда

$$g = \left(\frac{dD}{dt} \right) \frac{d}{V} \quad (1.20)$$

На рис. 1.11 показаны кривые, полученные при напряжении 2 кВ в течение разных промежутков времени, из которых видно, что наклон графика смещения остается постоянным ($dD/dt=0,0185$ мкКл/см² с) независимо от длительности воздействия в диапазоне 5 ...250 с. Это говорит о постоянстве эффективной проводимости и ее зависимости только от напряжения (напряженности поля).

Проводимость в одноосно ориентированном ПВДФ в слабых полях была рассмотрена с помощью простой модели одного типа

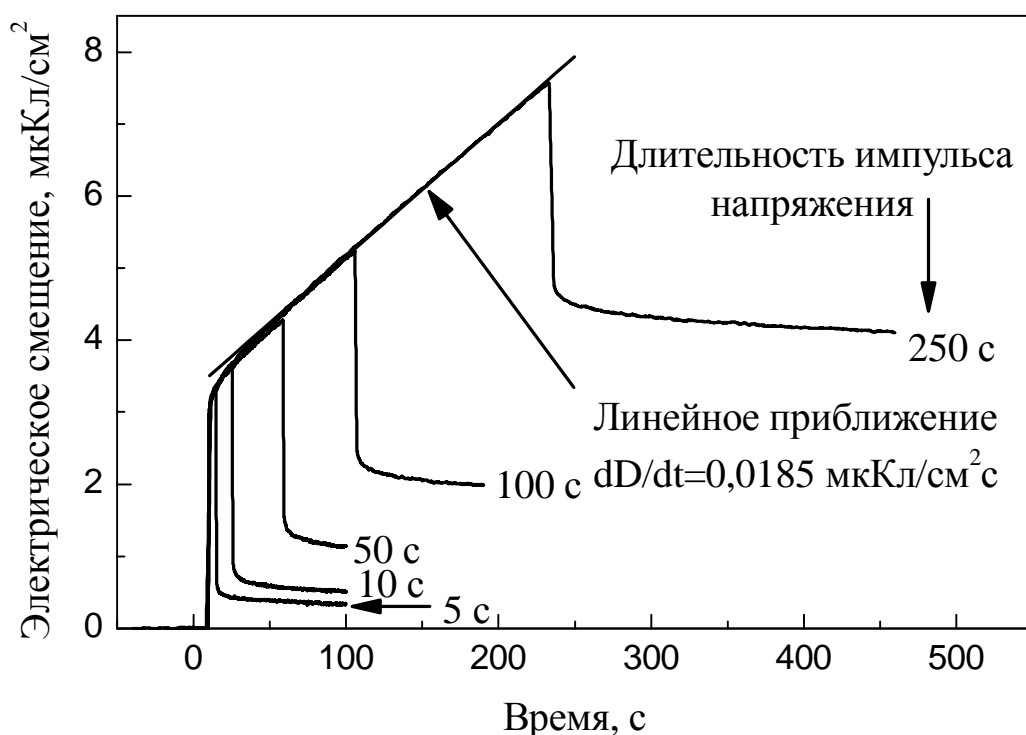


Рис. 1.11. Влияние проводимости на вид электрического отклика при различной длительности поляризующих импульсов напряжения величиной 2 кВ. Напряжение прикладывалось вторично к уже поляризованным пленкам при той же полярности.

носителей, в которой было учтено влияние движения диполей. Путем сравнения экспериментальных и расчетных характеристики $J-t$, время дипольной релаксации τ и нижний предел подвижности носителей μ в ПВДФ были приближенно оценены и составили $\tau = 26 \text{ с}$ и $\mu = 3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, соответственно, в диапазоне напряженностей полей от 1 до 10 МВ/м при температуре 353 К [1.65].

1.7. Производство пьезополимерных пленок в СНГ [1.66]

Большинство полимерных сегнетоэлектриков относятся к классу фторопластов. Фторопласты – это принятое в СНГ техническое название фторсодержащих пластических масс. Они характеризуется высокой химической стойкостью, малой пористостью, отличными электрическими и механическими свойствами. Фторопласт гидрофобен, физиологически инертен. Он сохраняет диэлектрические свойства неизменными до температуры порядка 200 °С.

Мировое производство фторопластов существует более 60 лет, причем СССР был второй после США страной, в которой было

организовано производство фторполимеров. К 80-м годам СССР занимал 2-е место (~30% мирового объема) по выпуску фторопластов. ОАО "Пластполимер" является разработчиком и единственным в СНГ предприятием, выпускающим экструзионные пленки из термопластичных фторполимеров. В 1947 г. в ОАО «Пластполимер» была создана специальная лаборатория фторполимеров, в 1949 году было организовано опытное производство, а в 1959 г. запущено первое промышленное производство в Кирово-Чепецке.

Мировая мощность производства фторполимеров составляет сейчас более 200 тыс. тонн. Потребление в 2007 г. оценивалось в 154 тыс. тонн. Структура потребления по видам фторполимеров такова: около 60% ПТФЭ, 40% - ПВДФ и ФЭП-Тefлон.

В начале 90-х годов в связи с резким сокращением промышленности вооружений потребность внутреннего рынка России во фторопластах резко упала, что вынудило российских производителей искать новые региональные рынки сбыта. Ориентированные на военно-промышленный комплекс технологии и материалы, оказались не востребованы для производства гражданской продукции. Внутренний объем потребления фторполимеров на российском рынке в 2006 году едва превысил 1000 тонн. На данный момент российское производство фторполимеров практически полностью ориентировано на внешний рынок. Россия является одним из основных поставщиков данного полимера на рынки Северной Америки и Западной Европы.

Из фторсодержащих полимеров наибольшее техническое значение имеет политетрафторэтилен (ПТФЭ) и поливинилиденфторид (ПВДФ). В таблице 1.2 приведены для сравнения некоторые свойства ПТФЭ и ПВДФ

В разные годы в ОАО "Пластполимер" выпускались такие марки фторопластов на основе винилиденфторида, которые можно при определенных условиях отнести к сегнетоэлектрикам: Ф-2 ПВДФ, Ф-2Б ПВДФ, Ф-2БА ПВДФ, Ф-2Э ПВДФ, Ф-208 ПВДФ, Ф-2Н П(ВДФ-ТрФЭ), Ф-2М П(ВДФ-ТФЭ), Ф-2МЭ П(ВДФ-ТФЭ), Ф-42 П(ВДФ-ТФЭ).

Поливинилиденфторид (ПВДФ)

Чистому поливинилиденфториду отвечают такие марки: Ф-2, Ф-

2Б, Ф-2БА, Ф-2Э, Ф-208. Основные зарубежные торговые марки пленок из ПВДФ: PVDF®Kynar Film, Norton®PVDF, Nowoflon®PVDF, Westlake®PVDF Film, Europlex®НС, Flonfilm 700 PVDF.

Таблица 1.2

Физико-химические свойства полимеров ПТФЭ и ПВДФ

Свойства	Единица измерения	ПТФЭ	ПВДФ
Плотность	кг/м ³	2220	1800
Разрушающее напряжение при изгибе	МГПа	10-12	35-45
Относительное удлинение при разрыве	%	до500	10-300
Ударная вязкость	кДж/м ²	100	160
Твердость по Бринеллю	МПа	30-40	130-150
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц		2,1	15
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц, x10 ⁴		2 10 ⁻⁴	20 10 ⁻³
Удельное объемное электрическое сопротивление	Ом/м	не менее 5 10 ¹⁰	10 ¹⁶ -10 ²⁰
Электрическая прочность	МВ/м	25	13-15

ПВДФ - трудногорючий материал. Диапазон рабочих температур от -40 до +135 °С. Химические свойства: отличается от других фторопластов самой большой прочностью, твердостью, не хладотекуч под действием нагрузки, обладает повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу и воздействию ультрафиолетовой и ионизирующей радиации. Растворяется в ацетоне и других апротонных растворителях. ПВДФ легко сваривается и перерабатывается из расплава всеми известными для термопластов способами при сравнительно невысоких температурах (от 180 до 240 °С).

ПВДФ получают в суспензии и в массе. Как правило, фторполимерные плёнки получают методом плоскощелевой экструзии с приемом на охлаждающийся барабан. Пленки сохраняют

все физико-химические свойства исходных фторполимеров: интервал рабочих температур, химическую стойкость, диэлектрические свойства.

Сополимер П(ВДФ-ТФЭ)

Пленка из фторопласта-2М по своему составу является модифицированным поливинилиденфторидом (ПВДФ). Особенности свойства: наибольшая механическая прочность и твердость; высокая стойкость к УФ излучению. Пленки из Ф-2М устойчивы к концентрированным неорганическим кислотам, щелочам, окислителям и большинству органических растворителей и действию радиации. Пленки Ф-2М способны сохранять поляризацию, возникшую при обработке в электрическом поле. Такой электрет имеет стабильный поверхностный заряд, действующий продолжительное время (до 10 лет).

Пленка Ф-2М применяется в радиотехнике и электронике для изготовления печатных плат, конденсаторной пленки Ф-2М, для пьезо- и пьезоэлементов (Ф-2МЭ) в сенсорных переключателях, микрофонах, датчиках и т.д. За рубежом аналогичные пленки ПВДФ применяются при изготовлении солнечных батарей и для получения пьезоэлементов.

Ф-2М выпускается в соответствии с ТУ 6-05-1781. В ОАО "Пластполимер" производятся гранулы и некоторые изделия, в том числе пленки из Ф-2М. ОАО «Пластполимер» является разработчиком и единственным в СНГ предприятием, выпускающим экструзионные пленки сополимеров П(ВДФ-ТФЭ). Ассортимент разработанных пленочных материалов достаточно широк. Ширина пленок от 90 до 500 мм, толщина от 0,010 до 0,500 мм.

Перспективным направлением является развитие производства пьезополимерных пленок, которые обладают способностью сохранять электрический заряд и изменять плотность электрического заряда на поверхности в зависимости от величины и направления механической деформации. Наилучшими пьезосвойствами обладают ориентированные пленки сополимеров на основе ПВДФ.

Сополимеры тетрафторэтилена с винилиденфторидом (ТФЭ—ВДФ) разного состава, полностью растворимые в ацетоне и нерастворимые в известных растворителях, получены в СССР в 1951—1953 гг. и выпускаются с 1954 г. под названием фторопласт-42.

Фторопласт-42 (ТУ 6-05-1442-71) - это сополимер ТФЭ с винилиденфторидом (ТФЭ-ВДФ). О выпуске сополимеров ТФЭ-ВДФ за рубежом сведений нет. В то же время, широко используемый за рубежом сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) в странах СНГ не производится.

Тетрафторэтилен (ТФЭ) способен вступать в реакцию радикальной сополимеризации со многими ненасыщенными соединениями: перфорированными, не полностью фторированными и нефторированными олефинами. Олефины содержат электронодонорные атомы водорода. Различие в полярности повышает способность к чередованию мономерных звеньев в цепи. Среди олефинов одним из наиболее полярных является ВДФ. Судя по произведению констант сополимеризации ТФЭ и ВДФ, склонность к чередованию данной пары должна быть минимальной, а распределение мономерных звеньев — статистическим. Однако исследование ИК-спектров, спектров ЯМР, растворимости и других свойств показало, что и у данного сополимера наблюдается определенный порядок в строении [1.67].

Пленка Ф-2М (ТУ 2245-075-00203521-2001) является конденсаторной пленкой, в то время как в пьезо- и пироэлементах, сенсорных переключателях, микрофонах, датчиках применяется модифицированная пленка (Ф-2МЭ). Фторопласт-42 (ТУ 6-05-1442-71)- также является сополимером ТФЭ с ВДФ).

К зарубежным аналогам пленки Ф-2М по свойствам и применению относятся марки фирмы Arkema Inc. – Kynar (например Kynar-5200) и фирмы Solvay Solexis – Solef (например Solef-11010).

Фторопласт-2МЭ является по сути улучшенной разновидностью фторопласта-2М. Ф-2МЭ $[(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_m$ имеет по сравнению с Ф-2М улучшенные диэлектрические показатели, цветостойкость и термостабильность. Пленки из Ф-2МЭ обладают высокими пьезоэлектрическими модулями. Ф-2МЭ также, как и Ф-2М – отличается большой прочностью, твердостью (90 - 114 МПа по Бринеллю), не хладотекуч под действием нагрузки, обладает повышенной упругостью, стойкостью к абразивному износу и воздействию ультрафиолетовой и ионизирующей радиации. Диапазон рабочих температур – от минус 60 до плюс 135 °С.

В таблице 1.3 приведены сравнительные характеристики сополимеров Ф-2М и Ф-42

Ф-2МЭ легко сваривается и перерабатывается из расплава всеми

известными для термопластов способами при сравнительно невысоких температурах (от 180 до 240 °С), растворяется в ацетоне и других апротонных растворителях, что требуется при получении лаков (в т.ч. холодной сушки) и комбинированных нитей. К его зарубежным аналогам по свойствам и применению относятся марки Kynar, Solef, Neoflon VDF.

Таблица 1.3

Основные характеристики сополимеров Ф-2М и Ф-42

Свойства	Ф-2М	Ф-42
Плотность, кг/м ³	1780	1900-2000
Предел прочности при разрыве, МПа	45-55	35-45
Относит. удлинение при разрыве, % отн.	450-550	200-580
Твердость по Бринеллю, МПа	~90	39-49
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	54-83	29-39
Модуль упругости при статическом изгибе, МПа, при 20°С	930-1400	390-490
Температура плавления, °С	148-150	150-160
Кислородный индекс, %	95-97	75
Удельное объемное электрическое сопротивление, не менее, Ом·м	5 · 10 ¹⁰	1 · 10 ⁹
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц	0,012-0,02	0,02-0,03
Электрическая прочность, кВ/мм	25	11-17
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	9-10	9-11,3

Ф-2МЭ выпускается в соответствии с ТУ 2213-028-00203521-97. Гранулы Ф-2МЭ применяют для изготовления пленки с высокими диэлектрическими показателями и обладающей пьезосвойствами

Сополимеры винилиденфторида (ПВДФ) синтезируют по различным технологиям при повышенном давлении в эмульсионном или суспензионном режиме с использованием оригинальных иницилирующих систем и технологических добавок. Все основные процессы защищены патентами Российской Федерации, например: Патент РФ № 2139891 и Патент РФ № 2200167.

Получаемый ПВДФ представляет собой белый, негорючий,

сыпучий порошок, гранулы из которого легко перерабатываются в изделия литьем под давлением и экструзией. В качестве сомономера в промышленности используются главным образом гексафторпропилен или тетрафторэтилен. Синтезированные сополимеры винилиденфторида могут обладать пьезосвойствами (датчики антенн, лингафоны, авиакосмическая и специальная техника) и многими другими ценными особенностями.

Сополимер П(ВДФ-ТФЭ) получают в соответствии с патентом [1.68]. Сополимеры получают сополимеризацией в водной среде смеси мономеров, вводимых в виде загрузочной смеси, содержащей винилиденфторид, тетрафторэтилен и триэтиламин при их мольном соотношении (5-20) :1 : (0,005...0,010). Процесс проводят в присутствии инициатора - персульфата щелочного металла или аммония и регулятора молекулярной массы - низшего первичного спирта. В ходе процесса вводят подпиточную смесь сомономеров при 58-60°C, далее процесс проводят при 65-74°C.

Имеются еще несколько патентов и статей по получению сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом [1.69-1.74]. В патенте описан [1.74] способ получения фторсодержащих полимеров на основе (ВДФ) - поливинилиденфторида (ПВДФ) или сополимеров ВДФ с перфторвиниловыми сомономерами - тетрафторэтиленом (ТФЭ) или гексафторпропиленом (ГФП). Полимеры на основе ВДФ получают водно-эмульсионной полимеризацией винилиденфторида или сополимеризацией ВДФ с перфторированным виниловым мономером при температуре 86-98°C и давлении менее 2,5 МПа под действием бета-оксиэтил-трет-бутилпероксида в присутствии фторсодержащего поверхностно-активного вещества и муравьиной кислоты с подпиткой в ходе процесса реакционной среды мономерами. Перед началом процесса полимеризации в реакционную среду вводят трет-бутилгидропероксид в количестве 0,001-0,01% от массы воды. Изобретение позволяет получить полимеры на основе винилиденфторида в широком диапазоне значений ПТР при сохранении высокого съема готового продукта с единицы объема реактора.

Наиболее близким к заявляемому способу по совокупности существенных признаков является способ согласно патенту РФ 2164922 (МПК 7 С 08 F 214/22, 214/26, опубл. 10.04.2001). По этому способу полимеры на основе ВДФ, в частности сополимеры ВДФ с 5-12 мол.% перфторированного винилового сомономера - ГФП,

получают вододисперсионной сополимеризацией указанных сомономеров под действием органического пероксида – бета-оксиэтил-трет-бутилпероксида (ОЭТП) с концентрацией 0,05-0,5% от массы воды в присутствии фторсодержащего ПАВ и муравьиной кислоты с подпиткой в ходе процесса реакционной среды смесью ВДФ с перфторированным виниловым мономером - ГФП, при температуре 85-98°C и давлении 2,0-2,2 МПа. Процесс проводят без применения регулятора ММ. При этом для загрузки реактора используют смесь ВДФ с ГФП в мольном соотношении (4-8): 1 [80-90 мол. % ВДФ и 10-20 мол.% ГФП], а для подпитки - (10-19): 1 [90-95 мол. % ВДФ и 5-10 мол.% ГФП]. ОЭТП вводят в реакционную среду одновременно перед началом процесса. Способ позволяет получить однородные по составу сополимеры со скоростью процесса 20,7 г/л ч, выходом не менее 75% и съемом готового продукта с 1 л объема реактора 110-115 г. Указанным способом могут быть получены и гомополимер ВДФ, и сополимеры ВДФ с ТФЭ. Образующиеся сополимеры обладают высокими значениями физико-механических показателей и благодаря наличию в них стойких концевых групп они также имеют хорошую цветостойкость и термостабильность (0,07-0,09 %), и высокие диэлектрические характеристиками (ρ_v выше $1 \cdot 10^{12}$ Ом м).

Сополимеры могут перерабатываться всеми известными способами из расплава и пригодны для получения изделий самого ответственного назначения (для изготовления пьезоэлектрических пленок, электроизоляции проводов и кабелей и др.).

В Санкт-Петербурге разработкой и выпуском пьезопленок занимались Пластполимер и Морфизприбор (теперь ФГУП Океанприбор). Вот, например, данные из старой рекламы ОАО Пластполимер: Пьезопленка полимерная Ф-2МЭО изготавливается из фторопласта 2МЭ при определенной технологии его переработки.

Основные характеристики пьезопленки Ф-2МЭО: плотность $1,78 \cdot 10^3$ кг/м³, модуль упругости 2...2,5 ГПа, Пьезомодули, d_{31} – 20 пКл/Н, d_{32} – 2...3 пКл/Н, d_{33} – 25...30 пКл/Н, относительная диэлектрическая проницаемость при частоте 1000 Гц 11-12, тангенс угла диэлектрических потерь 0,015...0,02, электрическая прочность 250-350 кВ/мм, поверхностное сопротивление электродов 1...10 Ом/м², максимальная рабочая деформация не более 5%, температура эксплуатации, от –30 до +60 °С.

В зависимости от свойств и назначения фторопласт-2МЭ

выпускают четырех марок, как показано в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Свойства фторопласта марки Ф-2МЭ

Наименование показателей	Марка "1"	Марка "2"	Марка "3"	Марка "4"
Внешний вид	Порошок	Гранулы	Гранулы	Порошок
Прочность при разрыве, МПа, не менее	40,0	40,0	40,0	35,0
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	350	350	350	350
Показатель текучести расплава (220°C 10 кгс), г/10 мин	5,0-25,0	5,0-15,0	10,0-30,0	5,0-40,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом м, не менее	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$	
Термостабильность (потеря массы) при температуре 275°C 5 ч, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,5

Пьезопленка используется в качестве активного элемента в электромеханических преобразователях (головные телефоны, динамики, переключатели, управляемые диаграммы, ультразвуковые преобразователи, противообрастающие покрытия) и механо-электрических преобразователях (микрофоны, датчики давления и деформации, бесконтактные переключатели, датчики пульса и пульсовой волны, гидрофоны, акселерометры, датчики ударных нагрузок).

Пленка применяется также и для пиротехнических целей – детекторы ИК – излучения, преобразователи температуры, пожарные сигнализаторы и др. Преобразователи на основе пьезопленки могут в зависимости от конструкции работать на частотах от долей Гц до десятков МГц. Зарубежные аналоги пленки Ф-2МЭ: Kynar, Solef, Neoflon VDF.

Фторопласту-2МЭ присущи свойства, характерные для фторопластов: высокая химическая стойкость и диэлектрические показатели. Кроме того, пленки из Ф-2МЭ обладают сильным пьезоэлектрическим эффектом.

В заключение в таблице 1.5 показаны основные свойства полимера ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТФЭ), использованных в

настоящей работе.

Таблица 1.5

Сравнение свойств ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ)

Символ	Параметр	ПВДФ	Сополимер	Единица измерения
t	Толщина	9...110	<1...1200	мкм
ε	Диэлектрическая проницаемость	12...13	7...8	
$tg\delta_e$	Тангенс угла диэлектрических потерь	0,02	0,015	при 1 кГц
ρ_m	Плотность	1,78	1.82	10^3 кг/м ³
ρ_o	Удельное сопротивление	$>10^{13}$	$>10^{14}$	Ом·м
C	Емкость	380 (28 мкм)	68 (100 мкм)	пФ/см ² (1 кГц)
Y	Модуль Юнга	2...4	3...5	10^9 Н/м ²
V_o	Скорость звука	1,5...2,2	2,3...2,4	10^3 м/с
d_{31}	Пьезокоэффициент	23	11	10^{-12} Кл/Н
d_{33}	Пьезокоэффициент	-33	-38	10^{-12} Кл/Н
g_{31}	Пьезокоэффициент	216	162	10^{-3} м ² /Кл
g_{33}	Пьезокоэффициент	-330	-542	10^{-3} м ² /Кл
k_{31}	Электромеханический коэффициент связи	12%	20%	
p	Пирокоэффициент	30	40	10^{-6} Кл/м ² К
R_f	Поверхностное сопротивление электрода	<3,0	<3,0	Ом/квадрат
	Предел текучести	45...55	20...30	10^6 Н/м ²
	Диапазон рабочих температур	-40...+100	-40...+145	°С
	Влагопоглощение	<0,02	<0,02	% H ₂ O
	Максимальная рабочая напряженность поля	30	30	МВ/м
	Электрическая прочность	80	80	МВ/м

1.8. Структура и свойства поливинилиденфторида и его сополимеров

Структура и свойства поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров достаточно подробно изучены, и имеется много литературы, в том числе обзоров на эту тему. Предлагаемый читателю материал данного параграфа основан, главным образом, на довольно полном обзоре Кочервинского [1.75].

Поливинилиденфторид — это один из наиболее перспективных полимерных сегнетоэлектриков. В практических целях он используется в поляризованном состоянии (например, в различного рода преобразователях), поэтому знание механизма структурных изменений в сильных электрических полях является обязательным. Анализ опубликованных работ показывает, что процессы поляризации зависят от особенностей структуры и характера молекулярной подвижности в кристаллических и аморфных областях.

ПВДФ) — это линейный гибкоцепный кристаллизующийся полимер, имеющий химическую формулу $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$. Молекулы ПВДФ состоят из $10^3 \dots 10^4$ повторяющихся элементарных ячеек $-\text{CH}_2-\text{CF}_2$, что соответствует молекулярной массе порядка $10^5 \dots 10^6$. ПВДФ и сополимеры являются полукристаллическими материалами, то есть содержат аморфную фазу и рассеянные в ней кристаллиты в виде тонких ламелл с размером порядка 10 нм. Аморфная фаза при комнатной температуре находится в жидко-вязком состоянии, так как температура стеклования T_g составляет $-40 \dots -50$ °С. При охлаждении расплава некоторые молекулярные цепи складываются, образуя пластинчатые кристаллы (ламеллы), в которых участки макромолекулярных цепей располагаются зигзагообразно, так как цепи многократно складываются, причем одна макромолекула может проходить и через кристаллическую, и через аморфную фазу [1.76].

Кристаллиты представляют собой кирпичеподобные блоки, расположенные параллельно направлению механической вытяжки (1) длиной 5,9...7,6 нм, высотой 2,5 нм и толщиной 3,7 нм, разделенные промежутками толщиной 0,4...0,7 нм аморфной фазы (рис. 1.12), состоящими из 1...3 полимерных цепей [1.77].

Каждое из мономерных звеньев, из которых состоит ПВДФ ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$), обладает большим дипольным моментом $\mu = 7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (2,1 Д), обусловленным пространственно-симметричным расположением положительно заряженных атомов H и отрицательно заряженных атомов F .

Кристаллическая фаза ПВДФ и его сополимеров характеризуется наличием четырех полиморфных модификаций: α (II), β (I), γ (III) и α_p (IV). Названные модификации различаются конформационной структурой цепи и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. Характерная конформационная структура цепи для двух из перечисленных модификаций представлена на рис. 1.13. Для неполярной α -фазы характерна

конформация типа $TGTG^-$, для γ -фазы - $T_3GT_3G^-$, а для β -фазы - конформация «плоского зигзага». Можно отметить, что за счет явления поворотной изомерии для углеродного скелета цепи переход

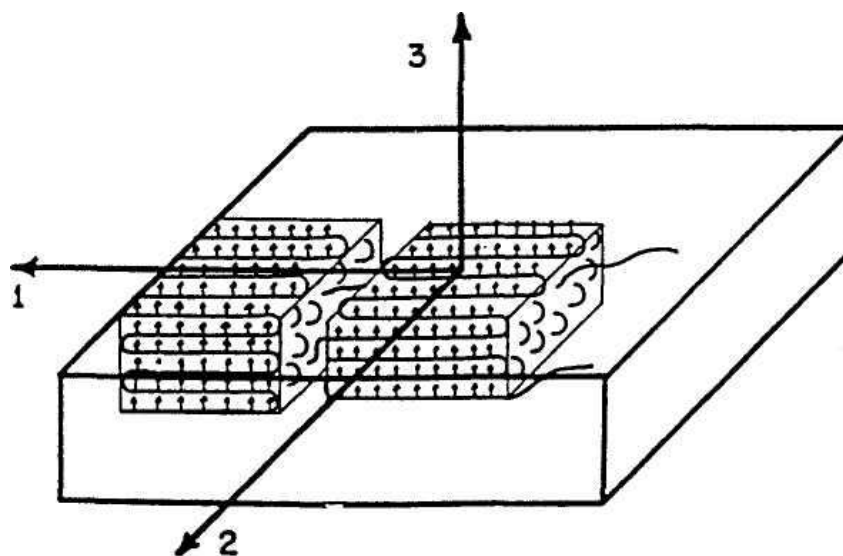


Рис. 1.12. Схема расположения кристаллитов в пленке ПВДФ. 1 – направление ориентационной вытяжки, 2 – латеральное направление, 3 – ось поляризации

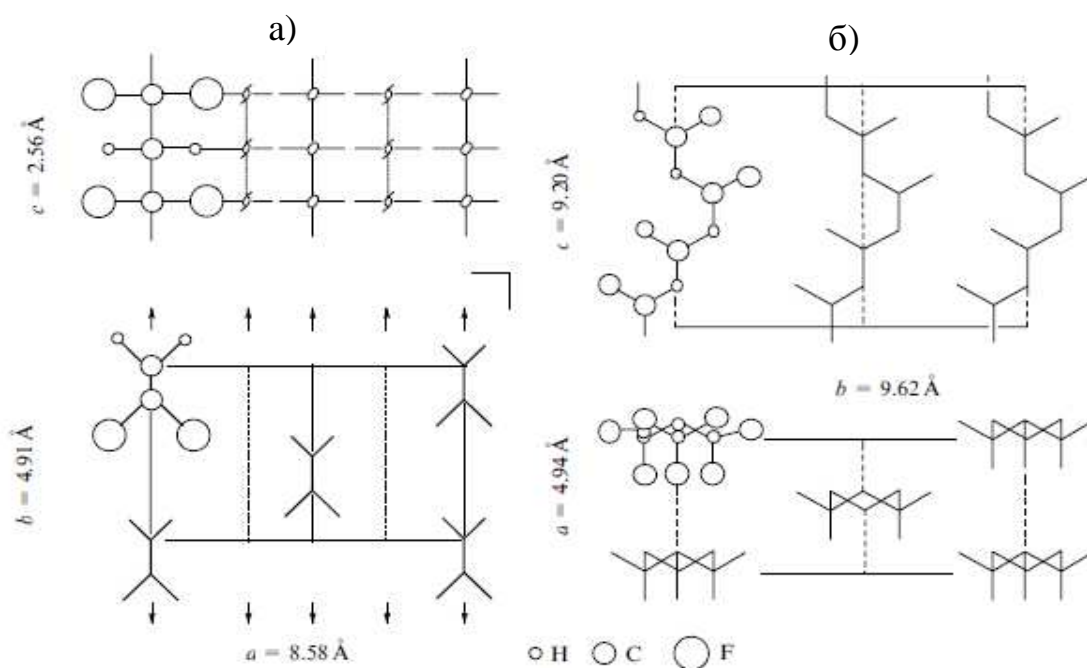


Рис. 1.13. Структура кристаллической решетки ПВДФ в β -модификации (а) и γ -модификации (б) [1.78].

от конформации «плоского зигзага» к конформации $TGTG^-$ сопровождается почти двукратным увеличением периода идентичности вдоль цепи (ось c ячейки).

В табл. 1.6 представлены результаты исследования ПВДФ, кристаллизованного в трех различных модификациях. Показаны симметрия (II) и характерные полосы колебаний (I).

Таблица 1.6

Полосы ИК-поглощения для ПВДФ α - β - и γ -фаз [1.75]

α -фаза			β -фаза			γ -фаза		
I	II	III	I	II	III	I	II	III
3026	A'	$\nu_a\text{CH}_2$	3020	B_1	$\nu_a\text{CH}_2$	3023	A'	$\nu_a\text{CH}_2$
2986	A''	$\nu_s\text{CH}_2$	2978	A_1	$\nu_s\text{CH}_2$	2981	A''	$\nu_s\text{CH}_2$
1425	A	$\delta\text{CH}_2 - \omega\text{CH}_2$	1430	A_1	δCH_2	1431	A'	$\delta\text{CH}_2 - \omega\text{CH}_2$
1404	A'	$\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2$	1400	B_1	$\omega\text{CH}_2 - \nu_a\text{CC}$	1406	A'	$\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2$
1385	A'	$\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2$						
1294	A'	$\nu_a\text{CF}_2 - r\text{CF}_2$						
1213	A'	$\nu_a\text{CF}_2 + \omega\text{CH}_2$				1234	A''	$\nu_a\text{CF}_2 + \omega\text{CH}_2$
1185	A'	$\nu_s\text{CF}_2 + l\text{CH}_2$	1180	B_2	$\nu_a\text{CF}_2 - r\text{CF}_2 + r\text{CH}_2$	1176	A''	$\nu_s\text{CF}_2 + l\text{CH}_2$
1150	A'	$\nu_a\text{CC} - \nu_s\text{CF}_2$				1140	A''	$\nu_a\text{CC} - \nu_s\text{CF}_2$
976	A'	$l\text{CH}_2$						
874	A'	$\nu_a\text{CC} + \nu_s\text{CF}_2$	880	A_1	$\nu_s\text{CF}_2 + \nu_s\text{CC}$	880	A''	$\nu_a\text{CC} + \nu_s\text{CF}_2$
855	A'	$r\text{CH}_2$	840	B_2	$r\text{CH}_2 - \nu_a\text{CF}_2$	838	A'	$r\text{CH}_2$
						813	A'	$r\text{CH}_2$
796	A'	$r\text{CH}_2$				792	A'	$r\text{CH}_2$
765	A'	$\delta\text{CF}_2 + \delta\text{CCC}$				776	A'	δCF_2
						723	A''	δCF_2
						688	A''	δCF_2
						656	A''	δCF_2
615	A'	$\delta\text{CF}_2 - \delta'\text{CCC}$						
						552	A'	δCF_2
532	A''	δCF_2	508	A'_1	δCF_2	511	A'	δCF_2
490	A'	$\delta\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$	490			482	A'	$\delta\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$
410	A'	$r\text{CF}_2$	470	B_1	ωCF_2	430	A'	$r\text{CF}_2$
			445	B_2	$r\text{CF}_2 + r\text{CH}_2$	400	A'	$r\text{CF}_2$
355	A'	$l\text{CF}_2 + r\text{CF}_2$				348	A'	$l\text{CF}_2 + r\text{CF}_2$
287	A'	$l\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$				300	A'	$l\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$

Обозначения: I – полосы; II – симметрия; III – тип колебания

Из данных табл. 1.6 следует, что для каждой из конформаций существует ряд характерных полос поглощения, и это можно использовать для идентификации той или иной модификации ПВДФ.

В табл. 1.6 приведены в основном характеристики локализованных колебаний, поэтому ее следует дополнить сведениями о низкочастотных колебаниях, характеризующих, как правило, решеточные моды движения. Так, согласно данным работы [1.79], эти моды для ПВДФ, кристаллизованного в α -, β - и γ -фазах,

характеризуются полосами поглощения соответственно 100, 70 и 90 см^{-1} .

Часто возникает потребность характеризовать ПВДФ и его сополимеры величиной степени кристалличности α . С этой целью в спектроскопической практике для кристаллизующихся полимеров обычно находят так называемые полосы «кристалличности» или «аморфности». Такие полосы найдены и для ПВДФ. К аморфным относятся полосы 600, 740 и 905 см^{-1} , а к кристаллическим - 1180, 1235 см^{-1} . Для ПВДФ, находящегося в β - или γ - модификации, полоса 489 см^{-1} также должна характеризовать неупорядоченную фазу. Полоса 442 см^{-1} характеризует колебания цепей в конформации «плоского зигзага», находящихся в кристаллите, в то время как полоса 510 см^{-1} характерна для таких конформеров в кристаллической и аморфной фазах. Полезным для практических использований является вывод о наличии полос, чувствительных к присутствию фрагментов с длинными транс-последовательностями: это колебания с частотами 840 и 1275 см^{-1} [1.80]. Путем расчетов плотности колебательных состояний в цепях ПВДФ выделены области, которые могут дать информацию о дефектах присоединения типа «голова к голове» [1.81].

Рассмотрим некоторые кристаллографические аспекты упаковки цепей в элементарной ячейке. На рис. 1.13а представлены параметры элементарной ячейки для кристаллов β -фазы.

Согласно данным работы [1.82] эта ячейка орторомбическая, пространственная группа C_{m2m} , плотность кристалла составляет 1,97 г/см^3 . На рис. 1.14 приведена схема элементарной ячейки α -фазы при параллельном расположении цепей в решетке. В этом случае ячейка моноклинная с пространственной группой C_c , а при антипараллельных цепях — орторомбическая с пространственной группой $P2_{1cn}$. В обоих случаях ячейка получается неполярной, так как две цепи на повторяющуюся единицу имеют противоположный дипольный момент. α_p - фаза отличается от α - фазы только тем, что суммарный дипольный момент на ячейку оказывается не равным нулю. Появление дополнительных погасаний рефлексов в случае α_p - фазы указывает на ее более высокую симметрию по сравнению с α - фазой.

Характер упаковки цепей в γ -фазе ПВДФ иллюстрирует рис. 1.13б. Между авторами, работающими в области изучения структуры ПВДФ, существуют разногласия по поводу кристаллографической

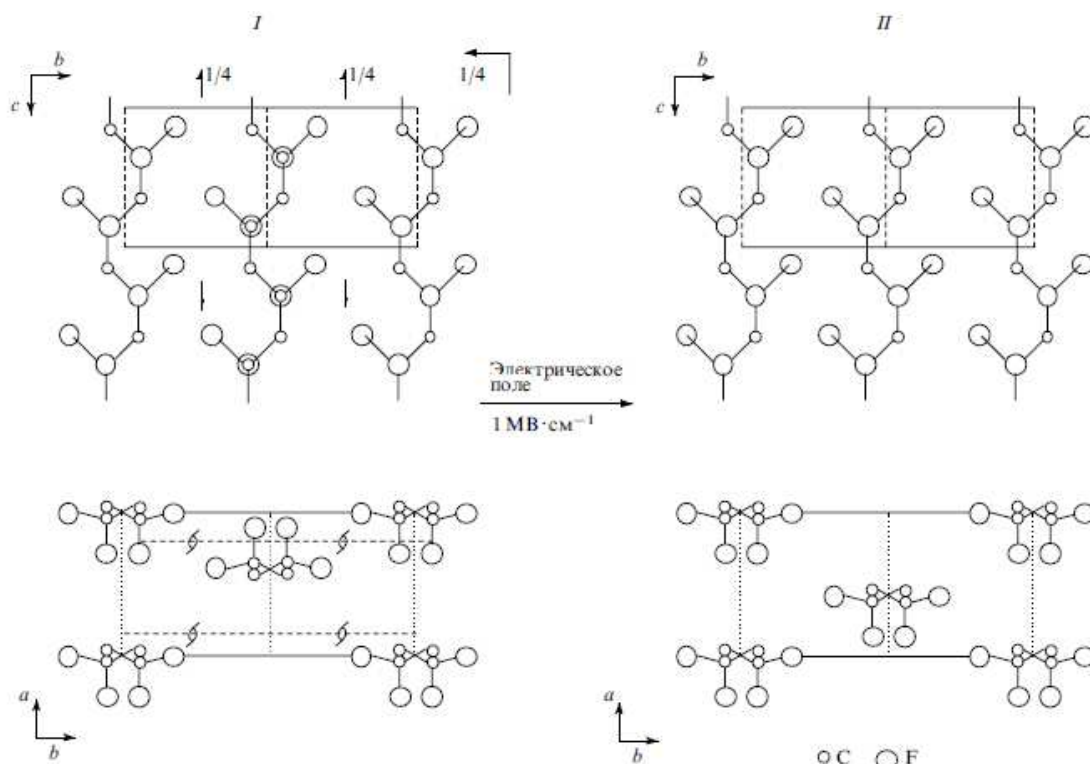


Рис. 1.14. Структура кристаллической решетки ПВДФ в α - модификации с параллельными цепями (I) и фазовый переход в α_p - фазу при повороте на 180° и трансляции на $c/2$ центральной цепи (II) [1.83].

идентификации γ -фазы. Одна из причин — сложность получения γ -фазы в ориентированном состоянии. Другая причина — возможность формирования двух модификаций α - фазы. Это и может быть причиной отнесения γ -фазы, с одной стороны, к орторомбической системе с пространственной группой $C2_{cm}$, а с другой стороны — к моноклинной системе с пространственной группой C_c .

Помимо ПВДФ сегнетоэлектрическими свойствами обладают его сополимеры с трифторэтиленом (ТрФЭ) и тетрафторэтиленом (ТФЭ).

Влияние различных факторов на полиморфизм в ПВДФ

Для практического использования ПВДФ, например, в различного рода датчиках, важным является выбор условий кристаллизации, которые обеспечивали бы получение нужной полиморфной модификации.

Долл и Ландо несколько своих работ по исследованию полиморфизма в ПВДФ [1.82, 1.84] посвятили выявлению влияния дефектов по типу «голова к голове» (ННТТ) на особенности его

кристаллизации. Процент отмеченных дефектов изменяли за счет сополимеризации с ТФЭ или с ТрФЭ. Было показано, что сополимер ВДФ/ТФЭ состава 93/7 при кристаллизации из расплава уже в изотропном состоянии имеет полиморфную β -модификацию, в то время как гомополимер в тех же условиях кристаллизации имеет всегда α -фазу. Здесь следует подчеркнуть особую роль сомономера ТФЭ, так как сополимер ВДФ/ТрФЭ состава 91/9 все еще кристаллизуется, как и гомополимер, в α -фазе. Это различие авторы работ [1.82, 1.84] относят за счет более легкой сокристаллизации групп $\text{CF}_2\text{--CF}_2$ с группами ПВДФ, для которого те же группы входят и в состав обычных химических нерегулярностей цепей гомополимера.

В табл. 1.7 представлены параметры элементарной ячейки ПВДФ и трех его сополимеров. Видно, что именно в случае β -фазы введение в цепь сомономера ТФЭ приводит к заметному разрыхлению решетки в базисной плоскости.

Таблица 1.7

Постоянные решеток для ПВДФ и его сополимеров

Состав	Фаза	Параметры ячейки		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ПВДФ	α	9,63	5,02	4,62
П(ВДФ-ТрФЭ) 91/9	α	9,59	4,98	4,66
ПВДФ	β	8,47	4,90	2,56
П(ВДФ-ТФЭ) 93/7	β	8,85	5,00	2,55
П(ВДФ-ТФЭ) 83/17	β	8,84	5,03	2,54

Равновесная плотность упаковки в кристалле зависит от числа отмеченных дефектов, поэтому можно ожидать и их влияние на кинетические параметры кристаллизации. Кинетика кристаллизации различных образцов ПВДФ, различающихся как числом дефектов «голова к голове», так и молекулярной массой, исследована в работе [1.85]. Содержание дефектов изменялось в пределах 3,3...6,1%, а молекулярная масса изменялась более чем на порядок — от 52 000 до 703 000.

Одной из задач работы [1.85] было выяснение вопроса о месте локализации дефектов «голова к голове», а именно входят ли они в состав ламеллы или вытесняются при кристаллизации в межламеллярные области. Было показано, что справедливо первое,

так как термодинамическая стабильность кристаллитов снижается по мере роста доли дефектов. Отмечено, что линейность зависимости в координатах T – доля ННТТ согласуется с предсказанием теории Флори и модели Санчеса, если предположить, что дефект «голова к голове» можно рассматривать как сомономерную единицу. Значения степени кристалличности также линейно снижаются с ростом доли отмеченных дефектов. Значение степени кристалличности для образца без дефектов составляет 82,5%. Изучение образцов ПВДФ с одинаковым содержанием числа неправильных соединений, но различающихся молекулярной массой, приводит к выводу о том, что степень кристалличности может при прочих равных условиях зависеть и от молекулярной массы.

Отмеченные экспериментальные факты, свидетельствующие о влиянии дефектов типа ННТТ на характер упаковки цепей в решетке, инициировали проведение работ по теоретическому обоснованию данного явления. С этой целью был подробно проанализирован [1.78] характер изменения потенциальной энергии как изолированных цепей ПВДФ, так и блочного ПВДФ при изменении числа дефектов в форме ННТТ или сомомера ТФЭ. Для изолированной цепи с конформацией *TGTG*- увеличение числа обоих типов дефектов приводит к росту потенциальной энергии по линейному закону. Для изолированной цепи в конформации «плоского зигзага» с увеличением числа дефектов в форме сомомера ТФЭ потенциальная энергия также линейно возрастает, в то время как для дефектов ННТТ она уменьшается. Поэтому для цепи ПВДФ с конформацией «плоского зигзага» при содержании дефектов ННТТ выше 10% потенциальная энергия изолированной цепи оказывается ниже, чем цепи с конформацией *TGTG*- (в противоположность бездефектным цепям). Однако использование только данных по внутримолекулярным взаимодействиям (изолированная цепь) может вызвать ошибки в выводах о влиянии числа дефектов на свойства реального блочного полимера, так как обязательно надо учитывать изменение характера упаковки (межмолекулярных взаимодействий). Для ПВДФ с 5% дефектов типа ННТТ показано, что в обеих формах полимера наблюдается некоторое увеличение минимума потенциальной энергии. Это качественно согласуется с выводом о более слабом разрыхлении решетки α -фазы в сравнении с β -фазой при введении в цепь ПВДФ сомономеров (табл. 1.7).

Авторы работы [1.86] для развития своей концепции изучили влияние концентрации дефектов ННТТ на особенности твердофазного превращения α -фазы в γ -фазу. При изучении эффектов отжига в ПВДФ было показано, что в кристаллизованных из расплава образцах ПВДФ в α -фазе при высокотемпературном отжиге появляется γ -фаза, а точнее, две ее модификации. Идентификацию указанных фаз осуществляли по специфическим полосам поглощения: для α -фазы это полосы 530, 767, 796 и 855 см^{-1} , а для γ -фазы — 510, 779, 809 и 833 см^{-1} (см. табл. 1.6). Спектроскопическими методами было показано, что наиболее низкотемпературный пик (P_3) плавления связывается с α -фазой, а два более высокотемпературных пика (P_2 и P_1) — с γ -фазой. Долю γ -фазы было предложено оценивать по соотношению оптических плотностей двух полос поглощения, а именно 510 и 530 см^{-1} .

Закономерности твердофазных превращений в условиях деформаций растяжения

Более 40 лет назад не было известно о сегнетоэлектрических свойствах ПВДФ и его сополимеров, однако в работах Ландо [1.82,1.84] уже тогда было обращено внимание на возможность полиморфного превращения α -фазы в β -фазу при одноосной вытяжке пленок ПВДФ. Было показано, что снижение температуры одноосной вытяжки и увеличение кратности вытяжки способствуют повышению доли β -фазы. Было отмечено, в частности, что ориентация при низких температурах ($<60^\circ\text{C}$) приводит к скачкообразному переходу $\alpha \rightarrow \beta$, который сопровождается также образованием в матрице микротрещин. При более высоких температурах переход становится более плавным, т.е. сначала кристаллы α -фазы ориентируются вдоль направления вытяжки, а затем в них происходит полиморфное превращение. Малоугловая дифракция показывает, что повышение температуры вытяжки (T_d) сопровождается, с одной стороны, увеличением большого периода, а с другой стороны — ростом интенсивности малоуглового рефлекса. Кроме того, отмечается изменение и характера дифракционных картин: если при низких T_d рефлекс имеет вид штриха или четырех точек, то при более высоких T_d он имеет вид двух точек. Отжиг ориентированных пленок ПВДФ в изометрическом или свободном состоянии показывает [1.84], что в

последнем случае наблюдается переход от фибриллярной структуры к ламелярной с изменением *c*-текстуры на *a*-текстуру.

Для пленок ПВДФ с ориентированной β -фазой характер структурных превращений при отжиге может существенно зависеть от предыстории образцов. Так, при нагреве неотожженного образца уже при 40 °С в нем возникают усадочные напряжения σ , которые достигают максимума ($\sim 1,5$ кГ/мм²) при 120 °С [1.78]. В отожженном (с фиксированными концами) образце до 140 °С эти напряжения незначительны, а затем они также растут, хотя их максимальные значения оказываются заметно ниже ($\sim 0,5$ кГ/мм²), а максимум смещен к более высоким температурам порядка ~ 180 °С. В обоих случаях уменьшение σ связывается с плавлением кристаллов β -фазы, так как при этом интенсивность основного рефлекса 110, 200 β -фазы снижается (при 189 °С до нуля). Однако, когда образец нагревался со свободными концами, резкое падение интенсивности отмеченного рефлекса наступало при 166 °С, т.е. в случае свободного состояния температура плавления β -кристаллитов оказывается более чем на 20 °С ниже.

Пленки ПВДФ, используемые для практических целей, обрабатываются в электрическом поле высокой напряженности, поэтому ориентация «полярной» оси *b* решетки по отношению к плоскости пленки имеет большое значение. В этой связи заслуживают внимания данные работы [1.87], авторы которой провели структурные исследования пленок ПВДФ, полученных методом двойной ориентации. Показано, что для пленки с повторной одноосной вытяжкой в направлении, перпендикулярном к исходной вытяжке ($T_d \leq 100$ °С, исходный образец был закален), ось *b* ячейки оказывается в плоскости пленки. Обнаружено, что процесс прокатки одноосной вытянутой пленки ПВДФ и различные режимы термообработки позволяют получить текстуры, в которых ось *b* может составлять углы 0, 30 и 60° с плоскостью пленки.

Подробное исследование морфологии в тонких и толстых пленках ПВДФ с использованием методов электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновской дифракции (в больших и малых углах) указывает на существенные различия в структуре толстых пленок, ориентированных при относительно низких (80...90 °С) и высоких (130...140 °С) температурах. Для первых в области макроскопической шейки (с деформацией 280%) обнаруживается $\sim 85\%$ хорошо ориентированных, но высокодефектных кристаллов β -

фазы и ~15% остаточных практически не ориентированных α -кристаллов. Остатки неориентированной α -фазы видны даже при деформациях ~350%, когда растущая шейка достигает концов образца. Большой период в направлении вытяжки составляет ~ 10,5 нм, что ниже, чем в исходном образце (13,0 нм). Возникающие при этом эллипсоподобные микротрещины располагаются между микрофибриллами. При горячей вытяжке превращение $\alpha \rightarrow \beta$ протекает несколько иначе: вначале α -фаза трансформируется в микрофибриллы, а затем, по достижении критических напряжений начинается полиморфный переход. Как при высоких, так и при низких температурах деформация протекает гетерогенно, так как даже при удлинении 500% остаются области исходной α -фазы.

Влияние состояния расплава на особенности ориентационной кристаллизации ПВДФ исследовано в работе [1.88]. Исходный полимер предварительно радиационно сшивался, после чего он переводился в расплав. Далее образец растягивали до различных λ и изотермически рекристаллизовали. Ставилась задача проследить влияние исходной функции ориентации цепей в расплаве и плотности сшивки в ней на значения функции ориентации кристаллитов и аморфной фазы после процесса рекристаллизации. Исходя из данных, полученных методами рентгеновской дифракции и двойного лучепреломления, сделан вывод о том, что при таком процессе ось c кристалла образующейся α -фазы располагается вдоль направления вытяжки расплава, а цепи аморфной фазы — перпендикулярно к нему. Оказалось, что состояние ориентации обеих фаз после рекристаллизации зависит как от плотности сшивки, так и от функции ориентации цепей в аморфном расплаве, причем роль ориентации цепей является определяющей.

В пленочной технологии определенное место занимает метод твердофазной экструзии полимеров, который в ряде случаев дает высокие характеристики ориентации. Режим экструдирования соответствовал давлению в экструдере 0,23 ГПа и температуре 160 °С. Изменение температуры плавления с изменением давления на 1 Па составляет 3,3 градуса. Используемые давления дают повышение температуры плавления на 76 °С. Поэтому выбранным режимам соответствовали деформации в условиях, когда температура была намного ниже, чем температура плавления ПВДФ при нормальном давлении. Показано, что увеличение кратности вытяжки сопровождается повышением степени кристалличности и величины

двойного лучепреломления. Фазовый состав в полученной пленке характеризуется смесью α - и β -кристаллов, а морфология — преимущественно складчатой формой кристаллов с величиной большого периода 20 нм. Получены противоречивые результаты: согласно данным рентгеновского метода, доля кристаллов α -фазы выше, чем β -фазы, а метод ИК-спектроскопии показывает, что преобладают кристаллы β -фазы. Разногласия можно избежать, если предположить, что выбранный режим экструдирования обеспечивает более интенсивные конформационные превращения по типу $TGTG' \rightarrow (TT)_n$ в неупорядоченных областях, чем в кристалле. Подбором режимов экструдирования можно достичь оптимальных условий для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. Действительно, в статье [1.89] сообщается о получении данным методом экструдированных пленок главным образом в β -модификации; одновременно с этим следует ожидать и высокой корреляции в расположении цепей аморфной фазы, так как указывается измеренная величина двойного лучепреломления в экструдированных пленках $\Delta n = 67 \cdot 10^{-3}$, которая ранее нигде в литературе не отмечалась.

Механические характеристики пленок ПВДФ улучшаются при использовании нетрадиционных для полимеров методов ориентации, например, межвалковой раскатки. При температурах раскатки 140...160 °С вдвое увеличивается модуль Юнга в основном направлении прокатки и в 12 раз — предел прочности.

При одноосной (или двуосной) механической вытяжке пленок ПВДФ возможно появление всякого рода протяженных дефектов (типа микротрещин). В этой связи представляется перспективным развитие методов, реализующих ориентационную кристаллизацию без механических воздействий. Авторы исследования [1.90] проводили зонную кристаллизацию ПВДФ при скоростях перемещения зоны 0.6...20 мкм/мин и температуре в ней 153 °С. Анализ результатов поляризационной микроскопии, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии показал наличие кристаллизации преимущественно в α -фазе. Слабо развитые сферолиты β -фазы служили в основном зародышами деформированных в направлении перемещения зоны α -сферолитов. Анализ характера дифрактограмм и дихроизма ряда полос поглощения в ИК-спектрах с известным значением вектора переходного момента позволил сделать вывод о том, что вдоль направления перемещения зоны ориентируется ось b решетки. Следует отметить, что у текстурированных образцов,

полученных механическим вытягиванием, вдоль его направления располагается ось c ячейки. Подобрав условия вытяжки, можно получить образцы с хорошо ориентированными кристаллами и преимущественной кристаллизацией как в α -, так и в β -фазах.

Проблема формирования в пленках ПВДФ микротрещин при одноосной вытяжке может иметь практическое значение, так как формирование в объеме пленки микротрещин сопровождается снижением ее диэлектрической проницаемости. В определенных условиях это может приводить к повышению у поляризованных пленок пьезоконстанты g , что скажется на выходных характеристиках преобразователей энергии на основе этих материалов. Наиболее активно данной проблемой занимались специалисты компании «Thorn-EMI» (Англия) и Лидского университета. Ими, в частности, разработан метод получения пленок ПВДФ с микротрещинами в результате холодной вытяжки ($T_d = 80$ °C) с большими скоростями [1.91]. Характер возникающей при этом морфологии подробно исследован методом электронной микроскопии [1.92]. Показано, что микротрещины имеют вид эллипсоида с поперечными тяжами, т.е. их можно отнести к крейзам. Микротрещины располагались между фибриллами и характеризовались достаточно широким распределением по размерам. В одном случае средний размер микротрещины в продольном направлении составлял 1,5 мкм, а в другом ~5 мкм, хотя в обоих случаях их объемная доля оценивалась в 17%.

При холодной вытяжке ($T_d = 80$ °C) пленок ПВДФ вероятность образования микротрещин при одинаковых условиях холодной вытяжки может существенно зависеть от характера исходной надмолекулярной структуры. Исследовались две пленки ПВДФ, полученные закалкой из расплава и медленной кристаллизацией. Методом малоуглового рассеяния поляризованного света в них обнаружены сферолиты, существенно различающиеся размерами и степенью дефектности. В закаленных пленках сферолиты были на порядок мельче, а внутренняя структура части из них характеризовалась расположением ламелл под углом 45° к радиусу сферолита (так называемые «аномальные» сферолиты). Морфология обеих пленок после холодной вытяжки оказалась различной. Для закаленной пленки H_v -дифрактограмма имела вид 8-лепестковой фигуры, обусловленной, как отмечено ранее [1.83], присутствием деформированных и недеформированных сферолитов. Для вытянутой

пленки с крупными сферолитами характерно сильное экваториальное рассеяние в скрещенных поляризаторах, понижение плотности и прозрачности, обусловленное образованием эллипсоидальных микротрещин.

Максимальное содержание β - фазы было достигнуто при 80 °С и степени вытяжки - 5. Установлено, что степень растяжения существенно не влияет на степень кристалличности [1.93].

Переориентация цепи может быть вызвана в β -фазе ПВДФ путем применения деформации перпендикулярно к предварительно ориентированным полимерным цепям [1.94]. Эта переориентация начинается сразу после приложения напряжения и завершается, когда кривая напряжение - деформация стабилизируется. Такая переориентация сопровождается растяжением гранулированных структур, наблюдаемых в топографических изображениях и вариациях в доменах.

При холодной вытяжке ($T_d=20$ °С) пленок сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6 формирование в объеме микротрещин согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния наблюдается также в пленке, в которой в исходном состоянии отмечалось наличие сферолитов β - фазы. Образование микротрещин сопровождается, по-видимому, локальными сбросами напряжения, которые должны сказываться на конформационных характеристиках пленок с крейзами. В случае гомополимера это сопровождается снижением доли β -фазы в ориентированном состоянии, а для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, кристаллизованного в β -фазе, — появлением в ориентированном состоянии участков цепей в конформации $TGTG^-$, нехарактерной для такой полиморфной модификации. Долю и характер микроструктуры образующихся микротрещин можно регулировать процессами изометрического отжига, и при определенных условиях можно добиться снижения, с одной стороны, концентрации микротрещин, а с другой — концентрации «дефектных» конформаций по типу $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$.

Обнаружение спектроскопическим методом этих конформаций в сополимере ВДФ/ТФЭ, который кристаллизуется в полярной β -фазе с конформацией «плоского зигзага», скорее всего, подтверждает концепцию о присутствии в кристаллах ПВДФ конформационных дефектов по типу кинк-связей. Отмеченные дефекты могут играть существенную роль в процессах полиморфных превращений при одноосной вытяжке.

В случае сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6, который кристаллизуется из расплава или из раствора сразу в полярной β -фазе, наличие участков цепей в конформациях $TGTG^-$, $T_3GT_3G^-$ можно считать доказательством присутствия кинк-связей. Их роль в процессах одноосной вытяжки изотропных пленок ВДФ/ТФЭ сополимера, не сопровождаемого полиморфным превращением, также весьма существенна. Так, было показано, что одинаковые условия вытяжки для двух пленок, характеризуются более высокой плотностью энергии деформации в случае образца с более низким содержанием конформационных дефектов в исходном состоянии. Структура возникающей при этом ориентированной пленки характеризуется более высоким модулем Юнга и большим деформационно-индуцированным акустическим откликом. Более высокие значения остаточной поляризации и значения пьезоотклика в таких пленках после обработки в электрическом поле показывают, что роль отмеченных кинк-связей надо учитывать и в технологических разработках методов получения пленок, предназначенных для практического использования.

Уменьшение толщины полимерной пленки и уменьшение размера зерен классических неорганических поликристаллических сегнетоэлектриков приводит к ухудшению их структурного порядка [1.95]. Для лэнгмюровских пленок это явление проявляется как накопление кинков дефектов в виде винтовых конформаций $TGTG(-)$ и $T(3)GT(3)G(-)$ в цепях, происходящее в плоских зигзагообразных конформациях. Сегменты цепи в этих конформациях образуют вторую несовершенную сегнетоэлектрическую фазу, которая характеризуется снижением температуры перехода порядок-беспорядок. Одновременно степень кристалличности снижается. В результате коэрцитивное поле и время переключения спонтанной поляризации увеличиваются. Для обычных образцов время переключения на несколько порядков более короткое, чем в случае тонких лэнгмюровских пленок при других равных условиях. Сделан вывод, что новые домены зарождаются в районах аморфной фазы, прилегающих к кристаллам. Для лэнгмюровских пленок этот процесс подавляется из-за затрудненной кооперативной подвижности аморфных сегментов.

Полиморфизм ПВДФ, индуцированный электрическими полями высокой напряженности

Дипольный момент мономерного звена цепи ПВДФ в конформации «плоского зигзага» равен $7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, поэтому естественно ожидать высокой чувствительности этого полимера к действию полей высокой напряженности. Действительно, многочисленные экспериментальные данные подтверждают это. Поля высокой напряженности могут влиять на кристаллическую решетку, изменять характер надмолекулярных образований в ПВДФ и изомерный состав его цепей. Отмеченные изменения обычно наблюдают с помощью методов рентгеновской дифракции в больших и малых углах, малоуглового рассеяния поляризованного света и ИК- и КР-спектроскопии. Рассмотрение полиморфных превращений в ПВДФ под действием высоких полей целесообразно начать с более простого случая, когда воздействию поля подвергается образец ПВДФ, кристаллизованный в β -фазе, в котором полиморфного превращения ожидать не следует. Такой случай описан в работе [1.96], где β -фаза получалась в результате низкотемпературной вытяжки с последующим отжигом. Наблюдение за характером изменения профиля основного рефлекса β -фазы 200, 110 после поляризации в поле с напряженностью 60 МВ/м показывает, что полярная ячейка под действием поля разворачивается.

Другой вариант поведения ПВДФ в поле высокой напряженности рассмотрен в работе [1.97], где кристаллизация осуществлялась в смеси α - и β -модификаций. На рис. 1.15. представлены кривые рентгеновской дифракции в исходной двуосноориентированной пленке и в пленке, обработанной в коронном разряде. Видно, что поляризация в короне даже с потенциалом 5 кВ приводит к исчезновению рефлекса 100 и 020 α -фазы и к некоторому повышению основного рефлекса 200, 110 β -фазы. Интенсивность последнего существенно повышается при одновременном снижении еще одного рефлекса (110) α -фазы при увеличении потенциала до 10 кВ, что связывается с полиморфным переходом $\alpha \rightarrow \beta$. После обработки пленки в поле основные рефлексы как α -, так и β -фазы смещаются к малым углам и одновременно уширяются. Первый факт, означающий некоторое «разрыхление» поперечных размеров кристаллитов, связывают с деформацией валентных связей основной цепи за счет взаимодействия поля с

полярными CF_2 - связями. Уширение же рефлекса β -фазы после зарядки пленки обусловлено уменьшением размеров кристаллитов или увеличением дефектности.

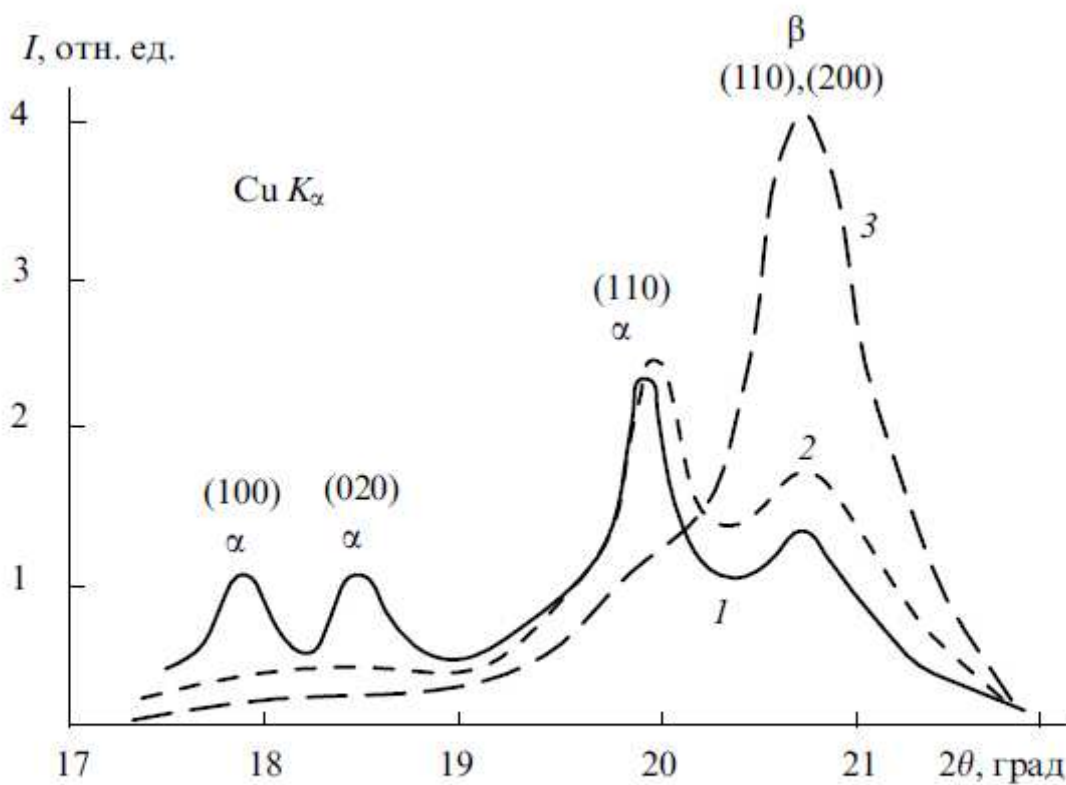


Рис.1.15. Дифракционные кривые исходной пленки ПВДФ (1) и заряженной в коронном разряде (2,3). Напряжение в короне: 5 кВ (2) и 10 кВ (3) [1.94]

В случае ориентированных пленок ПВДФ, в которых содержится всего 5% β -фазы, воздействие поля напряженностью 150 МВ/м не приводило к появлению каких-либо новых рефлексов, но для ряда рефлексов, присутствовавших в исходной пленке, интенсивность существенно изменялась.

Переход $\alpha \rightarrow \alpha_p$ приводит к образованию новой ячейки, в которой дипольные моменты двух цепей оказываются параллельными (рис. 1.14). Отмеченный переход требует осуществления за счет энергии внешнего поля и температуры поворота одной цепи на 180° с трансляционным перемещением вдоль оси макромолекулы на расстояние $c/2$. Периоды идентичности новой решетки оказываются при этом такими же, как и в α -фазе, но структурные факторы ряда рефлексов могут заметно различаться.

Появление нового рефлекса 110, 200 β -фазы при более высоких значениях напряженности поля указывает на то, что для α -фазы

следует ожидать две стадии перестройки структуры по схеме $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$. В низких полях переход $\alpha \rightarrow \alpha_p$ происходит без изменения конформаций цепи и геометрии решетки, элементарная ячейка при этом становится полярной. Последнее обстоятельство, по-видимому, и является причиной того, что в α_p -фазе некоторые рефлексy изменяют интенсивность или вовсе исчезают. Такой переход, однако, не сопровождается какими-либо существенными изменениями исходной морфологии. При более высоких полях начинаются конформационные перестройки по типу $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$, вследствие чего меняется и тип элементарной ячейки. Отмеченные структурные перестройки сопровождаются разворотом диполей по отношению к направлению поля и изменением соотношения ряда характерных полос в ИК-спектре. Предполагается, что повороты диполей для участков цепей в конформации $(TT)_n$ происходят труднее, чем для участков цепей в конформации $(TGTG^-)$. Анализ кинетики изменения интенсивности полосы 512 см^{-1} , характерной для сегментов в конформации «плоского зигзага», после подачи прямоугольного импульса электрического поля позволил сделать вывод о наличии быстрой и медленной стадий ориентации диполей. Первая связывается с поворотом малых кристаллов, а вторая — с медленным вращением цепей в кристалле. Предполагается, что медленная стадия процесса ориентации не должна сводиться только к движениям типа «флип-флоп» с поворотом цепи на 180° , которые не активны в ИК-области.

При циклическом изменении напряженности поля и изменении его полярности процессы ориентации имеют гистерезисный характер. Об этом можно судить по данным рис. 1.16, на котором представлены кривые интенсивности двух полос поглощения, чувствительных к конформации «плоского зигзага». Если A и B — начальные точки, то антибатный характер кривых обусловлен различием направления вектора переходного момента для обеих полос: для 512 см^{-1} он параллелен дипольному моменту группы CF_2 , а для 446 см^{-1} перпендикулярен. Сохранение определенной ориентации диполей после снятия поля высокой напряженности, по-видимому, и служит одним из факторов для формирования остаточной поляризации в пленках ПВДФ.

Отмеченное предположение о том, что переход $\alpha \rightarrow \alpha_p$ не сопровождается изменением характера индикатрисы рассеяния H_y в определенной степени подтверждается данными работы [1.98]. Авторы обнаружили повышение интенсивности в центре индикатрисы, когда пленка ПВДФ в α_p -модификации помещалась в поле высокой напряженности.

Так как кристаллы α_p -фазы полярны, действующие на них силы будут менять вид функции ориентации $N(\alpha)$ кристаллитов в сферолите. Это должно нарушать порядок расположения кристаллов вдоль радиуса сферолита и приводить к повышению интенсивности рассеяния в центре индикатрисы. В процессе переполяризации пленок ПВДФ в поле напряженностью 800 кВ/см отмеченные изменения интенсивности происходят в течение нескольких минут [1.98]. При высоких полях это можно объяснить только влиянием пространственного заряда.

В более поздней работе тех же авторов [1.99] исследована роль пластической деформации на процессы полиморфных переходов $\alpha \rightarrow \alpha_p \rightarrow \beta$ при поляризации пленок ПВДФ. Для этого оценивали изменение характера ориентации кристаллов β -фазы (по рефлексу 201, 111) под воздействием поля высокой напряженности. В одном случае поляризация проводилась после раскатки пленки, а в другом случае оба процесса совмещались. Кроме того, используя наряду с рентгеновским методом еще вариант метода нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектроскопии, оценили характер ориентации, как в объеме, так и на поверхности. Результаты показывают заметные различия для обоих методов поляризации. В случае раздельного проведения раскатки и поляризации ориентация в

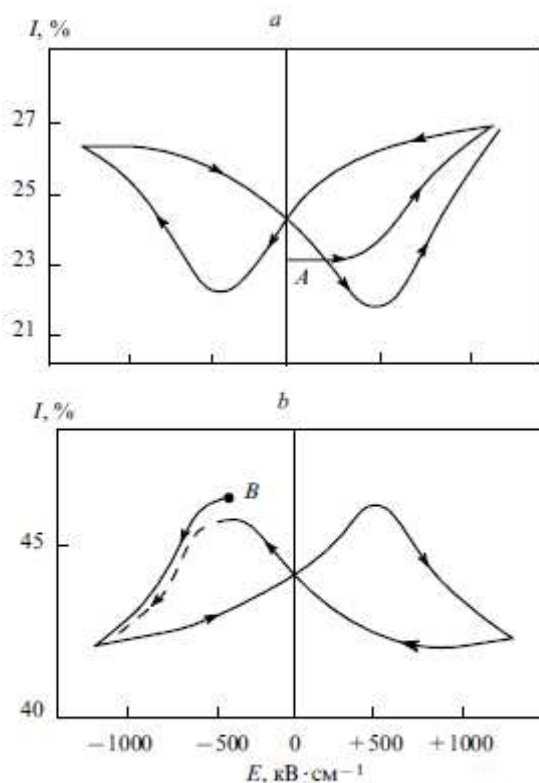


Рис.1.16. Гистерезис кривых интенсивности полос поглощения 512 (а) и 446 см⁻¹ (б) при изменении напряженности поля в пленке ПВДФ. А и В – начальные точки.

объеме оказывается ниже, чем на поверхности, причем для последней она существенно выше со стороны положительного электрода. Такое различие связывается с изменением локального поля за счет инъекции носителей из электрода. В случае же совмещения процессов раскатки и поляризации различия между ориентацией на поверхности и в объеме оказываются несущественными, так же как и для разного знака потенциала на поверхности поляризуемой пленки. По-видимому, процессы пластической деформации за счет высокой подвижности цепей способствуют эффективному «рассасыванию» пространственного заряда инжектированных носителей и сглаживают тем самым неоднородность поляризации по толщине пленки.

Экспериментальные значения критических полей для переходов $\alpha \rightarrow \alpha_p$ (100...150 МВ/м) и $\alpha \rightarrow \beta$ (500 МВ/м) по порядку величины подтверждаются расчетами локальной свободной энергии на основе приближения среднего поля. Предсказывается также снижение напряженности полей при росте температуры поляризации в соответствии с экспериментальными данными работы [1.100]. При повышении температуры с 20 до 65 °С коэрцитивное поле снижается в 2 раза вследствие инициирования термических дефектов, которые должны облегчать такие переходы. Существенно, что речь идет только о конформационных дефектах, так как нерегулярности присоединения групп по типу «голова к голове», наоборот, повышают величину внутримолекулярного потенциального барьера для рассматриваемого перехода. Если предположить, что конформационный дефект реализуется в виде упомянутого выше кинка, то процесс перехода $\alpha \rightarrow \alpha_p$ можно моделировать движением дефекта вдоль цепи. Согласно такой модели, скорость перемещения кинка зависит от напряженности поля. При температуре 373 К и напряженности поля 100 МВ/м скорость составляет ~ 10 м/с. Это означает, что кинк перемещается по ламелле толщиной 10 нм за время порядка 1 нс.

Оценки показывают, что предлагаемый механизм $\alpha \rightarrow \alpha_p$ перехода требует для поворота цепи на 180° времени порядка 1 мс. Для количественного обоснования предлагаемой модели было сделано предположение, что движение кинка вдоль цепи в виде солитонных волн является основой механизма поляризации продольной составляющей дипольного момента, обнаруженной в пленках ПВДФ. Расчеты по выдвигаемой гипотезе дают величину энергии активации указанного процесса движения для идеальной цепи ~ 10 ккал/моль.

Это на порядок выше, чем полученное в экспериментах по диэлектрической релаксации. Считается, что различие может быть ниже, если учесть реально существующие в цепях дефекты типа «голова к голове» и напряженные связи, которые могут возникать в кристалле или на его границе с неупорядоченной фазой. Другой механизм роста домена, наиболее благоприятно расположенного к поляризующему полю, предложен в работе [1.101]. В основе такого механизма лежит идея закручивания границ. Показано, что добавочная энергия на цепь для 180-градусного вращения в конформации с минимумом энергии составляет 42 кДж/моль. Энергетический барьер, который преодолевается при перемещении границы вдоль цепи, составляет не более 7,5 кДж/моль на одну повторяющуюся единицу. Это сравнимо с выигрышем энергии в 1,45 кДж/моль при переполяризации пленок ПВДФ в поле с напряженностью 200 МВ/м.

Отмеченные выше структурные превращения происходят только при высоких напряженностях поля. Действительно, при кристаллизации ПВДФ из раствора в поле 10 МВ/м в диметилформамиде не отмечено ни образования новой фазы, ни изменения формы сферолита. Однако даже при 115 °С заметные изменения интенсивности полосы 616 см^{-1} наблюдаются только при напряженности поля выше 100 МВ/м. В температурном интервале 50...70 °С повышение интенсивности происходящих в поле (350 МВ/м) конформационных перестроек качественно согласуется с данными работы [1.101]. Обнаружение диэлектрическим методом в этом интервале области подвижности в кристаллической фазе ПВДФ позволяют считать, что отмеченные движения должны играть важную роль в процессах структурной перестройки под действием поля. В условиях одинакового поля повышение температуры поляризации с 20 до 100 °С приводит к увеличению доли образующейся β -фазы с 60 до 95%. Данные по исследованию процессов деполяризации в таких образцах свидетельствуют, что температурный интервал 50...70 °С важен и для процессов разориентации части диполей в поляризованных образцах ПВДФ, а образованная при этом β -фаза остается стабильной вплоть до высоких температур. Процессы разориентации сказываются и на релаксации модуля в пленках ПВДФ на ранних стадиях релаксации напряжения. Стоит упомянуть, что отмеченная подвижность в этих опытах может положительно сказываться на упругих свойствах, так как при более

длительных временах отмечается инверсное повышение модуля, что, скорее всего, можно связать с дополнительной кристаллизацией.

Оценки изменений степени кристалличности α в пленках ПВДФ с β -фазой под действием электрического поля показывают, что повышение α с ростом напряженности поля должно происходить по линейному закону с коэффициентом $2,8 \cdot 10^{-11}$ В/м. Экспериментально определенный коэффициент оказывается несколько ниже – $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$ В/м. Одной из причин различия коэффициентов, по мнению авторов, служит разница в диэлектрической проницаемости аморфной и кристаллической фаз, создающая неоднородность действия поля на них. Еще одной причиной отмеченного различия могут служить необратимые изменения в межмолекулярной упаковке цепей ПВДФ под действием полей высокой напряженности. Об этом можно судить по заметному частотному смещению характерных полос в ИК-спектре ПВДФ при действии сильного электрического поля, что показано в табл. 1.8.

Таблица 1.8.

Изменение частотного положения полос в ИК-спектре ПВДФ при поляризации и после нее

Полоса, см ⁻¹	Волновое число, см ⁻¹		
	Перед поляризацией	При поляризации	После поляризации
976	975,9	974,8	975,8
796	796,4	796,3	796,3
765	765,1	764,3	764,0
614	614,7	614,0	614,3
530	532,3	533,5	532,7
845	843,5	846,0	844
510	510,1	510,9	510,4

Та же тенденция к смещению к более высоким частотам ряда полос β -фазы после процесса поляризации отмечена и в сополимере ВДФ/ТФЭ состава 75/25. О состоянии более совершенной упаковки цепей после поляризации можно судить по сужению отмеченных полос и повышению при этом плотности с 1,875 до 1,895 г/см³. Поляризация пленок гомополимера ПВДФ сопровождается повышением кристалличности α , но оно происходит без изменения размера кристаллитов. Этот факт указывает на образование дополнительных упорядоченных областей в аморфной фазе.

Изменения интенсивности полосы 510 см^{-1} при циклическом изменении поля, подаваемого на двуосно-ориентированную пленку ПВДФ, качественно совпадают с изменениями интенсивности этой полосы. Сопоставление коэрцитивных полей, полученных из спектроскопических данных и из полевых зависимостей электрического смещения, показало, что в последнем случае они заметно выше. Полоса 510 см^{-1} характерна как для β -, так и для γ -фазы. Поэтому одной из причин различия коэрцитивных полей считается присутствие наряду с β -фазой небольших количеств γ -фазы, которая может иметь высокое коэрцитивное поле. Другой причиной может служить тот факт, что полоса 510 см^{-1} чувствительна к присутствию конформаций «плоского зигзага» не только в кристалле, но и в аморфной фазе. Гистерезисные явления для аморфной фазы должны характеризоваться более низким коэрцитивным полем, чем процессы переключения доменов в кристалле, которые ответственны за характеристики гистерезиса в электрофизических экспериментах.

Подробно влияние температуры поляризации на характер и кинетику структурных превращений в ПВДФ в интервале $20\ldots 100^\circ\text{C}$ изучено в работе [1.102]. Для пленок трех различных толщин анализировали изменение интенсивностей полос 510 и 530 см^{-1} , которые характеризуют соответственно конформации «плоского зигзага» и $TGTG$. На рис. 1.17а представлены зависимости относительного изменения интенсивности полосы 530 см^{-1} как функции напряженности поляризующего поля.

Как видно из рис. 1.17а, повышение температуры поляризации приводит к смещению области структурной перестройки к более низким полям, причем примерно по линейному закону (рис. 1.17б). Кинетика изменения интенсивности полосы 530 см^{-1} при воздействии на пленку ПВДФ поля высокой напряженности (210 МВ/м) показывает, что равновесное значение ΔI_{530} наступает спустя $40\ldots 60$ мин. Время переключения доменов при таких полях должно быть менее 10^{-3} с. Значительные различия времен переключения доменов и структурной перестройки позволяют высказать соображения о деталях последней. При наложении поля на образец на первом этапе происходит, прежде всего, переориентация кристаллитов, которые в новом положении формируют внутреннее поле, способствующее протеканию процессов ориентации в аморфной фазе и на ее границах с кристаллитами. Наиболее медленной стадией в таком процессе

является диффузионно-контролируемое формирование объемного заряда как за счет свободных носителей, присутствующих в исходном состоянии до наложения поля, так и вследствие инжекции зарядов из электродов.

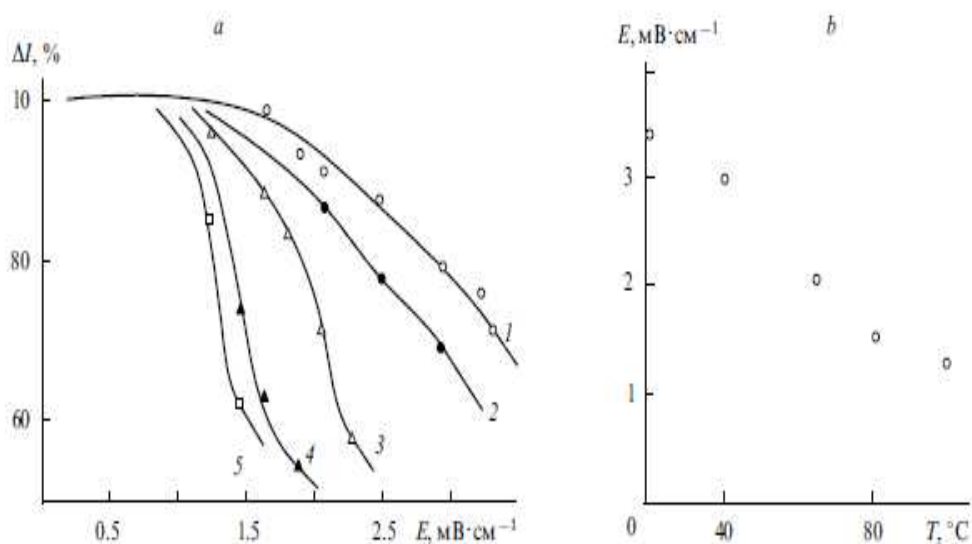


Рис.1.17. Полевые зависимости относительного изменения интенсивности полосы поглощения 530 см^{-1} при различных температурах, °C:

1 –20; 2–40; 3–65; 4–80; 5–100.

В работе [1.102] можно найти подтверждение гипотезы о процессах перестройки структуры в аморфной фазе, хотя авторы не обратили на это внимания. Действительно, в процессе поляризации идет перераспределение интенсивностей полос поглощения 490 и 470 см^{-1} , причем отмечается снижение первой и рост второй. Указанные полосы связываются с аморфными областями, а их изменение означает, что поляризация приводит к снижению доли гош-конформации за счет перехода в транс-конформацию.

Переход α в γ фазу можно инициировать длительным высокотемпературным отжигом пленок с кристаллами α -фазы или путем кристаллизации ПВДФ из расплава при небольшом переохлаждении. В работе [1.103] изучалась кристаллизация ПВДФ из расплава при высоких переохлаждениях в электрическом поле напряженностью 7 МВ/м . Обнаружено, что при кристаллизации с таким же переохлаждением, но в отсутствие электрического поля ПВДФ всегда кристаллизовался в α -фазе. Кристаллизация же в слабом поле, как показывают данные ИК-спектроскопии, сопровождается появлением заметного количества γ -фазы. Об этом судили по появлению характерных для конформации $T_3GT_3G^-$ полос:

815, 776, 510 и 430 см⁻¹. Существенно, что доля γ -фазы повышается с уменьшением переохлаждения и достигает значений 70%. Отмеченное явление может иметь не только научный интерес, но и практическое использование.

Особенности структурных преобразований под действием сильных электрических полей были обнаружены и в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 75/25, который кристаллизуется в отсутствие поля сразу в сегнетоэлектрической β -фазе [1.104]. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что число длинных участков цепей в конформации «плоского зигзага» (полосы 850 и 1290 см⁻¹) изменяется при наложении сильного поля по-разному в зависимости от температуры. Так, наложение поля при комнатной температуре, которая сильно отличается от температуры Кюри, приводит к снижению концентрации указанных участков, чего в гомополимере ПВДФ не наблюдается, в то время как при температурах, близких к точке Кюри, отмечается обратное. Считается, что улучшение порядка наступает только в случае, если в исходном состоянии (без поля) порядок нарушен за счет больших тепловых флуктуаций.

Методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и ДСК обнаружены переходы под действием поля в пленках ПВДФ, полученных разными способами [1.105]. Варьирование способов показало, что пороговые поля для структурных превращений α -фазы могут составлять 60 и 1600 МВ/м.

Анализ функции распределения осей b и c решетки в пленках ПВДФ после их поляризации проведен в работе [1.103]. Сравнение интенсивностей рефлексов 111 и 001 в β -фазе ПВДФ до и после поляризации показывает, что воздействие поля высокой напряженности сказывается не только на функции распределения полярных осей (b) решетки, но также и на функции распределения осей макромолекул (c). Вместе с тем отмечено, что, несмотря на высокие поля, распределение осей b относительно нормали к поверхности пленки остается достаточно широким. По мнению авторов работы [1.106], это создает потенциальные возможности для повышения в сегнетоэлектрическом ПВДФ остаточной поляризации P_r , как минимум в 2 раза [1.107]. В случае одноосно-вытянутых пленок ПВДФ частично увеличить P_r можно, подобрав условия предварительного изометрического отжига. Так, было показано, что отжиг при высоких температурах (160...180°C) сопровождается значительным повышением P_r с 51,4 до 65,2 мКл/м². Это связывают с

большим (от 45 до 68%) повышением степени оставшейся α -фазы, которая составляла менее 5%, т.е. полиморфным превращением под действием поля можно было пренебречь, а изменения в ИК-спектрах можно было однозначно отнести только за счет изменения ориентации диполей. Были выбраны две полосы колебаний - 510 и 445 см^{-1} , характеризующие конформации «плоского зигзага». Первая отвечает за группы CF_2 в обеих фазах, вторая — только за диполи в кристаллитах. Анализ этих данных показал, что, если в исходном состоянии диполи образуют с нормалью к пленке угол 42...44°, то после наложения поля с высокой напряженностью этот угол для полосы 510 см^{-1} составляет 27°, а для полосы 445 см^{-1} - 18°. Существенное различие этих значений показывает, что в случае одинакового поля диполи оказываются лучше ориентированными в кристаллической, чем в аморфной фазе.

У сополимера ВДФ/ТрФЭ наиболее отчетливо проявляются сегнетоэлектрические свойства. В работе [1.107] в этом полимере изучались процессы структурных превращений в электрическом поле в зависимости от числа треугольных импульсов, подаваемых на образец. Амплитудное значение напряженности поля составляло 160 МВ/м; частота импульсов 0,001 Гц. Для образца, который кристаллизовался в смеси α -, β - и γ -фаз уже после 6-8 импульсов наблюдался практически полный переход $\alpha \rightarrow \beta$, причем значения остаточной поляризации и коэрцитивного поля также достигали равновесных значений. В этом же исследовании сравнение температурных зависимостей основных рефлексов в двух поляризованных образцах позволило сделать важное заключение о роли морфологии в стабильности формирующейся под действием поля структуры. Сравнивались изотропный и одноосно-вытянутый образцы, причем характер рентгеновской дифракции в них был одинаковым. Первый кристаллизовался с образованием толстых ламеллярных кристаллов толщиной ~0.1 мкм, а во втором наблюдалась типичная фибриллярная морфология с обычными (~100 Å) продольными размерами кристаллов. В изотропных образцах основной рефлекс 200, 110 оставался постоянным вплоть до ~150 °С, а в ориентированном он начинал изменять свою интенсивность после 70...80 °С. Отмеченные различия подтверждаются также косвенно: более высокое значение пьезоэлектрической константы d ориентированного образца показывает, что характер структурных

изменений при механических нагрузках существенно различается для изотропных и текстурированных поляризованных пленок.

В том же сополимере состава 65/35 выяснялась природа и динамика доменной структуры путем фиксирования в реальном масштабе времени изменений в структурных характеристиках при сегнетоэлектрическом переключении образца [1.107]. На примере ориентированного образца проверяли влияние напряженности поляризующего поля прежде всего на размер кристаллитов β -фазы и на их совершенство.

Частично кристаллические полимеры, в том числе и ПВДФ, имеют заведомо гетерогенную структуру. Наличие большой объемной доли неупорядоченной фазы усложняет молекулярный механизм структурных перестроек в ПВДФ под действием сильных электрических полей.

Прямые доказательства важной роли неупорядоченной фазы в индуцированных сильным полем структурных превращениях получены в исследовании [1.107], где изучались одноосно-вытянутые пленки сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6. Показано, что при высоких полях в пленках возникают присущие сегнетоэлектрикам гистерезисные кривые электрического смещения и тока переключения. На рис. 1.18 можно сравнить эти характеристики для двух пленок с температурами вытяжки 60 и 140 °С при одинаковой кратности $\lambda = 4$.

Как видно, величины остаточного электрического смещения, как и максимальные ее значения, заметно различаются. Также существенно различаются кривые токового гистерезиса. Как показывают структурные исследования, данный сополимер при обычных условиях кристаллизации образует β -модификацию с конформацией «плоского зигзага». Однако, учитывая повышенную концентрацию связей в конформациях $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$ пленок, ориентированных при высоких температурах вытяжки, можно считать, что различие кривых токового гистерезиса обусловлено особенностями микроструктуры аморфных областей. Это подтверждают кривые рентгеновской дифракции в меридиальном направлении в малых углах для тех же пленок. Более высокая интенсивность максимума в пленках с повышенной температурой вытяжки, скорее всего, обусловлена большей разностью плотностей в аморфной и кристаллической областях. Если во всех пленках происходит модификация, то отмеченное надо связать с менее

плотной упаковкой аморфных областей вдоль направления вытяжки. Особенности микроструктуры аморфных областей сказываются на величинах остаточной и максимальной электрической индукции при значениях напряженности поля выше критических, когда появляется остаточная поляризация (рис. 1.18). Повышенная реакция на внешнее поле существенно зависит от степени ориентации цепей в аморфных областях.

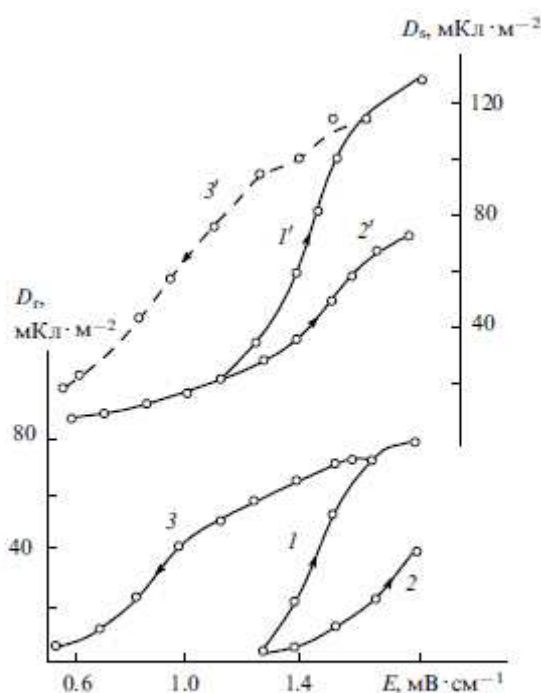


Рис.1.18. Полевые зависимости остаточного (1-3) и максимального (1'-3') электрического смещения для пленок П(ВДФ-ТФЭ) состава 94/6, одноосно-ориентированных при температурах 60 (1,3,1',3') и 140 °С (2,2') [1.107]

Дихроичные отношения на частотах 470, 490 и 600 см^{-1} связываются только с аморфной фазой, в то время как на частоте 508 см^{-1} они приписываются конформерам «плоского зигзага» в обеих фазах. Одновременно это сопровождается увеличением размеров аморфных промежутков, получаемых в виде разности между большим периодом и продольным размером кристалла.

Уменьшение размеров между соседними кристаллитами сопровождается увеличением в них числа проходных напряженных цепей (ПНЦ), о чем свидетельствуют данные акустической релаксации. При температуре поляризации (порядка 20 °С) аморфные области находятся в высокоэластическом состоянии, т.е. их податливость на порядок выше, чем в кристаллической фазе. Это означает, что на увеличение напряженности внешнего поля в первую очередь должны откликаться полярные цепи именно аморфной фазы. При этом имеет большое значение наличие конформеров «плоского зигзага», для которых поперечная составляющая дипольного момента оказывается выше, чем для конформаций $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$, так как

вектор напряженности поля перпендикулярен поверхности пленки. Области ПНЦ могут играть в этих явлениях очень важную роль, так как одна и та же цепь может входить как в отмеченные области, так и собственно в кристалл β -фазы. Вследствие этого возникающие под действием электрического поля повороты в цепях ПНЦ должны передаваться и на цепи кристалла, приводя, в конце концов, к их переориентации.

Таким образом, отклик в текстурированных пленках ПВДФ и его сополимеров можно усилить, приближая их к текстуре «идеального монокристалла». Это требует, как было показано, снижения конформационной гетерогенности вдоль цепи, уменьшения размера некристаллических аморфных областей и повышения в них доли проходных напряженных цепей.

Следует обратить особое внимание на роль текстуры в полимерных сегнетоэлектриках. Создание в пленках сополимеров ВДФ/ТФЭ составов 94/6 и 71/29 определенной текстуры, которую можно охарактеризовать средней ориентацией, способствует снижению коэрцитивного поля и повышению остаточной поляризации. Причиной, вероятно, является то, что при формировании текстуры имеется тенденция к расположению осей макромолекул в плоскости, что облегчает взаимодействие поля с поперечной составляющей дипольного момента, жестко связанного с основной цепью.

Роль аморфной фазы в явлениях сегнетоэлектрического отклика можно увидеть и на примере изотропных пленок. В сополимерах отмеченных составов наблюдается общая закономерность. Для пленок с более низкой степенью кристалличности (о чем судили по значениям плотности и диэлектрической проницаемости) отмечали более низкие коэрцитивные поля и соответственно более высокие остаточные поляризации. Это приписывали более высокой податливости цепей аморфной фазы и инициированию собственно сегнетоэлектрической поляризации в соседних с ними кристаллах β -фазы.

1.9. Исследование сегнетоэлектрических полимеров учеными СНГ

По количеству и глубине исследований пьезоэлектрических полимеров ученые стран СНГ существенно отстают от своих

зарубежных коллег. Очень мало статей публикуются в престижных международных журналах, представительство бывших советских ученых на международных конференциях и симпозиумах крайне низкое. Тем не менее, в странах СНГ имеются несколько научных групп, продолжающих эти важные для науки и практики исследования. Так, международное признание получили работы русских ученых по сверхтонким пленкам ВДФ сополимеров [1.41]. Кочервинский защитил докторскую диссертацию в 2004 г. на тему «Структурные аспекты в электрофизических свойствах фторсодержащих гибкоцепных кристаллизующихся полимеров» [1.108]. Показана важная роль динамики цепей в аморфной фазе сегнетоэлектрических кристаллизующихся полимеров для электрофизических характеристик, связываемых с проявлением полярных кристаллов. Показано также, что остаточная поляризация контролируется активационными параметрами молекулярной подвижности в приграничных с полярными кристаллами аморфных участках.

Доказано, что снижение числа таких дефектов в полярных фрагментах приводит к снижению диффузности релаксационного фазового перехода первого рода сегнетоэлектрик - параэлектрик. Выявлена роль диполь-дипольного взаимодействия в полимерных цепях для параметров надмолекулярной структуры. Снижение таких взаимодействий сопровождается уменьшением корреляции в расположении ламелярных кристаллов. Это приводит к понижению как точки Кюри, так и коэрцитивного поля. Установлено, что высокие сегнетоэлектрические характеристики в пленках можно получить их холодной вытяжкой при определенной структуре изотропного образца. Сформулированы общие закономерности формирования структуры сверхтонких пленок сегнетоэлектрических полимеров. Показано, что снижение числа монослоев сопровождается накоплением дефектов в виде фрагментов с нехарактерной для кристалла конформацией. Повышение коэрцитивного поля приписывается увеличению доли молекулярных сегментов с повышенной заторможенностью за счет действия «жесткой стенки» напыленного электрода.

В Институте Физики НАН Азербайджана в течение ряда лет ведутся исследования пьезокомпозитных материалов. В обзоре работ азербайджанских ученых [1.109] рассмотрены некоторые исследования, связанные с ПВДФ. Так, работы [1.110,1.111]

посвящены изучению образования зарядового состояния в композиционных структурах, включающих в состав полимерные связующие ПВДФ и пористый наполнитель силикагель КСМ. Образцы смешивались в объемном соотношении (60-95%) ПВДФ и (35-5%) КСМ. Композиции поляризовались в постоянном электрическом поле и с помощью коронного разряда. Показано, что образование зарядового состояния в исследуемых композиционных структурах происходит через диффузный механизм внедрения в них носителей заряда, инжектированных извне через электроды.

Авторами работы [1.112] в целях получения дополнительной информации, проясняющей механизм процессов изменения накопленного заряда в образцах ПВДФ+КСМ проводились исследования зарядового состояния образцов, контрастируемых тяжелыми атомами йода. Применяв метод контрастирования в случае образцов ПВДФ, авторам не удалось выявить его влияние на образование зарядового состояния в материале, поскольку ПВДФ оказался материалом, не сорбирующим атомы йода.

В работе [1.113] проведен цикл исследований по изучению зарядового состояния образцов ПВДФ, предварительно ориентированных, а затем подвергнутых термоусадке в свободном состоянии. Результаты исследования показывают, что электрический заряд, накопленный в неориентированных образцах и в образцах, подвергнутых термоусадке в свободном состоянии, оказывается практически одинаковым. Полученный результат подтверждает наличие взаимосвязи между структурой и свойствами исследуемых материалов. Соответствие электрических разрядов в образцах, полученных в вышеуказанных состояниях, является следствием возвращения структуры ориентированных пленок к исходной неориентированной структуре при термоусадке.

Авторами работы [1.114] исследованы процессы образования зарядового состояния в образцах неориентированных пленок из ПВДФ, подвергнутых воздействию коронного разряда. Установлено, что величины зарядов, накопленных в образцах, полученных при давлениях 20 и 150 атм, оказались приблизительно одинаковым и на порядок выше значений зарядов, накопленных в образцах, полученных при промежуточных значениях давления. Это, повидимому, связано с некоторой повышенной дефектностью структурных образований в материалах, полученных в этих режимах. В образцах, подвергнутых рекристаллизации путем одноосной

ориентации, процесс перехода от сферолитной структуры к фибриллярной способствует повышению величины накопленного заряда. В образцах ПВДФ, содержащих в своем составе примеси мелкопористого силикагеля марки КСМ и тяжелых атомов йода, определяющая роль в процессах электризации материала принадлежит аморфным участкам структуры.

На основе исследований азербайджанских ученых были созданы, в частности, эффективные пьезокомпозитные материалы для датчика тонов Короткова при измерении артериального давления [1.115]. Такой датчик должен обладать гибкостью в широком диапазоне частот и не иметь остаточной деформации (гистерезиса). Обычно используемые пьезокерамические материалы не обладают требуемой гибкостью. А полимерные и некоторые композитные пьезоэлектрические материалы хоть и обладают гибкостью, но имеют гистерезис, причем этот эффект растет с увеличением температуры.

В работе [1.115] рассматриваются возможности создания более эффективного датчика тонов Короткова на основе трехкомпонентного композита ПВДФ+ЭД20+ПКРЗМ. Введение наряду с пьезокерамикой ПКРЗМ в качестве третьего компонента смолы ЭД20 усиливает, по мнению авторов, межфазное взаимодействие, и, следовательно, модуль Юнга композита. Таким образом, как экспериментально (увеличение модуля упругости), так и теоретически было установлено, что упругие свойства пьезоэлемента из трехфазного композита ПВДФ+ЭД-20+пьезокерамика выше, чем из двухфазного композита ПВДФ+ пьезокерамика. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению потерь энергии на границах раздела фаз, что проявляется в увеличении чувствительности датчика тонов Короткова, созданного на основе трехфазного композита ПВДФ+ЭД-20+пьезокерамика.

В работах [1.116,1.117] рассматривается влияние кристаллизации полимерной фазы композита полимер - пироэлектрик на его структуру и пироэлектрические свойства. Показано, что изменение структуры полимерной фазы при кристаллизации приводит к заметному увеличению количества локализованных на границе раздела фаз носителей заряда и величины пироэлектрического коэффициента композита полимер-пирокерамика.

В работе [1.116] впервые предлагается новый технологический метод изменения гетерогенности структуры композитов,

закрывающийся в кристаллизации, начинающийся с температуры плавления полимера в условиях действия плазмы электрического разряда. Этот метод назван авторами электротерморазрядовой кристаллизацией.

Процесс осуществлялся следующим образом. После кратковременного прессования композита при температуре плавления верхний пуансон пресса отделялся от поверхности образца, и монтировалась разрядная ячейка, которая позволяла инициировать электрические разряды различной интенсивности в воздушной среде. Электрический разряд возникал в воздушном слое толщиной 4 мм между тефлоновой пластинкой ячейки и образцом композита, т. е. был инициирован частичный разряд. К ячейке прикладывалось переменное напряжение 15 кВ с частотой 50 Гц. Выбор частичного разряда для осуществления электротерморазрядовой кристаллизации обусловлен тем, что он позволяет равномерно обработать поверхность композита без заметного механического разрушения.

В качестве полимерной фазы были использованы ПЭВП, ПП и ПВДФ. Пирофазой являлась пирокерамика с различной температурой Кюри: ПКР-7М, ПКР-3М и ПКР-57. Установлено, что в композитах полимер-пирокерамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда, заметно растут пироэлектрические свойства и концентрация захваченных носителей заряда. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для разработки высокоэффективных пирокомпозитов необходимо увеличивать плотность локализованных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы и на границе раздела фаз, что может быть достигнуто использованием электротерморазрядовой кристаллизации полимерной фазы композитов.

В работе [1.118] определена взаимосвязь между структурными и электрофизическими параметрами пирофазы и пироэлектрическими свойствами композитов на основе ПВДФ, сополимера П(ВДВ-ТФЭ) (Ф-42) и пироэлектрических керамик семейства цирконата-титаната свинца (ЦТС) различной структуры. Пироэлектрической фазой композита были керамики семейства ЦТС типа (пьезокерамика ростовская) ПКР тетрагональной, ромбоэдрической и смешанной структур. Объемное содержание пирофазы в композите составляло 50%, а размеры зерен пироэлектрической керамики 63...100 мкм. Исследованный композит имел связность 0-3. Как считают авторы,

было установлено, что значение пьезоэлектрического коэффициента композита определяется величиной реориентационной поляризации и подвижностью доменов пьезоэлектрической керамической фазы, зависящих от однородного параметра спонтанной деформации перовскитовой ячейки.

Авторы [1.118] в этой и в ряде других работ, например [1.118,1.119], высказывают предположение о важной роли захваченных «инжектированных» зарядов на границе сегнетоэлектрических кристаллитов с полимерной фазой. Эти заряды, по мнению авторов, создают сильные «локальные поля» [1.119], которые стабилизируют направление вектора поляризации в частицах, увеличивая тем самым «реориентационную» поляризацию и соответственно пиро- и пьезокоэффициенты.

Авторы предлагают элементарную модельную схему, показанную на рис. 1.19 и не учитывающую, к сожалению, что композиты имеют связность 0:3, т.е. сегнетокерамика не занимает весь объем образца, как показано на рисунке, а ее кристаллиты рассеяны в полимерной матрице, т.е. межфазные границы находятся не вблизи электродов, как показано на рисунке, а в объеме образца.

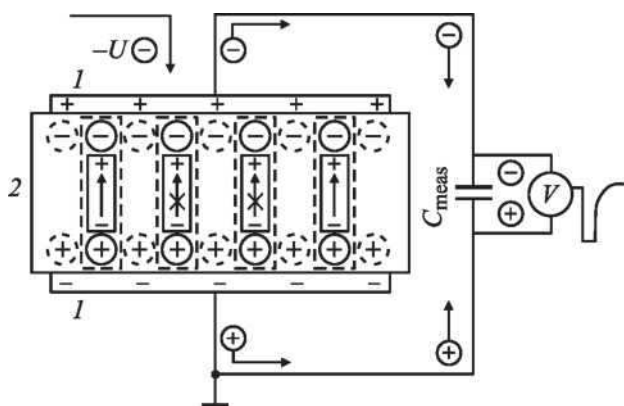


Рис. 1.19. Модель пьезоэлектрического композита. 1 — электроды; 2 — пьезоэлектрический элемент; C_{meas} — измерительный конденсатор; V — вольтметр.

Давно известно [1.120,1.122], что заряды, компенсирующие или нейтрализующие деполяризационные поля в композитах и в других двухфазных системах с наличием сегнетоэлектрической и несегнетоэлектрической фазы, очень важны. Однако эти заряды не обязательно «инжектируются» из электродов, а могут быть результатом наличия в образцах определенной проводимости [1.121,1.122].

Что касается «сильных полей», создаваемых зарядами [1.117],

то, как следует из закона Гаусса, при полной нейтрализации поляризационного дипольного заряда и деполяризующего поля, никакого дополнительного поля заряды не создают. В электронейтральном образце напряженность поля в период электризации определяется только внешним источником напряжения, приложенного к электродам, а в режиме короткого замыкания напряженность поля в любой точке образца после окончания релаксационных процессов, определяемых максвелловским временем релаксации, равна нулю.

Объяснение роли зарядов в возникновении пирозлектрического эффекта, предлагаемое азербайджанскими учеными [1.117-1.119], является тривиальным. Очевидно, что если нейтрализующие деполяризационные поля заряды более стабильны, чем поляризация, то увеличение интенсивности тепловых колебаний диполей при тепловом воздействии приведет к уменьшению дипольной поляризации и нарушению равновесия между реальными компенсирующими и поляризационными зарядами, и появится пирозлектрический сигнал.

Галиханов в своей диссертационной работе «Полимерные композиционные короноэлектреты» [1.123] не рассматривает сегнетоэлектрические свойства композитов, хотя в качестве дисперсных наполнителей использовались, в частности, и сегнетоэлектрики, такие как нитрит натрия, дигидрофосфат калия, сульфат аммония, сегнетовая соль, нитрат калия, титанат бария.

Справедливо отмечая, что метод коронного разряда на сегодняшний день является наиболее распространенным в производстве полимерных электретов, автор работы [1.123], тем не менее, использует примитивную двухэлектродную разновидность коронного разряда без возможности управления его параметрами и контроля в процессе электризации таких важных параметров как электретный потенциал и зарядный ток.

В качестве полимерной матрицы для создания композитов в виде пленок и пластин толщиной 0,1–1,2 мм использовались «крупнотоннажные термопластичные полимеры», в число которых не входят ПВДФ и его сополимеры. Основными методами исследования были измерение кинетики электретного потенциала и метод токовой термостимулированной деполяризации (ТСД).

1.10. Некоторые свойства пьезополимерных пленок на основе ВДФ

Пьезоэлектрические пленки ПВДФ и сополимеров П(ВДФ-ТрФЭ) были разработаны и промышленно выпускаются французской фирмой Piezotech [1.124]. Ниже приведены некоторые технические характеристики выпускаемых пленок. Двуосно-ориентированные пленки выпускаются толщиной от 9 до 50 мкм. Они имеют такие пьезомодули: d_{33} от 13 до 22 пКл/Н, d_{31} и d_{32} от 6 до 10 пКл/Н, диэлектрическую проницаемость ϵ от 10 до 12, g_{33} от 0,14 до 0,22 В м/Н, пирокоэффициент p от 24 до 26 мКл/м²К, электромеханический коэффициент связи от 10 до 15%, предел прочности при растяжении

Таблица 1.9.

Типичные свойства пьезопленок

Символ	Параметр		ПВДФ	Сополимер	Единица измерения
t	Толщина		9, 28, 52, 110	<1 to 1200	мкм
d_{31}	Пьезомодуль деформации		23	11	10^{-12} Кл/м ²
d_{33}			-33	-38	В/м Н/м ²
g_{31}	Пьезомодуль напряжения		216	162	10^{-3} В/м
g_{33}			-330	-542	
k_{31}	Электромеханический коэффициент связи		12%	20%	
k_t			14%	25-29%	
C	Емкость		380 для 28 мкм	68 для 100 мкм	пкФ/см ² , при 1кГц
Y	Модуль Юнга		2-4	3-5	10^9 Н/м ²
V_o	Скорость звука	продольная	1.5	2.3	10^3 м/с
		поперечная	2.2	2.4	
p	Пироэлектрический коэффициент		30	40	10^{-6} Кл/м ² К
$\epsilon_o \epsilon$	Проницаемость		106-113	65-75	10^{-12} Ф/м
ϵ	Относительная диэл. проницаемость		12-13	7-8	
ρ_m	Плотность		1.78	1.82	10^3 кг/м ³
ρ	Объемное удельное сопротивление		>1013	>1014	Ом м
R_o	Сопротивление металлизированной поверхности		<3.0	<3.0	Ом/квадрат для NiAl
R_o			0.1	0.1	Ом/квадрат для Ag пасты

$\tan \delta$	Тангенс потерь	0.02	0.015	при 1кГц
	Предел текучести	45-55	20-30	10^6 Н/м ² (растяжение)
	Диапазон температур	-40 до 80-100	-40 до 115-145	°С
	Абсорбция воды	<0.02	<0.02	% Н ₂ О
	Максимальное рабочее напряжение	750	750	25 мкм, при 25°С
	Напряжение пробоя	2000)	2000	25 мкм, при 25°С

60 - 160 МПа, относительное удлинение при разрыве 40 - 140%, модуль упругости 1600 - 2200 МПа, усадка после 1 часа при 160 °С 1-13%, усадка через 100 часов при 80 °С 2-3%. Чрезмерный нагрев может разрушить пьезоэлектричество. Поэтому не рекомендуется нагревать пленку выше 90 °С в течение более 1 часа.

Таблица 1.10.

Сравнение пьезоэлектрических материалов

Свойство	Единица измерения	Пленка ПВДФ	ЦТС	BaTiO ₃
Плотность	10 ³ кг/м ³	1,78	7,5	5.7
Диэлектрическая проницаемость		12	1200	1700
d ₃₁	10 ⁻¹² Кл/Н	23	110	78
g ₃₁	10 ⁻³ (В м)/Н	216	10	5
k ₃₁	% при 1 кГц	12	30	21
Акустический импеданс	10 ⁶ кг/м ² с.	2,7	30	30

Одноосно-ориентированные пленки имеют плотность 1,8 кг/м³, скорость звука в них 1400 м/с, Акустический импеданс 2,5 10⁶ кг/м²с, акустическая податливость S₁₁ и S₂₂ равна 2,7 10⁻¹⁰ м²/Н, S₃₃ = -1 10⁻¹⁰ м²/Н. Толщина электрода Cr/Al 400 Å, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 12$.

В таблицах 1.11-1.17 приведены паспорта различных пьезоэлектрических пленок фирмы Piezotech [1.124]

Таблица 1.11.

Двуосно-ориентированные пленки ПВДФ- толщиной 9 мкм		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	16 ± 20%
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	6 ± 20%
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	6 ± 20%
Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	0,15 ± 20%

Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	-20 ± 25%
Диэлектр. проницаемость	-	11,5 ± 10%
Тангенс угла потерь tg δ	-	0,010 ± 10%
Постоянное напряжение пробоя	В	750 ± 30%
Модуль Юнга	МПа	2500 ± 20%
Предел прочности при растяжении	МПа	190 ± 15%
Относительное удлинение при разрыве	%	50 ± 30%
Температура плавления	°С	175 ± 5%

Таблица 1.12.

Одноосно-ориентированная пленка ПВДФ толщина 25 мкм (± 5%)		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	15 ± 20%
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	6 ± 20%
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	1 ± 20%
Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	0,14 ± 20%
Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	-25 ± 25%
Диэлектр. проницаемость	-	11,5 ± 10%
Тангенс угла потерь tg δ	-	0,015 ± 10%
Постоянное напряжение пробоя	В	670 ± 30%
Модуль Юнга	МПа	3200 ± 20%
Предел прочности при растяжении	МПа	240 ± 15%
Относительное удлинение при разрыве	%	20 ± 30%
Температура плавления	(°С)	175 ± 5%

Таблица 1.13.

Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) 75/25, пленка толщиной 12 мкм (± 5%)		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	16 ± 20%
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	6 ± 20%
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	6 ± 20%
Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	0,15 ± 20%
Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	-20 ± 25%
Диэлектр. проницаемость	-	9,4 ± 10%
Тангенс угла потерь tg δ	-	0,014 ± 10%
Постоянное напряжение пробоя	В	575 ± 30%
Модуль Юнга	МПа	950 ± 20%
Предел прочности при растяжении	МПа	90 ± 15%
Относительное удлинение при разрыве	%	150 ± 30%
Температура плавления	°С	150 ± 5%
Температура Кюри	°С	135 ± 5%

Таблица 1.14.

Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) 75/25, пленка толщиной 25 мкм ($\pm 5\%$)		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	$15 \pm 20\%$
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	$6 \pm 20\%$
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	$6 \pm 20\%$
Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	$0,18 \pm 20\%$
Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	$-19 \pm 25\%$
Диэлектр. проницаемость	-	$9,6 \pm 10\%$
Тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$	-	$0,015 \pm 10\%$
Постоянное напряжение пробоя	В	$395 \pm 30\%$
Модуль Юнга	МПа	$1000 \pm 20\%$
Предел прочности при растяжении	МПа	$60 \pm 15\%$
Относительное удлинение при разрыве	%	$300 \pm 30\%$
Температура плавления	°С	$150 \pm 5\%$
Температура Кюри	°С	$135 \pm 5\%$

Таблица 1.15.

Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) 75/25, пленка толщиной 50 мкм ($\pm 5\%$)		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	$15 \pm 20\%$
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	$6 \pm 20\%$
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	$6 \pm 20\%$
Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	$0,18 \pm 20\%$
Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	$-19 \pm 25\%$
Диэлектр. проницаемость	-	$9,6 \pm 10\%$
Тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$	-	$0,015 \pm 10\%$
Постоянное напряжение пробоя	В	-
Модуль Юнга	МПа	$1000 \pm 20\%$
Предел прочности при растяжении	МПа	$40 \pm 15\%$
Относительное удлинение при разрыве	%	$400 \pm 30\%$
Температура плавления	°С	$150 \pm 5\%$
Температура Кюри	°С	$135 \pm 5\%$

Таблица 1.16.

Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) 70/30, пленка толщиной 20 мкм ($\pm 10\%$)		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	$-20 \pm 10\%$
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	$6 \pm 10\%$
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	$6 \pm 10\%$

Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	$0,2 \pm 20\%$
Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	-
Диэлектр. проницаемость	-	$8 \pm 10\%$
Тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$	-	$0,016 \pm 10\%$
Постоянное напряжение пробоя	В	-
Модуль Юнга	МПа	$1000 \pm 20\%$
Предел прочности при растяжении	МПа	$60 \pm 15\%$
Относительное удлинение при разрыве	%	$60 \pm 30\%$
Температура плавления	°С	$156 \pm 5\%$
Температура Кюри	°С	$112 \pm 5\%$
Максимальная рабочая температура	°С	95

Таблица 1.17.

Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) 77/23, пленка толщиной 6 мкм ($\pm 10\%$)		
Показатель	Единица измерения	Величина
Пьезомодуль d_{33}	пКл/Н	$-19 \pm 10\%$
Пьезомодуль d_{31}	пКл/Н	$6 \pm 10\%$
Пьезомодуль d_{32}	пКл/Н	$6 \pm 10\%$
Пьезомодуль g_{33}	В.м/Н	$0,2 \pm 20\%$
Пирокоэффициент p_3	мкКл/м ² К	$-20 \pm 25\%$
Диэлектр. проницаемость	-	$9,4 \pm 10\%$
Тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$	-	$0,016 \pm 10\%$
Постоянное напряжение пробоя	В	-
Модуль Юнга	МПа	$950 \pm 20\%$
Предел прочности при растяжении	МПа	$30 \pm 15\%$
Относительное удлинение при разрыве	%	$30 \pm 30\%$
Температура плавления	°С	$150 \pm 5\%$
Температура Кюри	°С	$135 \pm 5\%$
Максимальная рабочая температура	°С	120

Деградация пленок ПВДФ под действием рентгеновского излучения была исследована [1.125] методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ИК-спектры показали значительное уменьшение интенсивности полос, характерных для кристаллических областей, а именно умеренное снижение интенсивности полос, соответствующих α фазе и небольшое уменьшение интенсивности полос β фазы. Рентгеновские результаты показывают увеличение кристалличности после первых 3-х часов облучения; при более длительных временах экспозиции, происходит снижение кристалличности. Как следует из ИК-спектров, α фаза

преимущественно подвергается воздействию по сравнению с β фазой. Потеря кристалличности при рентгеновском облучении была продемонстрирована измерениями ДСК. Появление нового пика в ИК-диапазоне при 1714 см^{-1} , интенсивность которого растет с увеличением рентгеновской экспозиции, свидетельствует о формировании сопряженных двойных связей, обусловленных дегидрофторированием. На спектрах были видны несколько полос поглощения, связанных с диеновыми, триеновыми и тетраеновыми связями с преобладанием диеновых связей. Термограммы ДСК показали изменения в форме кривой и появление новых пиков плавления при более низких температурах с увеличением времени экспозиции. Таким образом, реакции, протекающие в пленках ПВДФ при облучении в вакууме рентгеновскими лучами аналогичны облученным γ -лучами или электронными пучками, а также подобны пленкам, подвергнутым высокоэнергетической ионной имплантации.

1.11. Пьезополимерные пленки, не содержащие ПДФ

После обширных исследований по пьезо- пиро- и сегнетоэлектрических свойств поливинилиденфторида и его сополимеров, были исследованы подобные свойства огромного количества полимеров. Далее приведены некоторые данные, содержащиеся в обзоре Фукады [1.126].

Пьезоэлектрические тонкие пленки полимочевины были получены полимеризацией при осаждении из паровой фазы в вакууме и оказались стабильными до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пьезоэлектрические нечетные нейлоны характеризовались индуцированным полем вращением амидных диполей в молекулярной листовой кристаллической структуре. Полностью аморфные сополимеры винилиденцианида показали остаточную поляризацию, пропорциональную большой диэлектрической релаксационной прочности во время электризации. Различные полимеры, содержащие дипольные карбонильные группы, уретановые, с мочевиными и тиомочевинными связями были поляризованы, и в них наблюдался сегнетоэлектрический гистерезис.

Пьезоэлектричество, пироэлектричество и сегнетоэлектричество являются важными свойствами полярных полимеров с точки зрения фундаментальных научно-исследовательских и практических применений.

Сильное пьезоэлектричество в продольной моде в полярных

полимерах было впервые обнаружено Каваи в 1969 [1.1]. После вытяжки и поляризации пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) имели пьезоэлектрическую постоянную $d_{31} = 5$ пКл/Н. Меньшие пьезоэлектрические константы были получены в поляризованных пленках поливинилфторида, поливинилхлорида, поликарбоната и нейлона 11.

После этого открытия много работ были опубликованы по исследованию пьезоэлектричества, пироэлектричества и сегнетоэлектричества в полярных полимерах. В частности, ПВДФ и его сополимеры были изучены наиболее подробно из-за их четких молекулярных и кристаллических структур. Различные виды полярных полимеров, также были исследованы. Были опубликованы многие обзорные статьи и книги [1.127-1.130].

Полимочевина

Полимочевина является жесткой смолой и нерастворима в органических растворителях. Такахаси и др. [1.131] сначала удалось осадить из паровой фазы и полимеризировать полиимид в вакуумной камере. Этот метод был успешно применен для синтеза тонких пленок полимочевины. Мономер диизоцианата (MDI) и мономер диамина (MDA) выпаривали в вакуумной камере и осаждали на подложку из полиимидной пленки толщиной 25 мкм. Осажденные мономеры реагировали с образованием мочевиновой связи, и успешно протекала дополнительная полимеризация. Для достижения стехиометрического состава, температуры испарения MDA и MDI были выбраны соответственно как 100 и 70 °С. Скорость осаждения составляла около 1,8 мкм/час, и типичная толщина пленки полимочевины составляла 500 нм. Электризация была выполнена под действием электрического поля напряженностью 120 МВ/м при 200 °С в течение 10 мин. Наибольшие значения пьезоэлектрических констант были $e_{31} = 20$ мКл/м², $d_{31} = 10$ пКл/Н. Пироэлектрический коэффициент был $p_3 = 18$ мкКл/м²К. Значения этих констант были почти неизменными до 200 °С.

Достоинством тонких пьезоэлектрических и пироэлектрических пленок ароматической полимочевины является то, что они синтезируются в вакууме и легко могут быть соединены с электрическими устройствами, полученными в вакууме и что они способны равномерно покрыть поверхность произвольной формы.

Многослойные пленки из полимочевины с металлическими электродами могут быть легко получены по методике вакуумного испарения. Пьезоэлектрическая постоянная e_a пятислойной пленки составляла 75 мКл/м^2 . Толщина слоев полимочевины была 400 нм и алюминиевых электродов, которые были соединены параллельно, составляла 100 нм, так что толщина многослойной пленки была всего 2,5 мкм. Емкость многослойной пленки увеличивается с ростом числа слоев. Однако пьезоэлектрическая константа $d_{31} = 5 \text{ пКл/Н}$ оставалась неизменной за счет увеличения толщины.

Дипольный момент мочевиной связи составлял 4,9 Дебая. Остаточная поляризация должна была быть вызвана ориентацией в поле диполей мочевины. Известно, что ароматические полимочевины являются полукристаллическими и что молекулы сильно сшиты водородными связями, обеспечивающими высокую температурную стабильность. Сегнетоэлектрический гистерезис не может быть обнаружен в связи с жесткой структурой. Хотелось бы надеяться, что испарение мономеров в поляризующем поле может создать лучшую ориентацию диполей мочевины в жесткой пленке.

Алифатические полимочевины были также исследованы, например полимочевина-5. Число 5 указывает на количество групп NH_2 , расположенных между мочевиными связями. Водородные связи образуются между соседними молекулами. Направление полярности мочевиновых связей параллельно или антипараллельно, если число групп NH_2 является четным или нечетным. Таким образом, только нечетные полимочевины могут приобрести остаточную поляризацию после электризации.

Алифатические полимочевины могут быть синтезированы только если температура стеклянной подложки ниже -20°C . Пьезоэлектрическая активность не была высокой по сравнению с ароматическими полимочевиной. Из-за менее сшитой молекулярной структуры по сравнению с ароматической полимочевиной, диэлектрический гистерезис можно было наблюдать на пленках полимочевины-5 толщиной 400 нм при комнатной температуре и на частотах 0,02 – 10 Гц. Если увеличить поляризующее поле, то происходит округление кривых из-за вклада проводимости. Экстраполируя к нулю, остаточная поляризация была оценена как 25 мКл/м^2 . Таким образом, было доказано наличие сегнетоэлектричества в нечетных полимочевинах.

Недавно Мугурума и др. [1.132] сообщили, что ароматическую

полимочевину с олиготиофеном синтезируют полимеризацией при осаждении из паровой фазы, и ее пьезоэлектрическая константа была выше, чем 26-220 мКл/м²К в интервале температур 40-150 °С.

Нечетные нейлоны

Полиамид (нейлон) представляет собой полимер, состоящий из зигзагообразных цепей СН₂-групп, соединенных аминными связями NHCO. Планарная листовая структура молекул формируется при помощи водородных связей между аминогруппами соседних молекул. Как и в случае алифатической полимочевины, полярное направление аминогрупп параллельно или антипараллельно, в зависимости от того является ли число атомов углерода в цепи четным или нечетным. Остаточная поляризация легко получается в нечетных нейлонах, если применяется сильное электрическое поле.

Шайнбайм и др. [1.133] подробно исследовали пьезоэлектричество и сегнетоэлектричество нечетных нейлонов. Пьезоэлектрическая константа для нейлона-11 составила $d_{31} = 2$ пКл/Н при 20 °С и 14 пКл/Н при 180 °С. Пьезоэлектрические постоянные сильно увеличиваются выше температуры стеклования $T_g = 50$ °С.

Согласно теоретическому анализу Фурукавы [1.22], наблюдаемая пьезоэлектрическая постоянная приближенно представляется как $e_{31} = \sigma P_r$, где σ - коэффициент Пуассона, а P_r - остаточная поляризация. Поскольку изменение толщины рассматривается в качестве основной причины изменения заряда, индуцированного в поверхностных электродах, она называется размерным эффектом пьезоэлектричества. Он предполагает, что кристаллическая фазы с остаточной поляризацией P_r диспергирует в некристаллической фазе. Значение P_r остается неизменным, но упругая податливость некристаллических фаз возрастает с увеличением температуры. Коэффициент Пуассона полимеров обычно возрастает с увеличением температуры выше температуры стеклования T_g . Поляризация, индуцированная на поверхности электрода при деформации пленок путем растяжения, таким образом, повышается при повышении температуры.

Сегнетоэлектрический гистерезиса на частоте 1 мГц при комнатной температуре показывает остаточную поляризацию около 70 мКл/м² для нейлона-11 и 110 мКл/м² для нейлона-7. Значения пьезоэлектрических констант зависят от степени вытяжки и

температуры отжига. Следует отметить, что отжиг уменьшает как пьезоэлектрические константы, так и остаточную поляризацию. Если расстояние между водородными связями уменьшается при отжиге, то вращение диполей при наложении электрического поля становится более трудным.

Детальный анализ методом рентгеновской дифракции показал, что внутрицепные водородные связи между амидными связями производят структуру листа и плоские листы ориентированы параллельно поверхности пленки. Во время электризации амидные диполи вращаются на 90° под действием сильного электрического поля, которое также вызывает 90° -ное вращение водорода связанных листов. Во время гистерезиса происходит 180° -ное вращение диполей.

Су и др. [1.134] обнаружили значительное увеличение пьезоэлектрических констант и остаточной поляризации в биламинатных пленках нейлона-11 и поливинилиденфторида. Пленки ПВДФ и нейлона-11 были совместно расплавлены и спрессованы при 210°C с последующей закалкой в ледяной воде. В двухслойных пленках были одноосно вытянуты в соотношении 3,5:1. Остаточная поляризация для двухслойных пленок составляла $P_r = 75 \text{ мКл/м}^2$, что на 44 % выше, чем у нейлона-11 и ПВДФ. Наибольшее значение d_{31} в двухслойных образцах составляло 63 пКл/Н, что намного больше, чем у нейлона-11 и ПВДФ. Эти результаты убедительно показывают, что большое количество поляризации существует в интерфейсных регионах биламинатов. Этими регионами могут быть захваченные заряды или ориентированные диполи.

Сополимеры винилиденцианида

Пьезоэлектрические полимеры, описанные выше, все являются частично кристаллическими полимерами. Регулярное выстраивание молекул в кристаллических или сильно ориентированных структурах вызывает ориентацию диполей в поле и, таким образом остаточную поляризацию после электризации.

Тем не менее, Мията и др. [1.135] обнаружили пьезоэлектричество в аморфном сополимере, а именно сополимере винилацетата и винилиденцианида. Пленка из сополимера была поляризована при 150°C в течение 30 мин в электрическом поле напряженностью 20 МВ/м. Тасака [1.136] показал, что ориентация

диполей CN является причиной пьезоэлектричества.

Фурукава [1.137] исследовал диэлектрическую дисперсию при температурах выше температуры стеклования $T_g = 170^\circ\text{C}$ и пришел к выводу, что большая сила релаксации выше T_g является источником остаточной поляризации P_r . Интегрирование деполяризационного тока дает величину $P_r = 50 \text{ мКл/м}^2$. Дипольное вращение в аморфной фазе может давать значительный вклад в остаточную поляризацию. Предполагается, что некоторое количество диполей CN вращаются кооперативно при высоких температурах.

Сео [1.138] синтезировал большое разнообразие цианистых винилиденовых сополимеров и разработал их различные применения в акустике и ультразвуковой технике.

В таблице 1.18 представлено сравнение физических констант при комнатной температуре для указанных выше полимеров. ПВДФ и его сополимеры были хорошо известны как пьезоэлектрические полимеры для практических применений, таких как гидролокаторы, датчики и сенсоры. Их единственный недостаток в том, что рабочая температура не превышает 80°C .

Таблица 1.18

Сравнение физических констант полимеров [1]

Полимер	P_r мКл/м ²	p_3 мкКл/м ² К	e_{31} мКл/м ²	d_{31} пКл/Н	T_m °C
ПВДФ	60	30	60	20	80
П(МДА/МДИ)		18	20	10	200
Нейлон-11	50	5	6	3	200
П(ВДЦН/ВАц)	50	10	15	7	200

Особенностью ароматической полимочевины является то, что синтез тонких пленок выполняется с помощью вакуумного процесса. Нейлон стабилен при высоких температурах, но чувствителен к влажности при комнатной температуре. П(ВДЦН/ВАц) является полностью аморфным и, таким образом прозрачным. Согласование его акустического импеданса с водой, как утверждают, лучше, чем у ПВДФ. После электризации все эти полимеры обладают почти одинаковой величиной остаточной поляризации, который вызывает пьезоэлектрическую и пироэлектрическую активность.

Поливинилиденфторид и его сополимеры являются самыми популярными пьезоэлектрическими полимерами, чьи сегнето- пиро- т пьезоэлектрические свойства были тщательно изучены и уже

используются в различных применениях. Была обнаружена гигантская электрострикция в модифицированном виде этих полимеров [1.139]. Сотовые пористые электреты в последнее время вызывают большой интерес, из-за высокой пьезоэлектрической постоянной, достигающей таких величин, как $d_{33} = 600$ пКл/Н и обладают гистерезисом, похожим на сегнетоэлектрический.

Индукцированная электрическим полем ориентация диполей является основным источником остаточной поляризации, которая в свою очередь является причиной пьезоэлектрической и пьезоэлектрической активности рассмотренных выше полимеров.

1.12. Применение полимерных сегнетоэлектриков

Перспективы применения полимерных сегнетоэлектриков обусловлены рядом их свойств и преимуществ [1.140], таких как высокая технологичность, возможность создания больших площадей активного элемента, широкая полоса пропускания [1.141], требуемая в системах диагностики, близость акустического импеданса ПВДФ к импедансу ткани человека и воды, что используется при создании датчиков для медицинской диагностики и гидрофонов, высокая ударная вязкость, что важно при их использовании в датчиках ударных волн, высокая химическая стойкость необходимая при работе в активных средах, низкие значения диэлектрической проницаемости (10...14) и соответственно более высокие значения пьезоконстанты g и чувствительности по пиросигналу (p/ε), чем в керамике, более низкая теплопроводность по сравнению с пьезокерамикой и возможность получения тонких пленок (единицы микрон и меньше), обеспечивающие более высокое поперечное разрешение, возможность придания материалу произвольной формы (конус, самоподдерживающийся купол и др.), что позволяет создать элементы с особыми диаграммами направленности.

Учитывая низкую плотность и высокую податливость пьезопленки из ПВДФ, в условиях одинаковой геометрии закрепления на ней удалось получить примерно в два раза более высокие параметры возбуждаемых изгибных колебаний, чем на таких традиционных материалах, как BaTiO₃ и ЦТС [1.26]. В последнее время это свойство пытаются использовать в дисплеях, малогабаритных насосах и светопереключающих устройствах.

Одним из наиболее важных свойств ПВДФ и его сополимеров является наличие продольного и поперечного пьезоэффектов, что используется при создании головных телефонов и громкоговорителей высоких частот. Показана возможность применения данных пленок в пьезоэлектрических клавишных переключателях и приемных датчиках электрического пианино [1.142].

Пьезоэлектрические полимерные пленки наиболее широко используются в виде биморфного элемента, состоящего из двух пленок, одна из которых сжимается и растягивается под действием поперечного пьезоэффекта, а другая изменяется по толщине под действием продольного пьезоэффекта. При этом благодаря эластичности полимерных материалов в биморфных элементах достигаются большие амплитуды колебаний. Компанией «Кодак» сообщалось о разработке на основе ПВДФ биморфных элементов, работающих в режиме обратного пьезоэффекта и создающих низкочастотные колебания с большой амплитудой [1.143]. Учитывая низкую плотность и высокую податливость пьезопленки из ПВДФ, в условиях одинаковой геометрии закрепления на ней удалось получить примерно в два раза более высокие параметры возбуждаемых изгибных колебаний, чем на таких традиционных материалах, как BaTiO_3 и ЦТС [1.26]. В последнее время это свойство пытаются использовать в дисплеях, малогабаритных насосах, светопереключающих устройствах.

Благодаря гибкости полимерных пленок возникают новые области их применения. Например, появилась возможность осуществить фокусировку звуковых волн. Так, в работе [1.144] удалось с помощью ПВДФ генерировать стоячие концентрические ультразвуковые волны в воде с частотой 10 МГц, которые были зарегистрированы по дифракции света.

В продаже уже появились пьезоэлектрические громкоговорители, в основе работы которых лежит поперечный пьезоэффект. В них звуковые волны возникают за счет изгибных движений полимерной мембраны [1.144]. С использованием ПВДФ был сконструирован шаровой излучатель с уникальной диаграммой направленности [1.145]. ПВДФ является подходящим материалом при изготовлении приборов для измерения давления, например, в прессах, работающих в квазистатической области, а также в качестве клавиш в различных клавиатурах [1.144].

Имеется целый ряд новых применений пленок ПВДФ и его сополимеров, в том числе для создания памяти с произвольной выборкой (Random Access Memory) [1.146] и резистивной памяти с произвольным доступом (Resistive Random-Access Memory) [1.147]. Единственным недостатком является то, что в этих материалах трудно отличить электретный эффект от истинного сегнетоэлектричества. Перспективы ПВДФ в физике очень хорошие; применение в устройствах – очень перспективное [1.148].

Учитывая, что полимерные пьезоэлектрические элементы имеют малый коэффициент добротности Q , можно генерировать короткие импульсы с малой реверберацией. Это свойство обеспечивает широкополосность характеристики данных материалов, что было использовано при создании ультразвукового спектрометра для одновременного измерения поглощения и скорости ультразвука в широком диапазоне частот. С его помощью удалось, например, получить информацию о фазовом переходе жидких кристаллов из нематического состояния в изотропную фазу [1.149]. Еще одним преимуществом материалов на основе ПВДФ является возможность создания датчиков очень малого размера, которые используются, например, при изучении упругих характеристик некоторых сверхпроводников и их аномалий в области фазовых переходов [1.150].

Учитывая широкополосность преобразователей, в работе [1.141] было предложено применять их для оценки компонент тензора упругости в анизотропном теле. Возможности метода проверялись на кристаллах кварца. Было найдено хорошее соответствие между упругими постоянными, полученными этим методом, с измеренными другими методами.

Из новых областей применения пьезоэлектрических полимеров можно отметить их использование в датчиках стереоскопического зрения роботов [1.142], в датчиках поля, в которых оптические волокна покрыты пьезоэлектрическим полимером, а также в датчиках звукового давления гибридного типа, состоящих из контактирующих слоев пьезополимера и полупроводника [1.149]. В громкоговорителях на основе пьезоэлектрических полимеров можно непосредственно преобразовывать цифровые сигналы в звуковые.

ПВДФ и сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) широко используются для изучения структуры и физических свойств материалов, подвергнутых ударным нагрузкам. Датчики из ПВДФ были изучены в широком

диапазоне давлений с использованием ударной нагрузки высокого давления и хорошо себя показали, обеспечивая воспроизводимые данные до 25 ГПа в инертных материалах [1.150].

Было установлено, что путем введения дефектов в сополимер П(ВДФ-ТрФЭ), можно преобразовать полимер из обычного сегнетоэлектрика в релаксорный сегнетоэлектрик [1.147]. Был разработан новый класс сегнетоэлектрических полимеров, т. е. тройные соединения П(ВДФ-ТрФЭ-ХФЭ) или П(ВДФ-ТрФЭ - ХТрФЭ) на основе обычного сегнетоэлектрического полимера П(ВДФ-ТрФЭ).

Соответствующие исследования показали, что этот класс электроактивных полимеров имеет уникальные свойства по сравнению с другими сегнетоэлектрическими полимерами. Синтез этих релаксорных сегнетополимеров был сделан путем сочетания процесса полимеризации суспензии и активированного кислородом инициатора при температуре 40 °С. Растяжение пленки улучшает ее механические свойства. Эти релаксорные сегнетоэлектрические тройные пленки многофункциональны. Тройной сополимер обладает высокой электрострикционной деформацией ($> 7\%$) с относительно высоким модулем упругости ($> 0,4$ ГПа).

В работе [1.143] рассмотрена возможность создания сенсоров, одним из элементов которых является пьезоэлектрическая пленка ПВДФ. При перемещении такого сенсора по объекту можно оценить по реальной и мнимой частям возникающего в ПВДФ сигнала соответственно скорость скольжения сенсора и коэффициент трения.

Пьезопленки из ПВДФ можно использовать при создании газового сенсора, параметры резонанса которого на торсионной и изгибной модах зависят от состава бинарного газа и от его давления. Установлено, что такой сенсор хотя и менее чувствителен, чем сенсор на основе кремниевых резонаторов, но может конкурировать с другими сенсорами. Возможная область применения – контроль бинарных газовых смесей с известными компонентами [1.143].

Пьезопленки на основе ПВДФ используются в борьбе с отложениями микроорганизмов на днищах кораблей. Пленка работает в режиме обратного пьезоэффекта, когда подводимая электрическая энергия преобразуется в колебательную энергию поверхности. Пленка приклеивается к поверхности, контактирующей с водной средой. При этом отмечается, что контрольная панель (без пьезопленки) уже через два месяца полностью покрывается

микроорганизмами, в то время как панель с ПВДФ, где создавались колебания с частота 5 кГц, оставалась чистой даже через 6 месяцев [1.151].

Используя способность ПВДФ приобретать произвольную форму, можно изготавливать ультразвуковые преобразователи и гидрофоны со сферической или иглоподобной формой приемной поверхности [1.152]. Высокая гибкость ПВДФ позволяет конструировать датчики, применяемые для оценки характера воздушного потока в аэродинамике. Показано, что такие датчики достаточно просты в изготовлении и позволяют регистрировать переход от ламинарного потока воздуха к турбулентному.

Пьезоактивный ПВДФ используется в сенсорах для регистрации ударных волн, в которых максимальное давление составляет 100 МПа. Подчеркивается, что такого рода сенсоры могут найти применение в подводных исследованиях и в медицине, когда приходится иметь дело с фокусированными волнами [1.147].

Возможность получения больших рабочих площадей и высокая гибкость пленок ПВДФ создают основу для преобразования энергии морских волн в электрическую энергию. Согласно данным работы [1.153], эта идея может быть не только экологически привлекательной, но и экономически перспективной.

Использование пьезополимерных пленок в медицине

Пьезополимерные пленки широко используются в медицине. Их преимущества связаны с малым акустическим импедансом Z и его близостью к импедансу воды и биологических объектов ($Z = 1,4 \cdot 10^6$ кг/(м²·с)), что позволяет применять их в датчиках для снятия электрокардиограмм и контроля за дыханием [1.151-1.152]. Амплитудный коэффициент пропускания T_{12} от элемента с акустическим импедансом Z_1 в среду с импедансом Z_2 соответствует формуле

$$T_{12} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad (1.21)$$

Из (1.21) следует, что согласованность импедансов является важным фактором для увеличения T_{12} . Это позволяет передать 50%

вырабатываемой в пленке энергии в воду, тогда как при использовании пьезокерамики эта величина на порядок меньше [1.140]. Такое свойство пленок ПВДФ позволяет применять их для снятия электрокардиограмм или для контроля за дыханием [1.151]. При этом благодаря большой площади датчика возникающий сигнал достаточно велик, так что возможна его регистрация без предварительного усиления. Для медиков может представлять интерес возможность наблюдать временную разницу приходящего импульса тока крови в две различные точки человеческого тела [1.151].

Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ), у которого коэффициент электромеханической связи k выше, чем у ПВДФ, широко используется в ультразвуковых зондах для медицинской диагностики, где применяют толщинные резонаторы [1.154]. В этом случае из-за близости акустических импедансов зонда и живой ткани не требуется наличия согласующего слоя.

Благодаря возможностям полимерной пленки принимать форму тела, отпадает также потребность в использовании акустической линзы. Все это приводит к лучшей фокусировке ультразвуковых волн и позволяет получать снимки дефектов глубоких участков с хорошим разрешением. Такие зонды применяют для диагностического обследования внутренних органов - молочных желез, голосовых связок, печени [1.152].

Использование сенсоров на основе ПВДФ позволяет измерить частоту и ритм пульса, а также определить форму волны давления [1.152]. Высокая гибкость пьезопленки и ее низкий акустический импеданс легли в основу преобразователей, которые используются для контроля за параметрами сокращения сердца и для мониторинга внутриутробных процессов.

Малый фактор добротности пленок ПВДФ дает возможность генерировать короткие импульсы с малой реверберацией, а высокое разрешение по положению в пространстве позволяет применять их в элементах для ультразвуковой диагностики в медицине [1.154]. Используя пьезоэлектрические полимерные пленки биморфного типа можно контролировать движение губ и распознавать звуки голоса и слова [1.154]. Имеются сообщения об использовании пленок ПВДФ при лечении остеопатических заболеваний, в основе которого лежит влияние пьезоэлектричества на организм человека [1.154].

Пленки на основе ПВДФ находят применение в качестве пироэлектрических материалов в датчиках ИК-излучения. Они используются в детекторах возгорания, в устройствах охранной сигнализации [1.155], в бесконтактных измерителях температуры и в калориметрах радаров. В будущем ожидается применение этих материалов в двумерных датчиках, в частности в пировидиконах. В работе [1.156] описан ИК-детектор, в котором толщина несколько микрон активного элемента достигается путем спинирования раствора П(ВДФ-ТрФЭ) на подложку из кремния. Использование сополимера обусловлено тем, что он кристаллизуется в полярной сегнетоэлектрической β -фазе, которая после поляризации делает материал пироактивным. Как сравнительный детектор пиродатчик на основе ПВДФ может работать в широком спектральном диапазоне: от видимого света до $\lambda = 12$ мкм. При нанесении активной оболочки из П(ВДФ-ТрФЭ) на оптическое волокно осуществляется фазовая модуляция. Сопоставление характеристик пировидиконов на основе кристаллов триглицин-сульфата и пленок ПВДФ показывает, что чувствительность первых лишь на 30% выше, в то время как ПВДФ имеет существенное преимущество по разрешающей способности.

Фирма «Сименс» сообщает о перспективности применения ПВДФ в качестве материала для пассивных ИК-детекторов [1.157]. Они могут быть использованы для регистрации присутствия теплового источника, направления и расстояния между детектором и тепловым источником, а также скорости его перемещения [1.157]. Делается заключение о том, что время отклика таких датчиков на порядок ниже, чем у традиционных пироэлектриков.

При обсуждении вопроса об использовании пироэлектрического калориметра на основе ПВДФ для измерения термической диффузии показано, что ПВДФ обладает рядом неоспоримых преимуществ. В первую очередь это возможность проводить измерения при минимальном нагреве образца и с очень низким температурным градиентом. Это может быть полезным при исследованиях материалов с низкой теплопроводностью или крайне чувствительных к температуре. При импульсном возбуждении термическая диффузия может регистрироваться во временном интервале в несколько миллисекунд. Показана возможность использования такого типа калориметров для исследования переходных тепловых процессов при

временном разрешении в несколько наносекунд и чувствительности в несколько нанокалорий. Пиродетекторы на основе ПВДФ успешно зарекомендовали себя при оценке комплекса свойств: удельной теплоемкости, термической диффузии и др. [1.158].

Широкополосность фотопирозлектрических приемников на основе ПВДФ была использована для оценки глубинного распределения коэффициента поглощения в многослойных тонкопленочных структурах [1.159]. Анализировалась форма кривой отклика, которая преобразовывалась в глубинный профиль оптического поглощения. Улучшение контраста в случае дискретной многослойной структуры наряду с другими способами может достигаться минимизацией толщины детектора из ПВДФ.

Один из обзоров Лэнга [1.158] касается обобщения возможного использования пиродетекторов на основе сегнетоэлектрических полимеров. Среди них отмечены детекторы для мониторинга лазерной мощности в интервале от 1 мВт до 50 Вт, для определения энергии микроволнового излучения, для изучения изменения температуры при нервном возбуждении, для регистрации фазовых переходов в твердых телах, фиксации дефектов в кристаллах, для регистрации изменений поверхности меди при десорбции с нее ксенона под действием лазерного импульса, для детектирования термических волн за счет радиационного излучения, для изучения явлений адсорбции, для регистрации сверхтяжелых ядер и детектирования космического излучения. Такие детекторы применяются в медицине, в волоконно-оптической технике, в фотопирозлектрической спектроскопии, в фотопирозлектрической сканирующей микроскопии. Засуживают внимания также сообщения о потенциальных возможностях использования ПВДФ в вибродиагностике и при калибровочных измерениях скорости деформации.

Имеются перспективы использования ПВДФ в качестве материала с нелинейными оптическими свойствами. Основанием для этого служит вывод, сделанный в работе [1.160], согласно которому внутреннее поле в смеси полимеров ПВДФ-ПММА может достигать значений порядка 1 МВ/см. В сравнении с другими органическими материалами, используемыми в нелинейной оптике, которые имеют низкую стабильность характеристик, в случае ПВДФ есть возможности повысить ее за счет модификации технологического процесса получения пленки. Показано, например, что при вакуумном

напылении ПВДФ в электрическом поле на подложку с определенной температурой удалось существенно повысить стабильность возникающей оптической нелинейности [1.161]. В настоящее время эти свойства пленок ПВДФ пытаются реализовать в элементах памяти. Одно из сообщений [1.162] касается использования П(ВДФ-ТрФЭ) в элементах оптической памяти. Учитывая, что эти полимеры характеризуются высокими коэрцитивными полями, а управление обычно осуществляется напряжением в несколько вольт, методом спинирования удалось получить пленки с толщинами менее одного микрона. При этом показано, что уменьшение толщины вплоть до 0,2 мкм не сопровождается какими-либо существенными изменениями в сегнетоэлектрических характеристиках. В пленках с $d < 0,2$ мкм отмечается повышение коэрцитивного поля и снижение остаточной поляризации. При осуществлении записи сфокусированным лазерным лучом минимальная площадь при записи составляет 50 мкм². Запись и чтение информации можно осуществить за время порядка 1 мкс, а отношение сигнал/шум оценивается в 50 дБ.

Представляется, что наличие больших внутренних полей в отмеченных сегнетоэлектрических материалах делает их перспективными для использования в качестве элементов для электрооптических модуляторов света, работающих в варианте моды отражения пучка света от поляризованной полярной полимерной пленки с красителем [1.163]. Был сконструирован прибор для записи изображения, в котором используется тонкая (2 мкм) пленка П(ВДФ-ТрФЭ). Такие устройства перспективны также для использования в электрофотографии.

В заключение приведем составленный по данным разных источников перечень применения некоторых сенсоров на основе полимерных сегнетоэлектриков [1.164]:

1. Выключатели клавиш, мыши, джойстика в компьютерах, сенсоры-акселерометры удара дисководов;
2. Контроль уровня тонера и чернил, счетчики числа копий, переключатели в принтерах и копировальных машинах;
3. Тактильные сенсоры, микропозиционеры, счетчики, выключатели безопасности в робототехнике;
4. Сенсоры разбивания стекла, проникновения в помещение, защита периметра объектов пьезокабелем, пирометры и сенсоры возгорания;

5. Сенсоры вихревого, ламинарного и турбулентного потока, акселерометры, тензодатчики;
6. Датчики интенсивности дождя, града, скорости ветра;
7. Гидрофоны, сейсмические геофоны, гидроакустический буй;
8. Мониторы апноэ в медицинской технике, сенсоры давления, счетчик пульса, сенсор расстройства сна, монитор кровати пациента, слуховые аппараты, монитор сердечного стимулятора;
9. Акселерометры в автомобильной технике, выключатели дверей, звукового сигнала, датчики уровня топлива, вращения колес, контроль скорости, управление шлагбаумом;
10. Клавиши и звукозаписывающие устройства в музыкальных инструментах;
11. Датчики размещения цели, времени реакции, линии фола, силы удара в спортивном оборудовании;
12. Датчики ударных волн в баллистике, сейсмические акселерометры.

Литература к разделу 1

- 1.1. Kawai H. The pieoelectricity of poly(vinylidene fluoride) // Jpn. J. Appl. Phys.- 1969. - v.8., no. 7. - P. 975-976.
- 1.2. Furukawa T., Date M., Fukada E. Hysteresis phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field // J. Appl. Phys.- 1980. - v. 51. P. 1135-1141.
- 1.3. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд, под ред. Карин М. Рабе и др. Пер. с англ. Бином. Лаборатория знаний: 2011, 440 с.
- 1.4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.- М.: Мир.-1986.-736 с.
- 1.5. Барфут Дж., Тейлор Дж., Полярные диэлектрики и их применения, пер. с англ., М.: Мир, 1981. – 526 с.
- 1.6. Струков Б. А., Леванюк А. П., Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, М.: Наука, 1983. - 239 с.
- 1.7. Физика сегнетоэлектрических явлений, под ред. Г. А. Смоленского, Л.: Наука, 1985. - 396 с
- 1.8. Рез И. С., Поплавко Ю. М., Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике, М.: Радио и связь, 1989. - 288 с
- 1.9. Головин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В., Педько Б.Б., Мовчикова А.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов М.: Техносфера, 2013 -272 с.
- 1.10. Бродхарст М. и Девис Г. Пьезо- и пироэлектрические свойства; в «Электреты» под. ред. Г.Сесслера, пер. с англ. М.: Мир, 1983, с.357-399
- 1.11. Electrets / Ed. G.M.Sessler- 1999.-v.1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 437 p.

- 1.12. Bergman J.G., McFee J.H., Crane G.R. Pyroelectricity and Optical Second Harmonic Generation in PVDF Films //Appl. Phys. Lett.- 1971, v.18, no. 5.- P. 203-205.
- 1.13. Das-Gupta D.K. Pyroelectricity in Polymers // Ferroelectrics. – 1991.- v.118, no. 1-4.- P. 165-189.
- 1.14. Kepler R.G., Anderson R.A. Ferroelectric Polymers //Adv.Phys.-1992.-v.41, no. 1.-P. 1-57.
- 1.15. Fukada E. History and Recent Progress in *Pyroelectric Polymer* // IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control.-2000.-v.47, no. 6.-P. 1277-1290.
- 1.16. Bauer S. and Lang S. B. Pyroelectric Polymer Electrets // in Electrets /ed. Gerhard-Multhaupt R., 3 rd ed.-1999.-v. 2, Chapter 12.-Morgan Hill: Laplacian Press.- P. 252-261
- 1.17. Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications, ed. by Nalwa H. S. (Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1995.- 183 p.
- 1.18. Ibar J. P. Fundamentals of Thermal Stimulated Current and Relaxation Map Analysis. LSP Press: Hew Canaan, 2003.-402 p.
- 1.19. Murayama N., Hashizume H. Persistent Polarization in PVDF //J.Polim.Sci. - 1986.-v. 14, no. 7.- P.989-1003.
- 1.20. Wada Y., Hayakawa R. A Model Theory of Piezo-and Pyroelectricity of PVDF Electrets // Ferroelectrics.-1981.-v.32, no. 1/4.-P. 115-119.
- 1.21. Tashiro K., Todakoro H., Kobayashi M. Structure and Piezoelectricity PVDF // Ferroelectrics. - 1991. -v. 152, no. 1/4. - P. 167-175.
- 1.22. Furukawa T. Ferroelectric Properties of Vinilidene Fluoride Copolymers //Phase Trans. Part B 1989.-v.18: no. (3-4) .-P. 143-211.
- 1.23. Rollik D., Bauer S., and Gerhard-Multhaupt 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.
- 1.24. Ferroelectric Polymers and Ceramic-Polymer Composites /Ed. Das Gupta D.K. –Trans.Publ.-1994.-332 p.
- 1.25. Takahashi Y Ferroelectric Domain Structure a Copolymer of VDF with TRFE // Jpn J. Appl.Phys. - 1994. - Pt. 1. - v. 33. - P. 202-208.
- 1.26. 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.
- 1.27. Федосов С.Н., Сергеева А.Е. О природе пирозлектричества в поливинилиденфториде // Физ.тв.тела.-1989.-т. 31, №3.-С. 270-272.
- 1.28. von Seggern H. and Fedosov S. Conductivity induced polarization in a semicrystalline ferroelectric polymer // IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.- 2004.- v. 11, no.2.- P. 232- 241.
- 1.29. von Seggern H. Fedosov S. N. Conductivity-induced polarization buildup in poly(vinylidene fluoride) //Appl. Phys. Lett.- 2002.-v. 81, #15.- P.2830-2832.
- 1.30. 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.

- 1.31. 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.
- 1.32. Федосов С.Н., Сергеева А.Е., Бутенко А.Ф. Переключение поляризации и пьезоэлектричество в поливинилиденфториде // Мат. Межд. конф. "Strategiczne Pytania Swiatowej Nauki –2008". Przemysl: Nauka i studia.- 2000.-С. 28-30.
- 1.33. 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 Trans. Diel. Electr.Insul. -1996.- v.3, no. 2.- P. 182-190.
- 1.34. Кочервинский В. В. Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью // Успехи химии.- 1994.- т. 63, №4.- С. 383-388
- 1.35. Фридкин В. М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах // Успехи физических наук.- 2006.- т.176, № 2. - С. 203-212.
- 1.36. Onsager L. Crystal statistics. 1. A two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. - 1944.-v. 65.- P.117-149.
- 1.37. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика М.: Наука, 1964.
- 1.38. Гинзбург В.Л. О диэлектрических свойствах сегнетоэлектриков и титаната бария // ЖЭТФ. 1945. - т. 15. - с. 739.
- 1.39. Гинзбург В.Л. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки сегнетоэлектрического перехода // ЖЭТФ. 1945. - Т. 19. - с. 36.
- 1.40. Palto S. P., Sorokin A. V., Yudin S. G. and Zlatkin A. Ferroelectric Langmuir-Blodgett films //Ferroelectr. Lett. -1995.-v. 19. - P.65-68.
- 1.41. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., Blinov L. M., Palto S. P., Sorokin A. V., Yudin S. G., and Zlatkin A. Two dimensional ferroelectric films // Nature.- 1998.-v.391.-P. 874-877.
- 1.42. Qu H., Yao W., Garcia T., Zhang J., Sorokin A. V., Ducharme S., Dowben P. A., and Fridkin V. M. Nanoscale Polarization Manipulation and Conductance Switching in Ultra Thin Ferroelectric Copolymer Films: P(VDF-TrFE) // Appl. Phys. Lett.- 2003.-v.82.- P. 4322-4325.
- 1.43. Fridkin V., Ievlev A., Verkhovskaya K., Vizdrik G., Yudin S., Ducharme S. The Switching in one Monolayer of the Ferroelectric Polymer. //Ferroelectrics.- 2005.-v. 314. - P. 37- 40.
- 1.44. Tagantsev A. Size effects in polarization switching in ferroelectric thin films // Integr. Ferroelectrics.- 1997.-v. 16.- P. 237-244.
- 1.45. Блинов Л. М., Фридкин В. М., Палто С. П., Буне А. В., Даубен П. А., Дюшарм С. Двумерные сегнетоэлектрики // Успехи физ. наук.- 2000.- v.170.-P. 247-262.
- 1.46. Ducharme S., Fridkin V. M., Bune A. V., Palto S. P., Blinov L. M., Petukhova N. N., and Yudin S. G. Intrinsic Ferroelectric Coercive Field // Phys. Rev. Lett.-2000.- v. 84.-P. 175-178.

- 1.47. Lohse O., Grossmann M., Boettger U., Bolten D., and Waser R. Relaxation mechanism of ferroelectric switching in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films // J. Appl. Phys.-2001.- v. 89.- P. 2332-2336.
- 1.48. Tagantsev A. K., Stolichnov I., Setter N., Cross J. S. and Tsukada M. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films //Phys. Rev. B.- 2002.- v.66.- P. 214109-15.
- 1.49. Orihara H, Hashimoto S, Ishibashi Y J. A Theory of D-E Hysteresis Loop Based on the Avrami Model // Phys. Soc. Jpn.-1994.- v.63.-P. 1031-1035.
- 1.50. Vizard G., Ducharme S., Fridkin V. M., and Yudin S. G. Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films // Phys. Rev. -2003.- v. B68.-P. 094113-18.
- 1.51. Гейвандов А. Р., Палто С. П., Юдин С. Г., Блинов Л. М. Дисперсия времени переключения и сохранение бистабильных состояний в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра - Блоджетт // ЖЭТФ.-2004.- v. 126.-P. 99-112.
- 1.52. Ландау Л.Д., Халатников И.М. Об аномальном поглощении звука вблизи точек фазового перехода второго рода // ДАН СССР. 1954. т. 96. С. 469-472.
- 1.53. Sorokin A. V., Fridkin V. M., Ducharme S. Pyroelectric study of polarization switching in LB films of PVDF/TrFE // J.Appl.Phys. -2005.-т. 198.- P. 044107(1) -044107(5)
- 1.54. Kliem H, Tadros-Morgane R J. Extrinsic versus intrinsic ferroelectric switching: experimental investigations using ultrathin PVDF Langmuir-Blodgett films //Physics D: Appl. Phys.- 2005.-v. 38.- P. 1860
- 1.55. 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.
- 1.56. The Applications of Ferroelectric Polymers / Ed. T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. Chapman and Hall, N.Y., 1988. - 304 p.
- 1.57. Koga K., Ohigashi H. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers // J. Appl. Phys.- 1986.- v. 59, no. 6.-P. 2142-2150.
- 1.58. Furukawa T. Phenomenological aspect of a ferroelectric vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer // Ferroelectrics.- 1980.-v. 57, no. 1.-P. 63-72
- 1.59. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S. et al. Two-dimensional ferroelectric films // Nature.- 1998.- v. 391.-P. 874-877.
- 1.60. Langmuir I., Schaefer V. J. The Effect of Dissolved Salts on Insoluble Monolayers // J. Am. Chem. Soc.- 1937.- v. 59.-P. 2400-2414
- 1.61. Палто С. П. Автореф. докт. дис. Ин-т кристаллографии РАН, М., 1998, 52 с.
- 1.62. Палто С.П., Лотонов А.М., Верховская К.А.и др. Фазовые переходы и низкочастотная диэлектрическая дисперсия в сегнетоэлектрических

- пленках Ленгмюра-Блоджетт сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом // ЖЭТФ.- 2000.-т. 117, № 2,-С. 342
- 1.63. Bauer F. Review on the properties of the ferrorelaxor polymers and some new recent developments // Appl Phys A .-2012.- v. 107.-P.567–573.
 - 1.64. Бутенко А. Ф., Федосов С. Н., Сергеева О. Є. Термостимульована деполяризація сегнетоелектричних плівок сополімеру П(ВДФ-ТФЕ), електризованих в коронному розряді // Фізика і хімія твердого тіла.- 2007.- т. 8 № 1.-С. 67-70.
 - 1.65. Kaneko K., Suzuoki Y., Yokota Y. et all Effect of Dipoles on Electrical Conduction in Polymers: II. Low-Field Conduction in Polyvinylidene Fluoride // Jpn. J. Appl. Phys.- 1992.- 31.-P. 3615-3618.
 - 1.66. Логинова Н.Н., Афонина И.И., Захаров П.С. Фторполимеры в России и в мире <plastpolymer.org/article1.htm>
 - 1.67. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты, Л, Химия, 1978
 - 1.68. Логинова Н.Н.; Мадорская Л.Я.; Захаров П.С.; Денисов А.К.; Дедов А.С.; Захаров В.Ю.; Масляков А.И.; Капустин И.М.; Насонов Ю.Б. Способ получения сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом патент Российской Федерации Патент RU-2139891 Опубликовано 20.10.1999
 - 1.69. Великобритания, патент N 1109978, МКИ С 08 F 15/06, 1968 г.
 - 1.70. США, патент N 3857827, МКИ С 08 F 3/22, С 08 F 15/08, 1974.
 - 1.71. ЕР, заявка N 0526216, МКИ С 08 F 214/22, 1993 г.
 - 1.72. Мадорская Л.Я., Будтов В.П. Отрадина Г. А. и др. Особенности сополимеризации винилиденфторида с тетрафторэтиленом под действием персульфата аммония // ВМС, А.- 1986.- т.28, №5.-С.952-959.
 - 1.73. Мадорская Л. Я., Логинова Н.Н., Паншин Ю.А. и др. // ВМС, А.- 1983.- т.25, № 10._С. 2145-2149.
 - 1.74. Логинова Н.Н.; Мадорская Л.Я.; Захаров П.С.; Хачатрян С. Способ получения полимеров на основе винилиденфторида RU (11) 2200167 (13) С1 (54) Опубликовано: 03.10.2003.
 - 1.75. Кочервинский В. В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // Успехи химии.- 1996.- т. 65, № 10.- С. 936-987.
 - 1.76. Legrand J.F. Morphology and Structure of Polymer Electrets and Ferroelectric Polymers // IEEE Trans. Electr. Insul.-1993.-v. 28, № 3.- P. 336-346.
 - 1.77. Lewis E.L.V., Ward J.M. A Study of the Mechanical Anisotropy in Shear of High-Draw, Low-Draw and Voided PVDF //J. Polym. Sci. B.-1989.- v.27, no. 7.- P. 1375-1388.
 - 1.78. Broadhurst V.G., Davis G.T., McKinney J.E. On Calculation of Piezoelectricity and Pyroelectricity in PVDF //Annu.Rep.Ceidp. -1978. –P. 85-94.
 - 1.79. Latour M., R.L.Moreira. Submillimeter infrared absorption and chain conformations of poly(vinylidene fluoride) and copolymers. II. Phase transition analysis // J.Polymer Sci. E-Polymer Phys. 1987. - v. 25. No. 8. - P. 1717 - 1723.

- 1.80. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. Vibrational spectra and disorder-order transition of poly(vinylidene fluoride) form III // *Macromolecules*.-1981.- v. 14.-P. 1757-1764.
- 1.81. Borinetti G., Zannoni G., Zerbi G. Lattice dynamics and vibrational spectra of conformationally disordered polymers: poly(vinylidene fluoride) // *J. Mol. Struct.*- 1990.-v. 224.- P. 425-444.
- 1.82. Lando J.B., Doll W.W. The polymorphism of poly(vinylidene fluoride): I. The effect of head-to-head structure // *J. Macromol. Sci. Phys.* -1968. - V.2. - P.205 - 218.
- 1.83. Servet B., Broussoux D., Micheron F. // *Rev. Techn. Thomson-CSF.*- 1980.- v. 123. P. 761
- 1.84. Weinhold S., Bachmann M.A., Litt M.H., Lando J.B. Orthorhombic vs. monoclinic structures for the α and γ phases of poly(vinylidene fluoride): an analysis // *Macromolecules*.- 1982.-v. 15.-P. 1631-1633.
- 1.85. Chen L.T., Frank C.W. The Influence of Head-to-Head Defects on the Crystallization of PVF2 // *Ferroelectrics*.-1984.- 57.-P.51-62.
- 1.86. Nakagava K., Ishida Y. Estimation of amorphous specific volume of poly(vinylidene fluoride) as a function of temperature // *Kolloid-Z.* 1973. - v.251. no. 1. - P. 103-107.
- 1.87. Mizuno T., Nakamura K., Murayama N., Okuda K. Doubly oriented β -form films of poly(vinylidene fluoride) // *Polymer*.- 1985.-26.-P. 853-858.
- 1.88. Spector K., Stein R.S. Orientation of cross-linked poly(vinylidene fluoride) crystallized from oriented amorphous melts // *Macromolecules*.-1991.-v. 24.-P. 2083-2089.
- 1.89. Shimada T., Zachariades A.E., Mead W.T., Porter R.S. Solid state deformation of poly(vinylidene fluoride) orientation by solid state coextrusion // *J. Cryst. Growth*.- 1980.- v. 48.- P. 334-342.
- 1.90. Lovinger A.J. Polymorphic transformations in ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride induced by electron irradiation // *Macromolecules*. 1985. - v. 18. - P. 910 - 918.
- 1.91. McGrath J.C., Holt L., Jones D.M. Recent measurements on improved thick film piezoelectric pvdf polymer materials for hydrophone applications // *Ferroelectrics*.-1983.- v. 50.-P. 13-20.
- 1.92. Leaver P., Cunningham M.I. Investigation of microvoids in voided polyvinylidene fluoride (PVdF) // *J. Mater. Sci. Lett.* -1987.-v. 6.-P. 705-712.
- 1.93. Lanceros-Mendez V.M. et al. Alpha-to-beta transformation on PVDF films obtained by uniaxial stretch // *Materials Science Forum*.- 2006.- v. 514-516, Part 1-2.-P. 872-876.
- 1.94. Nunes J.S.; Sencadas V., Wu A.; et al. Electrical and microstructural changes of beta-PVDF under uniaxial stress studied by scanning force microscopy // *Materials Science Forum*.- 2006.- v. 514-516, Part 1-2.-P. 915-919.
- 1.95. Kochervinskii V.V. Electrophysical properties of ultrathin films of ferroelectric polymers // *Polymer Science Series B*.- 2005.- v. 47(3-4).-P. 75-103

- 1.96. Kepler R.G., Andersen R.A. Ferroelectricity in poly(vinylidene fluoride) // J.Appl.Phys. -1978. v. 49. no. 3. - P. 1232 - 1235.
- 1.97. Das-Gupta D.K. On the nature of pyroelectricity in poly(vinylidene fluoride) // Ferroelectrics. 1981. - v.33. - P. 75 - 89.
- 1.98. Broussoux D., Servet B., Micheron F. // Rev. Teeh. Thompson-CSF.- 1981.-v. 13.-P. 2-9.
- 1.99. Servet B., Ries S., Broussoux D., Micheron F. Bulk and Surface Dipolar Orientation in PVDF // J. Appl. Phys. -1984.- v. 55.-P. 2763-2768.
- 1.100. Lu F.J., Waldman D.A., Hsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.- 1984.-v. 22.-P. 827
- 1.101. Renaker D.H., Mazur J. Modelling of chain twist boundaries in polyvinylidenefluoride as a mechanism for ferroelectric polariation // Polymer. 1985. v .26. no. 6. - P. 821-826.
- 1.102. Hsu S.L., Lu F.J., Waldman A. Analysis of the crystalline phase transformation of poly(vinylidene fluoride) //Macromolecules.- 1985.-v.18.- P. 2583-2587.
- 1.103. Lu F.J., Hsu S.L. Study of the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) from melt under the effect of an electric field // Macromolecules.- 1986.-v.19.-P. 326-329.
- 1.104. Reynolds N.M., Kim K.J., Chang C., Hsu S.L. Spectroscopic analysis of the electric field induced structural changes in vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers // Macromolecules.- 1989.-v.22.-P. 1092-1100.
- 1.105. Marcus M.A. //IEEE Trans. Eleetr. Insul. -1986.- E1. – v.21.- P. 519
- 1.106. Kupferberg L.C. Orientation of crystallites in piezoelectric poly(vinylidene fluoride) // J. Appl. Phys.-1988.- v. 64.- P. 2316-2321.
- 1.107. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г. Влияние температуры на одноосную вытяжку пленок сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена. // Высокомолек. соедин.А. 1989. - т.31. №11. -С. 2311 - 2317.
- 1.108. Kochervinskii V. V. Ferroelectric Effect in the Vinylidene Fluoride_ Hexafluoropropylene Copolymers // Высокомолекулярные соединения,- 1998.-т. 40А.-№ 10.- С. 1020-1030.
- 1.109. Алиев А.А.Электретное состояние в полимерах и полимерных смесях (Обзор, ч.II) // Проблемы энергетики.- 2008, № 1.- С. 1-9.
- 1.110. Абдуллаев Э.Д, Джуварлы Ч.М., Курбанов К.Б., и др. Накопление заряда в композиционных структурах с пористым неорганическим наполнителем // Сб. ст. по электрофизике и электроэнергетике. Под ред. акад. Ч.М. Джуварлы. Баку, «ЭЛМ».- 1994.-С. 26-29.
- 1.111. Абдуллаев Э.Д., Гасанов М.А., Дмитриев Е.В., Курбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н. Электретные свойства полимерной композиции с неорганическим пористым наполнителем // Сб. ст. по электрофизике и электроэнергетике. Под ред. акад. Ч.М. Джуварлы. Баку, «ЭЛМ».- 1994.-С. 39-41.
- 1.112. Шююбов Н.З. Исследование зарядового состояния полимерных пленок от их надмолекулярной структуры // Сб. ст. по электрофизике и

- электроэнергетике. Под ред. акад. Ч.М. Джуварлы. Баку, «ЭЛМ».- 1997.- С. 26-30.
- 1.113. Курбанов К.Б. Надмолекулярная структура полимерных диэлектриков // Проблемы энергетики.- 2000, №1.-С. 63-72.
 - 1.114. Курбанов К.Б., Шоюбов Н.З. Роль структурных особенностей аморфно-кристаллических полимеров в процессах электризации // Электронная обработка материалов. -2000, №6.-С. 47-49.
 - 1.115. Курбанов М.А., Шахтагинский М.Г., Гейдаров Г.М., Алиев Т.А., Гасанов И.Ф. Особенности создания эффективных пьезокомпозитных материалов для датчика тонов короткова // Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, 2003 №5(1), с. 133-137.
 - 1.116. Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Г., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда // Физика твердого тела.- 2005.- т. 47, вып. 4.-С. 686-690.
 - 1.117. Керимов М.К., Курбанов М.А., Мусаева С.Н., Гейдаров Г.М., Алиев Г.Г. Новая технология создания пьезокомпозитных материалов с высокими пьезоэлектрическими и электромеханическими свойствами // Письма в ЖТФ.- 2009.- том 35, вып. 4.-С. 30-37.
 - 1.118. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер-пироэлектрическая керамика // Физика твердого тела.- 2007.- т. 49, вып. 5.- С. 877-880.
 - 1.119. Курбанов М. А., Мусаева С. Н., Керимов Э. А. Роль неупорядоченности полимерной фазы в формировании пьезоэлектрического эффекта в термополяризованном композите полимер-пьезокерамика // Высокомол. соединения.- 2004.-46, № 12.-С. 2100-2103.
 - 1.120. Furukawa T., Suzuki K., Date M. Switching Process in Composite Systems of PZT Ceramics and Polymers // Ferroelectrics.- 1986.-v. 68.-P. 33-43.
 - 1.121. Seggern von H., Fedosov S. N. Conductivity-induced polarization buildup in poly(vinylidene fluoride) // Appl. Phys. Lett.- 2002.-v. 81.-P. 2830-2832.
 - 1.122. Seggern von H., Fedosov S. Conductivity induced polarization in a semicrystalline ferroelectric polymer // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.- 2004.- v. 11.-P. 232-241.
 - 1.123. Галиханов М. Ф. Полимерные композиционные короноэлектреты // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, 2009, Казань, 397 с.
 - 1.124. Piezoelectric Films, Technical Information leaflet, Piezotech, 20 p.
 - 1.125. Kawano Y., Soares S. X-ray induced degradation of poly(vinylidene fluoride) films // Polymer Degradation and Stability.- 1992.- v. 35, No 2.-P. 99–104.
 - 1.126. Fukada E. Recent developments of polar piezoelectric polymers // IEEE Trans. Diel. and Electr. Insul.- 2006.- v. 13, no. 5.-P. 1110-1119
 - 1.127. Das-Gupta D. K. Key Engineering Materials // Trans. Tech. Pub. 1994.-vol. 92-93.
 - 1.128. Hilczer B. and Malecki J. Electrets 1986, Elesvier.

- 1.129. Furukawa T. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polymers IEEE Trans. Electr. Insul., 1989, v. 24, p. 375-394,
- 1.130. Fukada E. History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers // IEEE Trans. Ultras. Ferro. Freq. Cont.- 2000.- v. 47.-P. 1277-1290.
- 1.131. Takahashi Y., Iijima M., Inagawa K. and Itoh A. Synthesis of Aromatic Polyimide Film by Vacuum Deposition Polymerization // J. Vac. Sci. Technol. A.- 1987.-v. 5.-P. 2253-2256.
- 1.132. Muguruma H., Ishikawa M., Nakada J., et. al. Pyroelectricity in Polyurea Thin Film with Oligothiophene Segments in the Main Chain Prepared by Vapor Deposition Polymerization // Jpn. J. Appl. Phys.- 2004.- v. 43.- P. L859-L861.
- 1.133. Newman B. A., Chen P., Pae K. D. and Scheinbeim J. I. Piezoelectricity in Nylon-11 // J. Appl. Phys.-1980.- v. 51.- P. 5161-5164.
- 1.134. Su J., Ma Z. Y., Scheinbeim J. I. and Newman B. A. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Nylon 11 / Poly(vinylidene fluoride) Bilaminate Films // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.-1995.-v. 33.-P. 85-91.
- 1.135. Miyata S., Yoshikawa M., Tasaka S. and Ko M. Piezoelectricity Revealed in the Copolymer of Vinylidene Cyanide and Vinyl Acetate // Polymer J.- 1980.- v. 12.-P. 857-860.
- 1.136. Tasaka S. and Nalwa H. S. Ferroelectric Polymers, Marcel Dekker.- 1995.-P. 325-352.
- 1.137. Furukawa T., Date M., Nakajima K., Kosaka T. and Seo I. Large Dielectric Relaxations in an Alternate Copolymer of Vinylidene Cyanide and Vinyl Acetate // Jpn. J. Appl. Phys.-1986.-v. 25.-P. 1178-1182
- 1.138. Seo I. Piezoelectricity of Vinylidene Cyanide Copolymers and Their Applications // Ferroelectrics.-1995.- v. 171.-P. 45-55.
- 1.139. Zhang Q. M., Bharti V. and Zhao X. Giant Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer // Science.-1998.- v. 280.-P. 2101-2104.
- 1.140. De Reggi A.S., Broadhurst M.C. Effect of Space Charge on the Poling of ferroelectric Polymer // Ferroelectrics - 1997.- v.194, №3/4.-P.351-361.
- 1.141. Gaur M. S., Chaturvedi G. C. and Singh R. Prospects of Polymers in Sensor Technology // Proc.Int.Symp. Electrets.-2005.- P. 374-377.
- 1.142. Huang C. Preparation of Combined Environmental Sensors // Proc. Int. Symp. Electrets.-2005.-P. 396-387.
- 1.143. Ledda Finite element modeling of embedded piezoelectric sensors / A.; Hornsby J.H.; Riggs J.;et all. // Proc. Int Symp. Electrets.-1999 P. 651-654.
- 1.144. Organic Material as Gas Sensors For Farm Application / Regaço M.P., E.A.T. Dirani, F. J. Fonseca, A.M. de Andrade // Proc.Int.Symp. Electrets.-2005.- P. 441-444.
- 1.145. Goel M. Photoelectret Media for Atmospheric Nanosensors // Proc.Int.Symp. Electrets.-2005.-P. 435-437.
- 1.146. Ohigashi H. Properties and applications of ferroelectric single crystalline films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers // Proc. Int Symp. Electrets.-1999.- P. 615-622.

- 1.147. Bauer F. Advances in piezoelectric PVDF shock compression sensors // Proc. Int Symp. Electrets.-1999.- P. 647-650.
- 1.148. Gerhard-Multhaupt R., Wegener M. and Bergweiler S. Piezoelectric Electret Films as Vibration Sensors for Musical Instruments // Proc. Int. Symp. Electrets.-2005.- P. 404-407.
- 1.149. 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
- 1.150. Луцейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы // Физ.тв.тела.- 2006.-т.48, №6.-С. 963-964.
- 1.151. Immobilization of Polyphenol Oxidase on Polypyrrole Films for Application in Biosensors / Foschini M., R. M. de Oliveira, O. D. Leite, O. et all // Proc.Int.Symp. Electrets.-2005.- P. 457-458.
- 1.152. Lang S.B. Two-Dimensional Thermal Analysis of Thin-Film Pyroelectric Infrared Detectors //Ferroelectrics.-2001.-v.258.- P.297-302.
- 1.153. Fu, Y; Harvey, EC; Ghantasala, MK; et al. Design, fabrication and testing of piezoelectric polymer PVDF microactuators //Smart Mater. & Structures.- 2006.-v. 15, #1.- P. 141-146.
- 1.154. Galletti P.M. Medical Applications of Piezoelectric Polymers 1988.- Gordon and Breach Sci.Publ.- 306 p.
- 1.155. Кочервинский В. В. Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью // Успехи химии.- 1994.- т. 63, №4.- С. 383-388.
- 1.156. Kobayashi, M; Jen, CK; Levesque, D Flexible ultrasonic transducers //IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control.-2006.-v. 53, no.8.- P. 1478-1486
- 1.157. Meizner H. // Ferroelectrics.- 1987.- v.75.-P. 345
- 1.158. 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.
- 1.159. Zeqiri, B. Metrology for ultrasonic applications / /Progress in Biophys. & Molecul. Biology.-2007.-v. 93 (1-3).- P. 138-152
- 1.160. Lin, B; Giurgiutiu, V Modeling and testing of PZT and PVDF piezoelectric wafer active sensors //Smart Mater. & Structures.- 2006.-v. 15, no.4.- P. 1085-1093
- 1.161. Kharat, DK; Mitra, S; Akhtar, S; et al. Polymeric piezoelectric transducers for hydrophone applications //Defence Sci. J.-2007.-v. 57 (1).- P. 7-22.
- 1.162. Toda, M; Thompson, ML Contact-type vibration sensors using curved clamped PVDF film //IEEE Sensors J.-2006.-v. 6 (5).- P. 1170-1177.
- 1.163. Gu, H; Zhao, Y; Wang, ML A wireless smart PVDF sensor for structural health monitoring //Struct. Control & Health Monitiring.-2005.-v. 12, no.3-4.- P. 329-343.
- 1.164. Бутенко А.Ф. Твердотельные сенсоры на основе тонкопленочных полимерных сегнетоэлектриков с улучшенными техническими характеристиками // Автореф. дисс. канд. техн. наук, Одесса, 2009.

РАЗДЕЛ 2.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Экспериментальные данные о формировании поляризованного состояния в сегнетоэлектрических полимерах и о взаимосвязи поляризации с объемным зарядом могут быть получены на основе всестороннего исследования процессов изотермической и термостимулированной поляризации и релаксации, которым посвящен настоящий раздел.

Следует отметить, что кинетике спада электростатического потенциала сегнетоэлектрических полимеров не уделялось достаточно внимания, хотя ее исследование особенно в термостимулированных условиях позволяет судить о термостабильности поляризации и объемного заряда. При электризации постоянным током и прямоугольными импульсами тока кинетика потенциала отражает трехстадийный характер формирования поляризованного состояния и дает возможность проследить за динамикой диэлектрической постоянной, эффективной проводимости и времени релаксации. Принципиальное значение имеет исследование кинетики потенциала после размыкания короткозамкнутых пленок, поскольку выявлена возможность создания стабильных электретов на основе полярных диэлектриков, имеющих определенный уровень гомозаряда.

Аномальный характер вольтамперных характеристик (ВАХ) и абсорбционных токов является следствием резкого уменьшения проводимости при формировании поляризации, что можно связать с массивным захватом зарядов на границах поляризованных кристаллитов и макроскопических поляризованных зон. Аналогичные аномалии были выявлены при исследовании формирования термостимулированной поляризации и ее переключения.

Концепции теории полярных электретов о гомо- и гетерозаряде и их применение к сегнетоэлектрическим полимерам (с некоторыми оговорками) оказались плодотворными и позволили разделить вклад этих составляющих в изотермическую и термостимулированную релаксацию, найти параметры этих процессов и объяснить ряд интересных явлений, таких как обращение изотермических токов и гистерезис токов термостимулированной деполяризации.

Исследование пьезоэлектричества, выполненное несколькими дополняющими друг друга методами, дает возможность разделить необратимые электреты эффекты, связанные с замороженной поляризацией, и пьезоэлектрические (обратимые) явления, обусловленные наличием остаточной поляризации. В то же время, тщательные исследования показали, что релаксационные и пьезоэлектрические эффекты не являются независимыми, поскольку формирование и стабильность остаточной поляризации, ответственной за пьезоэлектричество, зависят от параметров объемного заряда, при релаксации которого уменьшается и поляризация. Поэтому пьезоэлектричество в сегнетоэлектрических полимерах имеет частично электретную природу.

Особое внимание уделено исследованию композитов полимер-сегнетокерамика, которые также относятся к классу полимерных сегнетоэлектриков из-за общности процессов, происходящих при формировании и релаксации поляризованного состояния.

Как и в полимерах типа ПВДФ, в композитах обнаружены спадающие участки на кривых термостимулированной поляризации, свидетельствующие о захвате зарядов на границах поляризованных частиц. Много общего в токах ТСД композитов и ПВДФ, а также в пьезоэлектрических явлениях.

Вместе с тем, в случае композитов возникает ряд особых проблем, например, таких как влияние проводимости полимерной матрицы и режимов электризации на величину поляризации, в связи с тем, что наполнитель обычно имеет более высокую проводимость, чем полимер, и в процессе электризации плохо поляризуется. Изучение свойств некоторых полимеров, используемых в качестве матрицы в композитах, позволяет прогнозировать и улучшать свойства композитов.

Особое место в исследовании сегнетоэлектрических полимеров занимает диэлектрическая релаксационная спектроскопия, поскольку материалы являются новыми, а методика исследований хорошо отработана в течение последних лет на других типах диэлектриков, в том числе полимерах.

Полученные данные позволяют выявить характер релаксаций в широком диапазоне температур и частот, проанализировать составляющие комплексной диэлектрической постоянной, понять причины появления диэлектрических нелинейностей и их связь с остаточной поляризацией.

2.1. Кинетика электретного потенциала

2.1.1. Кинетика электретного потенциала при электризации методом постоянного зарядного тока

Электризация в коронном разряде является в настоящее время одним из самых прогрессивных и наиболее часто используемых методов, когда посьюнное электрическое поле необходимо приложить к диэлектрику.

Триодный метод коронно-разрядовой электризации с вибрирующей управляющей сеткой и непрерывным измерением электретного потенциала методом Кельвина позволяет исследовать процесс формирования и релаксации поляризованного состояния в сегнетоэлектрических полимерах. Применение вибрирующей сетки дает возможность непрерывно измерять эффективный поверхностный потенциал, профиль которого содержит информацию о процессах формирования поляризации [2.1, 2.2].

Зависимость электретного потенциала от времени в процессе электризации пленок П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 30 мкм при трех разных значениях постоянного зарядного тока показана на рис. 2.1. При малых токах (кривая 1 на рис. 2.1) наблюдается насыщение

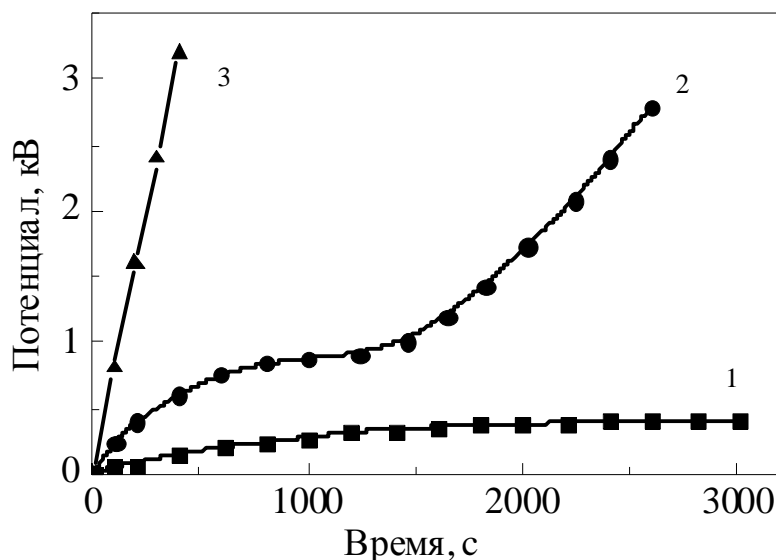


Рис.2.1. Кинетика электретного потенциала пленок ПВДФ при разных значениях зарядного тока, мкА/м²: 1-15; 2-80; 3-300.

электретного потенциала при значениях, соответствующих полю ниже коэрцитивного. Весь ток при больших временах зарядки представляет собой сквозной ток проводимости.

При средних значениях зарядного тока (кривая 2 на рис. 2.1) образуется характерная зависимость электретного потенциала от времени, состоящая из трех участков, соответствующих трем стадиям формирования поляризованного состояния: начальный участок быстрого роста потенциала, плато и второй участок быстрого роста. При больших значениях зарядного тока (кривая 3 на рис. 2.1) потенциал очень быстро растет. Если продолжать поддерживать ток постоянным, то неизбежно происходит электрический пробой пленки. Это же наблюдается в конце третьей стадии при зарядке умеренными токами [2.3].

Правильный выбор потенциала сетки позволяет устранить опасность пробоя, так как электретный потенциал не может превышать потенциала сетки. При достижении равенства этих потенциалов система обратной связи, стабилизирующая зарядный ток, перестает работать и ток в дальнейшем плавно уменьшается, как показано на рис. 2.2. На этом же рисунке показан вид графиков $V(t)$ при повторной электризации постоянным током и при изменении полярности коронного разряда (переключение поляризации).

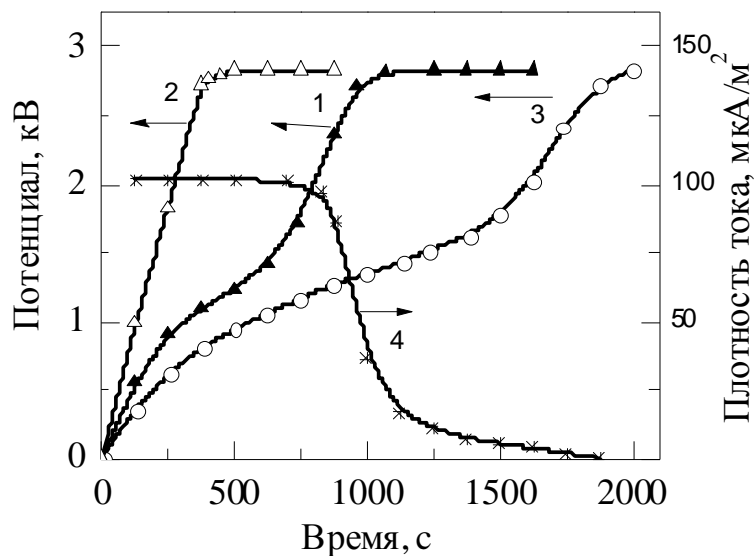


Рис. 2.2. Кинетика электретного потенциала при первичной (1), повторной (2) зарядке и перезарядке (3) пленок ПВДФ постоянным током 100 мкА/м^2 . 4 – ток при первичной электризации.

Анализ кривых на рис. 2.1 и рис. 2.2 следует проводить с учетом уравнения полного тока, которое можно записать в виде

$$\varepsilon_o \partial E(x,t) / \partial t + \partial P(x,t) / \partial t + gE(x,t) = i_o, \quad (2.1)$$

где ε_0 - электрическая постоянная; ε - диэлектрическая проницаемость, учитывающая все процессы поляризации, кроме сегнетоэлектрической составляющей; E - напряженность электрического поля; P - сегнетоэлектрическая поляризация; g - собственная эффективная проводимость, принятая постоянной независимо от координаты и времени; i_0 - плотность постоянного зарядного тока. Ось x направлена от поверхности вглубь образца.

Пренебрегая влиянием инжекции и интегрируя уравнение (2.1) по толщине пленки x_0 , имеем

$$(\varepsilon_0 \varepsilon / x_0) dV / dt + (1 / x_0) dP / dt + gV / x_0 = i_0, \quad (2.2)$$

где V - электростатический потенциал, которому соответствует очевидное выражение

$$V(t) = \int_0^{x_0} E(x, t) dx. \quad (2.3)$$

Три слагаемые в левой части (2.2) соответствуют емкостной, поляризационной и омической составляющим полного тока. Сильная поляризация образуется только, если поле больше коэрцитивного, то есть при высоких напряжениях. Поэтому при малом токе i_0 в начальной стадии преобладает емкостная составляющая, а при насыщении полный ток представляет собой ток проводимости (кривая 1 на рис. 2.1). Переход от быстрого начального роста напряжения к пологому участку на кривой 2 рис. 2.1 естественно связать с появлением поляризационной составляющей тока и замедлением в результате этого роста напряжения. После завершения поляризации вновь увеличивается емкостная составляющая тока и напряжение на образце. Правильность приводимой здесь качественной картины электризации подтверждается подробным анализом в разделе 4 и согласуется с результатами потенциостатической электризации ПВДФ, приведенными в работах [2.4, 2.5, 2.6].

Представляет интерес сравнение графиков 1-3 на рис. 2.2. При повторной электризации (кривая 2) отсутствует второй участок, соответствующий формированию поляризации, так как она уже сформирована при первичной зарядке (кривая 1). В результате этого отсутствует поляризационная составляющая тока, и электростатический

потенциал очень быстро растет со временем. При изменении полярности коронного разряда происходит переключение направления поляризации на противоположное. Пологий участок кинетики потенциала (кривая 3) вытянут по сравнению с первичной электризацией (кривая 1), так как для переключения требуется сообщить пленке вдвое больший заряд, чем при первичной поляризации. Вид графиков кинетики потенциала на рис. 2.1 и 2.2 наглядно свидетельствует о сегнетоэлектрической природе исследованных полимерных пленок, причем вид кривых одинаков как в случае гомополимера ПВДФ, так и в случае сополимера П(ВДФ-ТФЭ).

2.1.2. Кинетика электретного потенциала при электризации прямоугольными импульсами тока

Метод зондирования параметров релаксационных процессов путем фракционной электризации в коронном разряде совмещает преимущества метода коронной зарядки при постоянном токе и метода изотермического спада электретного потенциала [2.7, 2.8]. Попытка объединить преимущества обоих методов привела к разработке нового способа экспериментального изучения релаксационных процессов, который заключается в анализе отклика электретного потенциала на воздействие прямоугольных импульсов тока. В результате реализуется режим периодического облучения, и весь процесс электризации разбивается на ряд отдельных фракций.

Односторонне металлизированные образцы пленок помещают в устройство для зарядки в коронном разряде. Зарядный ток стабилизируют в течение некоторого времени на постоянном уровне, после чего высокое напряжение отключают на такое же время. Циклы "зарядка - разрядка" повторяют до тех пор, пока электретный потенциал, непрерывно измеряемый методом Кельвина и регистрируемый самопишущим потенциометром, не становится равным напряжению на сетке. Таким образом, в пределах каждой фракции имеется участок роста потенциала при постоянном токе зарядки и участок спада в промежутке между импульсами зарядного тока.

На рис. 2.3 показаны кривые кинетики электретного потенциала на стадиях зарядки пленок ПВДФ, а на рис. 2.4 - графики спада электретного потенциала. Следует отметить, что кинетика

электретного потенциала содержит информацию о степени поляризации, эффективной проводимости и диэлектрической

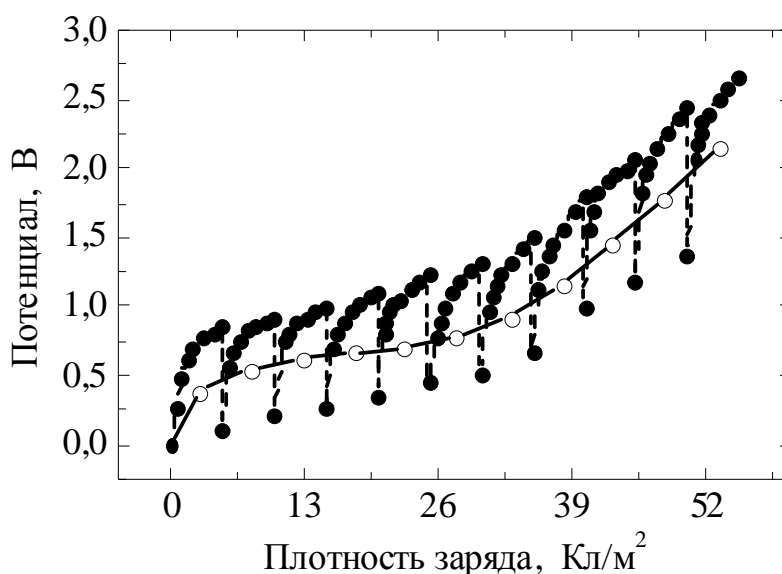


Рис.2.3. Кинетика электретного потенциала ПВДФ на участках зарядки прямоугольными импульсами тока и среднее напряжение (сплошная линия). Удельный заряд одного импульса 24 мКл/м^2 .

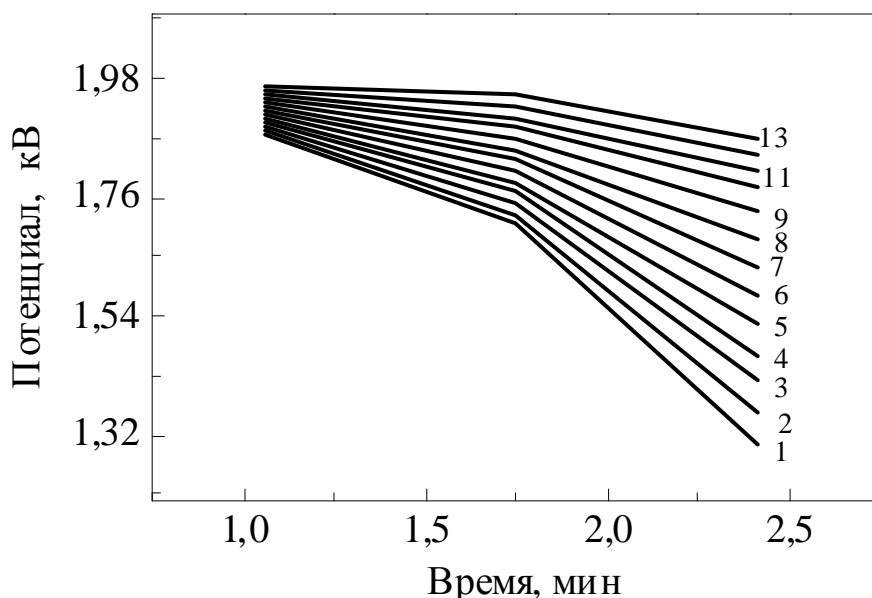


Рис. 2.4. Изотермическая релаксация электретного потенциала (20°C) после фракционной электризации импульсами постоянного тока. Числа соответствуют количеству импульсов. Удельный заряд одного импульса $0,024 \text{ Кл/м}^2$.

проницаемости.

Поверхностный потенциал сегнетоэлектрических полимеров не отличается высокой стабильностью, и они непригодны для

использования в качестве электретов - источников постоянного поля. Возможно поэтому, изучению кинетики электретного потенциала в ПВДФ уделялось мало внимания [2.9].

Для случая зарядки прямоугольными импульсами тока в предположении однородности поля, постоянства эффективной проводимости g и диэлектрической проницаемости ε в пределах одной фракции зарядки уравнение полного тока можно записать в виде

$$i(t) = (\varepsilon_0 \varepsilon / x_0) dV(t) / dt + (g / x_0) V(t), \quad (2.4)$$

де $i(t)=i_0$ при $t < t_3$; $i(t) = 0$ при $t > t_3$; x_0 - толщина пленки; V - электретный потенциал; ε_0 - электрическая постоянная; ε - диэлектрическая проницаемость, учитывающая все виды поляризации. Решая (2.4) при начальном условии $V(0) = V_0$, получаем

$$V(t) = i_0 x_0 / g + (V_0 - i_0 x_0 / g) \exp(-t / \tau), \quad t \leq t_3, \quad (2.5)$$

$$V(t) = [i_0 x_0 / g + (V_0 - i_0 x_0 / g) \exp(-t_3 / \tau)] \exp(-(t - t_3) / \tau), \quad t > t_3, \quad (2.6)$$

где $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon / g$ - время релаксации. Зависимость $V(t)$, аналогичная формуле (2.6), получается на основе феноменологической теории электретов, предполагающей нейтрализацию гомозаряда за счет собственной проводимости, а также для случая релаксации электретного потенциала после выдержки при постоянном напряжении.

$$V(t) = V_0 \exp(-t / \tau). \quad (2.7)$$

На основе экспериментальных кривых $V(t)$ и формул (2.4) и (2.5) удастся разделить влияние диэлектрической проницаемости и проводимости на величину постоянной времени τ .

Как видно из рис. 2.3, общий ход кривой электризации при зарядке прямоугольными импульсами тока имеет те же особенности, что и кривая зарядки постоянным током (рис. 2.1 и рис. 2.2), то есть имеется начальный участок быстрого роста потенциала, пологий участок, где повышение потенциала резко замедляется, и участок довольно крутого подъема потенциала. Динамика изменения

инкремента поверхностного потенциала при сообщении пленке в процессе электризации одинаковой величины заряда показывает, что в области пологого участка кривой рис. 2.3 инкремент потенциала минимален. Это, вероятно, объясняется тем, что основной составляющей зарядного тока на этом участке является поляризационная, в то время как после завершения поляризации на третьем участке инкремент потенциала возрастает почти вдвое из-за увеличения емкостной составляющей полного зарядного тока. Релаксация потенциала в промежутке между импульсами всегда меньше, чем его подъем на стадии зарядки, что и приводит к постепенному росту электростатического потенциала пленки.

По мере электризации разность между инкрементом потенциала и его спадом увеличивается, что свидетельствует об относительном повышении стабильности электростатического потенциала. Об этом же свидетельствует кинетика релаксации электростатического потенциала в промежутках между импульсами зарядного тока, показанная на рис. 2.4. Такое anomalous явление никогда не наблюдается в обычных полярных электретах и связано, вероятно, с уменьшением эффективной проводимости в процессе формирования поляризации.

На рис. 2.5 представлены зависимости времени релаксации τ ,

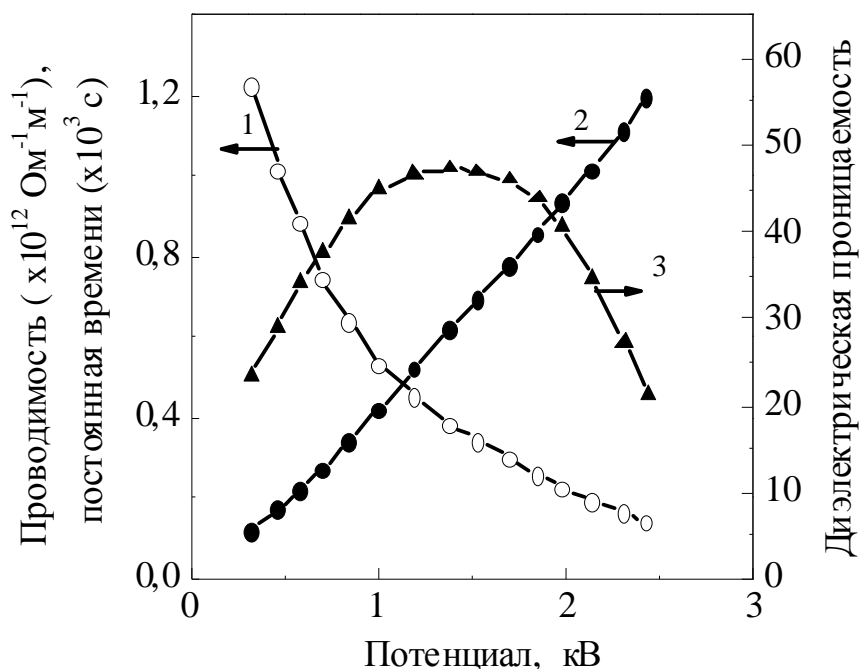


Рис. 2.5. Зависимость эффективной проводимости (1), диэлектрической проницаемости (2) и постоянной времени (3) от среднего значения электростатического потенциала при фракционной зарядке прямоугольными импульсами тока.

диэлектрической проницаемости ϵ и эффективной проводимости g от среднего значения электростатического потенциала. Пленки П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 30 мкм заряжали прямоугольными импульсами тока плотностью 90 мкА/м². Скважность импульсов была равна их длительности и составляла 300 секунд. Подобные данные получены также на пленках ПВДФ.

Известно, что диэлектрическая проницаемость ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ), измеренная стандартными методами на частоте 1 кГц в режиме малого сигнала, составляет 8...12 [2.10, 2.11]. При электризации, как следует из рис. 2.5, диэлектрическая проницаемость ϵ увеличивается, достигая значений 40...50. Причина заключается, вероятно, в том, что в принятой модели ϵ учитывает все виды поляризации, в том числе сегнетоэлектрическую. При формировании сильной поляризации сегнетоэлектрического типа в кристаллической фазе полимера происходит рост диэлектрической проницаемости ϵ , а переход поляризации к насыщению, как видно из рис. 2.5, сопровождается ее уменьшением до обычных значений.

Необратимое уменьшение эффективной проводимости при поляризации, о котором свидетельствуют данные рис. 2.5, может быть связано либо с ограничением инжекции носителей заряда, либо с изменением соотношения между делокализованными и захваченными на ловушки собственными зарядами в сторону увеличения концентрации последних. Вероятными местами интенсивной локализации зарядов являются межфазные границы, где с появлением сильной поляризации в кристаллитах возникают крупномасштабные флуктуации потенциала, аналогичные глубоким ловушкам, а также границы макроскопических поляризованных областей, на которых согласно уравнению Пуассона сосуществуют градиент поляризации и равный ему нескомпенсированный объемный заряд (при нулевом поле).

Таким образом, было установлено, что формирование поляризованного состояния в сегнетоэлектрических полимерах носит трехстадийный характер. В процессе роста поляризации происходит необратимое уменьшение величины эффективной проводимости. Диэлектрическая постоянная при формировании поляризации увеличивается, а затем возвращается к обычным значениям, что вполне согласуется с характерной для сегнетоэлектриков нелинейной зависимостью поляризации от поля.

Следует отметить, что концепция образования ловушек при поляризации ПВДФ выдвигалась ранее [2.11], но никаких предположений о механизме этого явления не высказывалось.

2.1.3. Изотермический и термостимулированный спад электретного потенциала

Эффективный поверхностный потенциал электризованных пленок ПВДФ и сополимеров, как известно, не отличается высокой стабильностью, и они непригодны для изготовления электретов - источников постоянного поля. Возможно поэтому, несмотря на большое количество работ по свойствам поляризованных пленок ПВДФ лишь в двух из них [2.11, 2.13] имеются данные об изотермическом изменении поверхностного потенциала. Вместе с тем, кривые спада потенциала содержат информацию о сложных процессах электрической релаксации.

Кинетику изотермического спада электретного потенциала мы изучали при снятии вольтамперных характеристик в промежутках между выдержкой образцов под постоянным напряжением, а также в опытах по фракционной электризации пленок между подачей прямоугольных импульсов тока.

Для снятия вольтамперных характеристик односторонне металлизированные пленки ПВДФ толщиной 30 мкм помещали в коронный триод, после чего ступенчато изменяли потенциал управляющей сетки при высоком постоянном напряжении, порядка 20 кВ на коронирующем электроде. В результате электретный потенциал становился равным при каждой ступеньке потенциалу сетки. Потенциал сетки изменяли от 0,6 кВ до 2,6 кВ, выдерживая пленки в течение 300 с при каждом напряжении и 300 с при отключенном коронном разряде, перед тем как подать новое напряжение. В промежутках между подачей напряжения измеряли кинетику спада электретного потенциала.

Результаты опытов представлены на рис. 2.4 и 2.6. Перечислим основные особенности спада электретного потенциала.

1) По мере роста поляризующего напряжения наблюдается аномальное увеличение стабильности электретного потенциала (рис. 2.6 (1а,2а), 2.4), в то время как для обычных полярных электретов характерным является обратное явление, типичное для кинетических

процессов - скорость релаксации потенциала увеличивается с ростом его величины;

2) Как следует из рис. 2.6 (1б и 2б), характер спада потенциала в ранее поляризованных образцах не зависит от начального напряжения, причем стабильность потенциала в них такая же, как при наибольших поляризующих напряжениях в процессе первичной электризации;

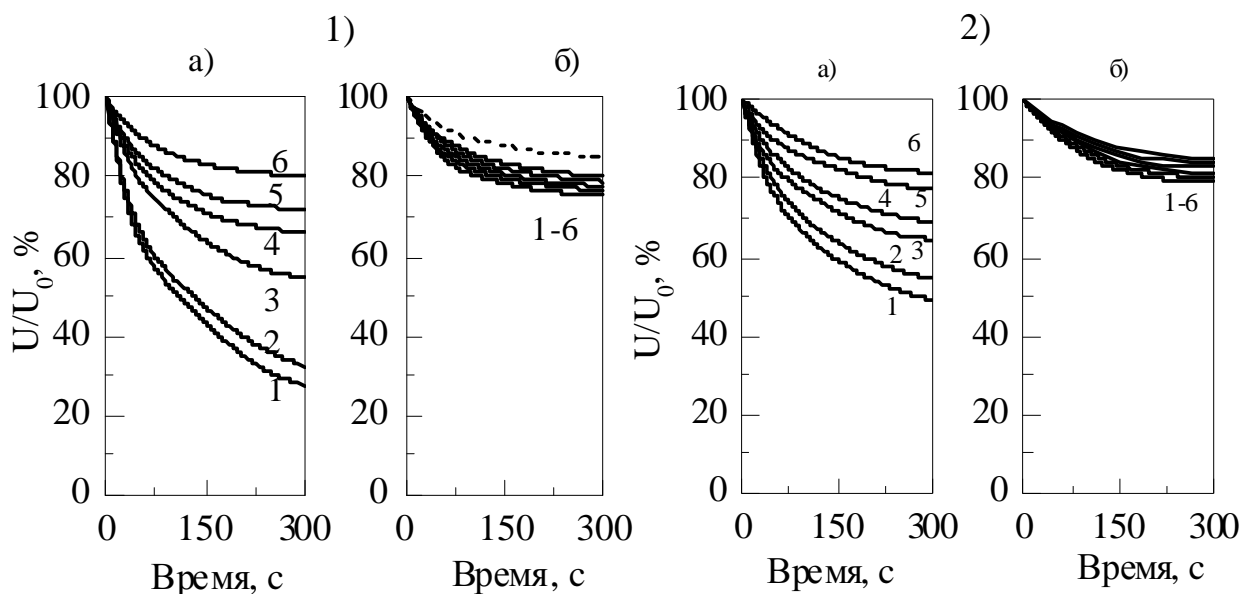


Рис. 2.6. Графики кинетики электретного потенциала при снятии первичных (а) и повторных (б) вольтамперных характеристик пленок ПВДФ в положительном (1) и отрицательном (2) коронном разряде.

3) В двойных логарифмических координатах графики релаксации поверхностного потенциала состоят из двух участков, которые спрямляются в области средних и высоких начальных напряжений 1,4...2,6 кВ, указывая на выполнение характерной для дисперсионного транспорта носителей заряда зависимости $V \sim t^{-\alpha}$ (рис. 2.4). Абсолютное значение α по мере формирования поляризованного состояния уменьшается;

4) Излом на графиках спада потенциала (рис. 2.4) при времени порядка 90 с можно связать со временем пролета инжектированными носителями всей толщины образца. Аномальным в данном случае является независимость времени пролета от поля, что может указывать на постоянство скорости дрейфа носителей (порядка 0,28 мкм/с).

5) Как следует из рис. 2.6 (1б и 2б) кинетика спада электретного потенциала в ранее поляризованных пленках ПВДФ одинакова и при

положительной, и при отрицательной полярности коронного разряда. В то же время, при первичной электризации, то есть в случае частично поляризованных пленок, и особенно при малых поляризующих напряжениях, стабильность потенциала в отрицательно заряженных образцах выше, чем в положительно заряженных образцах. Поскольку исходные пленки были одинаковыми, наблюдающееся различие объясняется разными условиями инъекции зарядов. В случае положительной короны инжектируются как положительные носители с поверхности, обращенной к короне, так и отрицательные из металлического тыльного электрода. В случае отрицательной короны инъекции положительных носителей из электрода не происходит, поэтому эффективная проводимость меньше, чем в случае положительной короны, и электретный потенциал более стабилен. Это предположение согласуется с экспериментальными данными по профилям поляризации.

Феноменологическая теория электретов, предполагающая постоянную проводимость g , приводит к экспоненциальной зависимости поверхностного потенциала от времени [2.14]

$$V(t) = V_0 \exp(-t/\tau), \quad (2.8)$$

где V_0 - начальное напряжение на пленке; $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon / g$ - время релаксации. В действительности, как видно из рис. 2.6 и 2.4, спад потенциала не подчиняется экспоненциальному закону, а имеет более сложный вид. Несмотря на большое количество моделей релаксации электретного потенциала в диэлектриках, ни одна из них не учитывает особенностей сегнетоэлектрических полимеров. Именно влиянием сегнетоэлектрической фазы, по-видимому, объясняется аномальное увеличение стабильности электретного потенциала с ростом поляризующего напряжения, так как формирование поляризации связано с захватом зарядов, что приводит к понижению эффективной проводимости и повышению стабильности потенциала.

Расчеты показывают, что время максвелловской релаксации в ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) имеет порядок нескольких сотен секунд. За это время восстанавливается электронейтральность заряженной пленки, находящейся в условиях короткого замыкания. В разомкнутом состоянии релаксация заряда, а следовательно, и спад потенциала, происходит медленнее. Кроме того, на стабильность

электретного потенциала оказывает влияние и релаксация внутренней поляризации. Если считать поляризацию P однородной, а заряд σ привести к поверхности, то величина электретного потенциала определяется разностью $(\sigma - P)$. Равновесной является только часть поверхностного заряда $\sigma' = P$. Если наряду с поверхностным зарядом релаксирует и поляризация, то это способствует повышению стабильности электретного потенциала.

Если скорость релаксации поляризации (гетерозаряда), больше, чем некомпенсированного заряда, то может наблюдаться не уменьшение, а рост электретного потенциала. Именно это происходит в начальной стадии линейного нагревания разомкнутых электризованных в короне пленок (рис. 2.7).

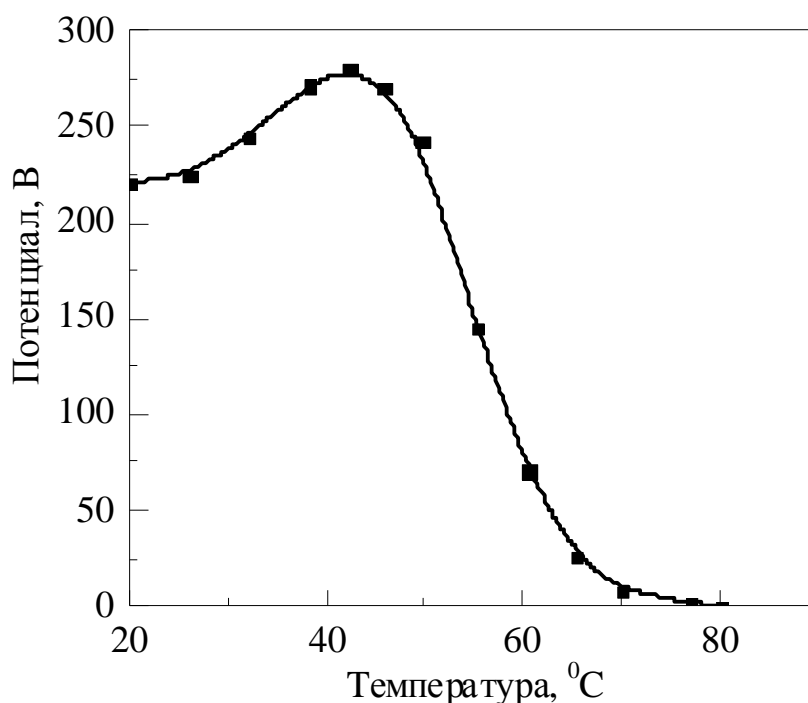


Рис. 2.7. График термостимулированной кинетики электретного потенциала пленок ПВДФ, электризованных в отрицательном коронном разряде при температуре 70 °C и напряжении 600 В. Скорость нагревания 1,5 К/мин.

Наблюдаемая аномалия объясняется тем, что в низкотемпературной области скорость релаксации поляризации больше, чем гомозаряда. Более подробно этот вопрос рассмотрен в п. 2.4, где на основе разделения процессов релаксации гомо- и гетерозаряда получен теоретический график кинетики термостимулированного потенциала (рис. 2.20), совпадающий по характеру с экспериментальной кривой на рис. 2.7. Это

свидетельствует о принципиальной правильности принятой модели, объясняющей кинетику потенциала при термостимулированной разрядке электризованных в коронном разряде пленок сегнетоэлектрических полимеров.

2.1.4. Частичное восстановление электретного потенциала при размыкании короткозамкнутых электризованных пленок ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТФЭ)

Восстановление электретного потенциала наблюдалось в работе [2.15] на электризованных пленках ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 30 мкм. Пленки вначале заряжали в отрицательном коронном разряде в режиме постоянного тока до напряжения 3 кВ. При достижении равенства электретного потенциала и напряжения на сетке полярность коронного разряда изменяли на противоположную, а сетку заземляли. В результате бомбардировки поверхности пленки положительными ионами и нейтрализации избыточного отрицательного гомозаряда обеспечивался режим короткого замыкания, то есть равенство нулю электретного потенциала и напряжения на пленке. Через 15 мин коронный разряд выключали, при этом за счет прекращения тока происходило размыкание цепи и наблюдалось частичное восстановление отрицательного электретного потенциала (рис. 2.8).

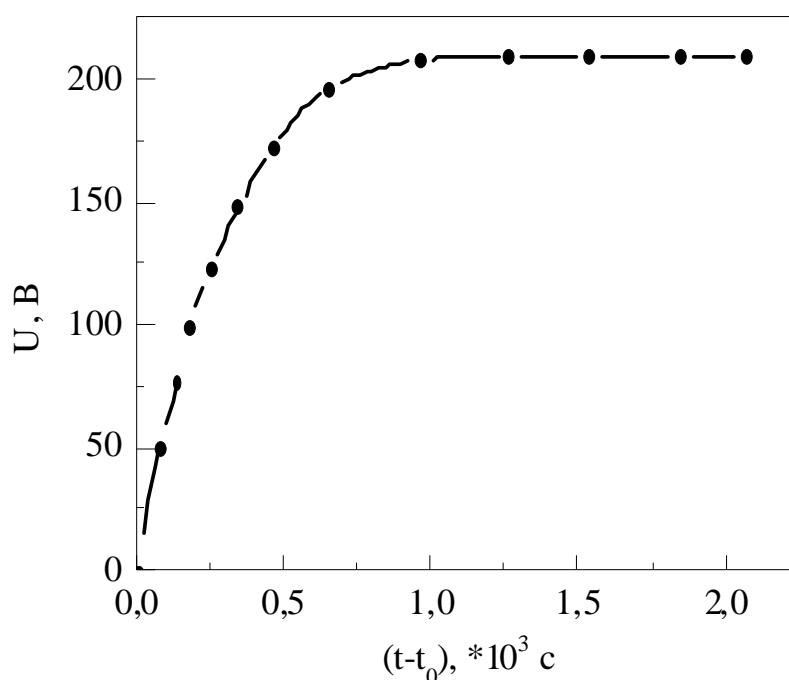


Рис. 2.8. Кинетика электретного потенциала пленок ПВДФ после размыкания закороченных электризованных образцов.

Обычно явления релаксации электретоного состояния диэлектриков анализируют на основе феноменологической теории электретов Гросса-Сванна-Губкина [2.16, 2.17], в которой предполагается, что внутренняя поляризация P (гетерозаряд) уменьшается экспоненциально, подчиняясь уравнению Дебая

$$\frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau_o} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_\infty E (\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)}{\tau_o}, \quad (2.9)$$

где τ_o - характеристическое время релаксации; ε_o - электрическая постоянная; ε_c и ε_∞ - статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости; E - напряженность поля; t - время.

Из формулы (2.9) вытекает, что в случае разомкнутого сегнетоэлектрического полимера, когда поле не является стационарным, допущение об экспоненциальном изменении поляризации P несправедливо. Поэтому представляется оправданным рассмотрение релаксации поляризации во взаимосвязи с поверхностным гомозарядом, разность между которыми определяет внутреннее поле и электретный потенциал.

Предположим, что пленка сегнетоэлектрического полимера толщиной x_o изотермически электризуется так, что определяющим является гомозаряд σ , в поле которого формируется внутренняя поляризация P . Это соответствует, например, коронной электризации. После завершения электризации образец на некоторое время t_o закорачивают, а затем внешнюю цепь размыкают. В течение всего времени t_o равенство гомо- и гетерозаряда поддерживается за счет тока во внешней цепи, в то время как гетерозаряд согласно (2.9) экспоненциально спадает, так что в момент размыкания

$$P(t_o) = \sigma(t_o) = P_o \exp\left(-\frac{t_o}{\tau_o}\right), \quad (2.10)$$

где $P_o = P(0)$. В случае полярных диэлектриков вполне оправдано считать, что релаксация гомозаряда обусловлена проводимостью электрета [2.18]. Тогда кинетика $\sigma(t)$, $P(t)$ и электретного потенциала $V(t)$ определяется соотношениями

$$\frac{d\sigma}{dt} - \frac{(\sigma - P)}{\tau_m} = 0, \quad \tau_m = \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{g}, \quad (2.11)$$

$$\frac{dP}{dt} - \frac{\varepsilon_c(\sigma - P)}{\tau_o \varepsilon} + \frac{\sigma}{\tau_o} = 0, \quad (2.12)$$

$$V = Ex_o = \frac{x_o(\sigma - P)}{\varepsilon_o \varepsilon}, \quad (2.13)$$

где τ_m - время максвелловской релаксации; g - проводимость. Из уравнений (2.11) и (2.12) видно, что взаимосвязь гомо- и гетерозаряда замедляет процессы их релаксации. Найдем кинетику электретного потенциала из уравнений (2.11), (2.12) и (2.13)

$$\begin{aligned} \frac{d^2V}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{1}{\tau_o \tau_m} V &= 0 \\ V(t_o) &= 0; \quad \frac{dV(t_o)}{dt} = \frac{x_o P_o}{\varepsilon_o \varepsilon \tau_o} \exp\left(-\frac{t_o}{\tau_o}\right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

где $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{\varepsilon_c}{\tau_o \varepsilon}$.

Решая уравнение (2.14), находим кинетику электретного потенциала после размыкания образца

$$V(t) = x_o P_o \left[\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \varepsilon_o \varepsilon \tau_o \right]^{-1} \cdot \left[\exp\left(\frac{t_o - t}{\tau_2} - \frac{t_o}{\tau_o} \right) - \exp\left(\frac{t_o - t}{\tau_1} - \frac{t_o}{\tau_o} \right) \right], \quad (2.15)$$

где $\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{1}{2\tau} \pm \left(\frac{1}{4\tau^2} - \frac{1}{\tau_o \tau_m} \right)^{1/2}$.

Из полученной формулы (2.15) видно, что электретный потенциал после размыкания частично восстанавливается, достигая максимума при условии

$$t' = t_o + \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}. \quad (2.16)$$

На кривой кинетики электретного потенциала $V(t)$ (рис. 2.8) для пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) нет ярко выраженного максимума, что объясняется, по-видимому, обычной для электретов более высокой стабильностью гомозаряда по сравнению с гетерозарядом.

Легко показать, что в рамках рассматриваемой модели неравенство $\tau_m \gg \tau_o$ приводит к приближенным соотношениям $\tau_1 \approx \varepsilon \tau_o / \varepsilon_c$ и $\tau_2 \approx \varepsilon_c \tau_m / \varepsilon$. Поскольку $\varepsilon_c / \varepsilon > 1$, то из (2.16) следует, что рост потенциала в начальной стадии его восстановления связан с τ_1 , причем $\tau_1 < \tau_o$, а его относительная стабильность при дальнейшей выдержке - с τ_2 , которое больше, чем τ_m . Из сравнения экспериментальных и расчетных данных найдено для пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) $\tau_1 = 280$ с, $\tau_2 > 3000$ с.

Из полученных результатов вытекают два важных вывода, относящихся не только к сегнетоэлектрическим полимерам, но и к полярным электретами вообще:

1) Как следует из (2.12) и (2.15), возможна стабилизация гетерозаряда на уровне, близком к соотношению $P = \varepsilon \sigma / \varepsilon_c$. Это позволяет объяснить наличие сильной остаточной поляризации в пленках ПВДФ и его сополимера.

2) Возможно создание стабильных гомоэлектретов на основе полярных диэлектриков, в которых постоянство электретного потенциала поддерживается за счет медленной самосогласованной релаксации гомо- и гетерозаряда.

2.2. Вольтамперные характеристики и аномальные абсорбционные изотермические токи

Для исследования накопления инжектированного заряда, формирования поляризации и их связи с процессами проводимости нами изучались вольтамперные характеристики (ВАХ) ПВДФ и других сегнетоэлектрических полимеров.

Снятие ВАХ полимерных образцов встречает ряд трудностей, связанных с тем, что для полимеров характерны ярко выраженные релаксационные процессы с большими временами релаксации, и стационарный ток не устанавливается даже в течение нескольких суток, монотонно спадая с уменьшающейся скоростью. Поэтому в работах [2.19, 2.20, 2.21] исследованы квазистатические ВАХ по данным изохронных значений тока, то есть, повышая каждый раз напряжение на образце на постоянную величину, выдерживали образец под данным напряжением в течение некоторого времени. По значениям тока, соответствующим концу времени экспозиции, строились зависимости тока от приложенного напряжения. Все

опыты проводились в коронном разряде. Необходимое напряжение на сетке задавалось стабилизированным потенциалом сетки.

Поскольку ограничение тока начиналось на уровне порядка 3 мА, то постоянное напряжение на образцах, как показывали измерения, устанавливалось за 5...7 с. На этапах выдержки образца при постоянном напряжении автоматически измеряли кинетику абсорбционного переходного тока. После каждой выдержки образца при постоянном напряжении коронный разряд выключали на 300 с и в это время проводили регистрацию кинетики спада электретного потенциала.

Измерения тока при одинаковых напряжениях повторяли по три раза, чередуя их с участками релаксации потенциала (при нулевом токе). ВАХ на тех же образцах снимали повторно через 24 и 48 час. Приведенные ВАХ пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) охватывают область электрических полей от 4 до 120 МВ/м. Измерения проводили при комнатной температуре 20 °С.

Из рис. 2.9, на котором представлены зависимости плотности тока от приложенного напряжения, видно, что ВАХ пленок

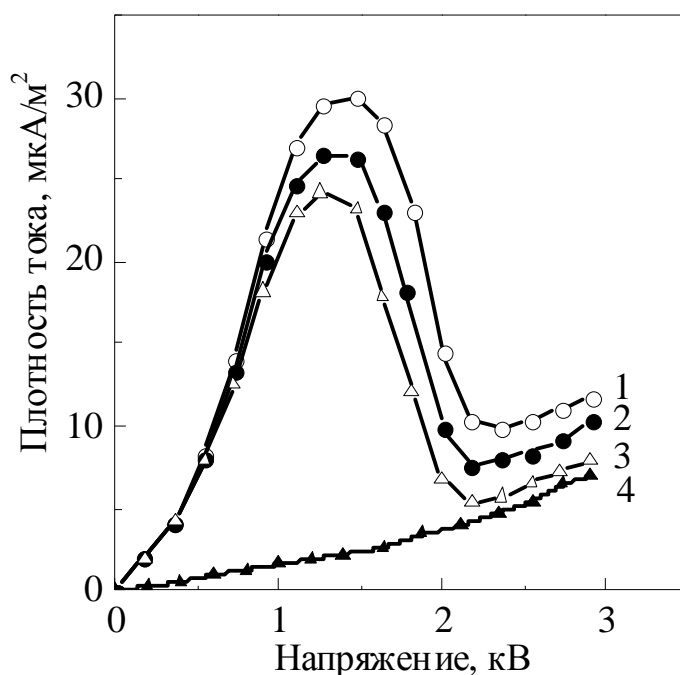


Рис. 2.9. Вольтамперные характеристики пленок ПВДФ в положительном коронном разряде. При каждом напряжении образцы выдерживали 5 мин (1), затем вторично (2) и третий раз (3) подавали такое же напряжение после пауз в течение 5 мин, (4) - повторная электризация.

сегнетоэлектрических полимеров содержит три участка и имеет *N*-

образный вид с явно выраженным участком отрицательного дифференциального сопротивления в области полей 35...50 МВ/м. В этом диапазоне полей при повторных измерениях тока наблюдается его значительное уменьшение (кривые 1-3 на рис. 2.9), поэтому в этой области ВАХ не является квазистационарной, а отражает определенную стадию переходного процесса. При повторных электризациях *N*-образный вид ВАХ не проявляется (кривая 4 на рис. 2.9). Несоблюдение закона Ома на начальном участке ВАХ свидетельствует о важности инжекционных процессов.

Эффективная проводимость при первичной электризации сильно зависит от напряженности поля (рис. 2.10), что свидетельствует о наличии как процессов генерации носителей заряда, так и об их глубоком захвате. Из рис. 2.10 следует, что резкое

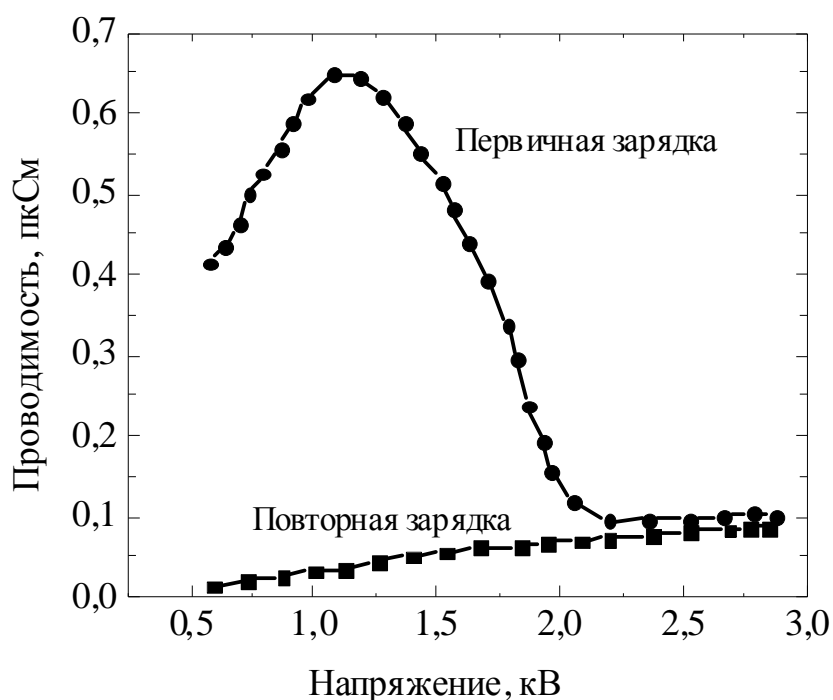


Рис. 2.10. Зависимость эффективной проводимости ПВДФ от приложенного напряжения при первичной (1) и повторной (2) электризации в коронном разряде

уменьшение проводимости, происшедшее в процессе первичной электризации в области 1,2...2,0 кВ, является необратимым.

В изотермических условиях в средних и сильных полях, когда закон Ома не выполняется, возможны несколько механизмов проводимости. В работе [2.22] рассмотрены процессы, контролирующие проводимость и определяющие вид ВАХ. Если

считать, что ток обусловлен эмиссией Ричардсона-Шоттки, то уравнение ВАХ должно иметь вид [2.14]

$$i = AT^2 \exp\left[-\frac{Q - \beta_s \sqrt{V}}{kT}\right], \quad (2.17)$$

где $\beta_s = \sqrt{e^3 \alpha / 4\pi \epsilon_o \epsilon x_o}$ - коэффициент Шоттки; A - постоянная Ричардсона-Дэшмана; Q - высота потенциального барьера на границе "электрод-полимер" в нулевом поле; α - поправочный коэффициент, учитывающий неоднородность поля в пленке вблизи электрода; x_o - толщина образца. При $\alpha=1$, $x_o=26$ мкм и $\epsilon=10$ расчетное значение β_s/kT составляет $0,088 \text{ В}^{-1/2}$.

Если ток ограничен объемными зарядами, то при наличии мелких ловушек должен выполняться квадратичный закон Мотта-Герни [2.14]

$$i = \frac{9 \cdot \Theta \mu \epsilon_o \epsilon V^2}{8 \cdot x_o^3} \quad (2.18)$$

где Θ - безразмерный параметр захвата носителей мелкими ловушками; μ - подвижность носителей заряда.

Объемная, стимулированная полем эмиссия Пула-Френкеля описывается уравнением

$$i = i_o \exp \frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{2kT} \quad (2.19)$$

где β_{PF} - коэффициент Пула-Френкеля.

Тот или иной механизм проводимости можно идентифицировать по виду ВАХ. Экспериментальная кривая для пленок сегнетоэлектрических полимеров линейна в слабых полях в координатах $\ln i - \sqrt{V}$, а в более сильных - в координатах $\ln i - \ln V$, причем $\beta_s/kT = 0,118 \text{ В}^{-1/2}$ и $\alpha = 1,34$. Высота потенциального барьера составляет $Q = 0,72 \text{ эВ}$, а показатель степенной зависимости тока от напряжения равен 1,52.

Таким образом, на восходящем участке ВАХ ток контролируется как электродными процессами, так и объемным зарядом, причем в слабых полях преобладает эмиссия Шоттки, а в более сильных - ток, ограниченный объемным зарядом. Поскольку $\alpha > 1$, то поле неоднородно по толщине, что согласуется с

имеющимися в литературе [2.11] и данными работ [2.19], а $n < 2$ указывает на частичное ограничение тока электродной инжекцией не только в слабых полях. На втором участке ВАХ при напряжениях 1,2...2,0 кВ наблюдается резкое уменьшение проводимости, что объясняется, вероятно, захватом подвижных носителей заряда на глубокие ловушки, образованные на границах кристаллитов с аморфной фазой и на границах макроскопических поляризованных зон. Уменьшение проводимости может быть вызвано также очисткой в поле от ионных примесей [2.23], однако, из-за низкой подвижности ионов при комнатной температуре, наиболее вероятным, на наш взгляд, является процесс захвата носителей, стимулированный сильной поляризацией. Следует ожидать, что наибольший вклад в полный ток ионная составляющая вносит в сильных полях, то есть на третьем участке вольтамперной характеристики.

Принято считать, что движение иона представляет собой серию последовательных перескоков между локализованными состояниями в соответствии с уравнением [2.24]

$$i = i_0 \exp(-Q/kT) \operatorname{sh}(\lambda \cdot e \cdot E/kT), \quad (2.20)$$

где $i_0 = 2\nu \cdot e/\lambda^2$; Q - энергия активации примесной проводимости; λ - средняя длина прыжка; ν - частота перескоков. В полях 80...120 МВ/м ВАХ пленок ПВДФ спрямляется в координатах $\ln i - E$. Расчет на основе экспериментальных данных по формуле (2.20) дает величину средней длины прыжка в 0,87 нм. Полученные значения λ в ПВДФ такого же порядка, как имеющиеся в литературе данные 2,5 нм при комнатной температуре [2.24] и 0,9 нм при 50 °С [2.25].

Проводимость α -ПВДФ получают из диэлектрических измерений, выполненных в частотной области при нескольких температурах [2.26]. При температурах выше температуры стеклования проводимость может быть интерпретирована как ионная проводимость, что подтверждается ранее полученными результатами, описанными в литературе. Наблюдаемая ионная проводимость тесно связана с аморфной фазой полимера.

При снятии ВАХ в сильных полях и при повторной электризации наблюдается зависимость $\ln i - \sqrt{V}$, характерная как для эмиссии Шоттки, так и для эффекта Пула-Френкеля (энергия активации равна 1,1 эВ). Используемая нами методика не позволяет

разделить эти процессы, но из общих соображений в более сильных полях следует ожидать влияние эффекта Пула-Френкеля.

Анализ абсорбционных токов (рис. 2.11) и графиков релаксации электретного потенциала (рис. 2.6) может дать дополнительную информацию о процессах образования и релаксации поляризации и объемного заряда в сегнетоэлектрических полимерах. Характер зависимости абсорбционных токов от напряжения (рис. 2.11) является аномальным, но вполне соответствует виду ВАХ (рис. 2.9). В двойном логарифмическом масштабе кривые абсорбционных токов не спрямляются, а остаются вогнутыми, что свидетельствует о невыполнении закона Кюри-фон Швейдлера ($I \sim t^n$), характерного для большинства линейных полярных электретов с $0 < n < 1$.

Согласно Ионшеру [2.82] при релаксации следует учитывать кооперативные явления между взаимодействующими релаксационными элементами, откуда вытекает универсальный закон $I = kt^{-n(t)}$, где $n \leq 1$ при малых t и $n \geq 1$ при больших t , подобный экспериментальной формуле Кюри.

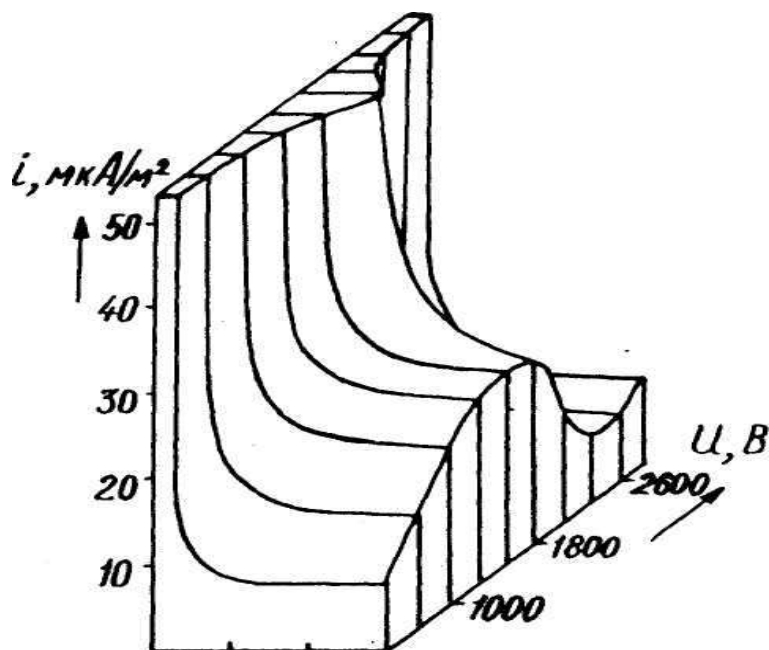


Рис. 2.11. Временная зависимость абсорбционных токов после скачкообразных (на 200 В) изменений приложенного напряжения при снятии вольтамперных характеристик в коронном разряде.

Из анализа экспериментальных кривых (рис. 2.11) видно, что ток не подчиняется ни одной из указанных выше теорий. Причина, по-видимому, заключается во влиянии сегнетоэлектрической фазы полимера. Резкое увеличение тока в области полей 40...70 МВ/м

можно объяснить тем, что в этом диапазоне интенсивно формируется сегнетоэлектрическая поляризация и инжектированный заряд расходуется, в основном, на локальную компенсацию деполяризующего поля.

Как видно из рис. 2.10, эффективная проводимость пленок сегнетоэлектрических полимеров в процессе поляризации уменьшается, что приводит к увеличению времени релаксации τ . Результаты оценочного расчета τ приведены на рис. 2.12. Почти постоянное значение τ до напряжения 1,2 кВ при первичной зарядке соответствует максвелловскому времени релаксации, когда сильная поляризация еще не сформирована.

Дальнейший рост τ можно связать с необратимым уменьшением проводимости при поляризации и захвате зарядов, так как при

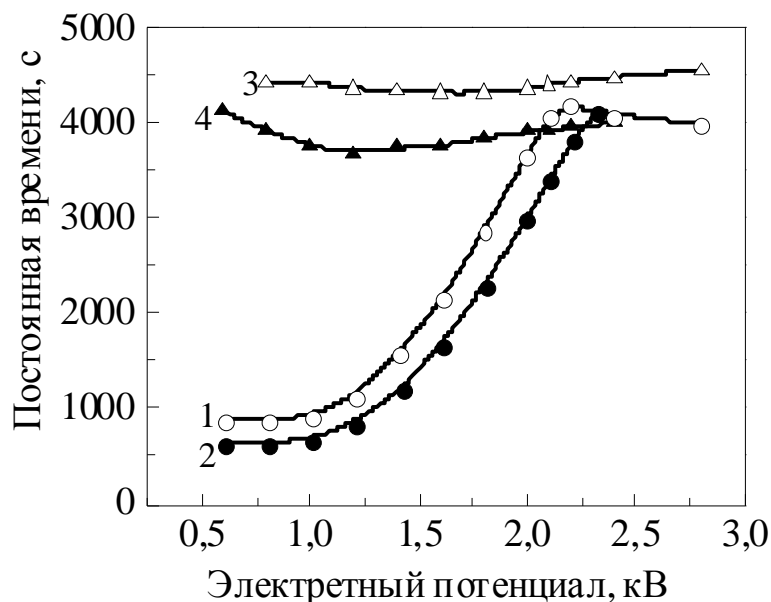


Рис. 2.12. Эффективная постоянная времени спада электретного потенциала в процессе первичной (1,2) и повторной (3,4) электризации в положительном (1,3) и отрицательном (2,4) коронном разряде.

повторной зарядке высокие значения τ сохраняются. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследований ВАХ и кинетики электризации прямоугольными импульсами тока и подтверждают правильность предположения о необратимом уменьшении проводимости при зарядке в результате массового захвата носителей заряда на ловушки.

2.3. Термостимулированная поляризация и ее переключение

Термостимулированная поляризация заключается в обработке образца путем приложения к нему постоянного напряжения в процессе линейного возрастания температуры. Метод термически стимулированной поляризации (ТСП) имеет ряд преимуществ перед изотермической поляризацией, когда поддерживаются постоянными и поляризующее напряжение и температура. Считают, что измерение тока ТСП позволяет выявить характер накопления инжектированных зарядов и формирования поляризации. Имеется также возможность определить оптимальную температуру электризации, а также найти температуру, при которой становится существенной омическая проводимость.

На рис. 2.13 представлены графики токов ТСП, полученные при нагреве и охлаждении пленок ПВДФ, подвергнутых действию положительного и отрицательного коронного разряда.

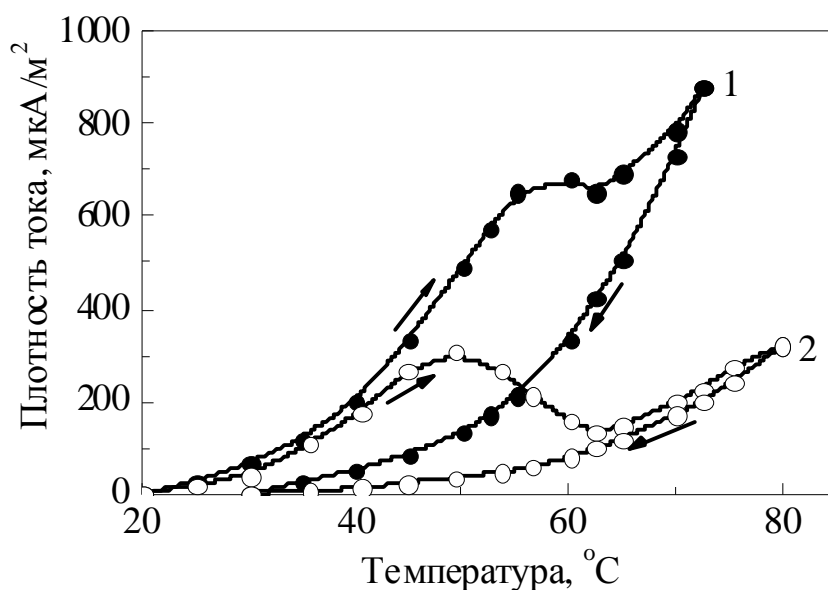


Рис. 2.13. Токи термостимулированной поляризации пленок ПВДФ в положительном (1) и отрицательном (2) коронном разряде при напряжении 600 В.

В табл. 2.1 приведены значения эффективной энергии активации, рассчитанные по наклону прямолинейных участков кривых на рис. 2.13 в координатах $\ln i - 1/T$.

Из графиков на рис. 2.13 и данных табл. 2.1 можно выделить следующие особенности:

1) Кривые ТСП содержат три характерных участка: а) экспоненциальный рост тока независимо от полярности коронного разряда, б) спад тока (отрицательный температурный коэффициент проводимости), в) рост тока при высоких температурах.

2) При отрицательной полярности коронного разряда второй участок более выражен, чем при положительной, и уменьшение проводимости начинается при более низких температурах. Различие в токах ТСП положительно и отрицательно заряженных образцов свидетельствует о разных уровнях инжекции.

Таблица 2.1

Эффективная энергия активации при ТСП в разных диапазонах температур (по наклону линейных участков на графиках $\ln i - 1/T$)

Полярность зарядки	Нагрев			Охлаждение	
	Энергия активации, эВ			Энергия активации, эВ	
	Диапазон температур, °С			Диапазон температур, °С	
Положительная	0,87 20...40	0,82 40...50	0,82 50...65	0,92 60...45	1,06 45...25
Отрицательная	0,87 20...35	1,1 35...45	1,12 65...80	1,19 70...55	0,83 55...35

По-видимому, в положительной короне инжектируются как положительные заряды, так и отрицательные (из тыльного электрода). В случае отрицательной короны положительные носители заряда из металлического электрода не инжектируются.

3) При термически стимулированной поляризации пленок ПВДФ происходит необратимое уменьшение эффективной проводимости, так как величина термотока при охлаждении значительно меньше тока при нагревании.

В ПВДФ пик тока ТСП (рис. 2.13) нельзя считать обусловленным только поляризацией, как в случае линейных полярных полимеров, так как его интегрирование дает нереально большое значение поляризации.

Это свидетельствует о том, что при ТСП сегнетоэлектрических полимеров ток проводимости значительно больше поляризационной составляющей тока, поэтому графики рис. 2.13 скорее всего отражают характер изменения эффективной проводимости пленок, зависящей от концентрации свободных носителей (собственных и инжектированных).

Так как практически все механизмы увеличения концентрации носителей являются термоактивационными, то трудно определить, каким именно процессом обусловлен рост тока с увеличением температуры на первом участке ТСП. Экспоненциально зависят от температуры, как собственная проводимость, так и ток при эмиссии Ричардсона-Шоттки (2.17), а также параметр захвата Θ в формуле тока, ограниченного объемным зарядом (2.18). На втором участке кривой ТСП уменьшение тока и эффективной проводимости может быть вызвано следующими причинами:

1) Истощение запаса собственных носителей за счет их миграции во внешнем поле и закрепления вблизи электродов (приэлектродная поляризация);

2) Необратимые изменения на электродах или вблизи них, приводящие к ограничению инжекции зарядов;

3) Образование в объеме непроводящих областей, например, поляризованных кристаллитов;

4) Изменение равновесного соотношения между свободными и захваченными на ловушки зарядами в результате образования новых ловушек на границах поляризованных кристаллитов и макроскопических поляризованных областей.

Против миграционного механизма уменьшения проводимости говорит различие в токах ТСП положительно и отрицательно заряженных образцов. Вторая причина также маловероятна, так как при формовке, например, за счет ионных примесей, поле на электродах должно повышаться, что вместе с действием температуры будет приводить к увеличению инжекции.

Третья причина более вероятна, так как упорядочение в кристаллической фазе полимеров приводит к уменьшению плотности локализованных состояний и понижению проводимости (ширина запрещенной зоны имеет порядок 6...9 эВ). Вместе с тем, упорядочение во внешнем поле преимущественной ориентации диполей в кристаллитах не может существенно изменить их проводимости, так как в них уже имеется более высокая степень внутренней упорядоченности, а именно спонтанная поляризация.

Вероятнее всего, проводимость ПВДФ уменьшается в результате интенсивного захвата свободных носителей на границах поляризованных во внешнем поле кристаллитов и макроскопических поляризованных зон, где создаются благоприятные условия для локализации заряда. В п. 2.2 показано, что аналогичные процессы при

невысоких температурах и сильных полях приводят к появлению участков отрицательного динамического сопротивления на вольтамперных характеристиках.

Если предлагаемая гипотеза верна, то должна наблюдаться взаимосвязь между температурой и напряженностью поля, при которых формируется сильная поляризация и происходит необратимое уменьшение проводимости. Зависимость эффективной проводимости от температуры в режиме ТСП при разных постоянных напряжениях приведена на рис. 2.14, из которого видно, что начало участка отрицательного температурного коэффициента проводимости сдвигается в область более низких температур при повышении поляризующего напряжения. Известно, что сильная поляризация в сегнетоэлектриках возникает в полях выше коэрцитивного. Из данных рис. 2.14 следует, что величина коэрцитивного поля уменьшается с ростом температуры.

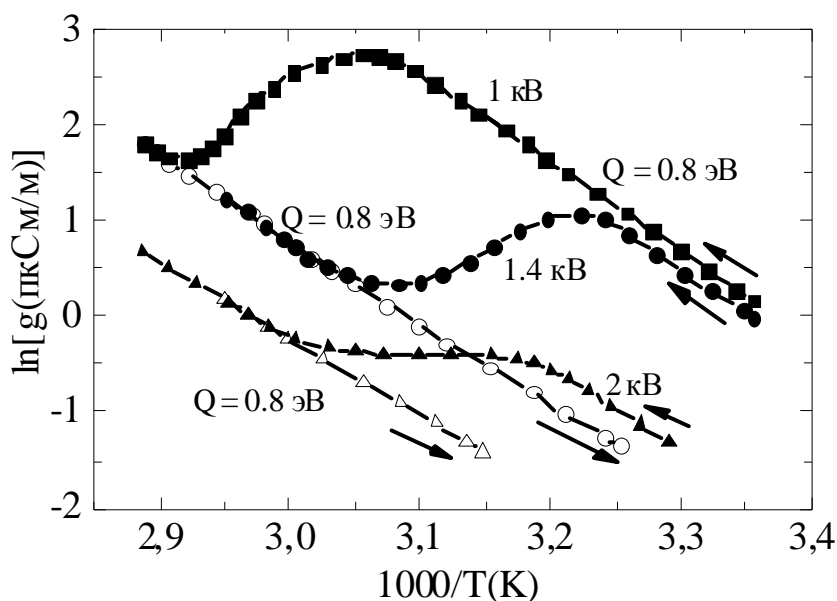


Рис. 2.14. Зависимость эффективной проводимости ПВДФ от температуры в процессе ТСП при разных напряжениях.

Из рис. 2.13 и табл. 2.1 видно, что энергия активации, то есть средняя глубина ловушек, обеспечивающих эффективную проводимость в неполяризованных и поляризованных образцах практически одинакова, в то время как проводимость поляризованных пленок, а, следовательно, и концентрация свободных носителей в них почти в 100 раз меньше, чем в неполяризованных. Следовательно, в процессе поляризации происходит перераспределение носителей и их дополнительный захват на вновь образованные ловушки.

Проведем полуколичественный анализ формы кривой тока ТСП. При наличии локализованных состояний в запрещенной зоне концентрация захваченных на ловушки носителей определяется формулой Ферми-Дирака [2.14]

$$n_t = N_t \{1 + (1/g) \exp[-(F - E_t)/kT]\}^{-1}, \quad (2.21)$$

где N_t - плотность локализованных состояний; g - их статистический вес; E_t - энергия локализованного состояния; F - квазиуровень Ферми с учетом собственных и инжектированных носителей.

Считаем приближенно, что полная концентрация носителей

$$n_o = n_c + n_t, \quad (2.22)$$

и уровень Ферми остаются постоянными.

Увеличение плотности локализованных состояний с ростом поляризации представим в виде линейной функции $N_t = N_o + \alpha \cdot P$, где поляризация P является функцией напряженности поля E . Для сегнетоэлектриков функцию $P(E)$ можно аппроксимировать тремя прямолинейными участками

$$P(E) = \begin{cases} 0, & E < E_c, \\ (E - E_c)P_s / (E_s - E_c), & E_c < E < E_s, \\ P_s, & E_s < E \end{cases} \quad (2.23)$$

где E_c - коэрцитивное поле; E_s - поле, при котором поляризация достигает насыщения. Учтем уменьшение коэрцитивного поля с ростом температуры

$$E_c = E_o - \gamma \cdot T. \quad (2.24)$$

Будем также считать, что динамическая проницаемость при $E_c < E < E_s$ не зависит от T , что эквивалентно постоянству разности $\Delta E = E_s - E_c$. Из (2.21) - (2.24) с учетом сделанных допущений получаем зависимость тока проводимости от температуры в виде

$$i_c = (\mu \cdot e \cdot V / x_o) \left\langle n_o - N_t \{1 + (1/g) \exp[-(F - E_t)/kT]\}^{-1} \right\rangle, \quad (2.25)$$

где μ - подвижность носителей; V - приложенное напряжение; x_o - толщина образца.

$$\begin{aligned} N_t &= N_o; \quad T < T_1 = (E_{co} - V/x_o)/\gamma, \\ N_t &= N_o + \alpha P_s; \quad T > T_2 = (\Delta E + E_{co} - V/x_o)/\gamma, \\ N_t &= N_o + (\alpha P_s / \Delta E)[(V/x_o) - (E_{co} - \gamma T)], \quad T_2 > T > T_1 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Из выражений (2.25) и (2.26) следует, что с увеличением температуры в диапазоне $T < T_1$ ток i_c растет. При $T > T_1$ начинает увеличиваться N_t . При условии

$$\alpha P_s \gamma / \Delta E > (Q / g k T^2) \exp(-Q / k T), \quad (2.27)$$

где $Q = F - E_t$, происходит уменьшение тока i_c , несмотря на рост температуры. При достижении насыщения поляризации или при нарушении условия (2.27) ток снова возрастает.

Таким образом, уменьшение эффективной проводимости при ТСП свидетельствует о важности объемно-зарядовых процессов, в формировании поляризованного состояния, так как захваченный заряд, на границе поляризованного кристаллита и макроскопической поляризованной зоны компенсирует деполяризующее поле, что способствует длительному сохранению остаточной поляризации. Аналогичная связь между поляризацией и объемным зарядом была установлена при изотермической зарядке в сильных полях (п. 2.2). Это свидетельствует о том, что повышение температуры и увеличение поля одинаково влияют на генерацию и инжекцию носителей заряда, высокая концентрация которых, как установлено, является необходимым условием для формирования и стабилизации сильной поляризации.

Важную информацию о кинетике формирования поляризации и объемно-зарядовых процессах в термостимулированных режимах можно получить из кривых перезарядки, когда при повторной электризации изменен знак бомбардирующих ионов. Из сравнения кривых переполаризации с исходными кривыми ТСП при одинаковой полярности коронного разряда (рис. 2.15 и рис. 2.16) следует, что на характер кинетических процессов влияет не только полярность зарядки, но и предистория образца.

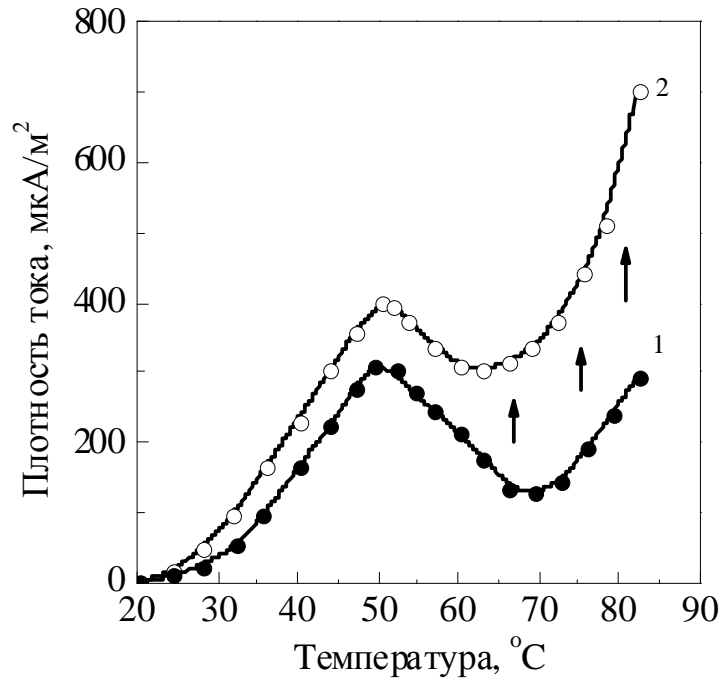


Рис. 2.15. Термостимулированная зависимость тока при первичной ТСП в отрицательном коронном разряде (1) и при переполаризации «плюс»—«минус» (2).

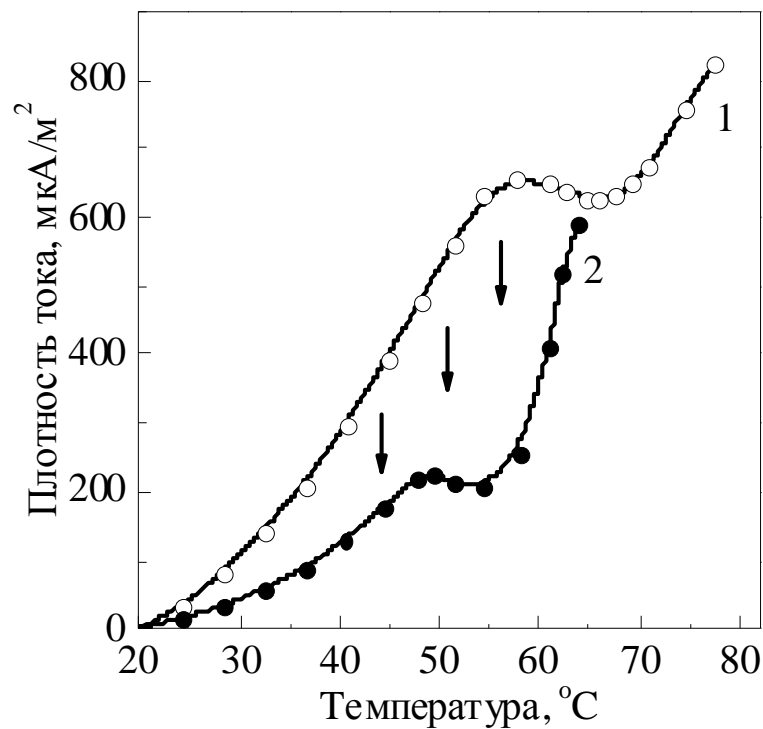


Рис. 2.16. Термостимулированная зависимость тока при первичной ТСП в отрицательном коронном разряде (1) и при переполаризации «плюс»—«минус» (2).

При перезарядке с "+" на "-" ток, а, следовательно, и

эффективная проводимость, выше, чем при первичной отрицательной зарядке, в то время как при перезарядке с "-" на "+" наоборот - ток ТСП значительно меньше, чем при первичной зарядке. Поскольку кинетика термостимулированной переполаризации полимерных сегнетоэлектриков ранее не изучалась, и нет теории этого процесса, то ограничимся качественной интерпретацией экспериментальных данных.

Выясним причины увеличения эффективной проводимости при перезарядке с "+" на "-". В начальной стадии нагревания поле усилено у обоих электродов, что способствует "выдуванию" в электроды захваченного ранее положительного и отрицательного заряда. Кроме того, происходит компенсация положительного заряда инжектированными из короны электронами. Вначале не происходит обращения или релаксации поляризации, так как поле в центральной части образца слабое. Однако по мере роста нейтрализации положительного заряда условия компенсации деполяризующего поля на границе, обращенной к свободной поверхности, нарушаются, и поляризация частично релаксирует. Из-за блокирования инъекции положительных зарядов симметричность в распределении зарядов и поля нарушается, происходит его усиление у анода, и в результате совместного действия поля и температуры здесь возникает поляризованная зона. Наличие остаточного отрицательного заряда приводит к сильной неоднородности поля и сужению зоны поляризации по сравнению с первичной зарядкой. Возможно поэтому эффект уменьшения проводимости из-за захвата зарядов выражен слабо. Таким образом, ток в течение всего цикла переполаризации с "+" на "-" больше, чем при первичной отрицательной поляризации.

В случае переполаризации с "-" на "+" по сравнению с первичной электризацией инъекция электронов подавлена из-за наличия вблизи катода области повышенного сопротивления, остаточной поляризации и захваченного ранее отрицательного заряда. Положительный заряд, вероятно, инжектируется из короны слабее, чем отрицательный, поэтому в начальной части кривой ТСП ток наибольший. Инжектированный заряд расходуется на компенсацию остаточного отрицательного заряда, при этом поле растет в центральной части за счет его уменьшения на аноде. При некотором соотношении поля и температуры в объеме зарождается область сильной поляризации и, ввиду захвата положительного заряда, рост тока прекращается.

Как видно из рис. 2.16, участок отрицательного температурного коэффициента проводимости на кривой 2 небольшой, и ток начинает резко возрастать при дальнейшем нагревании, что свидетельствует о появлении двойной инжекции после распада остаточной поляризации вблизи электрода. Из сопоставления данных рис. 2.13, рис. 2.15 и рис. 2.16 следует, что кривые переполаризации “+” – “–” и “–” – “+” значительно ближе друг к другу, чем кривые первичной поляризации коронным разрядом разного знака. Это различие еще сильнее стирается с увеличением числа циклов перезарядки, то есть полярность первичной электризации все меньше влияет на кинетику переполаризации.

На основе проведенного исследования можно предложить ряд практических рекомендаций по выбору величин поля и температуры в процессе электризации сегнетоэлектрических полимеров. Сочетание высокой температуры и сильного поля приводит к возможности термического выброса из ловушек ранее захваченных зарядов (эффект Пула-Френкеля), ослаблению эффекта компенсации деполаризующего поля и снижению устойчивой остаточной поляризации. Поэтому на практике предпочтительны умеренные режимы ТСП. Критической (оптимальной) является точка минимума поляризационного тока, так как при более высоких температурах возможна потеря части поляризации.

2.4. Релаксация гомо- и гетерозаряда в изотермических и термостимулированных условиях

Сегнетоэлектрические полимеры не являются типичными полярными электретами с замороженной остаточной поляризацией, так как сильная поляризация (гетерозаряд) в них может возникать и без термического стимулирования, если электризацию проводить в сильном поле. Тем не менее, ряд особенностей ПВДФ и сополимеров можно объяснить в рамках современной теории полярных электретов [2.10, 2.17, 2.28, 2.29], рассматривая релаксацию гомо- и гетерозаряда в самосогласованном режиме. Покажем, что процессы релаксации гомо- и гетерозаряда можно разделить на основе экспериментальных данных по термостимулированной и изотермической релаксации сегнетоэлектрических полимеров, электризованных в коронном разряде.

Будем считать, что при электризации избыточный заряд локализуется на поверхности, образуя гомозаряд σ , создающий в объеме однородное поле, в котором формируется внутренняя поляризация (гетерозаряд), которая характеризуется поверхностной плотностью связанного заряда P . Известно, что при закорачивании без диэлектрического зазора релаксирует только гетерозаряд [2.10], а равенство $\sigma = P$ и нулевое внутреннее поле поддерживаются за счет тока во внешней цепи. При наличии диэлектрического зазора и в режиме разомкнутой цепи токи релаксации гомо- и гетерозаряда направлены навстречу друг другу.

Выделим из полного тока деполяризации в режиме разомкнутой цепи компоненты, соответствующие распаду σ и P . Для этого плотность тока $i(t)$ и поверхностный потенциал $V(t)$ представим в виде

$$i(t) = \alpha[dP(t)/dt - d\sigma(t)/dt], \quad (2.28)$$

$$V(t) = (\alpha x_1 / \varepsilon_o \varepsilon_1)[\sigma(t) - P(t)], \quad (2.29)$$

$$i(t) = -(\varepsilon_o \varepsilon_1 / x_1) dV(t)/dt, \quad (2.30)$$

где $\alpha = x_o \varepsilon_1 / (x_1 \varepsilon + x_o \varepsilon_1)$; ε_o - электрическая постоянная; x_o - толщина образца; ε - диэлектрическая проницаемость образца; ε_1 и x_1 - аналогичные параметры диэлектрического зазора. Для плотности тока проводимости можно записать

$$i_c(t) = (g / x_o) V(t) = d\sigma(t)/dt, \quad (2.31)$$

где $g = g_o \exp(-Q/kT)$ - удельная проводимость; k - постоянная Больцмана; T - температура; Q - энергия активации собственной проводимости; g_o - предэкспоненциальный множитель. Интегрируя (2.30) по времени и заменяя переменную t на T с учетом линейного нагревания по закону $T = T_o + \beta \cdot t$, где β - скорость нагревания, T_o - начальная температура, получаем из (2.28)-(2.31) температурную зависимость токов деполяризации и электретного потенциала

$$i_\sigma = d\sigma/dt = -(x_1 g_o / \beta x_o \varepsilon_o \varepsilon_1) \exp(-Q/kT) \int_T^\infty i(T') dT', \quad (2.32)$$

$$i_p = dP / dt - i(T) / \alpha + d\sigma / dt, \quad (2.33)$$

$$V(T) = (x_1 / \beta \varepsilon_o \varepsilon_1) \int_T^{\infty} i(T') dT'. \quad (2.34)$$

Все величины в правой части выражений (2.32) - (2.34) известны из опыта. Таким образом, разработанная методика позволяет по экспериментальной кривой $i(T)$ в режиме ТСД с диэлектрическим зазором разделить процессы релаксации гомо- и гетерозаряда.

Рассмотрим взаимосвязь гомо- и гетерозаряда в сегнетоэлектрических полимерах с учетом экспериментальных данных по термостимулированной и изотермической релаксации в пленках ПВДФ толщиной 30 мкм, электризованных в положительном и отрицательном коронном разряде.

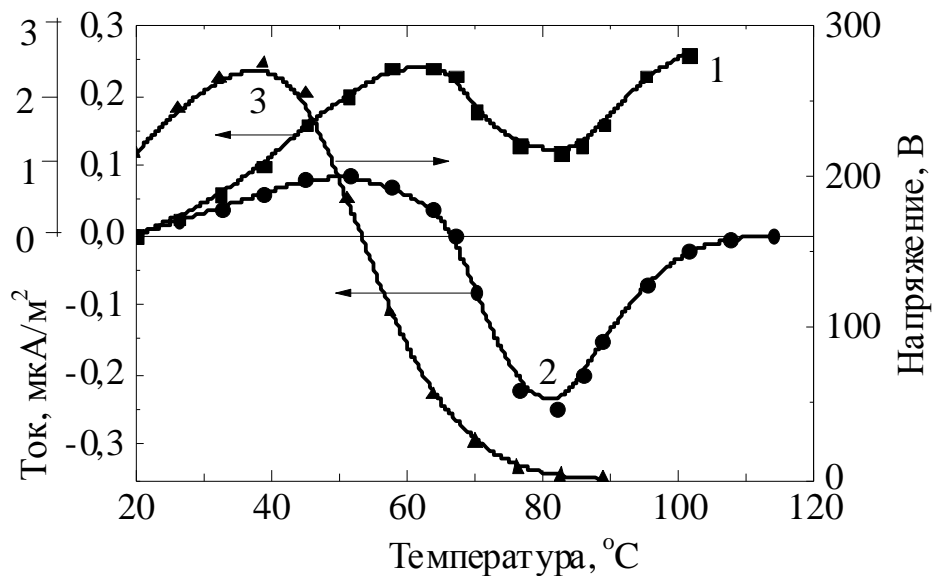


Рис. 2.17 Термостимулированные токи в ТК модификации (1) и в ТР модификации (2), а также электретный потенциал в ТР модификации (3).

Были исследованы пять вариантов электрической релаксации заряженных пленок, а именно, термостимулированная (Т) и изотермическая (И) релаксация в режимах короткозамкнутой (К) и разомкнутой (Р) внешней цепи с регистрацией тока. Эти варианты обозначены как ТК, ТР, ИК и ИР, причем первая буква указывает на температурный режим, а вторая на условие закорачивания. Пятый режим относился к термостимулированной релаксации электретного потенциала (ТРП). Кроме этого, были проведены опыты по

фракционной термостимулированной деполяризации пленок ПВДФ, которые электризованы, а также деполяризации с термоотжигом в промежутках между фракциями. В режимах ТР и ИР в качестве диэлектрического зазора использованы пленки политетрафторэтилена толщиной 10 мкм. Скорость нагревания β в термостимулированных режимах составляла 3 К/мин.

На рис. 2.17 и 2.18 показаны спектры термостимулированной и изотермической деполяризации ПВДФ во всех пяти режимах. В режиме ТК (рис. 2.17а) ток униполярнен и образует широкий неклассический пик с максимумом при температуре 60...70 °С. В режиме ТР (рис. 2.17б) наблюдается инверсия тока от направления, соответствующего релаксации гетерозаряда к противоположному

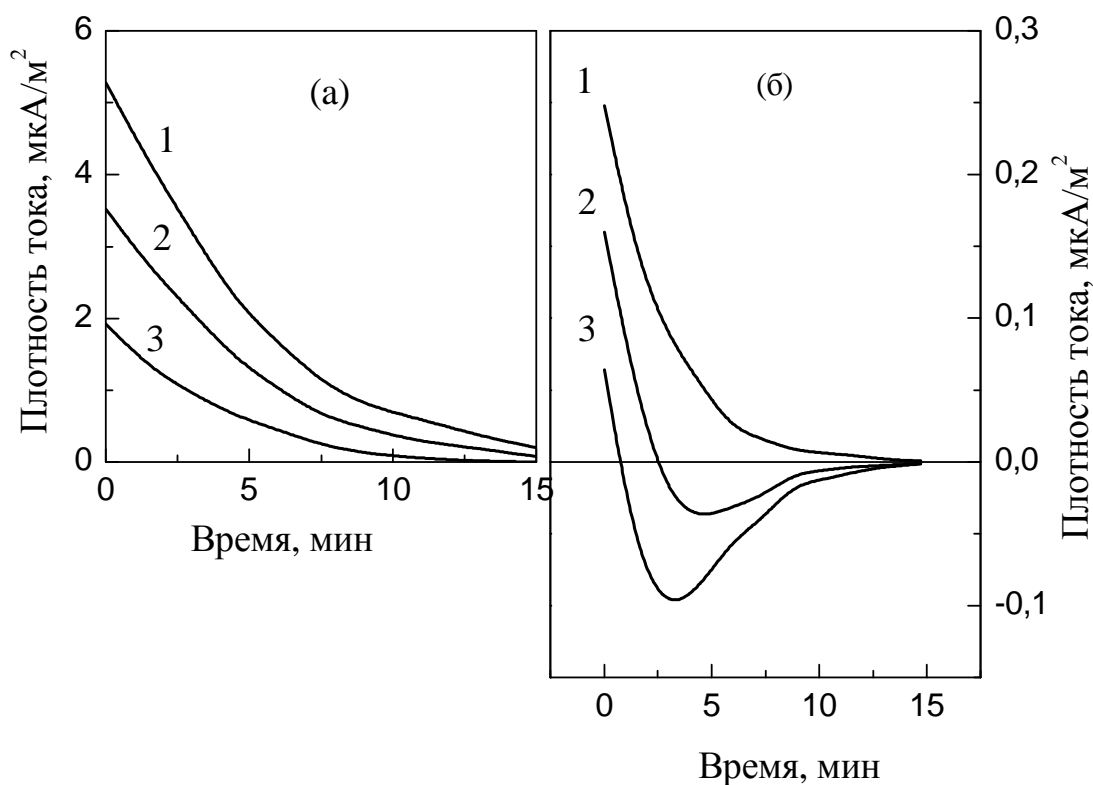


Рис. 2.18 Изотермические переходные токи при различных температурах в ИК моде (а) и в ИР моде (б); 1 - 45 °С, 2 - 55 °С, 3 - 70 °С.

направлению. В режиме ИК (рис. 2.18а) ток униполярнен и медленно спадает, а в режиме ИР (рис. 2.18б) при повышенных температурах наблюдается инверсия тока.

Термостимулированная кинетика электрентного потенциала (рис. 2.17в) содержит максимум в начальной стадии нагрева при 40 °С и соответствует рассмотренному ранее графику на рис.2.7.

Выделим составляющие тока ТСД, соответствующие релаксации гомо- и гетерозаряда. На рис. 2.19 показаны результаты расчета по формулам (2.28)-(2.30) и графику, приведенному на рис. 2.17.

Из рис. 2.17 видно, что в низкотемпературной области быстрее релаксирует гетерозаряд, а при высокой температуре - гомозаряд.

Как следует из (2.25)-(2.30), это приводит к росту потенциала в начале нагревания (кривая 3 на рис. 2.17), отмечаемому также на экспериментальных кривых (рис. 2.7 и рис. 2.17). Изменением соотношения между скоростями релаксации поверхностного заряда σ и поляризации P объясняется и инверсия тока в режимах ТР и ИР.

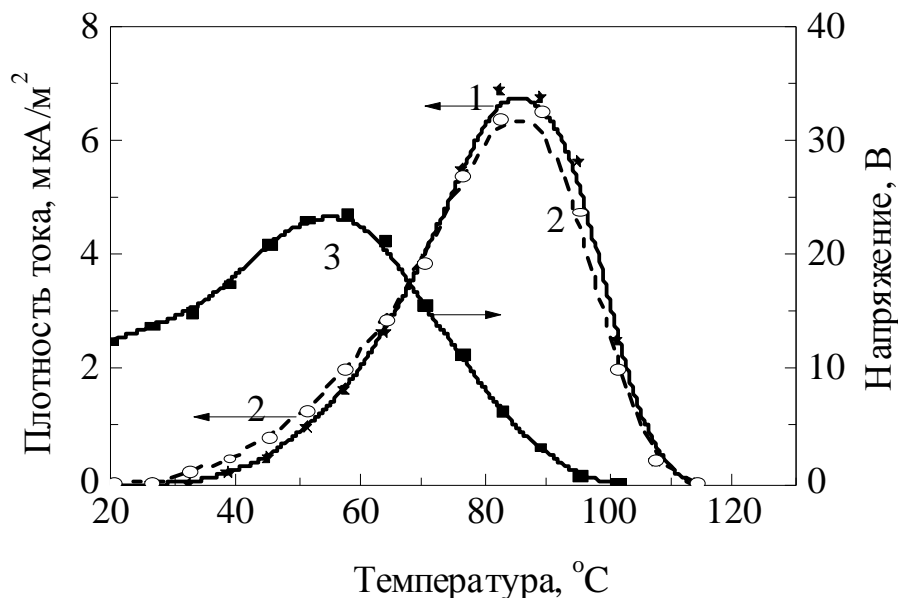


Рис.2.19. Рассчитанные на основе экспериментальной кривой составляющие тока, обусловленные релаксацией гомозаряда (1) и гетерозаряда (2), а также кинетика электретного потенциала в режиме ТР (3) [2.12].

Характерная форма кривых тока на рис. 2.18 указывает на наличие двух противоположно направленных и спадающих с разной скоростью составляющих. Интересно отметить, что при инверсии тока знак электретного потенциала не изменяется, так как гомозаряд в коронозлектретах больше гетерозаряда, или равен ему.

Согласно теории полярных электретов релаксация гомозаряда обусловлена его экранированием из-за наличия собственной проводимости, а релаксация гетерозаряда подчиняется кинетическому уравнению Дебая [2.10, 2.30], то есть вызвано тепловым разупорядочением диполей. Оба процесса приводят к

экспоненциальному спаду гомозаряда σ и гетерозаряда P с зависящими от температуры временами релаксации τ_1 и τ_2 .

$$i_p = -(P_o / \tau_1) \exp(-t / \tau_1), \quad (2.35)$$

$$i_\sigma = -(\chi \sigma_o / \tau_2) \exp(-t / \tau_2), \quad (2.36)$$

$$\tau_1(T) = \tau_o \exp(W / kT), \quad (2.37)$$

$$\tau_2(T) = (\varepsilon_o \varepsilon / g_o) \exp(Q / kT), \quad (2.38)$$

Из анализа приведенных в табл. 2.2 параметров релаксации гетерозаряда, полученных при обработке данных рис. 2.19, на основе формул (2.35)-(2.38) видно, что поляризация сама по себе недостаточно стабильна, поэтому ее длительное сохранение возможно лишь при наличии стабилизирующего поля гомозаряда.

Таким образом, еще раз подтверждена важность положения о взаимосвязи поляризации с объемным зарядом в обеспечении формирования и высокой стабильности поляризованного состояния.

Дополнительные данные о механизме релаксационных процессов в электризованных сегнетоэлектрических полимерах могут быть получены из анализа токов термостимулированной деполяризации (ТСД).

Таблица 2.2

Расчетные параметры релаксации гетерозаряда в режиме ИК

Температура, Т, °С	35	45	55	70
Время релаксации, с	430	360	250	100
Начальная поляризация, мКл/м ²	2,35	0,97	0,46	0,11
Начальный ток, мкА/м ²	5,5	2,8	1,8	1,1
Энергия активации, эВ	0,54			
Характеристическое время, с	$1,35 \cdot 10^{-7}$			
τ_2 , с	1800	1896	706	95

Особенностью этих опытов является то, что электризация в коронном разряде проводится при комнатной температуре, а ТСД - при более высоких температурах, поэтому о термическом

замораживании поляризации, на котором построена вся теория деполяризационной токовой спектроскопии, не может быть речи. В процессе ТСД в нашем случае выявляются релаксационные процессы, связанные с объемным зарядом, а также с поляризацией, которая сформирована в поле этого заряда. К сожалению, теория ТСД для этих случаев не разработана, и обсуждение экспериментальных результатов может носить только качественный характер.

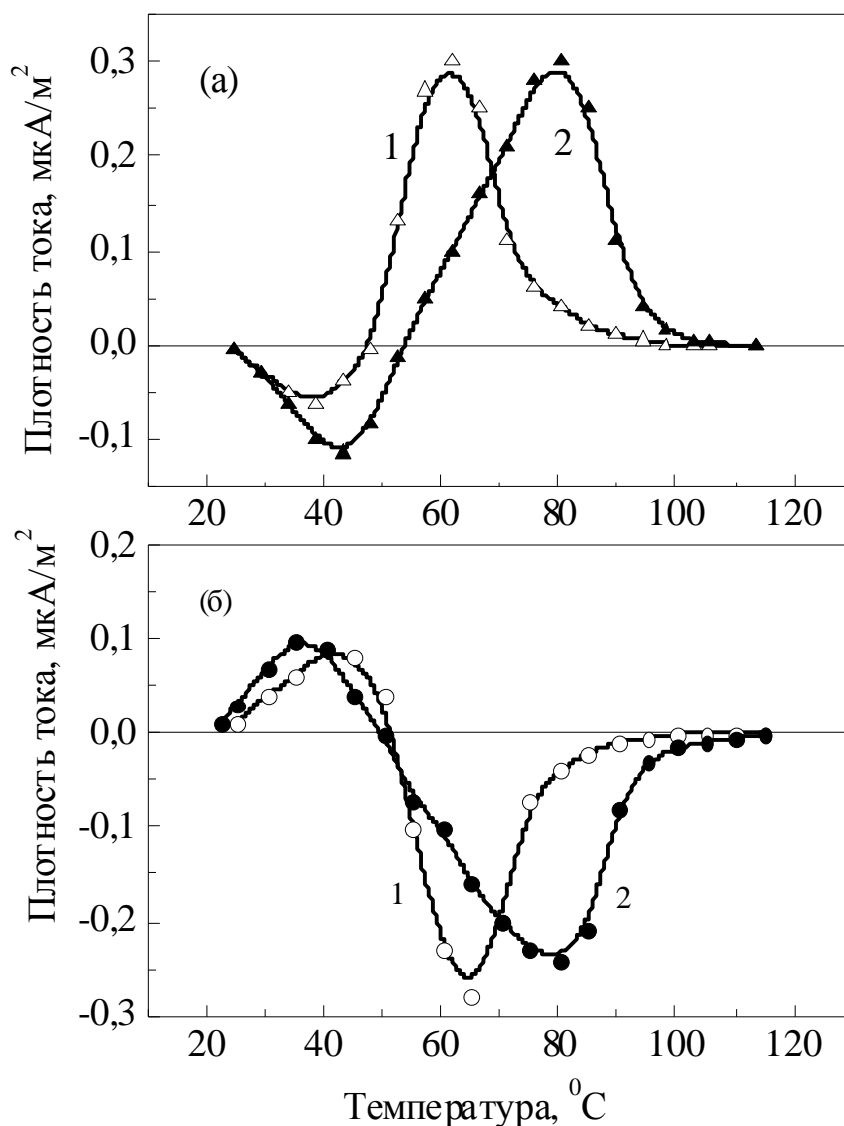


Рис. 2.20. Токи ТСД пленок ПВДФ, электризованных в положительной (а) и отрицательной (б) короне при 20 $^{\circ}\text{C}$ и напряжении 2,7 кВ (1) и повторно поляризованных в таком же режиме после термостимулированной деполяризации (2).

Теоретическое рассмотрение релаксации в полимерных сегнетоэлектриках усложняет возможная неоднородность поляризации и объемного заряда по толщине, которые ни в одной модели ТСД ранее не рассматривались.

С помощью метода ТСД можно установить, вносит ли нагрев электризованных пленок в процессе деполяризации изменения в характер релаксации при последующих зарядках. Соответствующие данные приведены на рис. 2.20. Сдвиг высокотемпературных пиков в область более низких температур и упрощение структуры спектра ТСД являются, вероятно, результатом отжига части дефектов и внутренних напряжений в исходной пленке, которая после ориентационной вытяжки находится в неравновесном состоянии.

Результаты опытов по фракционной ТСД электризованных пленок ПВДФ в режимах без диэлектрического зазора, а также с термоотжигом в промежутках между фракциями нагревания представлены на рис. 2.21 и рис. 2.22. Обращает на себя внимание

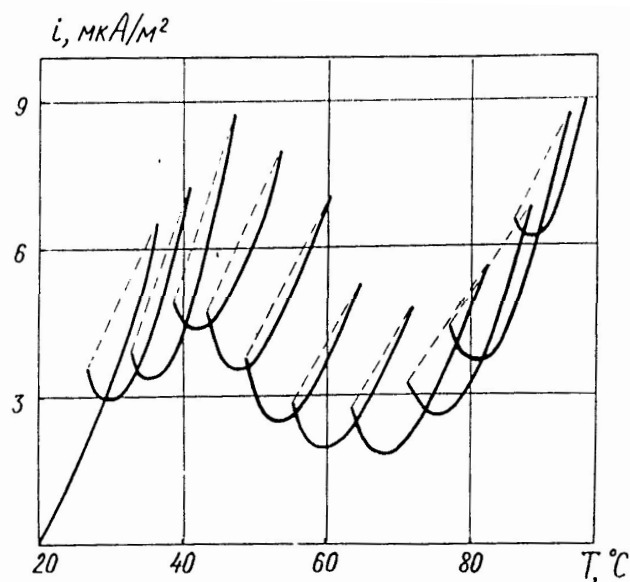


Рис. 2.21. Ток ТСД при фракционном нагревании пленок ПВДФ, электризованных в положительном коронном разряде при температуре 15 °С и напряжении 3 кВ. Скорость нагревания 4 К/мин, охлаждения 30 К/мин.

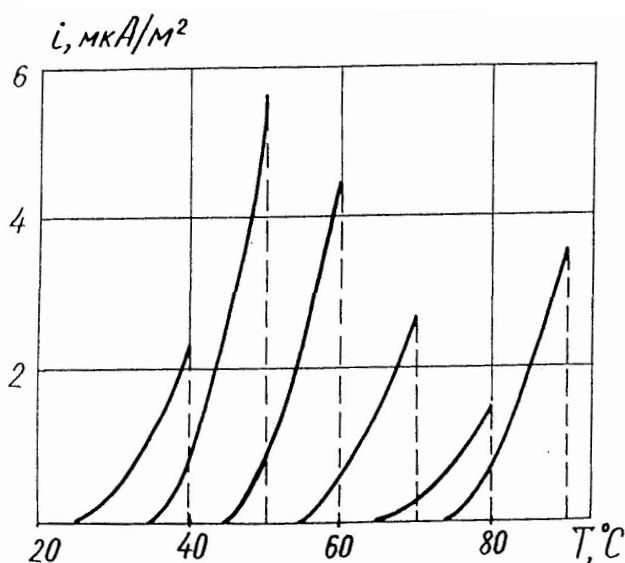


Рис. 2.22. Термостимулированный ток при линейном нагревании со скоростью 3 К/мин после выдержки в течение 40 мин при конечной температуре предыдущей фракции. Пленки ПВДФ электризованы в отрицательном коронном разряде при температуре 30 °С и напряжении 3 кВ.

аномальная форма тока в пределах каждой фракции на рис. 2.20. При

увеличении температуры ток вначале уменьшается, и лишь пройдя через минимум, начинает расти.

При охлаждении наблюдается температурный гистерезис тока ТСД, то есть при одинаковой температуре ток в стадии охлаждения всегда больше, чем в стадии нагревания. Причина аномального температурного гистерезиса тока при фракционной ТСД заключается, на наш взгляд, в том, что время релаксации превышает характерное время опыта, то есть мгновенные значения тока при обычных для практики ТСД скоростях нагревания порядка 1...3 К/мин оказываются существенно нестационарными. Это подтверждается данными по изотермическим токам деполяризации (рис. 2.18), а также кривыми на рис. 2.22. Действительно, как следует из рис. 2.18, ток после прекращения нагревания не спадает резко до нуля, как предполагается в теории токов ТСД [2.32, 2.33], а медленно релаксирует с постоянной времени порядка 10 с при 30...50 °С.

При фракционной ТСД участки нагревания и охлаждения чередуются. Очевидно, что в начальной стадии нагревания данной фракции спадающий ток деполяризации, инициированный предыдущей фракцией нагревания, еще достаточно велик. Этот спадающий переходной ток складывается с возрастающим током, обусловленным термостимуляцией более высокотемпературных релаксационных процессов уже в данной фракции нагревания. Если в первой половине фракции нагревания преобладает спадающий ток, а во второй - нарастающий, то получается характерная для фракционной ТСД форма тока с минимумом в каждой фракции. Форма тока, близкая к теоретической, получается лишь в опытах с термоочисткой (рис. 2.22), когда к началу каждой фракции нагревания завершены все релаксационные процессы, обусловленные предыдущей фракцией.

2.5. Релаксационная токовая спектроскопия

Релаксационная токовая спектроскопия заключается в изучении процессов электрической релаксации в диэлектриках путем их поляризации и последующей деполяризации в строго контролируемых условиях изменения температуры с регистрацией деполяризационного тока, форма которого содержит важную информацию о релаксационных процессах [2.31, 2.32, 2.33, 2.34].

2.5.1. Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) и его разновидности

Рассмотрим вначале применение метода ТСД к полярным полимерным электретам, которые отличаются от полимерных сегнетоэлектриков тем, что в них отсутствует спонтанная поляризация. Поляризация в таких материалах обусловлена наличием преимущественной ориентации диполей, которая создается под действием внешнего электрического поля.

Метод токовой ТСД заключается в формировании поляризации с последующим контролируемым разрушением ее посредством термической активации. При поляризации термоэлектретным методом в предположении единственного релаксационного процесса с экспоненциальной зависимостью времени релаксации от температуры, формирование поляризации соответствует выражению

$$P(t) = P_o[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2.39)$$

$$\text{где } \tau = \tau_o \exp(Q/kT), \quad (2.40)$$

P_o - равновесная поляризация, соответствующая формуле Ланжевена в случае дипольной поляризации

$$P_o = SN_d P_\mu^2 \chi E_p / kT_p \quad (2.41)$$

где S - геометрический фактор, зависящий от степени свободного вращения диполей ($S = 1/3 \dots 2/3$); N_d - концентрация диполей; P_μ - электрический момент диполя; k - постоянная Больцмана; χ - фактор локального поля; E_p - поляризующее поле; T_p - температура поляризации.

После электризации в течение некоторого времени при постоянной температуре T_p образец охлаждают в поле до низкой температуры T_o , замораживая поляризацию так, чтобы при T_o время релаксации было очень большим [$\tau(T_o) \gg \tau(T_p)$]. После выключения поля образец закорачивают через электромметр с возможностью измерения токов порядка $10^{-13} \dots 10^{-14}$ А и после спада тока короткого замыкания до нуля проводят линейное нагревание с постоянной скоростью β до температуры T_p . Замороженные релаксационные

процессы проявляют себя в виде тока деполяризации. Каждому релаксационному процессу соответствует пик тока ТСД. Выражение для плотности тока при одном типе релаксаторов имеет вид [2.32-2.34]

$$i(T) = [P_o(T_p)/\tau_o] \exp(-Q/kT) \exp[-(1/\beta\tau_o) \int_{T_o}^T \exp(-Q/kT') dT'] \quad (2.42)$$

Температуру максимума пика можно найти из трансцендентного уравнения

$$T_m = \sqrt{(Q/k)\beta\tau_o \exp(Q/kT_m)} . \quad (2.43)$$

Задача заключается в идентификации пика и нахождении релаксационных параметров процесса, таких как время релаксации τ , энергия активации Q , характеристическое время τ_o , вклад данного релаксационного процесса в диэлектрическую постоянную ϵ .

Простая экспоненциальная зависимость времени релаксации от температуры (2.40) не всегда выполняется. Реальные пики ТСД почти всегда шире теоретических, что свидетельствует либо о неприменимости предположения Дебая о кинетике первого порядка, либо о наличии распределения энергий активации Q (дискретного или непрерывного) или характеристического времени τ_o . Для объяснения экспериментальных кривых ТСД были предложены несколько зависимостей времени релаксации от температуры, отличные от выражения (2.40). Формула Эйринга, например, имеет вид

$$\tau(T) = (\tau_o/T) \exp(Q/kT) . \quad (2.44)$$

Эмпирическая формула Вильямса-Ландела-Ферри (ВДФ) записывается так

$$\tau(T) = \tau_o \exp[-(V_1(T - T_g)/(V_2 + T - T_g)) , \quad (2.45)$$

где V_1 и V_2 - универсальные постоянные; T_g - температура стеклования аморфной фазы. Формула ВЛФ применима только при $T > T_g$. Легко показать, что она может быть преобразована в более простую и близкую к обычной зависимость (2.40)

$$\tau(T) = (\tau'_o \exp[E_w / k(T - T_\infty)]), \quad (2.46)$$

где $\tau'_o = \tau_o \exp V$; $E_w = kV_1V_2$, $T_\infty = T_g - V_2$.

Для объяснения экспериментальных пиков вводят функцию распределения энергии активации при $\tau_o = \text{const}$, или распределения τ_o при $Q = \text{const}$. Идентификация реального типа и характера распределений представляет собой чрезвычайно сложную задачу, так как одни и те же экспериментальные данные часто можно объяснить, выбрав любой из этих механизмов.

Для выделения отдельных релаксационных процессов из широких пиков с последующим нахождением функции распределения применяются метод фракционного нагрева и метод термических окон. Метод фракционного нагрева заключается в том, что обычным образом поляризованный образец нагревают не непрерывно, а фракциями. После каждой фракции проводят быстрое охлаждение, а затем снова нагревают до температуры, выше максимальной температуры предыдущей фракции. Энергию активации каждой фракции находят методом начального наклона Гарлика-Гибсона [2.34].

В методе термических окон образец непрерывно охлаждают с постоянной скоростью, а поляризующее поле включают только на некоторое время, соответствующее узкому интервалу температур (окну), активируя термически только те релаксационные процессы, пик которых находится в этом окне. Перемещая в каждом опыте окно по шкале температур, получают набор пиков, каждый из которых характеризуется своими релаксационными параметрами. По этим данным находят распределение энергии активации. Ширина окна обычно имеет порядок 5 °С.

В другой разновидности метода термических окон выбирают вначале диапазон исследуемых температур $T_1 \dots T_2$. Затем поляризуют образец при T_1 и охлаждают в поле до более низкой температуры $T_o \ll T_1$. Далее проводят полную деполяризацию и получают один пик тока ТСД. Затем снова поляризуют образец, но уже при температуре $T_1 + \Delta T$, ΔT - ширина температурного окна, и снова повторяют весь опыт, получая новый пик ТСД. Очевидно, что различие этих двух пиков обусловлено релаксационными процессами в интервале окна, то есть в диапазоне от T_1 до $T_1 + \Delta T$. Далее повторяют опыты при

температурах поляризации $T_1 + 2\Delta T$, $T_1 + 3\Delta T$ и т. д., пока не будет достигнута верхняя граничная температура T_2 .

Индивидуальные пики в методе термических окон получаются более узкими, чем основной пик, и они ближе к классическому дебаевскому пику. Энергия активации определяется по методу начального подъема, а предэкспоненциальный фактор для каждого пика находят, по формуле

$$\tau_o = (kT_m^2 / \beta Q) \exp(-Q/kT_m). \quad (2.47)$$

Площадь под пиком ТСД с учетом температуры нагрева пропорциональна деполяризационному заряду и является мерой количества релаксаторов, вносящих вклад в данный общий пик и вообще в статическую диэлектрическую постоянную

$$\Delta\epsilon = q/(S\epsilon_o E_p) = (1/S\epsilon_o E_p) \int_0^\infty i(t) dt. \quad (2.48)$$

При исследовании сегнетоэлектрических полимеров нами было установлено, что частичные пики в методах фракционного нагрева и термических окон в их высокотемпературной части сильно отличаются от предполагаемых в теории. Например, в фазе охлаждения после очередной фракции ток не уменьшается до нуля, так что новая фракция начинается уже при некотором токе, что затрудняет расчеты и интерпретацию результатов. Более того, в фазе охлаждения ток некоторое время продолжает расти. В методе термических окон ток также после пика, соответствующего одному окну, не уменьшался до нуля, а иногда продолжал расти. Для устранения этих сложностей наряду с другими был применен метод линейно-ступенчатой ТСД, когда температура линейно повышалась от T_1 до $T_1 + \Delta T$, а затем выдерживалась постоянной, пока ток ТСД не падал до нуля. Выяснилось, что изотермические токи содержат очень важную информацию о релаксационных процессах, а возрастание тока в каждой фракции от нуля сделало более надежными расчеты энергии активации,

Часто поляризацию перед ТСД проводили без термической активации, прикладывая сильное поле при комнатной температуре или проводя электризацию в коронном разряде. Естественно, что никакого термического замораживания релаксаторов не происходило

и, тем не менее, ТСД при температурах выше комнатной выявило несколько пиков деполяризационного тока. Эти пики обусловлены, в первую очередь, релаксацией объемного заряда, захваченного при электризации. Вместе с тем, как будет показано далее, происходили также процессы дипольной поляризации и деполяризации. При наличии кристаллитов β - фазы эта поляризация имеет сегнетоэлектрический характер.

К сожалению, количественной модели термостимулированной деполяризации сегнетоэлектрических полимеров пока нет ввиду исключительной сложности происходящих физических процессов. Поэтому, в ряде случаев подход к ним был таким же, как к обычным полярным полимерам (электретам), в которых расположение диполей было зафиксировано путем охлаждения образца в приложенном электрическом поле. Например, использовались широко распространенные в теории электретов концепции гомо- и гетерозаряда. Это особенно оправдано в случае электрических полей ниже коэрцитивного, когда сегнетоэлектрические свойства не проявляются феноменологически. Кроме того, сегнетоэлектрическим полимерам присущи некоторые особенности, характерные для

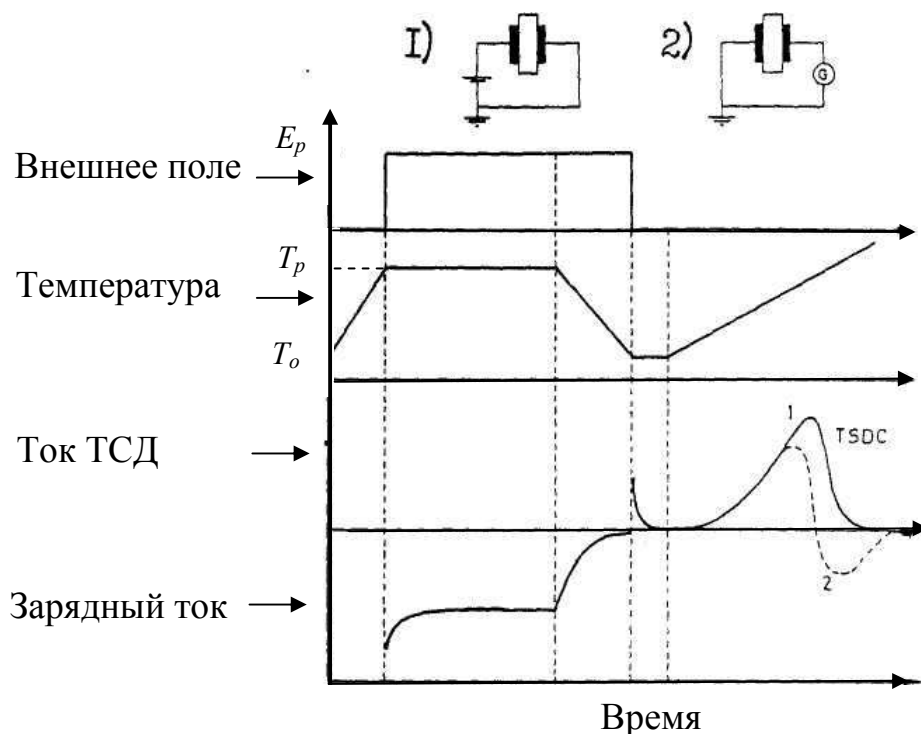


Рис. 2.23. Принцип метода термостимулированной деполяризации. 1 – поляризация; 2 - деполяризация

полимеров вообще и представляющие большой интерес, например,

структурные переходы и связанные с ними релаксационные процессы в аморфной фазе, особенно при температуре стеклования, и при более низких температурах межфазные явления, подвижность молекулярных цепей и их фрагментов. Во всех этих случаях перспективным оказалось применение методов ТСД, основное преимущество которых перед другими методами изучения релаксационных процессов заключается в высокой чувствительности, разрешающей способности и низкой эффективной частоте, которая недостижима при изучении релаксации другими методами, например, методом диэлектрической спектроскопии. Принцип метода токовой ТСД показан на рис. 2.23.

Эквивалентная частота ТСД измерений в случае экспоненциальной зависимости времени релаксации от температуры определяется выражением

$$f_{эфф} = (1/2\pi)(\beta Q / kT_m^2). \quad (2.49)$$

Если релаксация подчиняется эмпирическому закону Вильямса-Ландела-Ферри, то эквивалентная частота определяется как

$$f_{эфф} = (1/2\pi)[\beta V_1 V_2 / (V_2 + T_m - T_g)^2]. \quad (2.50)$$

Для типичных параметров пиков ТСД эффективная частота имеет порядок $10^{-2} \dots 10^{-4}$ Гц, что соответствует инфранизким частотам.

Следует отметить, что в случае измерения электротехнических характеристик диэлектриков обычно используется частота 1 кГц, что неприемлемо в данном случае, так как время релаксации может быть превышать 1 мс. Для разделения релаксационных процессов, связанных с поляризацией и объемным зарядом, перспективным оказалось применение метода ТСД с диэлектрическим зазором.

Кроме токовых методов ТСД применяются также термостимулированная деполяризация в режиме разомкнутого образца с регистрацией зависимости электростатического потенциала от температуры, а также метод расчета тока ТСД на основе экспериментальной зависимости остаточной поляризации. Все разновидности методов ТСД вместе с некоторыми их особенностями приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Разновидности методов термостимулированной деполяризации,
применяемых при исследовании ПВДФ**

	Название метода	Первичная поляризация	Характер изменения температуры	Измеряемая величина	Режим замыкания образца	Диапазон температур, °С
1.	Токовая ТСД в режиме короткого замыкания	1)Термоэлектретный способ; 2)Коронный разряд	1)Линейный нагрев; 2)Фракционный нагрев	ток	Короткое замыкание (к.з.)	+15.. +110 -100..+180. -170...+40
2.	ТСД с диэлектрическим зазором	Коронный разряд	1)Линейный нагрев; 2)Фракционный нагрев	ток	К.з. с прокладкой ПТФЭ 10 – 20мкм	+15...+110
3.	ТСД с периодически включаемым конденсатором	Термоэлектретный метод	Линейный нагрев	ток	к.з. + последов. конденсатор	..+15...+110
4.	ТСД с периодически включаемым сопротивлением	Термоэлектретный метод	Линейный нагрев	ток	К.з. + последов. сопротивление	+15...+110
5.	Фракционная ТСД	Коронный разряд	Фракционный нагрев	ток	К.з.	+15...+110
6.	Линейно–ступенчатая ТСД	Коронный разряд	Линейно ступенчатый нагрев	ток	К.з.	+15...+110
7.	Метод термических окон	Термоэлектретный метод	Линейный нагрев	ток	К.з.	-100...+180
8.	Термостимулир. спад электретного потенциала	Коронный разряд	Линейный нагрев	Электретный потенциал	Разомкнут	+20...+120
9.	Термостимулиров. спад поляризации	1)Термоэлектретный метод 2) Метод сильного поля	Линейный нагрев	Остаточная поляризация	К.з.	+20...+150

2.5.2. Инверсия тока ТСД при одном виде релаксаторов

Одна из разновидностей метода ТСД связана с использованием воздушного зазора, блокирующего электрода или диэлектрической непроводящей прокладки, препятствующих движению зарядов через границу диэлектрика. Схема токовой ТСД с диэлектрической прокладкой показана на рис. 2.24.

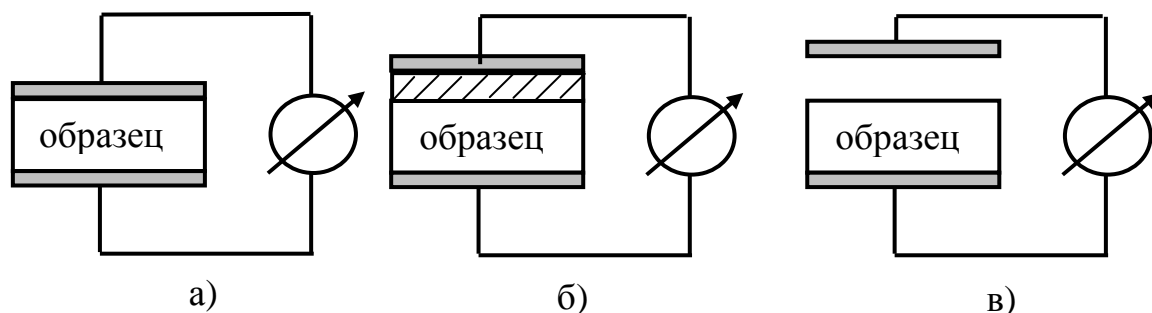


Рис.2.24. Токовая термостимулированная деполяризация с короткозамкнутыми электродами (а); с диэлектрической прокладкой (б); с воздушным зазором (в).

Предполагают, что в этом случае токи релаксации гомо- и гетерозаряда направлены навстречу друг другу, поэтому инверсию тока, часто наблюдаемую в опытах ТСД с зазором, считают прямым доказательством наличия двух видов заряда [2.16]. В то же время, в ряде работ указывается, что инверсия тока ТСД может наблюдаться и при одном виде поляризационного заряда. Например, в многослойном диэлектрике при разной температурной зависимости электропроводности в отдельных слоях [2.32] или в результате термостимулированной вторичной поляризации во внутреннем поле исходного заряда с последующим разрушением вновь образованного поляризационного состояния [2.32].

Покажем, что в однородных диэлектриках, содержащих только один вид заряда, в опытах ТСД с блокирующими электродами (прокладками) возможна инверсия тока, не связанная с эффектом переполаризации, а обусловленная перезарядкой емкости C , образуемой блокирующим электродом или зазором. Эта емкость на эквивалентной схеме (рис. 2.25) включена последовательно с образцом и имеет величину

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' A / \Delta x, \quad (2.51)$$

где ε_0 - электрическая постоянная; ε' - диэлектрическая
б)

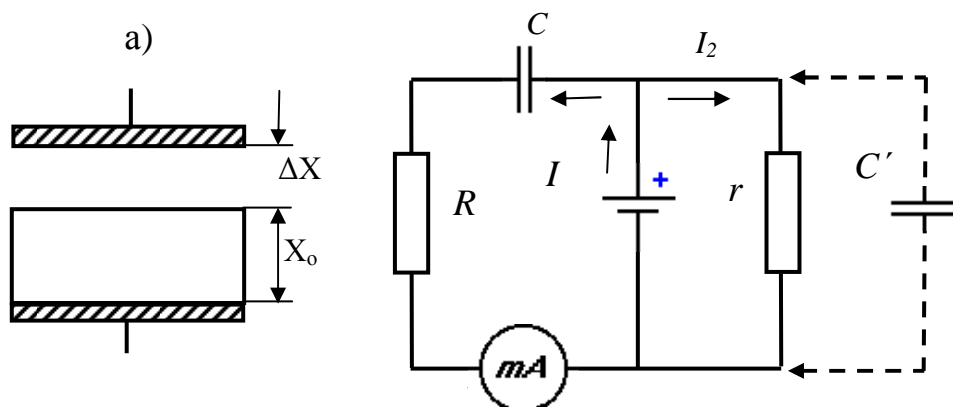


Рис. 2.25. Схема опыта с диэлектрическим зазором (а) и эквивалентная электрическая схема опыта ТСД с зазором (б). I - ток ТСД, генерируемый образцом, I_1 - ток, измеряемый амперметром A , R - внутреннее сопротивление амперметра, r - собственное сопротивление образца, C - емкость диэлектрического зазора, C' - емкость образца.

проницаемость зазора; Δx - ширина зазора; A - площадь электрода.

Эквивалентность зазора и конденсатора C следует из геометрических соображений и подтверждается экспериментально при сравнении токов ТСД идентичных образцов, измеренных в

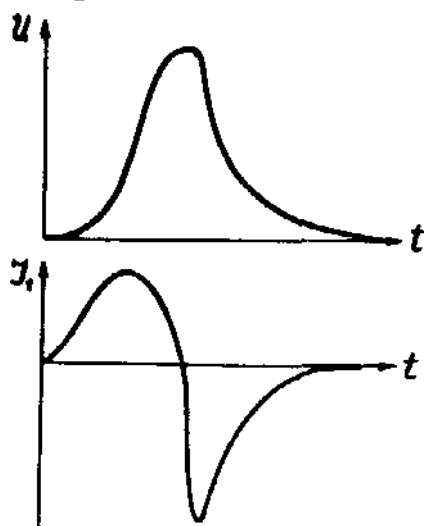


Рис.2.26. Схематический вид временной зависимости напряжения на диэлектрическом зазоре и измеряемого тока в опыте ТСД с диэлектрическим зазором.

опытах с зазором и с конденсатором. Поскольку в опытах с зазором диэлектрик находится в ненулевом поле, то важную роль играет температурная зависимость собственной проводимости, которая подчиняется закону Аррениуса

$$g = g_0 \exp(-Q/kT), \quad (2.52)$$

где g_o - предэкспоненциальный множитель; Q - энергия активации; k - постоянная Больцмана; T – температура.

Проанализируем влияние C и g на измеряемый ток ТСД. Для этого рассмотрим диэлектрик толщиной x_o с термически замороженной однородной поляризацией P (гетерозарядом). При линейном нагревании возникает деполяризационный ток $I(T) = A(dP/dT)(dT/dt)$, поэтому на эквивалентной схеме рис. 2.25 образец представлен в виде источника тока с зависящим от температуры внутренним сопротивлением

$$r(t) = (x_o / g_o A) \exp(Q/kT). \quad (2.53)$$

Как видно из рис. 2.25, амперметр измеряет не весь ток деполяризации I , а только его часть $I_1 = I - I_2$, где I_2 - ток проводимости, обусловленный наличием конечного внутреннего сопротивления диэлектрика. При нагревании с постоянной скоростью $\beta = dT/dt$ по закону $T = T_o + \beta t$, где T_o - начальная температура, и, используя закон Кирхгофа, получаем после простых преобразований

$$dV/dt + V/\beta C(R+r) = rI(t)/\beta C(R+r). \quad (2.54)$$

Деполяризационный ток $I(T)$ при релаксации однородной поляризации имеет вид [2.32,2.34]

$$I(T) = A dP/dt = -\alpha(T) P_o A \exp[-(1/\beta) \int_0^T \alpha(T') dT']. \quad (2.55)$$

где $\alpha(T) = \alpha_o \exp(-W/kT)$, α_o - характеристическая частота; W - энергия активации релаксационного процесса. Измерения тока считают корректными, если выполняется неравенство $r \gg R$.

Проанализируем случай, когда влияние r на ток деполяризации мало, то есть будем считать $r = \text{const}$. Тогда из (2.54) получаем

$$V = (1/\beta C) \exp(-T/T_o) \int_{T_o}^T I(T') \exp(T'/T_o) dT'; \quad (2.56)$$

Физически (2.56) отражает процесс накопления заряда на границах диэлектрической прокладки.

Известно, что функция $I(T)$, описываемая выражением (2.55), имеет колоколообразную форму и ограничена конечным участком $T_o \leq T < T_l$ на оси T , то есть $I(T) = 0$ при $T \leq T_o$ и $T \geq T_l$. При этих условиях из (2.56) следует, что $V(T)$ плавно нарастает, достигая насыщения при $T = T_l$.

$$V(T_l) = V_o = (1/\beta C) \int_{T_o}^{T_l} I(T') dT'. \quad (2.57)$$

Измеряемый ток, пройдя максимум, уменьшается до нуля $I_l(T_{lm}) = 0$. Таким образом, при $T_o \leq T \leq T_l$ измеряемый ток I_l униполярен и мало отличается от истинного деполяризационного тока I .

Состояние рассматриваемой системы при $T = T_l$ неустойчиво, несмотря на то, что релаксация поляризации завершена и все три тока равны нулю. Как видно из (2.57), конденсатор C в этом состоянии имеет максимальный заряд, а цепь для его разряда через амперметр и сопротивления r и R замкнута. Учитывая это, получаем при $T \geq T_l$

$$\begin{aligned} V &= V_o \exp[-(T - T_l)/T_a], \\ I &= -(CV_o/T_a) \exp[-(T - T_l)/T_a]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Таким образом, в точке $T = T_l$ происходит инверсия измеряемого тока, который скачком достигает максимума (CV_o/T_a) , а затем плавно спадает до полного разряда конденсатора C . При интерпретации экспериментальных результатов пик обратного тока, вызванный разрядом; емкости диэлектрической прокладки, может быть ошибочно приписан процессу релаксации гомозаряда, которого в действительности нет в образце (псевдогомозаряд).

Если в диэлектрике имеется гомо- и гетерозаряд, то температурные диапазоны их релаксации обычно разнесены, поэтому в первом приближении их можно рассматривать независимо. Инверсия тока в опытах ТСД с зазором в этом случае действительно отражает переход от релаксации гетерозаряда к релаксации гомозаряда. Тем не менее, в точке инверсии конденсатор C имеет максимальный заряд, поэтому на ток релаксации действительного гомозаряда будет накладываться ток разряда конденсатора, в то время, как на внутреннем сопротивлении r эти токи будут

вычитаться. В результате обратный пик будет более выраженным, чем прямой. Поскольку инверсия тока ТСД, как было показано выше, может наблюдаться и при одном виде заряда, то ее наличие не является достаточным для утверждения о двухзарядовой природе исследуемого диэлектрика.

2.5.3. Резистивно-емкостной метод повышения чувствительности и информативности метода ТСД

В работах [2.35, 2.36] нами предложен резистивно-емкостной метод повышения чувствительности и информативности метода термостимулированной деполяризации.

Для обеспечения высокой чувствительности метода ТСД диэлектрический зазор должен быть как можно уже [2.34]. При исследовании сегнетоэлектрических полимеров толщиной 10...30 мкм возникают серьезные трудности в осуществлении и поддержании постоянной ширины зазора, поэтому вместо воздушного зазора часто применяют прокладки из неполярных пленок, например ПТФЭ [2.10].

Однако и в этом случае емкость зазора недостаточно велика для получения высокой чувствительности. Мы установили, что вместо реального диэлектрического зазора или прокладки можно использовать включенный последовательно с образцом обычный конденсатор с большим сопротивлением утечки. При значительном упрощении конструкции это обеспечивает резкое повышение чувствительности по току, и она становится равной чувствительности в опытах с неблокирующими короткозамкнутыми электродами.

Об этом свидетельствуют данные рис. 2.27, на котором показан ток ТСД при периодическом размыкании и закорачивании конденсатора, последовательно включенного в цепь. В начальной стадии ток ТСД, как видно из рис. 2.27, одинаков с конденсатором и без него.

Расчет показывает, что для получения точно такой же чувствительности с диэлектрическим зазором его толщина должна была бы составлять 0,02 мкм (при $\varepsilon = 2,3$), что практически неосуществимо.

С ростом температуры, как видно из рис. 2.27, различие в токах ТСД с конденсатором и без него возрастает, хотя согласно теории ток ТСД к концу деполяризации в обоих случаях должен стремиться к нулю.

Резкое возрастание тока обусловлено не релаксационными процессами, а наличием случайных ЭДС, которые в условиях

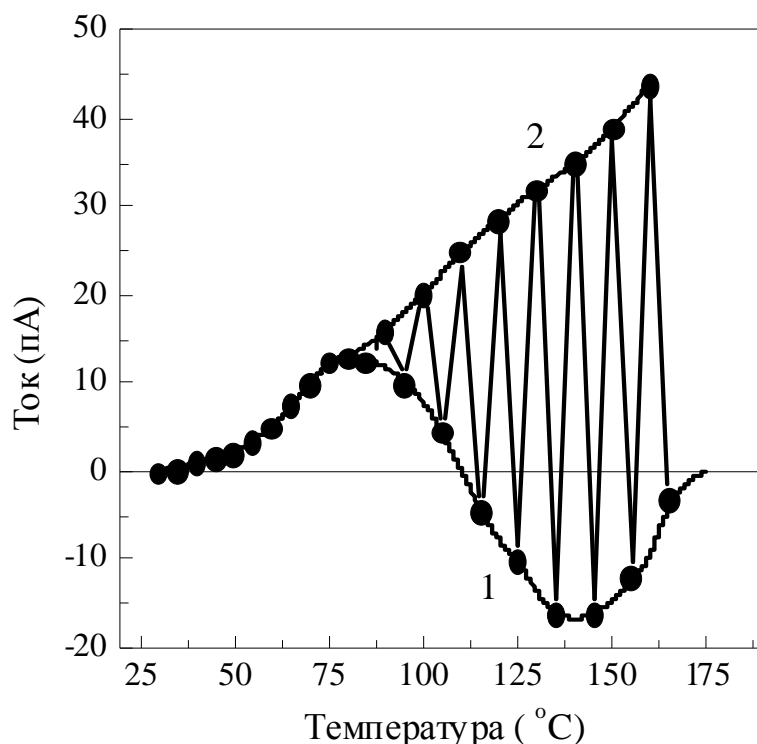


Рис.2.27. Сравнение тока ТСД электризованного композита ПВДФ-ЦТС в режиме короткозамкнутой цепи (1) и с последовательно включенным конденсатором 0,1 мкФ (2). Скорость нагрева 2 К/мин. $x_0 = 560$ мкм

увеличенной проводимости создают большие паразитные токи. Подавление этих токов при ТСД с диэлектрическим зазором является одним из существенных преимуществ этого метода.

Другой очевидный путь борьбы с паразитными токами в случае короткозамкнутых неблокирующих электродов заключается в их ограничении дополнительным сопротивлением R' , выбранным так, чтобы выполнялось условие $R' + r \gg R$ (рис. 2.28). При этом ток ТСД

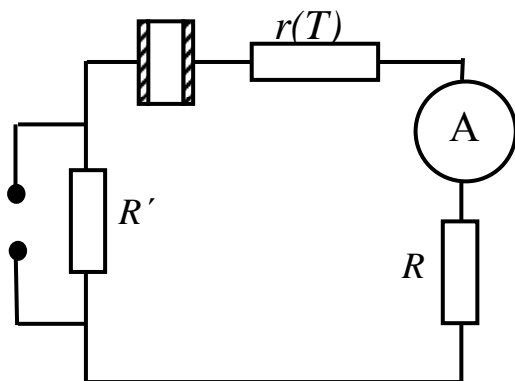


Рис.2.28. Эквивалентная схема опыта ТСД с периодическим включением дополнительного сопротивления R' . R - внутреннее сопротивление амперметра, r - собственное сопротивление образца

становится более рельефным, так что выделение релаксационных пиков облегчается.

Оказалось, что по двум кривым тока ТСД, полученным при периодическом включении и выключении дополнительного сопротивления можно рассчитать температурную зависимость собственной проводимости

$$g = (x_o / A)(I_1 - I'_1) / [I'_1 (R + R') - I_1 R], \quad (2.59)$$

где I_1 - ток ТСД без дополнительного сопротивления; I'_1 - ток с сопротивлением R' . Таким образом, в одном опыте реализуются сразу два дополняющие друг друга метода исследования и одновременно получают данные, как о токе ТСД, так и о термостимулированной проводимости (ТСП).

Принципиальным преимуществом такой методики является то, что ТСД измеряется во внутреннем самосогласованном поле, что существенно повышает разрешающую способность.

2.5.4. Токи термостимулированной деполяризации в ПВДФ

Измерение токов ТСД является мощным инструментом для изучения релаксационных процессов [2.14]. Хотя теория токов ТСД была разработана только для термически замороженной дипольной поляризации, этот метод широко применяется для изучения и сегнетоэлектрических полимеров [2.37-2.39]. В ПВДФ наиболее важными являются два пика. Один из них, связанный со стеклованием в аморфной фазе, всегда наблюдается при температуре порядка $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2.40, 2.41] и хорошо изучен. Природа второго пика в диапазоне $50\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2.29) до конца не выяснена, хотя ясно, что в его формирование могут вносить вклад несколько процессов, таких как реориентация диполей в аморфной фазе, релаксация сегнетоэлектрической поляризации, миграция объемного заряда, межфазные и приэлектродные процессы [2.42]. Установлено, что температура порядка $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ является характеристической для ПВДФ, но природа ее до конца не ясна. Некоторые исследователи связывают пик при этой температуре с α_c релаксацией [2.43]. Лакабанне и др. [2.44] объясняют появление пика усадкой, т.е. частичным восстановлением после вытяжки, которая проводится для получения

в ПВДФ сегнетоэлектрической β -фазы. Мы считаем, что этот пик связан с поляризацией в аморфной фазе [2.45].

Сегнетополимеры, кроме сегнетоэлектричества, обладают свойствами обычных полярных электретов. Поэтому можно ожидать наличие двух компонент остаточной поляризации – одной, связанной с сегнетоэлектричеством в кристаллической фазе, и другой, относящейся к аморфной фазе, хотя в настоящее время нет прямого экспериментального доказательства этого явления.

В недавней работе Федосова и фон Сеггерна [2.46] проведен анализ взаимосвязи токов ТСД в ПВДФ с пьезоэлектричеством. Они установили, что остаточная поляризация уменьшается после нагревания до температуры 60 °С, в то время как пьезокоэффициент остается неизменным, и сделали вывод о том, что сегнетоэлектрическая поляризация в кристаллической фазе частично скомпенсирована локализованными зарядами, а частично поляризацией в аморфной фазе. Поэтому в формировании пика ТСД в сегнетополимерах участвуют несколько токов, вызванных как релаксацией электретных и сегнетоэлектрических компонент остаточной поляризации, так и связанных с объемным зарядом.

Нами исследованы поляризованные образцы, подвергнутые ТСД либо в режиме короткого замыкания, либо в разомкнутом режиме с пленкой ПТФЭ в качестве диэлектрического зазора между свободной поверхностью образца и одним из электродов. Время выдержки после электризации и до измерения составляло либо один день, либо 16 месяцев. Образцы были названы соответственно "свежими" и "состаренными".

Аналогично данным, сообщенным в других работах [2.38, 2.43], мы наблюдали один широкий пик в режиме КЗ на свежих образцах (рис. 2.29) [2.47]. Направление тока в этом пике соответствовало релаксации остаточной поляризации. Так как кристалличность П(ВДФ-ТФЭ) приблизительно 50%, и большинство молекулярных диполей в кристаллических областях находятся в сегнетоэлектрической β -фазе, то вклады электретной и сегнетоэлектрической компонент в формирование этого пика в свежих образцах сопоставимы. Что касается объемно-зарядовой компоненты, то известно, что она или не дает вклада в ток ТСД в режиме КЗ, или направление тока совпадает с током деполяризационной компоненты [2.48].

Сравнивая токи ТСД на свежих и состаренных поляризованных образцах, мы наблюдали новое явление, а именно, один широкий пик тока ТСД в режиме КЗ разделялся при старении на два узких пика, токи ТСД в режиме КЗ разделялся при старении на два узких пика,

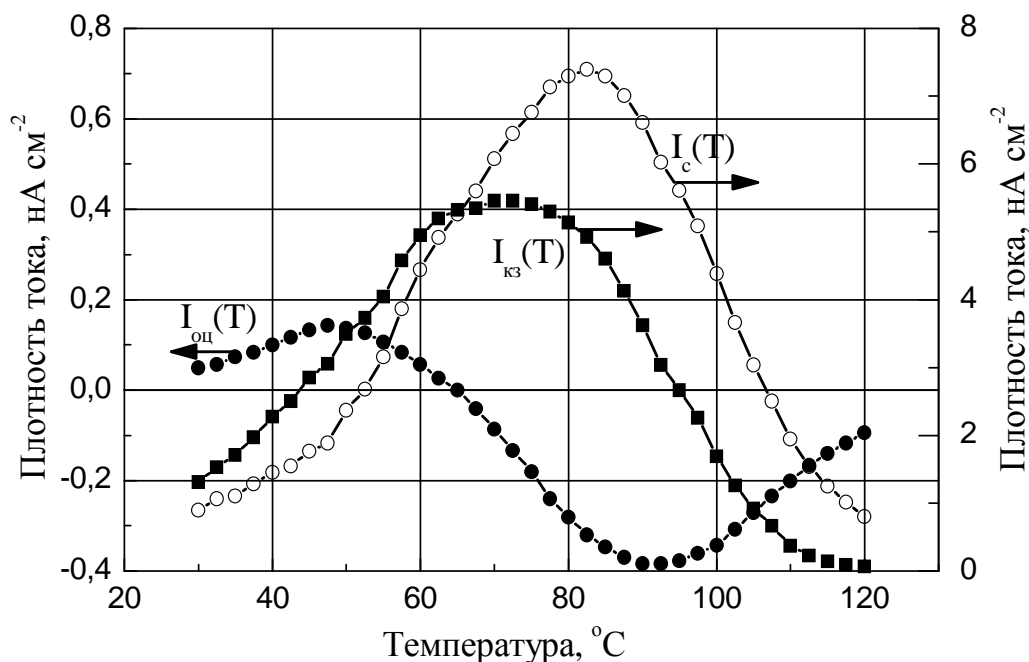


Рис. 2.29. Токи ТСД $I_{sc}(T)$ и $I_{oc}(T)$, измеренные на свежих поляризованных образцах в короткозамкнутом и разомкнутом режимах. Кривая $I_c(T)$ соответствует объемно-зарядовому току, рассчитанному по уравнению (2.60).

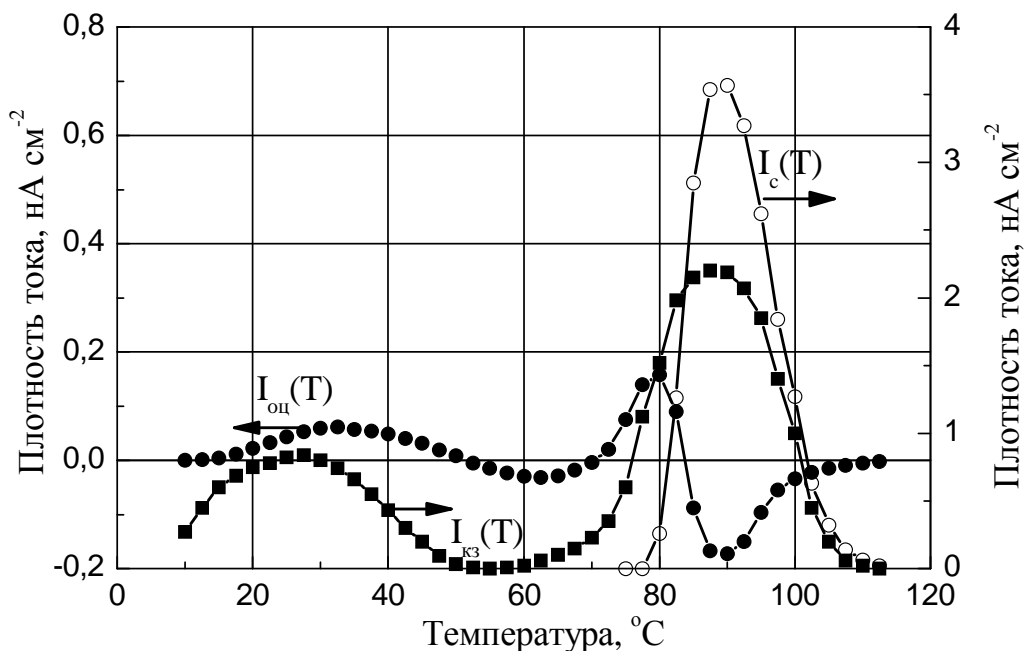


Рис. 2.30. Токи ТСД $I_{sc}(T)$ и $I_{oc}(T)$, измеренные на поляризованных образцах в короткозамкнутом и разомкнутом режимах после выдержки в течение 16 месяцев. Кривая $I_c(T)$ соответствует объемно-зарядовому току, рассчитанному по уравнению (2.56).

полностью отделенных друг от друга [2.49]. В то же время две пары противоположно направленных пиков появились в состаренных образцах вместо одной пары, типичной для свежих образцов (рис. 2.30). Эта особенность, вероятно, является общей для всех сегнетоэлектрических полимеров и не зависит от условий поляризации, так как подобные результаты получены также на образцах, электризованных расфокусированным электронным лучом при ускоряющем напряжении 20 кВ, и на пленках П(ВДФ-ТФЭ) и ПВДФ, электризованных через известковое стекло при напряжении 7 кВ [2.50].

Ток деполяризации в разомкнутом режиме остается неизменным, в то время как ток объемного заряда изменяет направление на противоположное. Поэтому, два пика, показанные на рис. 2.29, можно объяснить как результат сложения двух частично перекрывающихся и противоположно направленных токов, возникающих в результате релаксации поляризации и объемного заряда.

Для того чтобы отделить ток деполяризации $I_p(T)$ от тока объемного заряда $I_c(T)$, разумно предположить, что поляризация является однородной в направлении толщины. Поскольку компенсирующие заряды, захваченные вблизи поверхности, не создают никакого тока в режиме КЗ, то $I_{КЗ}(T) = I_p(T)$, где $I_{КЗ}(T)$ – экспериментально измеренный ток ТСД в режиме КЗ. Ток $I_c(T)$ может быть рассчитан из экспериментальных кривых $I_{КЗ}(T)$ и $I_{РАЗ}(T)$, показанных на рис. 2.29.

$$I_c(T) = I_{РАЗ}(T) \left[1 + \frac{\varepsilon_1 x_2}{\varepsilon_2 x_1} \right] - I_{КЗ}(T), \quad (2.60)$$

где ε_1 , x_1 , ε_2 и x_2 – диэлектрическая проницаемость и толщина образца и диэлектрического зазора соответственно. В наших вычислениях мы использовали $\varepsilon_1 = 12$, $\varepsilon_2 = 2.1$, $x_1 = 20$ мкм, $x_2 = 25$ мкм. Примечательно, что пик $I_c(T)$ находится при более высокой температуре, чем пик деполяризации, указывая на то, что захваченный заряд является более устойчивым, чем остаточная поляризация [2.47].

Полученные результаты можно качественно объяснить, учитывая различную природу трех компонент тока ТСД. Электретная поляризация, составляя почти 50 % остаточной поляризации в свежих

образцах, распадается с течением времени быстрее, чем сегнетоэлектрическая компонента. Именно поэтому два перекрывающихся пика в свежих образцах становятся полностью разделенными в состаренных пленках, как будто происходит медленное перераспределение остаточной поляризации в течение длительного времени после завершения электризации.

Наблюдаемые и рассчитанные пики трудно обработать количественно, поскольку не существует теории токов ТСД в сегнетоэлектрических полимерах. Однако, как видно из формы пиков, все три релаксационных процесса в П(ВДФ-ТФЭ) значительно отличаются от идеального дебаевского случая, соответствующего отсутствию взаимосвязи между релаксирующими диполями. Эту особенность можно учесть, считая, что поляризация релаксирует со временем согласно закону растянутой экспоненты

$$P(t) = P_o \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\alpha \quad 1 \geq \alpha > 0 \quad (2.61)$$

где τ – постоянная времени, P_o – начальная поляризация. Если образец линейно нагревается со скоростью $\beta = dT/dt$, тогда

$$P(T) = P_o \exp\left\{-\left[\left(\frac{1}{\beta}\right) \int_{T_o}^T \left(\frac{1}{\tau(T')}\right) dT'\right]^\alpha\right\} \quad (2.62)$$

где T_o – начальная температура. Разумно предположить, что температурная зависимость τ подчиняется закону Аррениуса

$$\tau(T) = \tau_o \exp\left(\frac{A}{kT}\right) \quad (2.63)$$

где A – энергия активации, k – константа Больцмана, τ_o – характеристическое время. Выражение для плотности тока ТСД получается из уравнений (2.61)–(2.63)

$$i(T) = -\left(\frac{\alpha P_o}{\tau_o}\right) \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) [s(T)]^{\alpha-1} \exp\left\{-[s(T)]^\alpha\right\} \quad \text{где} \quad s(T) = \left(\frac{1}{\beta \tau_o}\right) \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{A}{kT'}\right) dT' \quad (2.64)$$

Результаты компьютерной подгонки экспериментально наблюдаемых и расчетных пиков ТСД в уравнение (2.64) подтвердили наши предположения о природе и термической стабильности релаксационных процессов. Они показали, что пик деполяризации в свежих образцах, в которых электретные и сегнетоэлектрические компоненты смешиваются, является широким ($\alpha=0,24$), потому что два релаксационных процесса, ответственных за его формирование, очень различны.

Сегнетоэлектрическая поляризация довольно стабильна ($A=2,7$ эВ), а пик ТСД, вызванный его релаксацией, относительно узкий ($\alpha=0,52$). Параметры пиков объемного заряда в свежих и состаренных образцах совершенно разные, как будто там существуют два вида объемных зарядов, один предположительно связанный с сегнетоэлектрической поляризацией, а другой – с электретной компонентой.

Вероятно также, что небольшой пик, возникающий рядом с пиком электретной деполяризации в разомкнутом режиме (рис. 2.30) обусловлен только электретной компонентой объемного заряда. Так как температура стеклования в ПВДФ порядка -45°C , то упорядочение диполей в аморфной фазе термически не заморожено, как в обычных полярных электретах. Преимущественная ориентация диполей в этих условиях может поддерживаться полем захваченных зарядов [2.48,2.49].

Таким образом, показано, что в коронно заряженных пленках полимерных сегнетоэлектриков имеются две составляющие поляризации, причем обе они сопровождаются соответствующими пространственными зарядами. Электретная компонента, являясь термодинамически неустойчивой, релаксирует до тех пор, пока широкий пик ТСД, наблюдаемый в свежих поляризованных образцах, не преобразуется в два полностью разделенных узких пика.

Нестабильная электретная компонента остаточной поляризации может быть удалена путем нагревания поляризованного образца до определенной температуры (приблизительно 60°C в случае ПВДФ).

По-видимому, пространственный заряд или поверхностный заряд, как в случае однородного распределения остаточной поляризации, всегда сопровождают дипольную поляризацию независимо от ее природы. Таким образом, захваченный заряд, нейтрализуя деполяризующее поле, способствует стабильности остаточной поляризации.

2.6. Процессы изотермической и термостимулированной релаксации в сегнетоэлектрических композитах «полимер-сегнетокерамика»

2.6.1. Термостимулированная поляризация и деполяризация композитов

Для выявления природы поляризации и характера релаксационных процессов в композитах ПВДФ-ЦТС и ПВДФ-ВаТiО₃ изучена их термостимулированная поляризация (ТСП) и деполяризация (ТСД).

Пластины толщиной 250...300 мкм электризовали в коронном разряде, линейно нагревая образцы до 170 °С со скоростью 3 К/мин и охлаждая с такой же скоростью. На рис. 2.31 представлены

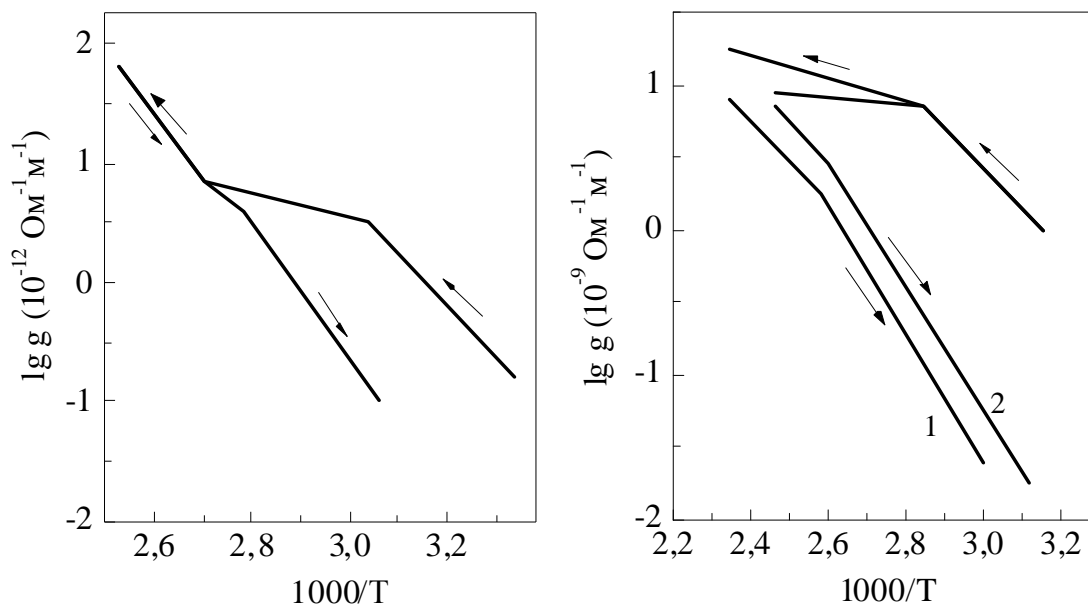


Рис. 2.31. Зависимость эффективной проводимости от температуры в процессе ТСП композитов ПВДФ-ЦТС (1) и ПВДФ-ВаТiО₃ (2).

температурные зависимости эффективной проводимости композитов, из которых следует, что при температуре 50...60 °С в ПВДФ-ЦТС и 70...80 °С в ПВДФ-ВаТiО₃ в процессе ТСП происходит резкое уменьшение роста проводимости, а несовпадение прямого и обратного хода кривых $g(T)$ указывает на необратимость этих изменений.

Об этом свидетельствуют и результаты термостимулированной деполяризации после ТСП (рис. 2.32).

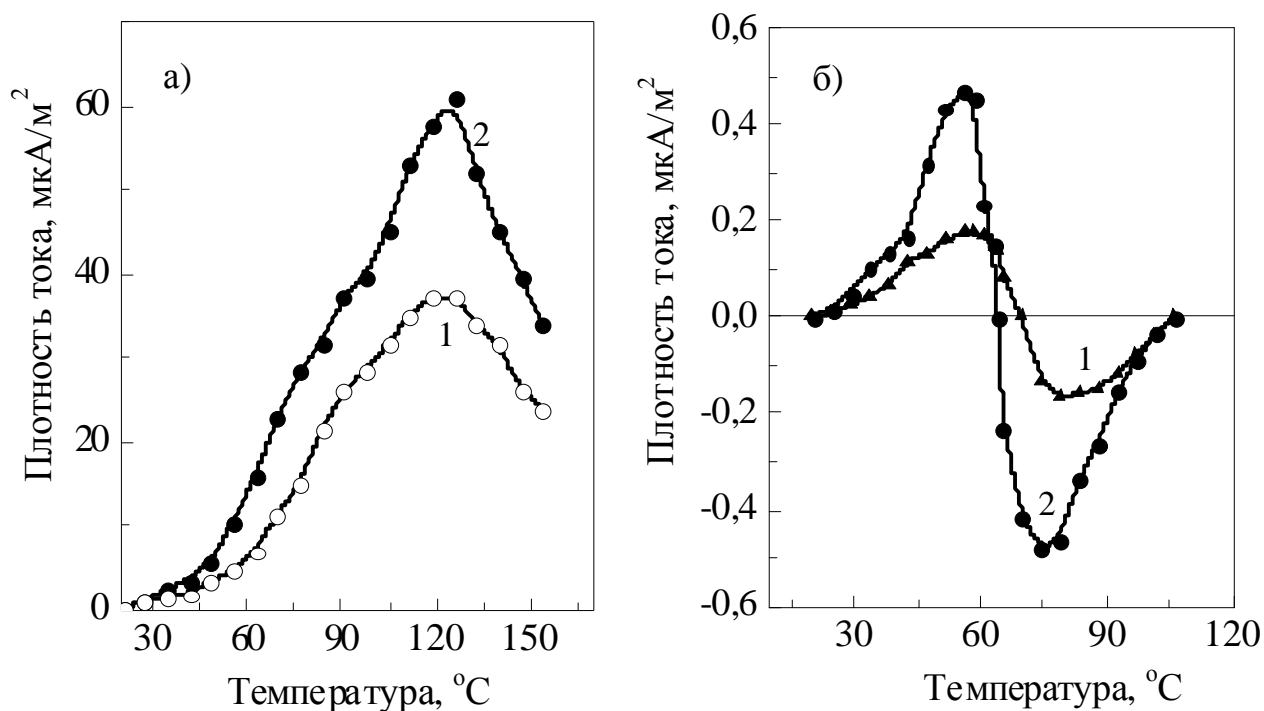


Рис. 2.32. Токи ТСД композитов ПВДФ-ЦТС, электризованных в режиме ТСП при $E=8 \text{ MV/m}$ (1) и 15 MV/m (2) и измеренных в режиме короткого замыкания (а) и с диэлектрической прокладкой (б).

Установлено, что без термической стимуляции, то есть при комнатной температуре, необратимая поляризация не возникает вплоть до пробивных полей порядка $18\ldots 20 \text{ MV/m}$, и ТСД не выявляет релаксационного тока. Таким образом, в исследованных композитах сильная поляризация возникает только в режиме ТСП. Сравнение хода кривых ТСП композитов (рис. 2.31) и ПВДФ (рис. 2.14) показывает, что наряду с наблюдаемыми в обоих случаях уменьшением проводимости при поляризации имеются и различия - на кривых ТСП композитов - отсутствует участок отрицательного температурного коэффициента проводимости. Это объясняется, возможно, тем, что в композитах сильное влияние на проводимость оказывают свойства сегнетоэлектрического наполнителя (его сопротивление меньше, чем связующей), а в ПВДФ наоборот - проводимость аморфной фазы больше, чем кристаллической. В связи с этим, относительное уменьшение проводимости, связанное с формированием поляризации в ПВДФ выражено сильнее, чем в композитах.

Как следует из рис. 2.31, в композитах ПВДФ-ЦТС энергия активации проводимости одинакова как в поляризованном, так и в неполяризованном состоянии и равна $0,96 \text{ эВ}$. Сегнетоэлектрический

фазовый переход в BaTiO_3 в области температур - 120°C выявляется на кривой обратного хода ТСП в виде излома, причем энергия активации эффективной проводимости в параэлектрической фазе ($0,53\text{ эВ}$) значительно меньше, чем в сегнетоэлектрической фазе ($0,98\text{ эВ}$). На графиках ТСД композита ПВДФ- BaTiO_3 фазовый переход проявляется в виде аномального всплеска тока, вызванного распадом спонтанной поляризации. Пик наблюдается как в стадии нагревания, так и при охлаждении.

На графиках ТСД композитов ПВДФ-ЦТС имеются слабо выраженный пик при $80\ldots 90^\circ\text{C}$ и более четкий при 120°C , причем положение этих пиков не зависит от поляризующего поля, в то время как их величина в первом приближении пропорциональна полю, что особенно видно в опытах с диэлектрической прокладкой (рис. 2.32б) Сравнение графиков на рис. 2.32а и рис. 2.32б показывает, что применение диэлектрической вставки или дополнительного конденсатора приводит к инверсии тока, а пики тока смещаются в область более низких температур.

Если пик тока ТСД в композите ПВДФ- BaTiO_3 естественно связать с фазовым переходом в районе 120°C , то в ПВДФ-ЦТС пики тока ТСД, скорее всего, связаны с релаксационными процессами в полимерной фазе. Сравнение графиков ТСП и ТСД показывает, что первый пик ТСД находится именно в том диапазоне температур ($60\ldots 90^\circ\text{C}$), в котором захватываются заряды на ловушки, образованные при формировании поляризации. По-видимому, часть объемного заряда, например, на межфазных границах в полимерной связующей, является неустойчивой и релаксирует при повторном нагревании. Высокотемпературный пик ТСД при 120°C не наблюдается в чистом ПВДФ, в то же время, его нельзя связать с превращениями в сегнетоэлектрическом наполнителе, так как температура Кюри ЦТС-19 (290°C) значительно выше температуры разрушения композита. Вероятно, этот пик вызван объемно-зарядовыми процессами на границах частиц сегнетокерамики с полимерной матрицей (эффект Максвелла-Вагнера). С другой стороны, этот пик может иметь термоэлектретную природу, так как он совпадает с максимальной температурой поляризации.

Исследования композиционных материалов на основе полимеров и BaTiO_3 продолжаются. Например, композиты (0-3) П(ВДФ-ТрФЭ)/ BaTiO_3 , содержащие до 60% по объему керамической фазы были получены путем отливки или формования под давлением [2.51]. Были исследованы их свойства: термомеханические, диэлектрические и пьезоэлектрические. В работе [2.51] было установлено, что

кристаллическая структура П(ВДФ-ТрФЭ) матрицы в значительной степени зависит от способа обработки, в то время как структура BaTiO_3 не зависит от обработки. Механические свойства литых материалов показали максимум при 30% BaTiO_3 по объему, в то время как они монотонно возрастали с содержанием BaTiO_3 для прессованных материалов. Это различие было связано с более высокой пористостью и неоднородностью в литых образцах композитов. Была получена диэлектрическая проницаемость выше 120 и пьезоэлектрический коэффициент d_{33} до 32 пКл/Н для формованных сжатием композитов.

Сохранение пиро- и пьезоэлектрических свойств в композитах, подвергнутых ТСД, говорит о наличии термостабильной поляризации в сегнетоэлектрическом наполнителе, которая не релаксирует вплоть до термического разрушения композитов, и поэтому не выявляется в опытах ТСД. Одинаковый характер кривых ТСП композитов и ПВДФ указывает на единый механизм связи поляризации с уменьшением проводимости в сегнетоэлектрических полимерах, заключающийся в захвате носителей заряда на дополнительные ловушки, образующиеся на межфазных границах и на границах поляризованных областей в процессе формирования поляризации.

2.6.2. Влияние проводимости полимерной матрицы и режима электризации на пьезоактивность композитов ПВДФ-ЦТС

Исследование проведено на плоских пластинах композита ПВДФ-ЦТС, изготовленных методом горячего прессования смеси порошков ПВДФ и керамики ЦТС-19, взятой в объемном отношении 60:40. Для изучения влияния свойств полимерной связующей использованы два вида порошка ПВДФ, отличающиеся концентрацией ионогенных концевых групп, способствующих диссоциации примесей [2.52] и соответственно имеющих удельное сопротивление при комнатной температуре 10^{10} Ом·м и 10^{12} Ом·м. Удельное сопротивление ЦТС-19 имеет порядок 10^{10} Ом·м.

Электризацию образцов проводили термоэлектретным методом. Образцы выдерживали в течение 50 мин при высокой температуре во внешнем поле, а затем без снятия поля охлаждали. В качестве изменяющихся параметров были выбраны температура поляризации (70...130 °С), поляризующее поле (2...12 МВ/м) и проводимость полимерной связующей. Пьезокоэффициент p измеряли статическим

методом, а ТСД проводили в режиме короткого замыкания с периодическим включением последовательного сопротивления 220 МОм, что позволило в одном опыте получить как графики термотоков, так и температурную зависимость проводимости.

Установлено, что на зависимости $d_{33}(E_p)$ при умеренных поляризующих полях 4...8 МВ/м образуется плато (рис. 2.33), причем пьезоактивность, а следовательно, и остаточная поляризация, выше в

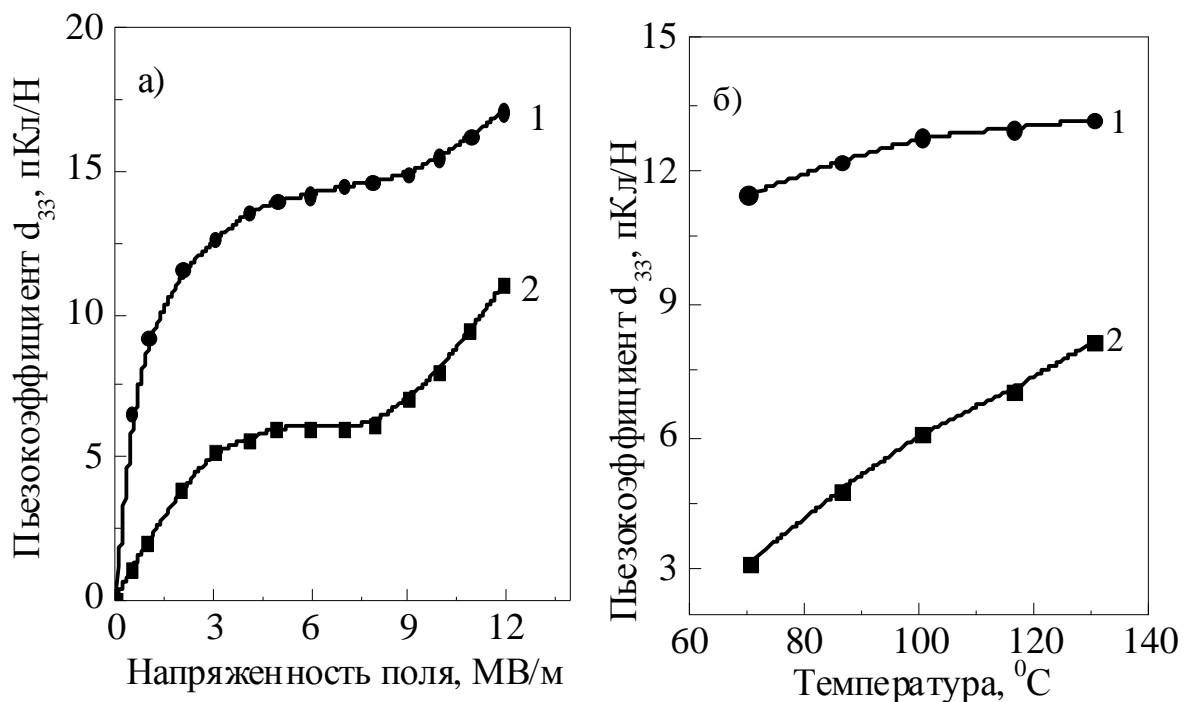


Рис. 2.33. Зависимость пьезокоэффициента композитов ПВДФ-ЦТС от поляризующего поля при $T=100^{\circ}\text{C}$ (а) и от температуры поляризации при $E=4\text{ МВ/м}$ (б) при разном удельном сопротивлении ПВДФ (Ом·м): 1 – 10^{10} , 2 – 10^{12} .

низкоомных композитах, чем в высокоомных. Этот эффект согласуется с гипотезой о перераспределении поля при поляризации между наполнителем и связующей пропорционально их удельным сопротивлениям.

Интересно отметить, что температура поляризации в случае низкоомной связующей не играет существенной роли. В то же время, при высокоомной полимерной матрице пьезокоэффициент практически пропорционален температуре поляризации (рис. 2.33).

В работе [2.53] была рассмотрена задача о распределении поля между фазами в гетерогенной смеси в простейшем случае двухслойного диэлектрика в предположении разной проводимости и диэлектрической проницаемости слоев. В реальных полимерных

сегнетоэлектриках следовало бы учесть явление перколяции и инжекцию носителей в объем.

Из теории перколяции известно, что для трехмерных двухфазных систем порог протекания в зависимости от структурных особенностей фаз находится в диапазоне 0,05...0,6 [2.54]. При обычных для сегнетоэлектрических полимеров концентрациях наполнителя или кристаллической сегнетофазы порядка 0,4...0,5 велика вероятность нахождения смеси либо в критической области, либо в области сформировавшегося бесконечного кластера. Поэтому известные формулы для обобщенных электрических характеристик смесей типа формулы Лихтенекера, Ландауэра-Бруггемана, Оделевского и другие неприменимы к сегнетоэлектрическим полимерам, так как они предполагают относительную близость свойств компонентов и малую объемную долю одного из них. Очевидно, что при наличии контакта между частицами кристаллитов следует учитывать на эквивалентных электрических схемах не только последовательные соединения слоев, но и параллельные. Учет инжекции должен привести, исходя из уравнения Пуассона, к неоднородности поля по толщине образца. Указанные эффекты в сегнетоэлектрических полимерах еще не изучены и теория этих явлений отсутствует.

В работе [2.55] композитные пленки из ЦТС и различных неполярных и полярных сополимеров ПВДФ были получены в виде автономных гибких пленок толщиной от 30 до 150 мкм.

При низких значениях объема керамической фракции наполнители однородно распределены в полимерной матрице. Увеличение объемной доли керамики выше 50% приводят к формированию пористых хрупких композитных пленок, которые непригодны для изготовления пьезоэлектрических преобразователей.

Диэлектрические проницаемости непористых композитных пленок подчиняются модели Бруггемана для диэлектрических смесей.

Для композитов с высоким объемом керамической фракций получены пьезомодули 8,6 пКл/Н и 22,1 пКл/Н (для ЦТС/П(ВДФ-ТрФЭ) композитов) и 11,3 пКл/Н и 24,8 пКл/Н (для ЦТС/П(ВДФ-ГФП) композитов) после кратковременной поляризации при комнатной температуре и длительной высокотемпературной поляризации, соответственно.

Как видно из рис. 2.34, изменение температуры поляризации влияет на температурную зависимость проводимости - с ростом

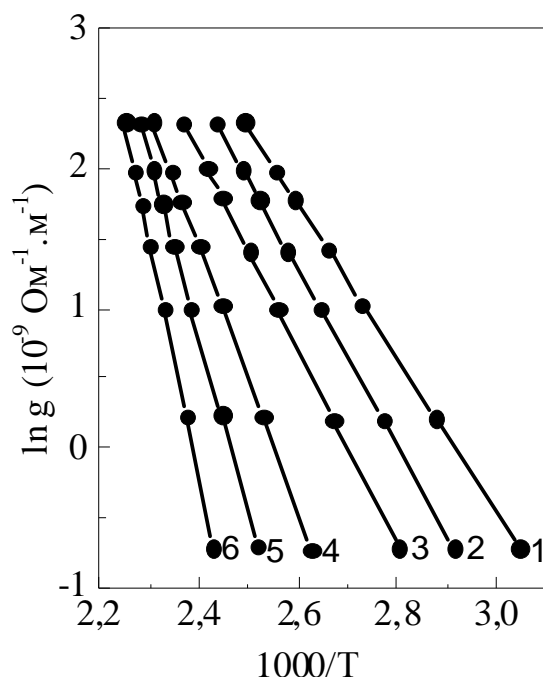


Рис.2.34. Температурная зависимость удельной проводимости композитов ПВДФ-ЦТС, электризованных при температурах: 70 °С (1,4), 100°С (2,5) и 130 °С (3,6) при разном удельном сопротивлении полимера 10^{10} Ом·м (1,2,3) и 10^{12} Ом·м (4,5,6).

температуры энергия активации увеличивается и в низкоомных, и в высокоомных композитах, а величина проводимости уменьшается. Это находится в соответствии с предложенной ранее моделью, объясняющей уменьшение проводимости захватом части носителей на границах поляризованных кристаллитов. Действительно, из сопоставления данных рис. 2.33 и рис. 2.34 следует, что с ростом температуры остаточная поляризация увеличивается, а удельная проводимость уменьшается. Максимумы тока ТСД в высокоомных композитах (рис. 2.35) появляются при температуре поляризации, что указывает на термоэлектретную природу этих пиков, обусловленных освобождением захваченного объемного заряда (гомозаряда). В низкоомных композитах такой корреляции не наблюдается, так как температура основного максимума тока ТСД на 20...40 ° выше температуры поляризации, но и эти пики связаны, вероятно, с релаксационными процессами в полимерной матрице, а не с остаточной поляризацией.

В сегнетокерамике степень остаточной поляризации и ее стабильность существенно зависят от величины инжектированного объемного заряда, который, по-видимому, компенсирует деполяризующее поле, возникающее при ориентации диполей в кристаллитах. Аналогичные процессы должны происходить и в сегнетоэлектрических полимерах. Вместе с тем, с учетом

морфологических особенностей условия для поддержания стабильной поляризации в сегнетоэлектрических полимерах лучше, чем в сегнетокерамике, где из-за зажатости границ, механических

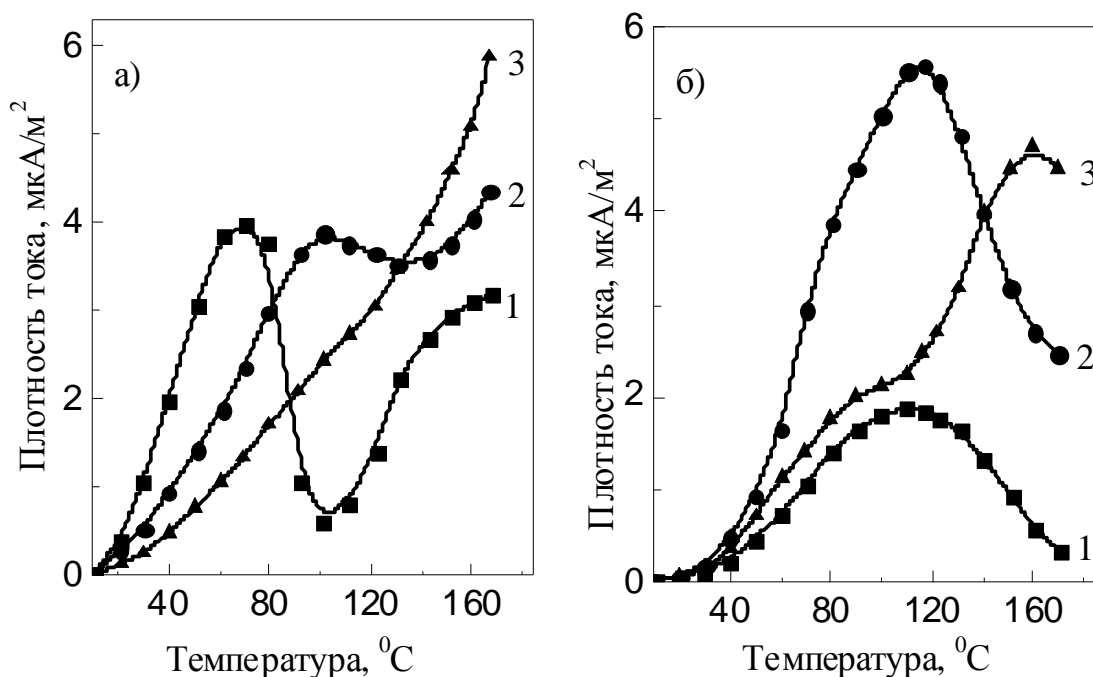


Рис. 2.35. Токи ТСД композитов ПВДФ-ЦТС, электризованных при температуре 70°C (1), 100 °C (2) и 130°C (3). Удельное сопротивление исходного полимера 10^{12} Ом·м (а) и 10^{10} Ом·м (б).

напряжений и ограничения в свободном объеме происходит неполная поляризация и часть ее сразу же релаксирует после снятия внешнего поля. Например, в ЦТС осуществляется только 53% 90-градусных переориентаций, из которых после снятия поля остаются 44% [2.56].

В полимерном сегнетоэлектрике частицы наполнителя свободны, что создает благоприятные условия для захвата заряда на их границах. Хотя частицы находятся в контакте друг с другом, они не образуют жесткой сетки и легко допускают изменение объема при поляризации.

Глубокому захвату зарядов кроме того способствуют крупномасштабные изменения потенциала при поляризации, а также пониженная молекулярная подвижность в межфазном слое, согласно теории Липатова [2.57].

Именно поэтому в ряде случаев пьезоактивность сегнетоэлектрического полимера выше, чем керамики, используемой в качестве наполнителя [2.58, 2.59].

2.6.3. Электретные свойства неполярной полимерной матрицы

На свойства композитов "полимер-сегнетокерамика" оказывает влияние не только сегнетоэлектрическая фаза, но и свойства полимерной связующей, в качестве которой иногда применяют неполярные полимеры типа полиэтилена (ПЭ) [2.60,2.61]. Считают, что захват носителей заряда и формирование объемного заряда происходит именно в полимерной фазе или на границе полимер-сегнетоэлектрик. В связи с этим представляло интерес изучение электретных свойств неполярной полимерной связующей – полиэтилена для установления природы локализованных состояний в объеме путем сопоставления морфологических и электретных свойств.

Электретные свойства ПЭ изучены достаточно подробно [2.62, 2.63], однако до сих пор не вполне ясна природа объемного заряда, хотя его наличием объясняют ряд явлений в ПЭ, такие, как пересечение кривых спада электретного потенциала, аномальные разрядные токи, частичное восстановление потенциала после закорачивания. Модели происходящих процессов являются феноменологическими, так как установить соотношение структура (состав) - свойство очень трудно, если исследования проводятся на готовых промышленных пленках. В связи с этим нами изучены пленки, полученные методом испарения и конденсации в вакууме, позволяющие направленно изменять свойства, варьируя условия их нанесения на подложку [2.64].

Исследование проведено на беспористых вакуумных конденсатах толщиной 2...4 мкм, полученных при температуре от 5 °С до 135 °С на термостатированной алюминиевой подложке при конденсации фрагментов, образованных в результате нагревания гранул ПЭ высокой плотности в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Скорость конденсации составляла 0,16 мкм/мин. В ряде опытов конденсаты в процессе их роста облучали пучком электронов с энергией 0,6 кэВ с целью инициирования вторичной полимеризации.

Плотность пленок определяли флотационным методом, молекулярно - массовое распределение находили методом жидкостной хроматографии, по ИК-спектрам находили концентрацию ненасыщенных связей и метильных групп. Проводили также дифференциальную сканирующую калометрию. Содержание

гель-фракции в конденсате определяли путем экстрагирования растворимой части в кипящем ксилоле, диэлектрическую проницаемость, тангенс угла потерь и удельное сопротивление измеряли на частоте 1 кГц по стандартной методике.

Из таблицы 2.4 видно, что вакуумные конденсаты ПЗ отличаются по свойствам от исходного полимера.

Таблица 2.4

Влияние условий получения на свойства конденсированных пленок ПЭ

Номер режима получения	1	2	3	4	5	Исходный ПЭ
Электронно-лучевое инициирование	нет	нет	нет	да	да	–
Температура подложки при конденсации, °С	5	100	5	100	135	–
Плотность пленки, г/см ³	0,96	0,945	0,92	0,89	0,89	0,95
Содержание гель-фракции, %	0	0	76	78	78	0
Средняя молекулярная масса, x1000 а.е.м.	6,3	7,1	–	–	–	40,0
Энтальпия плавления, Дж/г	210	177	50	51	33	
Концентрация молекулярных дефектов 1:1000 атомов С	винильные	15		5		0,5
	винилиденовые	0,1		0,01		0,01
	трансовиниленовые	3...4		5...6		0,01
	метильные	20		10		3...5
Диэлектрическая проницаемость	2,36	2,32	2,31	2,21	2,22	2,35
Тангенс угла диэлектрических потерь, x 10 ⁻⁴	1...3	1...2	1...3	1...4	1...4	2...3
Удельное сопротивление, Ом·м	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵

Установлено, что на подложке конденсируются не макромолекулы, а неактивные фрагменты, которые под действием электронного облучения сшиваются. При этом увеличивается молекулярная масса, улучшается адгезионная и когезионная прочность, происходит значительная аморфизация.

О наличии сшивания свидетельствует уменьшение плотности при облучении с 0,96 до 0,89 г/см³ и образование гель-фракции 78%. Понижается также энтальпия плавления с 180...210 кДж/кг до 35...50 кДж/кг. Методами ИК-спектроскопии установлено, что электронное облучение приводит к уменьшению концентрации молекулярных дефектов. Так, число концевых винильных групп (в расчете на 1000 атомов углерода) сократилось с 15 до 5, боковых винилиденовых групп - с 0,1 до 0,01, метильных групп с 20 до 10.

Конденсированные пленки ПЭ электризовали в отрицательном коронном разряде методом постоянного зарядного тока до напряжения 400...600 В. После прекращения зарядки и изотермической выдержки в течение 48 часов проводили термостимулированную разрядку, нагревая образцы в разомкнутом состоянии с постоянной скоростью 1,5 К/мин и регистрируя кинетику электретного потенциала, непрерывно измеряемого методом Кельвина.

Установлено, что термостабильность электретного потенциала облученных пленок выше, чем необлученных, полученных при температуре 5 °С без облучения. Повышение температуры конденсации несколько улучшает термостабильность, но она все же значительно ниже, чем у облученных пленок. На электретные свойства, как видно из рис. 2.36, влияет не только сам факт электронного облучения, но и температура подложки при конденсации пленки. Так, наилучшие пленки получены при температуре 100 °С. При существенно более низких и более высоких температурах конденсации потенциал пленок ПЭ был менее стабильным.

Отсутствие на кривых кинетики электретного потенциала (рис. 2.36) начального подъема свидетельствует о пренебрежимой малости гетерозаряда и о важной роли инжекции, дрейфа и захвата гомозаряда на глубокие ловушки. О микроскопической природе ловушек в ПЭ имеется очень мало данных. Общепринятой является гипотеза о расположении глубоких ловушек на ненасыщенных двойных связях, таких как концевые винильные группы, боковые винилиденовые, а также концевые метильные группы. Если глубокими ловушками действительно являются указанные структурные дефекты, то с увеличением их концентрации должна повышаться стабильность электретного потенциала. Полученные нами данные не подтверждают этого предположения. Действительно, образцы 1 и 2 с

высокой концентрацией ненасыщенных связей и метильных групп, как видно из табл.2.3, обладают более низкой стабильностью потенциала (рис. 2.36), чем массивные пленки ПЭ и облученные электронами конденсаты с малой концентрацией этих связей. Из

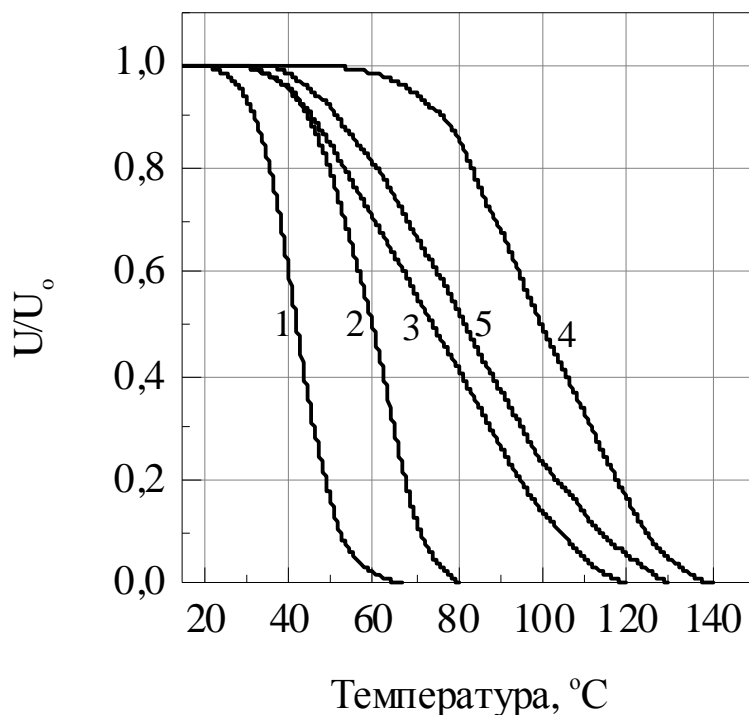


Рис. 2.36. Термостимулированный спад электростатического потенциала заряженных пленок ПЭ. Цифры соответствуют номеру режима получения пленки.

данных следует, что концевые группы фрагментов, концентрация которых велика в необлученных пленках, являются, скорее, мелкими ловушками, не способными длительно удерживать заряд.

Известно [2.65], что один из релаксационных процессов в ПЭ с энергией активации порядка 1 эВ связан со сшиванием полимерных цепей. Такие ловушки являются глубокими, так как время жизни носителя в захваченном состоянии при комнатной температуре имеет порядок нескольких лет. Из сравнения стабильности потенциала облученных и необлученных пленок следует, что именно в местах сшивок, по-видимому, происходит локализация носителей заряда. Здесь, вероятно, ограничивается молекулярная подвижность, кинетических элементов типа сегментов главной цепи или ячеек Шатцки, что приводит к увеличению энергии активации альфа- и гамма-релаксационных процессов и затрудняет термический выброс захваченных зарядов из ловушек.

Аморфизация при электронном облучении и немонотонная зависимость термостабильности электретного потенциала от температуры конденсации пленок указывает на то, что структурные дефекты, ответственные за образование глубоких ловушек, находятся в аморфной фазе. С ростом температуры стабильность потенциала вначале повышается (кривые 1-4 рис.2.36), но вблизи температуры плавления (кривая 5 рис. 2.36) снова падает, вероятно, из-за вторичной рекристаллизации и уменьшения объемной доли аморфной фазы.

Интересно отметить, что пленки, полученные при 5 °С с электронным облучением при их извлечении из вакуумной камеры заряжены отрицательно, а полученные при более высокой температуре – электронейтральны. По-видимому, часть заряда "замуровывается" в пленке, растущей на холодной подложке, однако, как видно из кривой 3 рис. 2.36, стабильность этого заряда невелика.

На образцах, полученных на нагретой подложке, наблюдалось частичное восстановление потенциала (70 В) после закорачивания в течение 48 часов. Необычным являлось также восстановление потенциала (40 В) после термостимулированной разрядки и последующего охлаждения. Оба эти эффекта свидетельствуют об устойчивости электретного состояния в вакуумных конденсатах ПЭ, обусловленного глубоким захватом инжектированных носителей заряда.

Таким образом, показано, что вакуумные конденсаты ПЭ, полученные при 100 °С с электронным облучением в процессе роста, обладают повышенной термостабильностью электретного потенциала за счет глубокого захвата инжектированных носителей заряда в местах образования сшивок полимерной цепи, в то время как наличие ненасыщенных связей, а также концевых винильных и метильных групп не играет существенной роли в захвате и удержании избыточного заряда.

2.6.4. Релаксационная токовая спектроскопия методом термических окон

Для выделения отдельных релаксационных процессов из широких пиков тока ТСД с последующим нахождением функции распределения нами применены методы фракционного нагрева и метод термических окон. Метод фракционного нагрева заключается в

том, что обычным образом поляризованный образец нагревают не непрерывно, а фракциями. После каждой фракции нагрева проводится быстрое охлаждение, а затем снова нагревают образец до температуры выше максимальной температуры предыдущей фракции. Энергию активации каждой фракции находили методом начального наклона Гарлика-Гибсона [2.34].

В методе термических окон выбирают вначале диапазон исследуемых температур $T_1...T_2$. Затем поляризуют образец при температуре T_1 и охлаждают в поле до более низкой температуры $T_0 \ll T_1$. Далее проводят полную деполяризацию и получают один пик тока ТСД. Затем снова поляризуют образец, но уже при температуре $T_1 + \Delta T$, где ΔT – ширина температурного окна, и снова повторяют весь опыт, получая новый пик тока ТСД.

Очевидно, что различие этих двух пиков обусловлено релаксационными процессами в интервале окна, то есть в диапазоне от T_1 до $T_1 + \Delta T$. Далее повторяют опыты при температурах поляризации $T_1 + 2\Delta T$, $T_1 + 3\Delta T$ и т.д., пока не будет достигнута верхняя граничная температура T_2 .

Индивидуальные пики в методе термических окон получаются более узкими, чем основной пик, и они ближе к классическому дебаевскому пику, соответствующему одному времени релаксации. Энергия активации определялась по методу начального подъема, а предэкспоненциальный фактор характеристического времени для каждого пика находили по формуле

$$\tau_o = \frac{kT_m^2}{\beta Q} \exp\left(-\frac{Q}{kT_m}\right), \quad (2.65)$$

где T_m – температура максимума тока; Q – энергия активации; β – скорость нагрева.

Площадь под пиком тока ТСД с учетом температуры нагрева пропорциональна освобожденному заряду и является мерой количества релаксаторов, вносящих вклад в данный общий пик.

Нами применялся также метод линейно-ступенчатой ТСД, когда температура линейно повышалась от T_1 до $T_1 + \Delta T$, а затем выдерживалась постоянной, пока ток ТСД не падал до нуля. Выяснилось, что изотермические токи содержат очень важную информацию о релаксационных процессах, а возрастание тока в

каждой фракции от нуля сделало более надежными расчеты энергии активации.

Наряду с исследованием остаточной поляризации, связанной, как обычно считают [2.66, 2.67, 2.68, 2.69], с кристаллической фазой, представляет интерес исследование релаксационных процессов в аморфной фазе сегнетоэлектрических полимеров, так как в сильных полях возможна ориентация и замораживание дипольных моментов не только в кристаллитах, но и в аморфной фазе [2.70, 2.72]. Известно, что температура стеклования ПВДФ и сополимеров находится в районе $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2.68], но этот переход мало исследован. Кроме того, есть данные о релаксации и в стеклообразной фазе, то есть при более низких температурах [2.73].

На рис. 2.37 показаны графики токов ТСД, полученные на

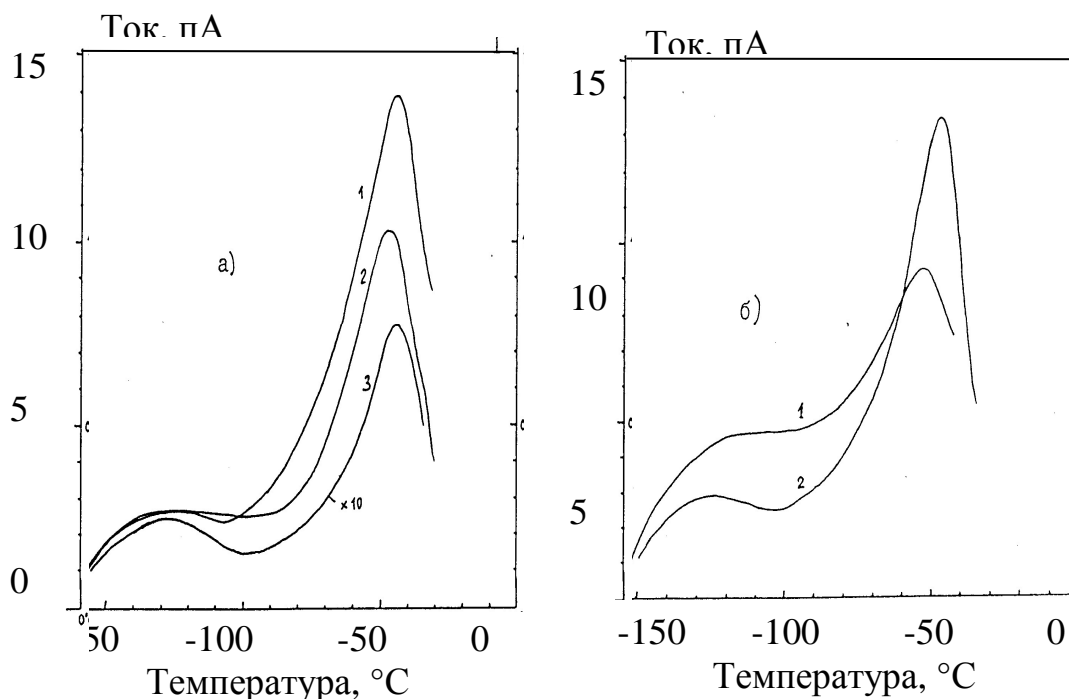


Рис.2.37. Термограммы тока ТСД пленок П(ВДФ-ТФЭ) типа I (1а), II (2а) и ПВДФ (3а), а также композитов ПВДФ-ВаTiO₃ (1б) и полимерной матрицы (2б).

образцах пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ), композита ПВДФ-ВаTiO₃ и его полимерной связующей, поляризованных при напряжении 670 В и температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. На всех графиках отмечают два пика: сильный пик, соответствующий переходу стекло - резина при температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и слабый широкий пик с максимумом при температуре $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обычно считают, что при температуре стеклования усиливается хаотическое (микроброуновское) движение фрагментов главной цепи полимера (β -релаксация) [2.74, 2.75], а при более

низких температурах пик обусловлен молекулярным движением боковых звеньев [2.76]. Оба пика являются недебаевскими, то есть имеется широкое распределение времен релаксации. Кроме того, температурная зависимость времени релаксации не подчиняется логарифмическому закону, что характерно для переходов стекло - резина. Обращает на себя внимание, что пик при T_g в ПВДФ значительно более сильный, чем в П(ВДФ-ТФЭ). В композите температура пика смещена в область более низких температур, что свидетельствует об анти-пластифицирующем действии наполнителя.

На рис. 2.38 приведены пики тока ТСД композитов с разным

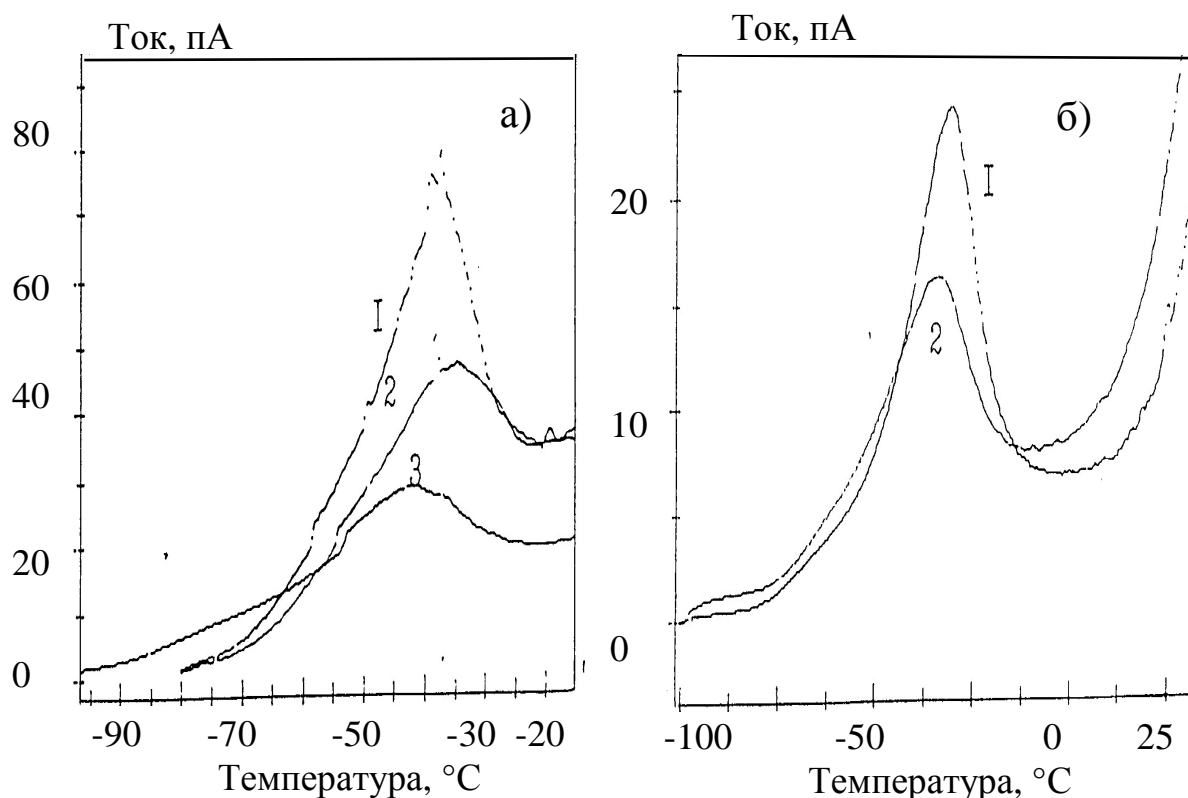


Рис. 2.38. Пик тока в области температуры стеклования композитов, содержащих 70% (1а), 40% (2а) и 50% (3а) BaTiO₃, а также пленок ПВДФ (1б) и П(ВДФ-ТФЭ) (2б).

содержанием титаната бария, а также пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ). Корреляция температуры пика с количеством наполнителя не наблюдается, хотя в композитах пик смещен в область более низких температур, как и на рис. 2.37, хотя температура пика во втором случае на 8...10 °C выше. Это объясняется более высокой скоростью нагрева (7 К/мин в опытах на рис. 2.38 и 3,5 К/мин на рис. 2.37).

Был проведен более подробный анализ токов ТСД пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), имеющих разную степень вытяжки. Глобальные спектры в низкотемпературной и высокотемпературной частях для четырех видов пленок, а именно, одноосно ориентированных со степенью вытяжки 2,8; 4,2; 6,0, а также двухосно ориентированных при $k_1=4,7$ и $k_2=2,8$, показаны на рис. 2.39 и рис. 2.40. Низкотемпературный пик при $-34...-37$ °С, связанный с

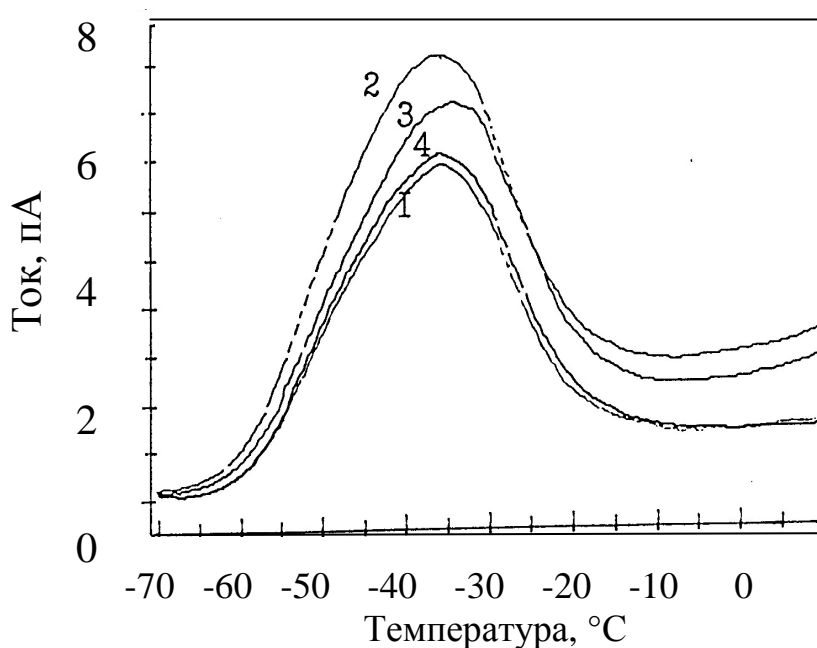


Рис.2.39. Пик тока ТСД в области температуры стеклования одноосноориентированных пленок П(ВДФ-ТФЭ) с разной степенью вытяжки: 2,8 (1), 4,2 (2) и 6,0 (3), а также двухосноориентированных пленок (4).

переходом стекло - резина практически одинаков для всех видов, в то время как высокотемпературные пики различны. Наиболее сильным является пик, соответствующий пленкам со степенью вытяжки 4,2, следовательно, и остаточная поляризация, связанная с ним, наибольшая. Это говорит в пользу умеренных режимов вытяжки.

Пики в одноосно ориентированных пленках наблюдаются при температуре на 20 °С выше, чем T_p , отмеченная стрелкой на рис. 2.40, что свидетельствует об объемно-зарядовой природе этих пиков. В то же время, в двухосно ориентированных пленках пик несколько ниже T_p . Видны также пики при $50...70$ °С. На основе полученных данных было принято решение исследовать высокотемпературную часть кривых ТСД методом термических окон.

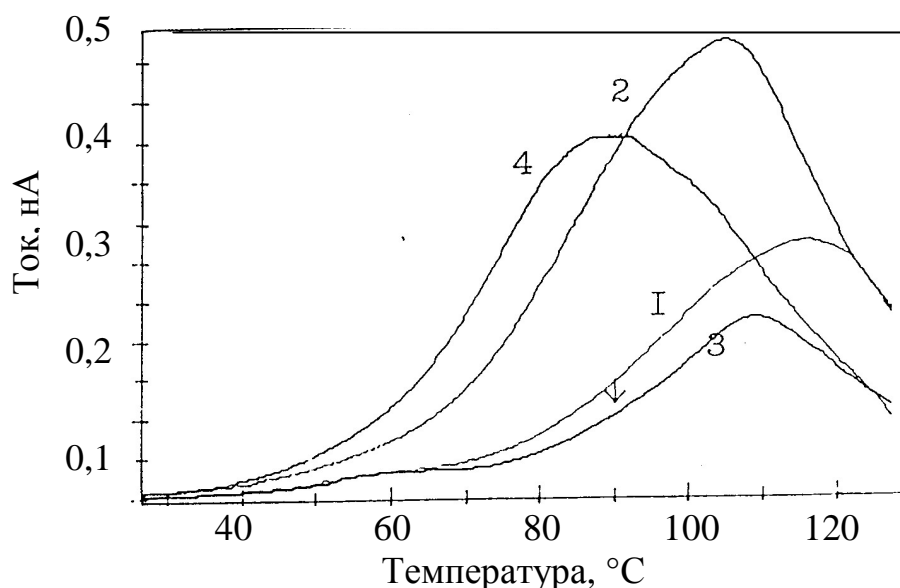


Рис.2.40. Высокотемпературный пик тока ТСД пленок П(ВДФ-ТФЭ) с разной степенью вытяжки: 2,8 (1), 4,2 (2) и 6,0 (3), а также двуосноориентированных пленок (4).

Целью метода термических окон является выделение из широкого пика ТСД, характеризуемого набором или распределением времен релаксации, индивидуальных дебаевских процессов с последующим расчетом и анализом параметров релаксации. Каждый дебаевский пик соответствует определенной температуре поляризации, которая от опыта к опыту повышается. Предполагается, что для каждого пика время релаксации соответствует выражению

$$\tau_i(T) = \tau_{oi} \exp(\Delta H / kT), \quad (2.66)$$

где τ_{oi} - предэкспоненциальный фактор; ΔH - активационная энтальпия (энергия активации).

В работе [2.76] проведен анализ высокотемпературного пика в композитах ПВДФ-ВаТiО₃ с разным содержанием наполнителя: 40%, 50% и 70%. Для этого были получены наборы элементарных релаксационных кривых в координатах "ток деполяризации - температура" при увеличивающейся с постоянным шагом в 5 °С температуре поляризации T_p . Каждая элементарная кривая была затем преобразована в зависимость $\log \tau - 1/T$.

Основные параметры экспериментов по методу термических окон следующие: поляризующее поле E_p , время поляризации t_p , время деполяризации t_d , температура поляризации T_p и ширина окна $\Delta T = T_p - T_d$. Указанные параметры были одинаковы для всех образцов

композитов и составляли $E_p = 1,25$ МВ/м, $t_p = 300$ с, $\Delta T = 5$ °С, $t_d = 120$ с, скорость нагрева при деполяризации 7 К/мин. Температуру T_p повышали от 20 °С до 120 °С через 5 °С. На рис. 2.41 и 2.42 показана низкотемпературная часть наборов кривых ТСД композитов с разным содержанием ВаTiO₃, а на рис. 2.43 рассчитанные на основе этих данных зависимости энергии активации элементарных процессов от температуры поляризации. В табл. 2.5 в качестве примера приведены результаты регрессивного анализа элементарных пиков в серии опытов на композите с 40% ВаTiO₃ в диапазоне температур поляризации 40...150 °С. В табл. 2.5 указаны температура максимума пика T_m , логарифм предэкспоненциального фактора, энергия активации ΔH (эВ) и коэффициент регрессии r^2 .

Согласно гипотезе Эйринга предэкспоненциальный фактор в уравнении (2.62) непосредственно связан с энтропией активации состояний, которые включены в данный процесс [2.77]. Энтропия активации - это статистическая величина, обусловленная числом возможных возбужденных состояний с потенциальным барьером, соответствующим свободной энергии ΔG .

Таблица 2.5

Данные регрессивного анализа токов ТСД композита ПВДФ-ВаTiO₃

$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\log \tau$	$\Delta H, \text{эВ}$	r^2
40.0	59.1	-12.048	0.921	0,9981
45.0	64.5	-11.849	0.923	0,9985
50.0	70.8	-11.247	0.901	0,9981
55.0	78.3	-10.304	0.858	0,9961
60.0	83.6	-10.480	0.883	0,9974
65.0	89.5	-10.207	0.879	0,9969
70.0	94.1	-10.382	0.903	0,9977
75.0	98.7	-10.548	0.927	0,9983
80.0	103.2	-10.592	0.942	0,9983
85.0	108.3	-10.373	0.938	0,9981
95.0	117.1	-10.447	0.967	0,9989
100.0	121.4	-10.500	0.981	0,9992
105.0	124.8	-10.877	1,019	0,9997
110.0	128.6	-11.158	1.051	0,9996
115.0	131.9	-11.906	1,118	0,9999
120.0	135.2	-12.574	1.181	0,9999
125.0	138.4	-13.246	1.244	0,9994
130.0	143.1	-13.296	1.263	0,9988
135.0	149.7	-12.576	1.225	0,9986
140.0	157.9	-12.550	1.247	0,9991
145.0	164.4	-14.744	1.452	0,9975
150.0	166.9	-15.267	1.505	0,9986

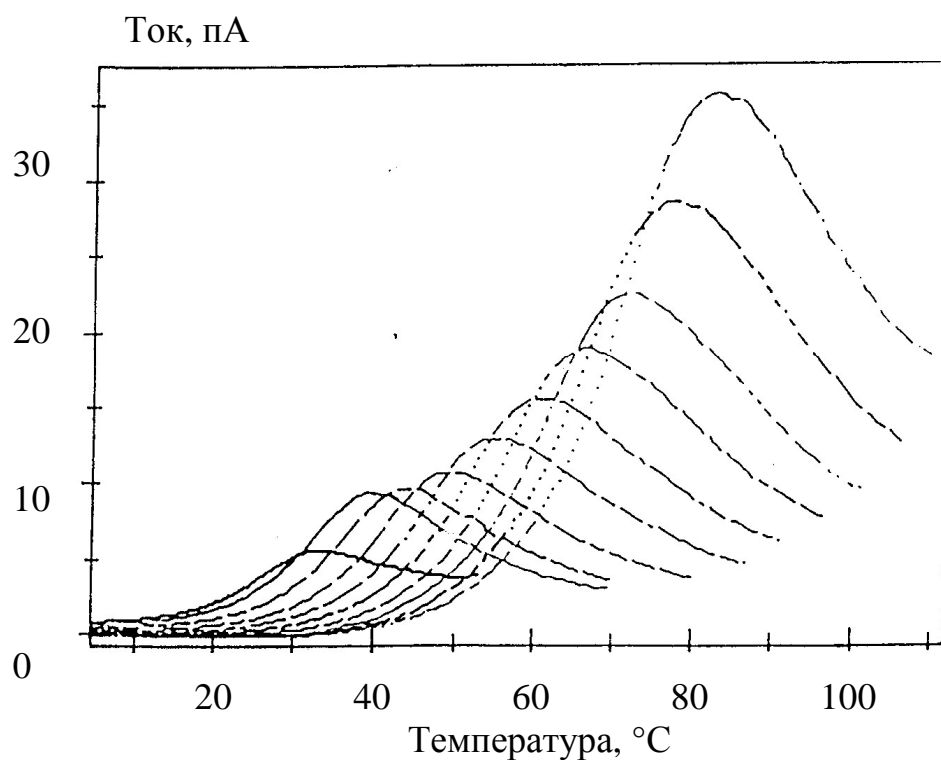


Рис. 2.41. Термограммы токов ТСД элементарных релаксационных мод композита ПВДФ- BaTiO_3 , полученных методом термических окон.

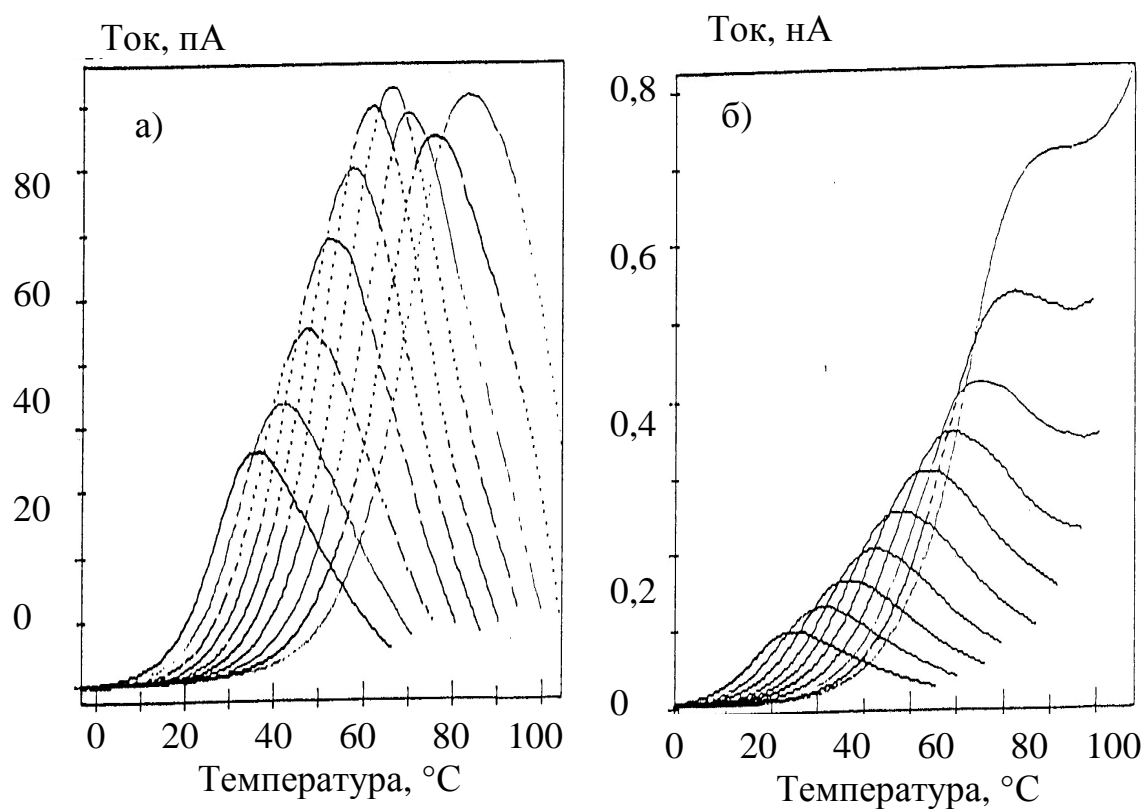


Рис.2.42. Термограммы тока ТСД элементарных релаксационных мод в композите ПВДФ+50% BaTiO_3 (а) и ПВДФ+40% BaTiO_3 (б), полученные методом термических окон.

Время релаксации рассматривается при этом как величина, обратная частоте перескоков между двумя возбужденными

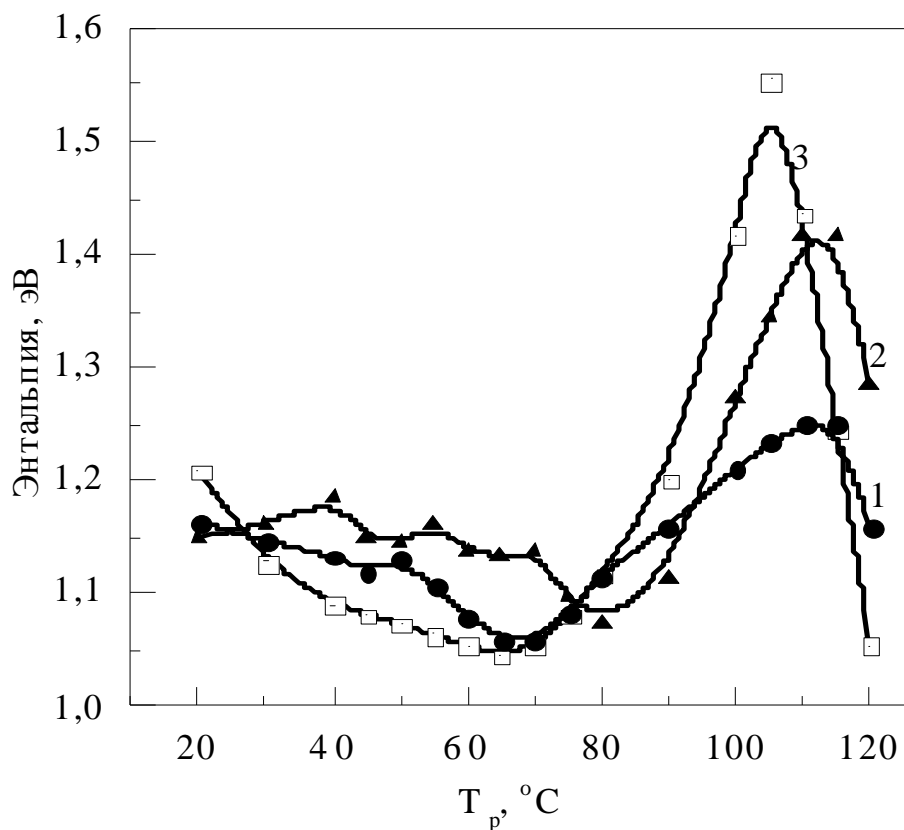


Рис. 2.43. Температурная зависимость энтальпии активации релаксационных процессов в композитах ПВДФ-ВаТiО₃ с разным содержанием керамики: (1) – 40 %; (2) – 50%; (3) – 70%.

состояниями. Для данной релаксационной моды, выделенной путем поляризации при температуре T_p выражение для времени релаксации имеет вид

$$\log \tau_i = \log \tau_{oi} + \Delta G / kT , \quad (2.67)$$

так, что

$$\Delta G = kT \cdot \log(\tau_i / \tau_{io}) . \quad (2.68)$$

Известно, что свободная энергия связана с энтальпией и энтропией $\Delta G = \Delta H_p - T\Delta S$, где индекс p означает, что соответствующие переменные являются функцией температуры поляризации. В соответствии с гипотезой Эйринга [2.77]

$$\log \tau_{io} = -\log(kT/h), \quad (2.69)$$

поэтому

$$\tau_i = (h/kT) \exp(-\Delta S_p/k) \exp(\Delta H/kT), \quad (2.70)$$

где k и h - соответственно постоянные Больцмана и Планка. График $\log \tau = [\log \tau_i + \log T + \log(k/h)]$ как функция от $1/T$ - называется кривой Эйринга, а соответствующие преобразования данных $I(T)$ в указанные переменные - преобразованием Эйринга.

В табл. 2.6 приведены рассчитанные с помощью преобразования Эйринга средние значения энтальпии активации (ΔH), энтропии активации (ΔS_p) и свободной энергии Гиббса при $T = T_p$ (ΔG_p) по данным экспериментов по методу термических окон на композите с 40 % BaTiO₃ в диапазоне $T_p = 40...150$ °C.

Таблица 2.6

**Таблица Эйринга по данным термических окон композита ПВДФ-
BaTiO₃**

	T_p °C	T_m °C	Энтальпия ккал/моль	Энтропия кал/°C	ΔG_p ккал/моль
1	40.0	59.1	20.6006	-5.5377	22.3348
2	45.0	64.5	20.6439	-6.4791	22.7053
3	50.0	70.8	20.1228	-9.2688	23.1181
4	55.0	78.3	19.1089	-13.6214	23.5789
5	60.0	83.6	19.6860	-12.8435	23.9650
6	65.0	89.5	19.5850	-14.1243	24.3613
7	70.0	94.1	20.1277	-13.3540	24.7103
8	75.0	98.7	20.6602	-12.6191	25.0536
9	80.0	103.2	20.9951	-12.4430	25.3894
10	85.0	108.3	20.9124	-13.4767	25.7392
11	95.0	117.1	21.5413	-13.1887	26.3968
12	100.0	121.4	21.8771	-12.9688	26.7165
13	105.0	124.8	22.7363	-11.2664	26.9968
14	110.0	128.6	23.4628	-10.0018	27.2951
15	115.0	131.9	25.0108	-6.5996	27.5724
16	120.0	135.2	26.4372	-3.5647	27.8387
17	125.0	138.4	27.8927	-0.5093	28.0954
18	130.0	143.1	28.3210	-0.3040	28.4435
19	135.0	149.7	27.4265	-3.6279	28.9072
20	140.0	157.9	27.9301	-3.7764	29.4903
21	145.0	164.4	32.6453	6.2344	30.0383
22	150.0	166.9	33.8561	8.6095	30.2129

На рис. 2.44 показана температурная зависимость свободной энергии, на рис. 2.45 - кривые Эйринга, а на рис. 2.46 - зависимость энтропии от температуры.

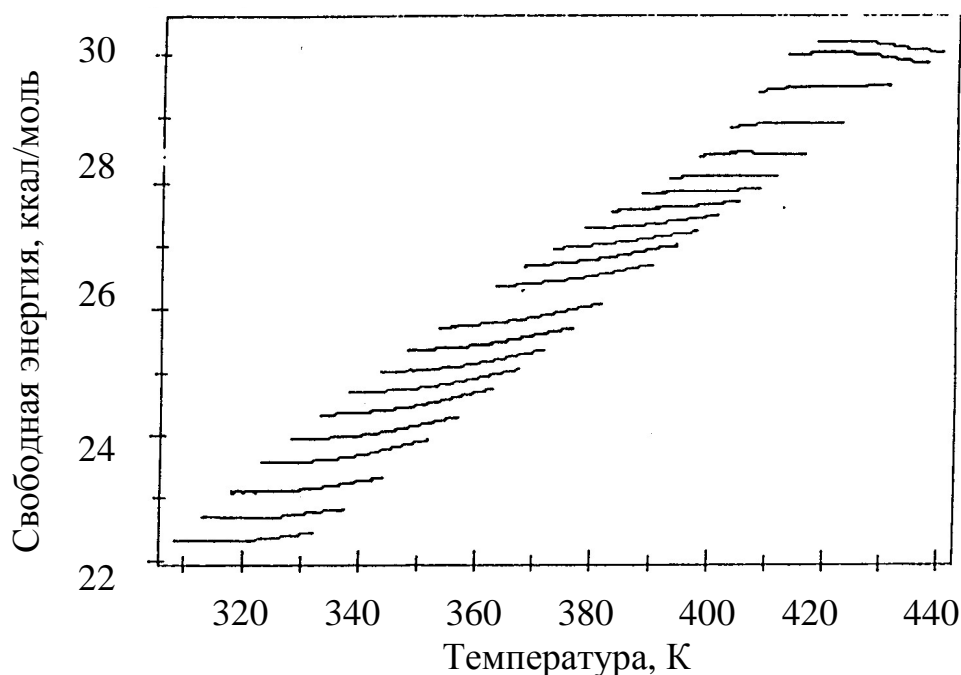


Рис. 2.44. Карта температурной зависимости свободной энергии композита ПВДФ-ВаТiО₃ по данным опытов метода термических окон.

Из графиков на рис. 2.44-2.46 можно выделить следующие особенности.

1) Пики соответствующие элементарным релаксационным модам (рис. 2.41-2.42) не являются вполне классическими, хотя температурная зависимость времени релаксации каждой моды в координатах $\log \tau_i - 1/T$ хорошо аппроксимируются прямой линией (табл. 2.5). К сожалению, высокотемпературные части пиков не идут к нулю, как должно быть согласно теории. Причина заключается в наложении на токи ТСД паразитных токов неизвестной природы, резко увеличивающихся с температурой, начиная от 90...100 °С.

2) Зависимость энергии активации ΔH от температуры поляризации (рис. 2.43) показывает, что общий характер этих кривых одинаков при разных содержаниях ВаТiО₃, хотя в численных значениях имеются различия. В диапазоне 20...50 °С ΔH мало зависит от температуры и соответствует значениям $1,15 \pm 0,05$ эВ. В районе 65...80 °С ΔH достигает минимума в 1,05...1,07 эВ, а затем резко возрастает до максимума при 110 °С, соответствующего значениям 1,3...1,6 эВ, после чего снова уменьшается до обычных величин порядка 1,1...1,2 эВ.

Такая зависимость $\Delta H(T_p)$ позволяет говорить о наличии, по крайней мере, трех релаксационных процессов, которые можно

связать с объемно-зарядовыми явлениями на межфазных границах и приэлектродными эффектами. Об этом свидетельствует четкая взаимосвязь температур поляризации и максимума пика, разность

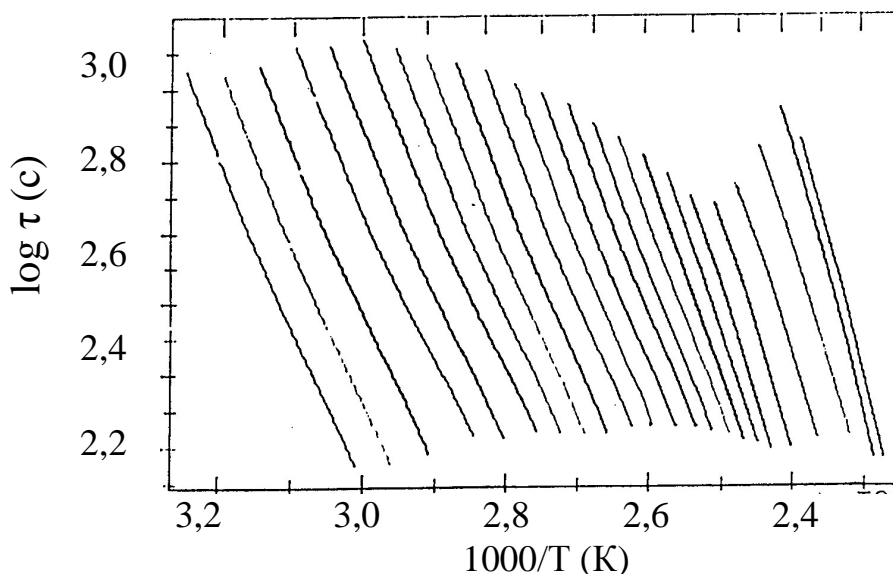


Рис. 2.45. Карта Эйринга релаксационных процессов в композитах ПВДФ+40% ВаТiО₃, полученная на основе метода термических окон

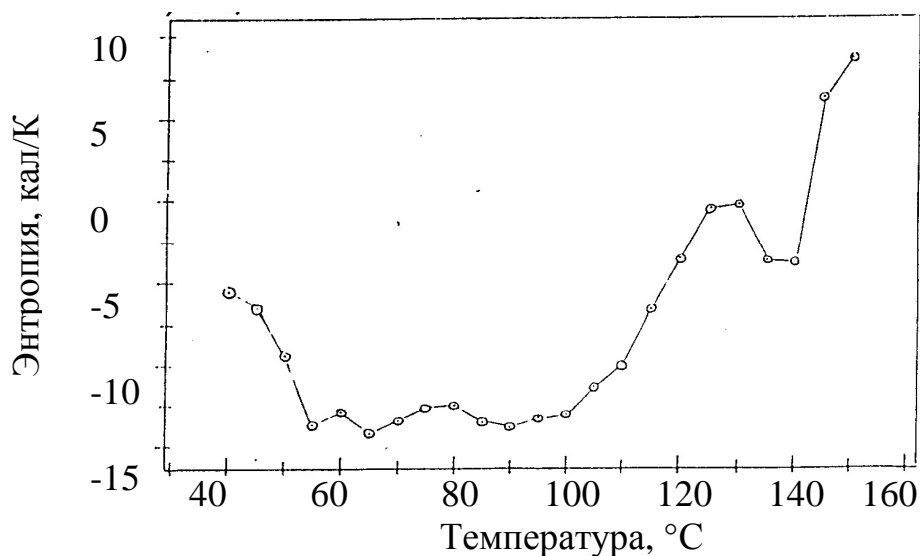


Рис. 2.46. Температурная зависимость энтропии в композитах ПВДФ+40% ВаТiО₃, полученная на основе метода термических окон

между которыми во всем исследованном диапазоне имеет порядок 20 °С. Такими процессами могут быть эффект Максвелла-Вагнера [2.78] на границах полимер-керамика и кристалл - аморфная фаза в полимере. Возможно также, что всплеск на кривых ΔH при 110 °С связан с сегнетоэлектрическим переходом в частицах керамики. На графике температурной зависимости энтропии (рис. 2.46) пик

наблюдается при 120 °С. Эти температуры близки к точке Кюри титаната бария [2.79].

3) Эквивалентная частота экспериментов с термическими окнами находится по формуле

$$f = 0,113 \cdot \beta \cdot \Delta H / 2\pi k T_m^2. \quad (2.71)$$

Расчеты показали, что f имеет порядок $(1,5...1,8) \cdot 10^{-4}$ Гц. Поляризация P_o , связанная с каждым элементарным процессом, рассчитанная по интегралу под пиком тока, колебалась в диапазоне $(1...5) \cdot 10^{-3}$ Кл/м², а инкремент диэлектрической постоянной составлял 100...400. Такие большие значения $\Delta\epsilon$ говорят о том, что существенный вклад в релаксационные процессы композита вносит наполнитель, диэлектрическая постоянная которого намного больше, чем у полимерной матрицы.

Диэлектрическая сила (инкремент диэлектрической постоянной) рассчитывалась по формуле

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = P_o / \epsilon_o E_p. \quad (2.72)$$

4) Анализ релаксационных карт показал, что эффект компенсации не наблюдается в области высокотемпературного пика композита, что свидетельствует о вкладе в этот пик нескольких процессов, как уже отмечалось выше.

2.6.5. Диэлектрическая спектроскопия

Всякие структурные изменения в сегнетоэлектрических полимерах, как и в других видах полимеров, сопровождаются изменением диэлектрической постоянной. Поэтому диэлектрическая спектроскопия, то есть изучение частотной и температурной зависимостей диэлектрической постоянной и параметров, соответствующих этим зависимостям релаксационных процессов, является важным методом изучения структурных переходов и молекулярной подвижности в сегнетоэлектрических полимерах.

Физическая структура сегнетоэлектрических полимеров гетерогенная, так как наряду с кристаллической фазой имеется и аморфная фаза. Из термодинамики макромолекулярных систем

известно, что им присущ полиморфизм (например, α - β - и γ - фазы в ПВДФ). Возможны также различные агрегатные состояния аморфной фазы и переходы из одного состояния в другое. Например, переход аморфной фазы из стеклообразного в вязко-эластичное резиноподобное состояние происходит в ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) при температуре стеклования $T_g = -48^\circ\text{C}$ и связан с крупномасштабными изменениями надмолекулярной структуры. Это наиболее важный структурный переход в аморфной фазе полимеров.

При некоторых переходах не происходит крупномасштабных перестроек, а изменяется только локальная подвижность частей молекул, таких как боковые группы или сегменты главной цепи. Такие переходы также сопровождаются изменением диэлектрической проницаемости ϵ' , фактора потерь и могут быть идентифицированы методами диэлектрической спектроскопии.

Процессы диэлектрической релаксации обусловлены запаздыванием поляризации по отношению к полю. Характеристическое время этого процесса (время релаксации) во многих случаях экспоненциально зависит от температуры

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/kT), \quad (2.73)$$

где τ_0 - постоянная; Q - энергия активации; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Если в релаксации участвует только один вид диполей, то разумным является предположение Дебая о пропорциональности скорости изменения поляризации расстоянию до стационарного состояния поляризации

$$dP/dt = (1/\tau)[P_s - P(t)], \quad (2.74)$$

где P_s - стационарная (статическая) поляризация.

Оптическая составляющая поляризации P_∞ устанавливается почти мгновенно и ее следует отделить от статической дипольной медленно устанавливающейся поляризации P_{ds} . Поэтому дифференциальное уравнение электрической релаксации (2.74) следует записать в виде

$$\tau(dP_d/dt) + P_d = P_{ds} = P_s - P_\infty. \quad (2.75)$$

В случае линейных диэлектриков

$$P_s = \varepsilon_o (\varepsilon_s - 1)E, \quad (2.76)$$

$$P_\infty = \varepsilon_o (\varepsilon_\infty - 1)E \quad (2.77)$$

где ε_∞ - оптическая диэлектрическая постоянная ($\varepsilon_\infty = n^2$, где n - показатель преломления).

Подставляя (2.76) и (2.77) в уравнение (2.75), получаем

$$\tau(dP_d / dt) + P_d = \varepsilon_o (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E. \quad (2.78)$$

Решение уравнения (2.78) зависит от вида функции $E(t)$ и начальных условий. Наиболее простым является случай релаксации при $E = E_o = \text{const}$ и

$$P_d(0) = 0. P_d(t) = P_{ds}[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (2.79)$$

Общее решение уравнения (2.78) для периодического поля

$$E^*(t) = E_o \exp(i\omega \cdot t), \quad (2.80)$$

можно представить в виде комплексной дипольной поляризации

$$P_d^*(t) = P_o \exp(-t/\tau) + [\varepsilon_o (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau)]E^*(t). \quad (2.81)$$

При измерениях на переменном токе первым членом можно пренебречь при $t \gg \tau$. Выражение в квадратных скобках не зависит от времени и является характеристикой вещества.

Вводится понятие комплексной диэлектрической постоянной

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau). \quad (2.82)$$

Выделяя действительную и мнимую части $\varepsilon^*(\omega)$, получаем

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (2.83)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (2.84)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad (2.85)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon', \quad (2.86)$$

$$\operatorname{tg} \delta = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau / (\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2). \quad (2.87)$$

где $\operatorname{tg} \delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь.

Принцип диэлектрической спектроскопии заключается в нахождении релаксационных параметров, таких как время релаксации τ , энергия активации Q , проводимость g , статическая диэлектрическая постоянная ε_s , из частотных и температурных зависимостей ε' , ε'' и $\operatorname{tg} \delta$. Например, время релаксации можно найти по положению пика ε'' , а энергию активации по температурному сдвигу этого пика.

Существует несколько экспериментальных методов диэлектрической спектроскопии и идентификации релаксационных процессов. В настоящей работе рассмотрены три основных метода:

- 1) Метод ступенчатого напряжения и абсорбционного тока;
- 2) Метод переменного напряжения при изменяющейся частоте и постоянной температуре, выбранной в качестве параметра;
- 3) Метод переменного напряжения при изменяющейся температуре и постоянной частоте.

В первом методе на образец подается ступенька напряжения и регистрируется изменение во времени абсорбционного тока. Поскольку ступенчатая функция содержит очень широкий спектр частот, то абсорбционный ток содержит информацию, необходимую для реконструкции диэлектрического спектра в широком диапазоне $10^{-4} \dots 10^{10}$ Гц.

Установлено, что для большинства диэлектриков абсорбционный ток уменьшается по степенному закону Гобкинсона

$$I(t) = I_0 t^{-n}, \quad (2.88)$$

где $0 < n < 2$.

Преобразование тока в диэлектрический спектр впервые предложил Хамон [2.80], и соответствующие уравнения имеют вид

$$\varepsilon''(\omega) = I(t) / C_0 V_0 \omega = g(t) / \varepsilon_0 \omega, \quad (2.89)$$

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \varepsilon''(\omega) \operatorname{tg}(\pi \cdot n / 2), \quad (2.90)$$

$$\omega \cdot t = \pi / 5, \quad (2.91)$$

где C_o - емкость образца, V_o - величина ступеньки напряжения, $g(t)$ - эффективная проводимость.

Усовершенствованное выражение для ωt имеет вид

$$\omega t = [\Gamma(1 - Z) \operatorname{cjs}(Z\pi/2)]^{-1/Z}, \quad (2.92)$$

где Γ - гамма-функция, $Z = 1 - b$ для $t/\tau_o \ll 1$, $\omega\tau_o \gg 1$ и $Z = 1 + b$ для $t/\tau_o \gg 1$, $\omega\tau_o \ll 1$.

При $1 < Z \leq 2$ формулы (2.91) и (2.92) совпадают.

Для расчета спектра на экспериментальном графике $I(t)$ фиксируют какую-нибудь точку t_l , вблизи которой находят показатель степени в уравнении (2.88), и по формуле (2.91) определяют частоту ω_l . По формулам (2.89) и (2.90) рассчитывают $\varepsilon'(\omega_l)$ и $\varepsilon''(\omega_l)$.

Изменяя t в широком диапазоне времен, получают спектр диэлектрической постоянной $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$.

Блок-схема использованной нами установки для проведения диэлектрической спектроскопии с использованием частоты как независимой переменной, а температуры как параметра, показана на рис. 2.47.

Образец помещался в специальной ячейке на горизонтальную металлическую поверхность, служащую одним из электродов. Второй электрод диаметром 18 мм вместе с охранным кольцом диаметром 20 мм прижимался к образцу с помощью микрометрического винта.

Ячейка с образцом помещалась в прецизионный автоматический термостат ТО-19 фирмы Андо Электрик с возможностью установки и поддержания постоянной температуры с точностью $\pm 0,5$ °С в диапазоне от -70 до +200 °С. Охлаждение осуществлялось с помощью жидкого углекислого газа. В качестве основного измерительного прибора использован автоматический анализатор импеданса 4192А фирмы Хьюлетт-Паккард. Диапазон частот при измерениях составлял $100 \dots 5 \cdot 10^5$ Гц. На каждой из фиксированных 120 частот автоматически находились такие релаксационные параметры как

$\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$, $g(\omega)$, $\operatorname{tg} \delta$. Управление работой установки и обработка экспериментальных данных проводились с помощью компьютера. Для измерений на инфранизких частотах до 10^{-2} Гц использовали

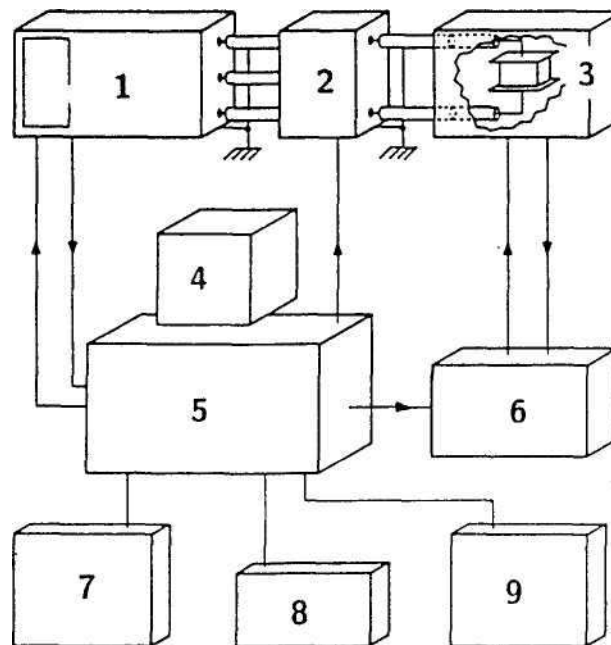


Рис.2.47. Блок-схема метода диэлектрической спектроскопии
 1 - анализатор импеданса, 2 - согласующая ячейка, 3 - термостат с держателем образца, 4 - дисплей, 5 - компьютер, 6 - устройство автоматического регулирования температуры, 7 - плоттер, 8 - клавиатура компьютера, 9 - принтер.

анализатор импеданса CI-1260 фирмы Шломбергер, соединенный с компьютером через интерфейс фирмы Челси Дайэлектрик. Однако в этом случае получали данные только при комнатной температуре.

Третий метод диэлектрической спектроскопии при постоянной частоте и изменяющейся температуре был использован для исследования нелинейных свойств диэлектрической постоянной и описан в следующем параграфе.

2.6.6. Температурно-частотная спектроскопия полимерных сегнетоэлектриков и композитов

Поведение поляризации в большинстве конденсированных систем можно охарактеризовать распределением времен релаксации [2.44, 2.81, 2.82]. Это означает, что комплексная диэлектрическая постоянная, характеризующая поведение системы в гармонических полях, может быть записана как

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \int_{\tau=0}^{\infty} [g(\ln \tau) d \ln \tau] / (1 + i\omega\tau), \quad (2.93)$$

где $\int_{\tau=0}^{\infty} g(\ln \tau) d \ln \tau = 1$ и $g(\ln \tau)$ - функция распределения. Если $g(\ln \tau)$ заменить δ - функцией, то (2.93) превращается в выражение для одного времени релаксации

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau). \quad (2.94)$$

Если $g(\ln \tau)$ представляет собой набор δ -функций, то получаем

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \sum_k q_k / (1 + i\omega\tau_k), \quad (2.95)$$

Много внимания уделяется тому, чтобы из экспериментальных результатов получить информацию о функции распределения, хотя она не всегда имеет физический смысл [2.82, 2.83]. Важную качественную информацию можно получить из диаграммы Коула-Коула. В случае одного времени релаксации

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2), \quad (2.96)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2). \quad (2.97)$$

Из (2.96) и (2.97) видно, что на графике $\varepsilon''(\varepsilon')$ точки лежат на полуокружности диаметром $d = \varepsilon - \varepsilon_\infty$. Если имеется распределение времен релаксации, то диаграмма уплощается. В случае распределения времен релаксации было предложено несколько аналитических выражений для комплексной диэлектрической постоянной, так чтобы экспериментальные данные соответствовали этим эмпирическим выражениям. По величине параметров подгонки можно судить о распределении времен релаксации. В исходном уравнении (2.93) имеются три параметра $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_\infty$, ω и τ . В приближении Коула-Коула вводится четвертый параметр

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) / [(1 + i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]. \quad (2.98)$$

При $\alpha = 0$ выражение (2.98) превращается в (2.94). При $\alpha < 0$ мнимая часть ε^* находится как

$$\varepsilon''(\omega) = [(\varepsilon - \varepsilon_\infty) \cos(\alpha\pi/2)] / 2[\cosh\{(1 - \alpha) \ln(\omega\tau_o)\} + \sinh(\alpha\pi/2)]. \quad (2.99)$$

В приближении Коула-Дэвидсона используется формула

$$\varepsilon^*(\omega) = (\varepsilon - \varepsilon_\infty) / [(1 + i\omega\tau_o)^\beta]. \quad (2.100)$$

ε'' находится в этом случае по формуле

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon - \varepsilon_\infty)(\cos \varphi)^\beta \cos \beta\varphi, \quad (2.101)$$

где $\varphi = \arctg(\omega\tau_o)$.

Дальнейшим усложнением эмпирической формулы для ε^* является выражение Гавриляка-Негами [2.83]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) / [(1 + i\omega\tau_o)^{1-\alpha}]^\beta. \quad (2.102)$$

Выражение (2.102) является обобщением формул Коула-Коула (2.98) и Коула-Дэвидсона (2.100). Количество параметров подгонки здесь увеличено на один. Уравнение для ε'' имеет вид

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \sin \beta\varphi / \{1 + 2(\omega\tau_o)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau_o)^{2(1-\alpha)}\}^{\beta/2}, \quad (2.103)$$

где $\varphi = \arctg\{(\omega\tau_o)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2) / [1 + (\omega\tau_o)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)]\}$.

Были предложены еще несколько выражений для ε'' . Так, приближение Фуосса-Кирквуда имеет вид

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_m'' \sec h(\alpha \ln \omega\tau_o), \quad (2.104)$$

где $\varepsilon_m'' = (1/2)\alpha(\varepsilon - \varepsilon_\infty)$ - величина максимума ε'' , α - параметр подгонки ($0 < \alpha < 1$).

Ионшер в работе [2.82] предложил следующее выражение для ε''

$$\varepsilon'' = A / [(\omega / \omega_1)^{-m} + (\omega / \omega_2)^{1-n}], \quad (2.105)$$

где $0 < m \leq 1$, $0 \leq n < 1$. Параметры ω_1 , ω_2 , n определяют низкочастотное и высокочастотное поведение группы релаксаторов.

В случае одного времени релаксации отклик на ступенчатое изменение напряжения характеризуется экспоненциальной функцией

$$f(t) = \exp(-t/\tau). \quad (2.106)$$

Для реальных систем с распределением времен релаксации Вильямс и Ваттс предложили растянутую экспоненту

$$f(t) = \exp[-(t/\tau)^\gamma], \quad 0 < \gamma \leq 1. \quad (2.107)$$

Одно время релаксации соответствует случаю одинаковых невзаимодействующих диполей. Однако, чем взаимодействие сильнее, то есть, чем более кооперативен процесс, тем сильнее система отклоняется от дебаевской.

В последнее время интенсивно обсуждается кластерная модель, согласно которой имеются области (кластеры), внутри которых диполи взаимодействуют довольно сильно. В то же время, взаимодействие между кластерами слабее, чем между диполями внутри одного кластера. Представление о характере взаимодействия можно получить из величины коэффициентов α и β в модели Гавриляка-Негами [2.83]. Этим коэффициентам соответствуют числа n и m , характеризующие интенсивность взаимодействия между кластерами и внутри кластера соответственно. Коэффициенты n и m находятся по формулам

$$m = 1 - \alpha; \quad n = \beta(1 - \alpha). \quad (2.108)$$

Коэффициент m описывает низкочастотное поведение пика релаксации $\varepsilon''(\omega)$, а n - высокочастотное.

Степень растянутости экспоненты в выражении (2.103) зависит от величины коэффициента γ . Его можно найти из формы экспериментального пика $\varepsilon''(\omega)$ по формуле

$$\gamma = 1,14/w, \quad (2.109)$$

где w - число декад, соответствующих полуширине пика. В случае одного времени релаксации (дебаевский пик) $w = 1,14$.

В соответствии с общей теорией скоростей процессов Эйринга температурная зависимость времени релаксации должна быть экспоненциальной

$$\tau(T) = \tau_o \exp(Q/kT), \quad (2.110)$$

где Q - энергия активации процесса. В полимерах это соотношение выполняется, если релаксация связана с вращением боковых групп или локальными движениями главной цепи. В то же время, для основного перехода стекло - резина оно не выполняется.

Принято считать, что имеется некоторое распределение энергий активации или характеристического времени τ_o . Эта особенность отражается разными способами в полуэмпирических уравнениях Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ), Фойгеля-Фулчера, уравнении свободного объема Дулитла и в уравнении Адама-Гиббса, основанного на квазирешеточной теории [2.84]. Наиболее близким к экспериментальным работам является уравнение ВЛФ, имеющее вид

$$\tau = \tau_o \exp\{-[A(T - T_o)/(B + T - T_o)]\}, \quad (2.111)$$

где T_o - температура перехода, $A = 17$ и $B = 51$ - эмпирические универсальные константы. Уравнение (2.111) справедливо для большинства полимеров в высокотемпературной части перехода до $T_{max} = T_g + 100$ °С.

Для обозначения переходов (релаксационных процессов) в полимерах обычно пользуются греческими буквами α , β , γ и т.д., начиная с наиболее высокотемпературного перехода или с перехода при температуре стеклования. В литературе по релаксации в сегнетоэлектрических полимерах нет единообразия. Так, главный структурный переход в аморфной фазе стекло - резина обозначают и как α -, и как β - переход. Поскольку температура стеклования в ПВДФ очень низкая (порядка -45 °С), и имеются более высокотемпературные релаксации, то мы примем следующую систему обозначений: α - высокотемпературная релаксация, β - переход стекло - резина, γ - релаксация при температуре ниже температуры стеклования. Переходы, обусловленные

кристаллической фазой, будут иметь индекс «с». Обычно α - процессы связывают с объемно-зарядовой поляризацией, инжекцией и захватом зарядов, в частности, с межфазной поляризацией Максвелла – Вагнера и приэлектродной поляризацией. Местом локализации зарядов могут быть как межфазные границы, например, изгибы цепей на границах кристаллитов, так и дефекты в кристаллах.

β - переход стекло-резина объясняют, обычно, размораживанием подвижности главной полимерной цепи в аморфной фазе и появлением хаотического (микроброуновского) движения сегментов цепи [2.82]. γ - релаксация обусловлена реориентацией боковых молекулярных групп в стеклообразном состоянии полимера. Идентификация и особенно теоретическое описание релаксационных процессов в полимерах является очень сложной задачей из-за слишком большого числа неизвестных параметров и чрезвычайной сложности структуры, так как полимерные цепи могут закручиваться, переплетаться, укладываться в кристаллиты, сшиваться и т.п.

Релаксационные процессы и структурные переходы в нерастянутых и одноосно растянутых пленках П (ВДФ-ГФП)) и в гомополимере ПВДФ для сравнения были изучены с целью понимания электромеханических свойств этого сегнетоэлектрического сополимера [2.85]. Механический и диэлектрический отклики при стекловании имеют аналогичные температурные зависимости времени релаксации, в то время как механические и диэлектрические процессы в стеклообразном состоянии не связаны друг с другом. Они представляют собой непрерывный процесс размягчения в аморфной фазе и диэлектрическую релаксацию на переменном токе, соответственно. Последнее объясняется конформационными изменениями сегментов ВДФ в ламелях сферолитов, составляющих неполярную кристаллическую фазу. Кроме того, имеется вклад от плавления вторичных кристаллитов, образованных в аморфной фазе при отжиге или хранении. Механически этот переход появляется в нерастянутых и растянутых пленках как ускоренное снижение модуля упругости. Диэлектрически этот переход становится виден как частотно-независимый пик потерь только в растянутых пленках, поскольку растяжение устраняет электрическую релаксацию, которая накладывается на переход в нерастянутых пленках. Плавление вторичных кристаллитов также происходит в гомополимере, хотя и менее выражено из-за более полной первичной кристаллизации.

Из данных по токам ТСД (п. 2.6) известно, что в ПВДФ, П(ВДФ-ТФЭ) и композитах ПВДФ- BaTiO_3 наблюдаются, по крайней мере, три релаксационных процесса, пики которых на инфранизких частотах, соответствующих опытам по ТСД, находятся в следующих диапазонах температур: 50..100 °С (α), – 40...–50 °С (β) и –130...–140 °С (γ). Методом диэлектрической спектроскопии при выбранных значениях температур и частот можно исследовать особенности β - релаксации и частично α - процессов.

На рис. 2.48 показаны графики $\varepsilon''(f)$ прессованного порошка

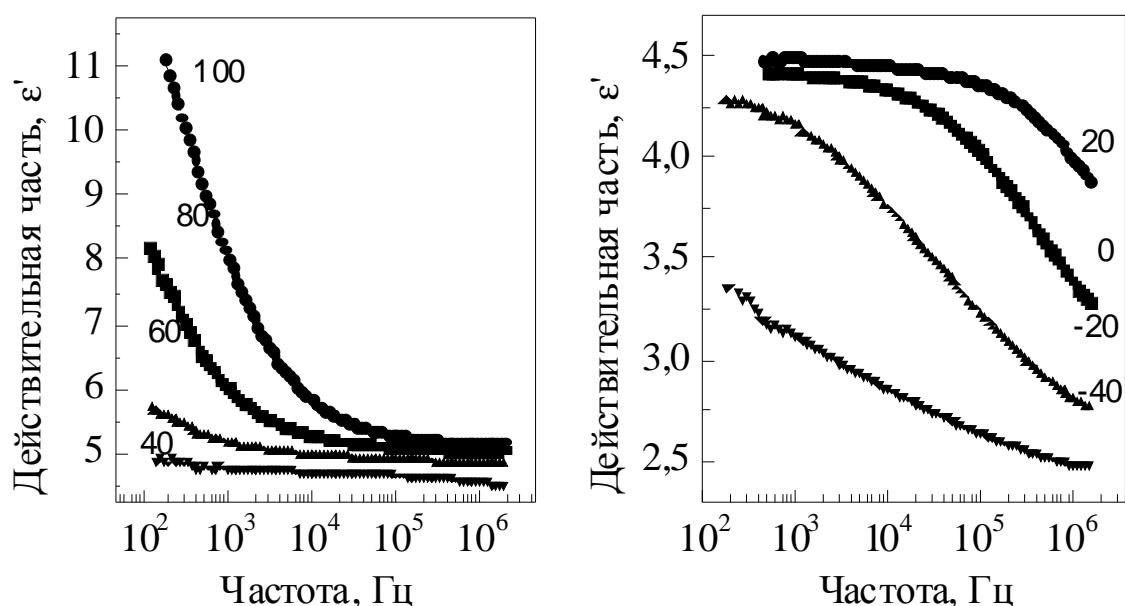


Рис.2.48. Частотная зависимость действительной части комплексной диэлектрической постоянной полимерной матрицы в композите ПВДФ- BaTiO_3 при разных температурах.

ПВДФ, используемого в качестве матрицы в композитах. Отмечается резкое повышение диэлектрической постоянной в области низких частот и высоких температур, обусловленное, вероятно, омической проводимостью на постоянном токе, которая экспоненциально увеличивается с температурой. При –20°С, как видно из рис. 2.48, происходит резкое уменьшение ε' , соответствующее β - релаксации. Наибольшая скорость уменьшения ε' наблюдается при частоте 20... 30 кГц, что в точности соответствует максимуму функции $\varepsilon''(f)$ (рис. 2.49). Инкремент диэлектрической постоянной, соответствующий этой релаксации, составляет ~1,5 по разности высокочастотного и низкочастотного значений ε' при –20°С. При понижении температуры,

как видно из рис. 2. 49, пик $\varepsilon''(f)$ быстро смещается в область низких

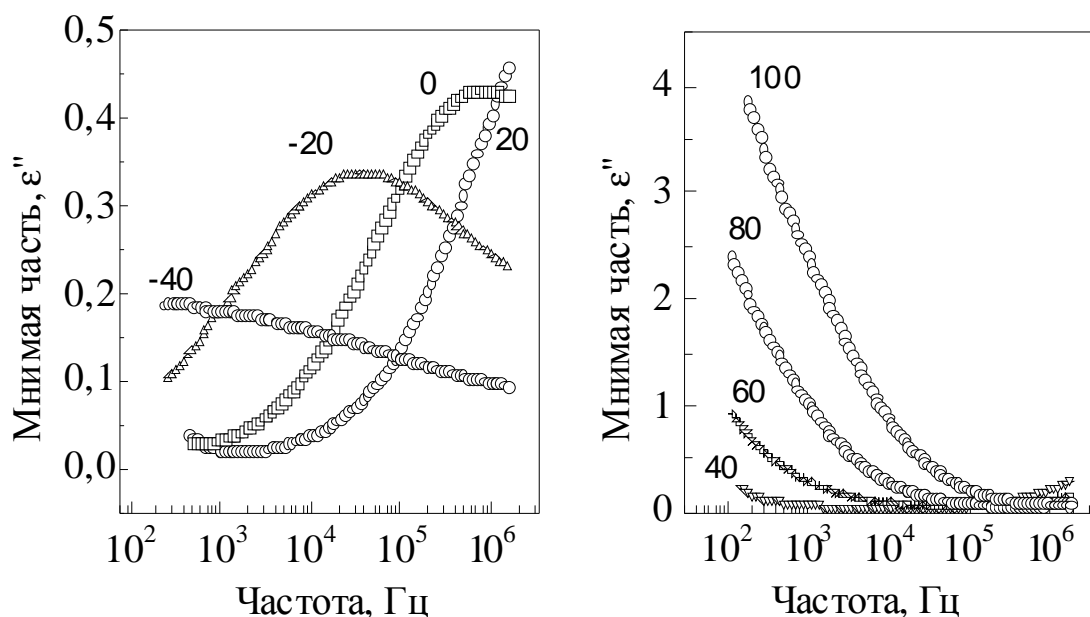


Рис. 2.49. Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической постоянной полимерной матрицы в композите ПВДФ-ВаTiO₃ при разных температурах.

частот, так что при -40°C максимум находится при частоте ниже 100 Гц. При повышении температуры от -20°C до 0°C пик смещается вправо в область более высоких частот и имеет максимум при частоте порядка 500...700 кГц. Повышение температуры приводит к резкому увеличению ε'' в низкочастотной области из-за увеличения потерь, связанных с омической проводимостью.

Графики проводимости в логарифмических координатах (рис. 2.50) в области низких температур могут быть аппроксимированы степенной функцией типа

$$\sigma = \sigma_0 + A(T)\omega^s, \quad (2.112)$$

где σ_0 - проводимость на постоянном токе, $A(T)$ - зависящий от температуры коэффициент пропорциональности, s - показатель степени.

При высоких температурах простая степенная зависимость не выполняется и график $\sigma(f)$ содержит три участка. Очень пологий второй участок, вероятно, связан с независимой от частоты проводимостью. Влияние постоянной проводимости особенно видно при использовании формализма диэлектрического модуля, определяемого как величина, обратная комплексной диэлектрической

проницаемости [2.86, 2.87]. Действительно, на графике частотной зависимости мнимой составляющей модуля (рис. 2.51) четко видны максимумы M'' при 80 °С и 100 °С в области низких частот.

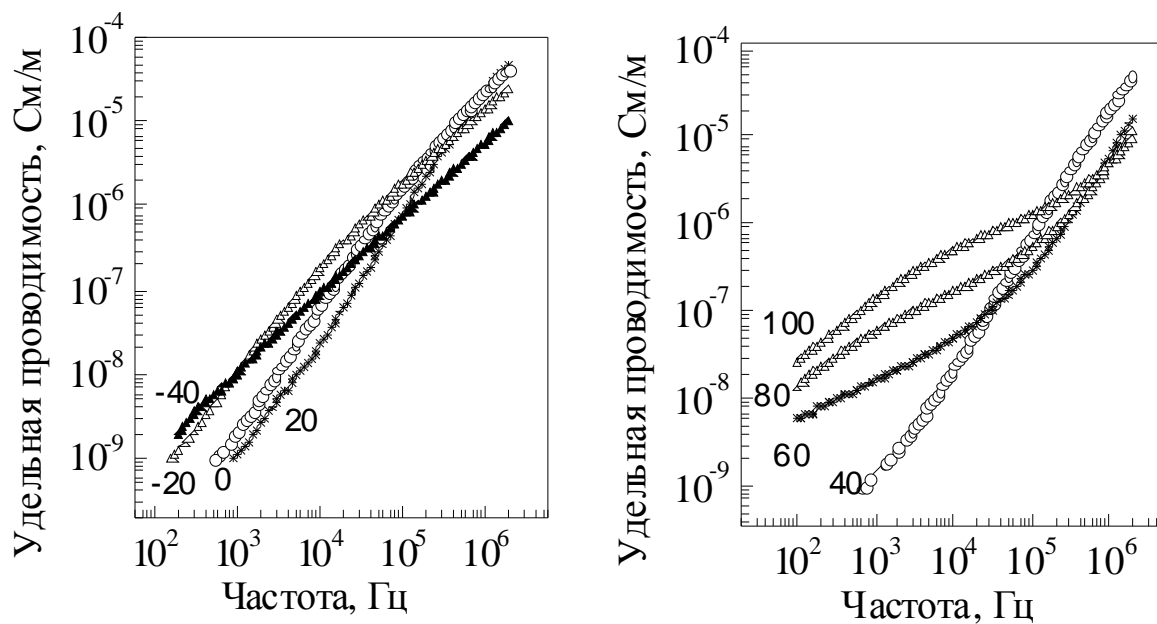


Рис. 2.50. Частотная зависимость удельной проводимости полимерной матрицы в композите ПВДФ-ВаТіО₃ при разных температурах.

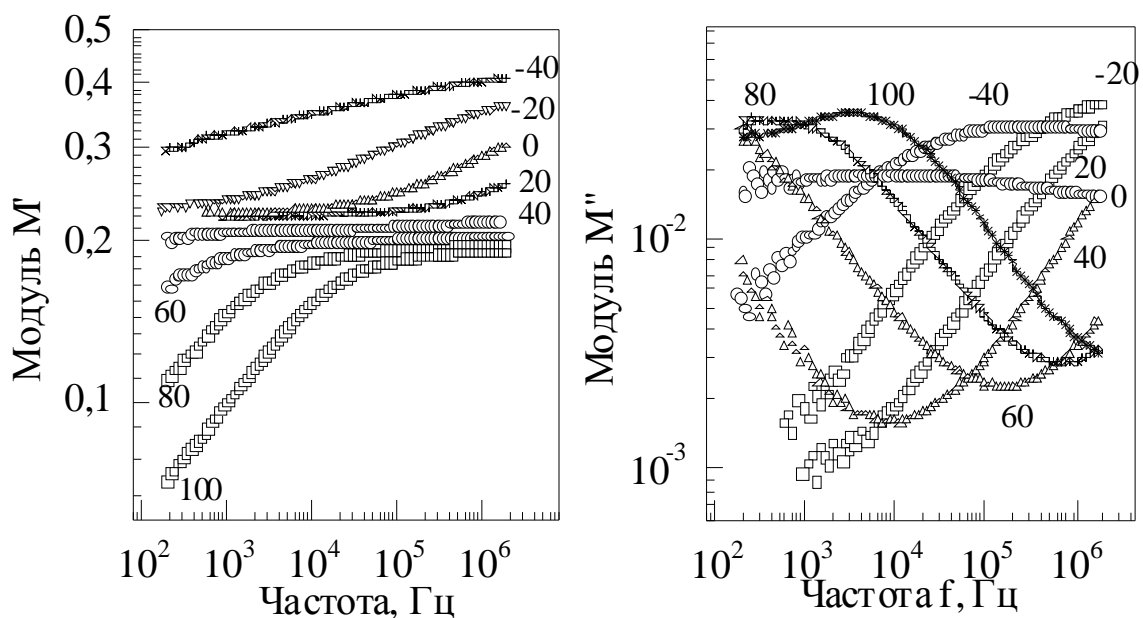


Рис. 2.51. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) части диэлектрического модуля полимерной матрицы в композите ПВДФ-ВаТіО₃ при разных температурах.

На рис. 2.52 и рис. 2.53 показаны зависимости от частоты ϵ' , ϵ'' , σ и $\operatorname{tg} \delta$ композита ПВДФ-ВаТіО₃. По сравнению с полимерной

связующей (рис. 2.48-2.51) отмечается значительное увеличение инкремента диэлектрической постоянной, смещение пика $\varepsilon''(f)$ в область более высоких частот почти на одну декаду и более линейный вид зависимостей $\sigma(f)$ в двойном логарифмическом

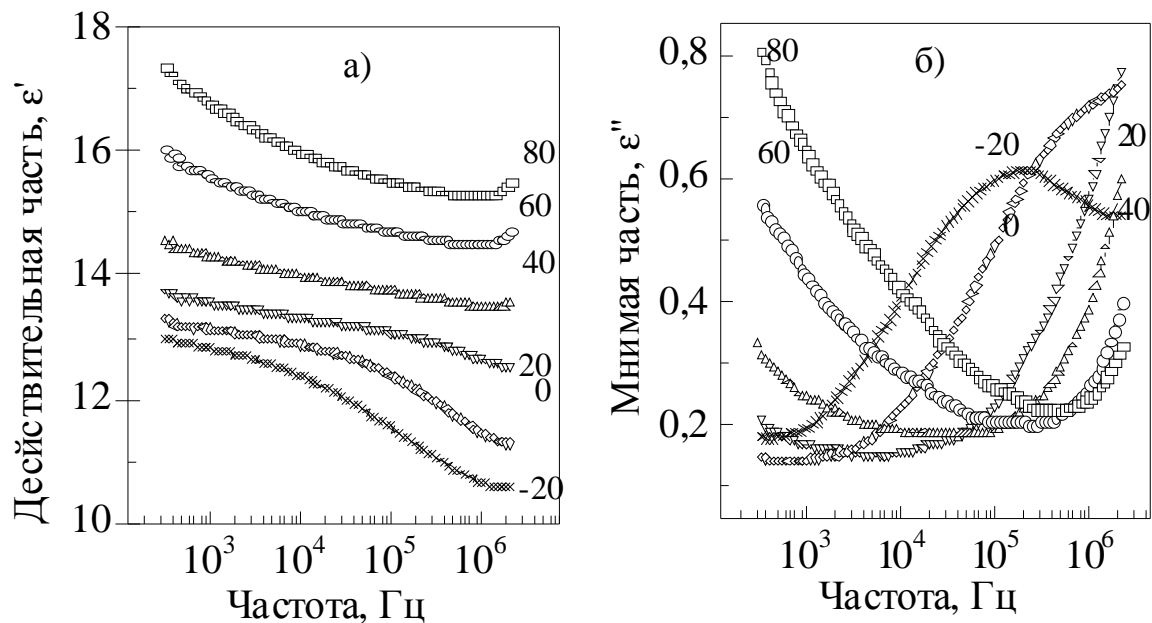


Рис. 2.52. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) части комплексной диэлектрической постоянной композита ПВДФ+ 50% BaTiO₃ при разных температурах.

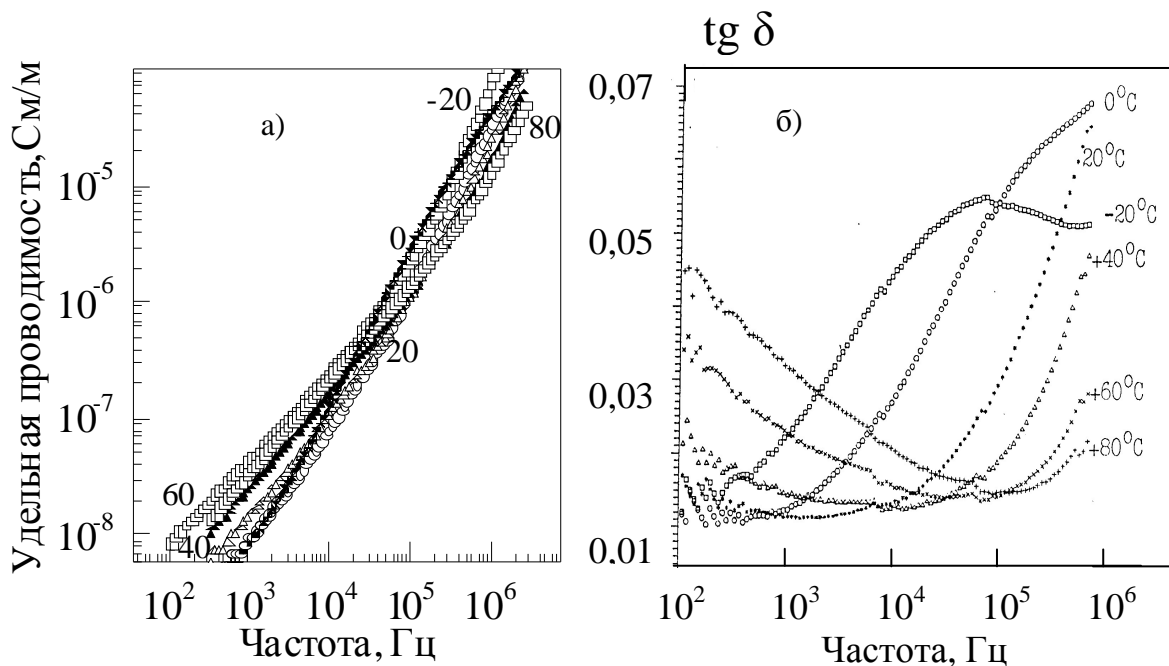


Рис. 2.53. Частотная зависимость удельной проводимости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композита ПВДФ+ 50% BaTiO₃ при разных температурах.

масштабе. Влияние проводимости на ε' и ε'' в области низких частот выражено в композитах значительно слабее, чем в чистом полимере, и максимумы на кривых $M''(f)$ не наблюдаются.

Характер частотных зависимостей диэлектрических параметров в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) всех четырех типов оказался одинаковым. В качестве примера на рис. 2.54 и 2.55 приведены

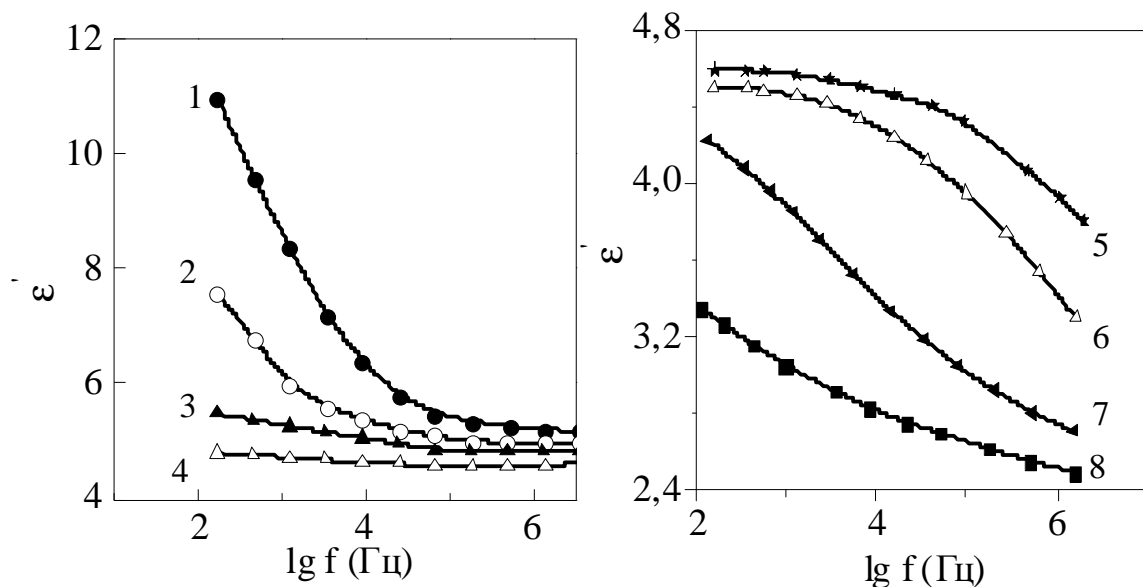


Рис. 2.54. Частотная зависимость действительной части диэлектрической постоянной пленок П(ВДФ-ТФЭ) при разных температурах (°C): 1- 100; 2 – 80; 3 – 60; 4 – 40; 5 – 20; 6 – 0; 7 – -20; 8 – -40.

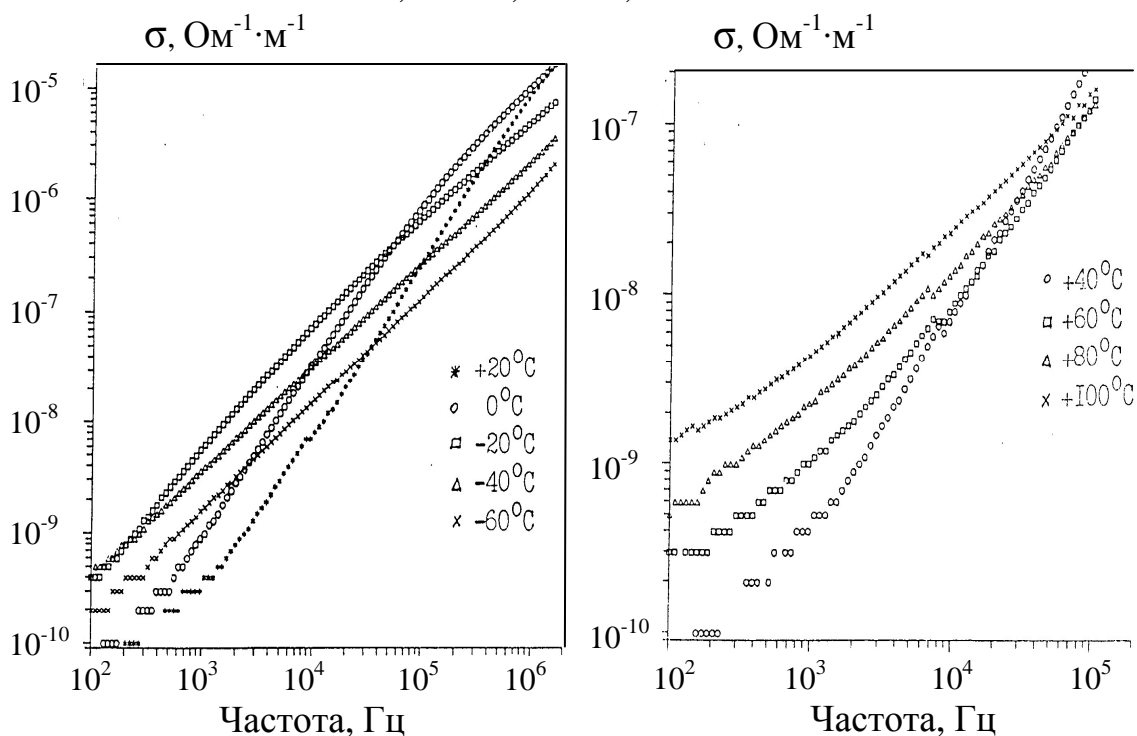


Рис. 2.55. Частотная зависимость удельной проводимости пленок ПВДФ толщиной 30 мкм при разных температурах.

типичные зависимости $\varepsilon''(f)$ и $\sigma(f)$ для ПВДФ. Как и в композитах,

пик релаксации ярко выражен при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Проводимость сложным образом зависит от частоты, но характер ее такой же, как в композитах и в чистой ПВДФ матрице.

Диаграммы Коула-Коула при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2.56) показывают, что во всех исследованных образцах пики релаксации являются недебаевскими, а характеризуются широким распределением времен релаксации. К сожалению, из-за малого количества максимумов на кривых $\varepsilon''(f)$ не удалось определить вид температурной зависимости

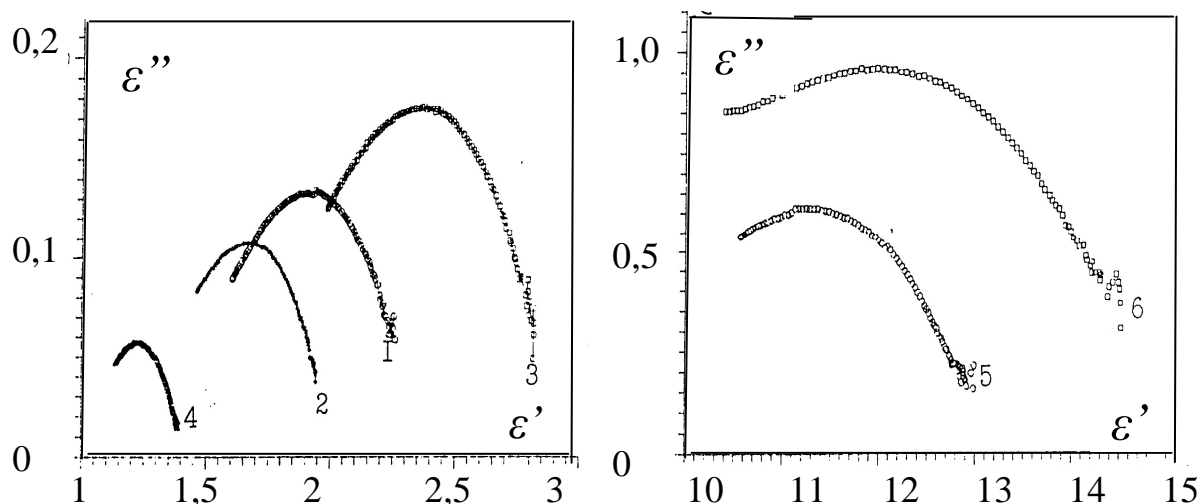


Рис. 2.56. Диаграммы Коула-Коула пленок ПВДФ (1), П(ВДФ-ТФЭ) -30 мкм (2), 50 мкм (3), двуосноориентированного П(ВДФ-ТФЭ) (4), полимерной матрицы (5) и композита ПВДФ- BaTiO_3 (6) при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

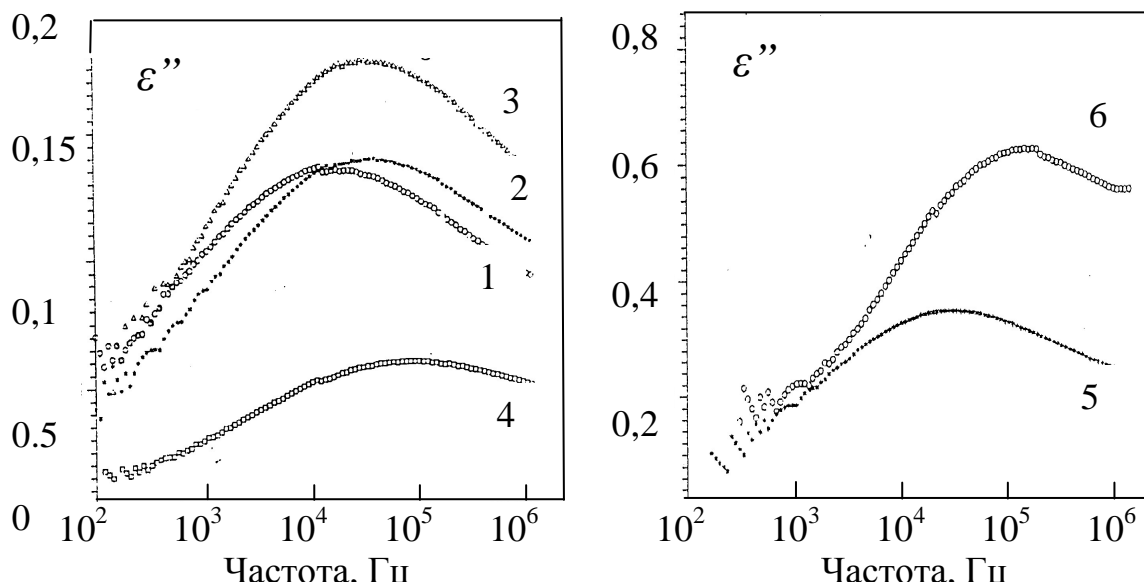


Рис. 2.57. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической постоянной ПВДФ (1), П(ВДФ-ТФЭ) – 30 мкм (2), 50 мкм (3), двуосноориентированного П(ВДФ-ТФЭ) (4), полимерной матрицы (5) и композита ПВДФ- BaTiO_3 (6) при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

времени релаксации, хотя известно, что она не является логарифмической, а скорее соответствует уравнению ВДФ (2.89).

На рис. 2.57 для сравнения показаны пики $\varepsilon''(f)$ всех исследованных групп образцов при температуре -20°C . По положению максимума видно, что наименьшая частота, и соответственно, наибольшее время релаксации, наблюдается в ПВДФ (10 кГц). В сополимерах П(ВДФ-ТФЭ) независимо от количества β -фазы максимум находится при частоте 20...25 кГц, а в двуосно-ориентированных пленках - при 60...70 кГц. Добавление ВаTiO₃ в полимерную матрицу ПВДФ сдвигает пик релаксации с 30 кГц до 200 кГц.

Обсуждение полученных результатов будем проводить в рамках современных представлений о релаксационных явлениях в полимерах [2.44,2.82].

Представляет, прежде всего, интерес анализ перехода "стекло - резина" в аморфной фазе сегнетоэлектрических полимеров и композитов на основе этих полимеров по данным токов ТСД и по положению пика $\varepsilon''(f)$.

Сравнение графиков на рис. 2.37, 2.49 и 2.52б показывает, что в композитах этот переход происходит несколько быстрее, так как ему соответствует более низкая температура пика ТСД и более высокая частота пика ε'' . Это свидетельствует о том, что наполнитель оказывает слабое пластифицирующее действие на полимер [2.88].

Кроме того, добавление наполнителя в полимер, как видно из сравнения графиков рис. 2.57, несколько расширяет пик стеклования, указывая на то, что распределение времен релаксации становится более широким, вероятно, за счет дополнительных неоднородностей. Это влияние не очень сильное, так как в контакте с частицами керамики в композите находится только небольшая часть полимера.

Из рис. 2.57 следует, что β -релаксация в П(ВДФ-ТФЭ) особенно в двуосноориентированных пленках проходит быстрее, чем в гомополимере ПВДФ, то есть дополнительные группы $-\text{CF}_2-$ тоже действуют как пластификатор.

Экспериментальные данные показывают, что имеется четкое соответствие между графиками $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$. Если при данной температуре релаксация находится вне диапазона исследованных частот, то есть кривая $\varepsilon''(\omega)$ не содержит максимума, то зависимость $\varepsilon'(\omega)$ слабая и монотонная. Если же, как это наблюдается на всех образцах при -20°C , $\varepsilon''(\omega)$ проходит через максимум, то наблюдается

резкое уменьшение ε' , причем скорость уменьшения наибольшая в точке максимума ε'' .

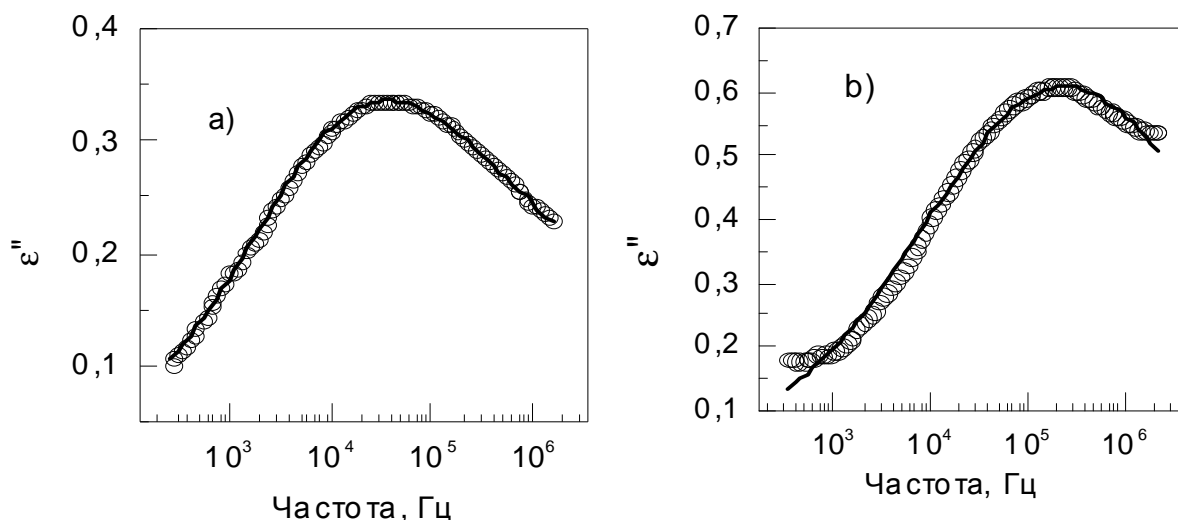


Рис. 2.58. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической постоянной для полимерной матрицы (а) и композита ПВДФ-ВаТiО₃ (б) при -20°С по данным эксперимента (белые кружки), а также по формулам Коула-Коула (линия) и Гавриляка_Негами (черные кружки).

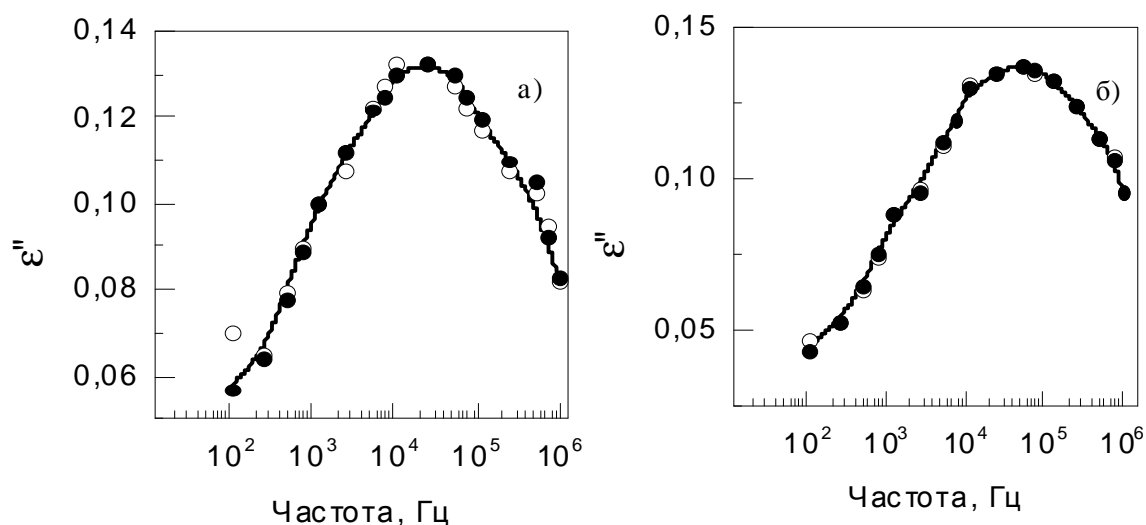


Рис. 2.59. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической постоянной для пленой ПВДФ (а) и П(ВДФ-ТФЭ) (б) при -20°С по данным эксперимента (белые кружки), а также по формулам Коула-Коула (линия) и Гавриляка_Негами (черные кружки).

β -релаксация, связанная с переходом "стекло - резина", быстро смещается в сторону высоких частот с увеличением температуры. Так, в опытах по ТСД этот переход наблюдается при -45...-48°С и частоте порядка 10^{-3} Гц. В опытах по релаксационной спектроскопии пик ε'' при -20 °С наблюдается уже при частотах порядка 10...30 кГц

(рис. 2.57), а при температуре 0 °С максимум потерь находится вне диапазона измерений, то есть на частотах более 5 МГц.

Во многих диэлектриках при низких частотах наблюдается плато проводимости, то есть она не зависит от частоты, что соответствует проводимости на постоянном токе [2.87]. В ПВДФ и сополимерах этого не наблюдается, хотя наклон кривых $\sigma(f)$ уменьшается с ростом температуры (рис. 2.50, 2.53а, 2.55).

Проведем более подробный анализ формы пиков $\varepsilon''(f)$ при -20 °С (рис. 2.57-2.59). По полуширине пиков видно, что они являются недебаевскими, так как полуширина занимает более, чем 1,14 декады. Это свидетельствует о том, что имеется не одно время релаксации, а распределение времен, обусловленное либо распределением энергий активации, либо частотного фактора. Степень растянутости γ составляет 0,3...0,5 (в случае дебаевского пика $\gamma=1$)

С помощью специальной компьютерной программы произведена подгонка экспериментальных данных рис. 2.57 под теоретические формулы Коула-Коула (2.81) и Гавриляка-Негами (2.85). Результаты подгонки показаны на рис. 2.58-2.59 и в табл. 2.7. Из полученных данных следует, что модель Гавриляка-Негами [2.83] в большей степени соответствует экспериментальным данным и отражает наблюдаемую на опыте несимметричность пика релаксации. Коэффициенты формы пика n и m , рассчитанные согласно модели Гавриляка-Негами по формулам (2.90), приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Параметры подгонки экспериментальных данных по спектрам мнимой части диэлектрической постоянной при -20 °С под модели Коула - Коула и Гавриляка – Негами

Модель	Параметр	ПВДФ 30 мкм	П(ВДФ -ТФЭ) 30 мкм	П(ВДФ -ТФЭ) 50 мкм	П(ВДФ -ТФЭ) 15 мкм	ПВДФ матрица 0,2 мм	ПВДФ +BaTiO ₃
Коула-Коула	$\Delta\varepsilon$	0,9396	0,9228	1,1974	0,3697	2,0391	6,7112
	α	0,6477	0,6296	0,6346	0,6119	0,5888	0,6437
Гавриляка-Негами	$\Delta\varepsilon$	0,9634	0,9688	1,2573	0,3832	2,1176	7,1288
	α	0,6227	0,6010	0,6139	0,5953	0,5617	0,6208
	β	0,7543	0,6879	0,7146	0,7851	0,7290	0,6929
Коэффициенты формы	m	0,3773	0,3990	0,3861	0,4047	0,4383	0,3792
	n	0,2846	0,2745	0,2759	0,3177	0,3195	0,2627

Соотношение между ними ($m > n$) показывает, что внутрикластерные взаимодействия между релаксирующими диполями преобладают над межкластерными взаимодействиями.

Из данных рис. 2.49, 2.52, 2.54 следует, что при понижении температуры пик $\varepsilon''(f)$ расширяется. По-видимому, в этом сказывается влияние кристаллической фазы, так как в чисто аморфных полимерах такое явление не наблюдается, хотя механизм этого влияния неясен.

Таким образом, в определенных условиях, зависящих от температуры и частоты, в сегнетоэлектрических полимерах на основе ПВДФ, сополимерах П(ВДФ-ТФЭ) и композитах ПВДФ-ВаTiO₃ наблюдается релаксационный процесс, который обусловлен кооперативным разупорядочением, подобным постепенному плавлению. Аморфная фаза полимера из стеклообразного состояния за счет хаотического микроброуновского движения сегментов главной полимерной цепи переходит в резиноподобное вязкое состояние (β -релаксация). О кооперативном характере релаксации свидетельствует недебаевская форма пика $\varepsilon''(f)$ и тока ТСД. Возможно также, что в β -релаксацию вносит вклад молекулярная подвижность в промежуточных граничных областях между аморфной фазой и кристаллитами, которые образованы в результате изгибов полимерных цепей на 180°.

2.6.7. Методика расчета диэлектрической проницаемости аморфной и кристаллической фазы ПВДФ

Несмотря на многочисленные исследования, точные величины диэлектрической проницаемости ПВДФ неизвестны, т.к. сообщаемые величины находятся в диапазоне от 2 до 30 в зависимости от способа измерения или методики расчетов, технологии получения, структуры и состава образцов. Например, разные авторы приводят такие значения ε для полукристаллического (50%) ПВДФ при комнатной температуре: 6,2 [2.89], 7,3...9,3 [2.90], 10 [2.91], 12...13 [2.92], 12...16 [2.93], 13 [2.94], 15 [2.95], 16 [2.96]. В одной работе [2.97] рассчитывались диэлектрические постоянные аморфной ε_a и кристаллической ε_c фаз ПВДФ и получены величины $\varepsilon_a=8...13$, $\varepsilon_c=2,2...3,5$. Фурукава [2.98] нашел, что ε является функцией приложенного поля, а именно, $\varepsilon=19$ при нулевом поле, $\varepsilon=9$, когда

сегнетоэлектрическая поляризация достигает насыщения и $\varepsilon=30$, когда поляризация равна нулю вблизи коэрцитивного поля.

Все компоненты поляризации в несегнетоэлектрической фазе ПВДФ линейны, в то время как в сегнетоэлектрической фазе сегнетоэлектрическая нелинейная компонента P_f складывается с электронной и дипольной компонентами. Поляризация P в линейных диэлектриках пропорциональна приложенному полю

$$P = \varepsilon_o (\varepsilon - 1) E, \quad (2.113)$$

где ε_o – диэлектрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость образца.

Из теории диэлектриков известно, что ε зависит от концентрации атомов n_a и диполей n_d , атомной поляризуемости α , статического дипольного момента p и температуры T [2.56]

$$\varepsilon = 1 + \frac{1}{\varepsilon_o} \left(n_a \alpha + \frac{n_d p^2}{3kT} \right), \quad (2.114)$$

где k – постоянная Больцмана.

Известно также [2.94], что дипольный момент звеньев $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ в ПВДФ равен $p=7,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, в то время как масса диполя $m_d=9 \cdot 10^{-26}$ кг. Также известно, что плотности аморфной и кристаллической фаз в ПВДФ различны ($\rho_a=1,68$ г/см³, $\rho_c=1,93$ г/см³) и, следовательно, концентрации диполей также неодинаковы ($n_{cr}=2,1 \cdot 10^{28}$ м⁻³ и $n_{am}=1,8 \cdot 10^{28}$ м⁻³). Концентрации атомов в кристаллической и аморфной фазах легко рассчитаны, как $n_{cr}'=1,26 \cdot 10^{29}$ м⁻³ и $n_{am}'=1,08 \cdot 10^{29}$ м⁻³. Атомную поляризуемость обычно рассчитывают, как $\alpha = 2\pi \cdot \varepsilon_o r^3$, где $r \approx 10^{-10}$ м – радиус атома.

Подставив в уравнение (2.114) приведенные выше величины, получим значения для диэлектрических постоянных аморфной и кристаллической фаз при комнатной температуре $\varepsilon_a=11,3$, $\varepsilon_c=12,9$. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с величинами диэлектрических постоянных в ПВДФ, приведенными в работах [2.90,2.91].

В аморфной фазе ПВДФ содержатся диполи $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, которые под действием внешнего поля до некоторой степени ориентируются,

создавая некоторую дополнительную поляризацию P' , пропорциональную напряженности поля. Поляризация P' является обратимой, т.е. она полностью исчезает при нулевом поле, аналогично электронной и дипольной компонентам полной поляризации. Федосов и фон Сеггерн [2.99] установили, что в ПВДФ имеется обратимая компонента поляризации, составляющая $1,6 \text{ мкКл/см}^2$ при $E=160 \text{ МВ/м}$. Если предположить, что поляризация P' является ответственной за эту компоненту поляризации, то ее влияние может быть учтено как дополнительная часть диэлектрической постоянной в аморфной фазе, равной 8,3. Таким образом, кажущаяся диэлектрическая постоянная аморфной фазы оказывается равной $\epsilon_a=19,6$. Однако, следует помнить, что поляризация P' отличается от электронной и дипольной компонент. Это следует из экспериментальных данных о том, что P' формируется в течение приблизительно 50 мкс при $E=160 \text{ МВ/м}$ и исчезает в течение такого же времени при коротком замыкании. Следовательно, постоянная времени этого релаксационного процесса имеет порядок 1 мкс, в то время как электронная и дипольная компоненты поляризации следуют за полем почти мгновенно.

2.6.8. Нелинейные диэлектрические свойства П(ВДФ-ТФЭ)

Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических полимеров определяются как кристаллической, так и аморфной составляющими. Измерения диэлектрических нелинейностей, то есть коэффициентов разложения функции $D(E)$ в степенной ряд, является полезным для получения информации о сегнетоэлектрических свойствах этих материалов.

Феноменологическое описание сегнетоматериалов дано в теории Ландау [2.100]. Сегнетоэлектрический вклад в свободную энергию F записывается в виде полинома диэлектрического смещения D

$$F = F_0 + (1/2)\alpha \cdot D^2 + (1/4)\gamma \cdot D^4 + (1/6)\delta \cdot D^6. \quad (2.115)$$

Параметры Ландау α , γ и δ , в общем, зависят от температуры. Прямое определение параметров Ландау возможно с помощью измерения диэлектрических нелинейностей, то есть коэффициентов ϵ_n в степенном ряду разложения диэлектрического смещения D по напряженности поля E

$$D = P_s + \varepsilon_o \varepsilon_1 E + \varepsilon_o \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_o \varepsilon_3 E^3 + \dots \quad (2.116)$$

В параэлектрической фазе, то есть при $P_s = 0$, первые нелинейные коэффициенты связаны с параметрами Ландау соотношениями

$$\varepsilon_o \varepsilon_1 = 1/\alpha; \quad \varepsilon_o \varepsilon_2 = 0; \quad \varepsilon_o \varepsilon_3 = -\gamma/\alpha^4. \quad (2.117)$$

Параметры α и γ могут быть рассчитаны на основе измерения ε_1 и ε_3 . В частности, знак ε_3 указывает на порядок фазового перехода.

Наличие диэлектрической постоянной второго порядка ε_2 в параэлектрической фазе можно объяснить действием смещающего поля E_i

$$D = P_s^o + \varepsilon_o \varepsilon_1^o (E + E_i) + \varepsilon_o \varepsilon_2^o (E + E_i)^2 + \dots \quad (2.118)$$

где ε_n^o и P_s^o - нелинейные диэлектрические постоянные и спонтанная поляризация centrosymmetric материала. Коэффициенты ε_n могут быть рассчитаны как функция от E_i и ε_n^o . В параэлектрической фазе, где все ε_n^o с четным n равны нулю, справедливы приближенные равенства

$$\varepsilon_1 \approx \varepsilon_1^o; \quad \varepsilon_2 \approx 3\varepsilon_3^o E_i; \quad \varepsilon_3 \approx \varepsilon_3^o. \quad (2.119)$$

Для нахождения E_i - можно измерить ε_2 как функцию внешнего приложенного поля E_o' и найти такое поле E_o' , для которого $3\varepsilon_3^o (E_i + E_o') = 0$. Можно также рассчитать E_i из диэлектрических постоянных второго и третьего порядка

$$E_i = \varepsilon_2 / (3\varepsilon_3). \quad (2.120)$$

В сегнетоэлектрической фазе диэлектрическая постоянная второго порядка зависит от остаточной поляризации P_s и спонтанной поляризации P_r

$$\varepsilon_o \varepsilon_2 = -P_r (\varepsilon_o \varepsilon_1)^3 (3\gamma + 10\delta P_s^2). \quad (2.121)$$

Температурная зависимость $1/\varepsilon_1$ в сегнетоэлектрической фазе дает критерий того, является ли величина $10 \cdot \delta \cdot P_s^2$ малой по сравнению с 3γ . В этом случае $\varepsilon_2/\varepsilon_1^3$ пропорционально остаточной поляризации

$$\varepsilon_o \varepsilon_2 / 3(\varepsilon_o \varepsilon_1)^3 \approx P_r \gamma. \quad (2.122)$$

Измерения диэлектрических нелинейностей проводились на пленках П(ВДФ-ТФЭ), на обе стороны которых наносили электроды площадью 176 мм^2 . Схема измерений показана на рис. 2.60.

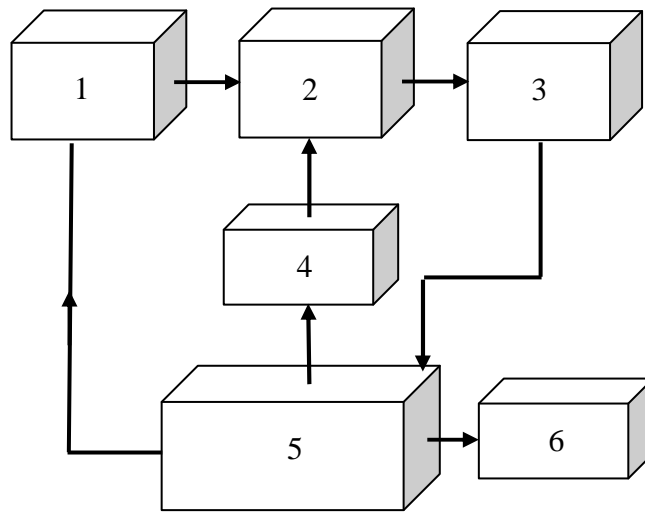


Рис. 2.60. Блок-схема метода нелинейной диэлектрической спектроскопии

1 - генератор синусоидального напряжения; 2 - термостат с образцом; 3 - анализатор спектра; 4 - устройство автоматического регулирования температуры; 5 - компьютер; 6 - принтер.

В качестве источника использован генератор синусоидального напряжения с высокой спектральной частотой ($V_o = 130 \text{ В}$, $f = 1000 \text{ Гц}$). Сигнал снимали с нагрузочного сопротивления 100 Ом , подключенного последовательно с образцом. С помощью анализатора спектра выделяли первую, вторую и третью гармоники, измеряли их амплитуду и рассчитывали ε_1 , ε_2 и ε_3 . Измерения проводили в термостате в диапазоне температур от 20 до $150 \text{ }^\circ\text{C}$ при нагревании и охлаждении. Для каждой диэлектрической проницаемости находили действительную и мнимую части. Измерения при каждой температуре занимали $5\ldots 8$ мин. Результаты усреднялись по десяти спектрам. Установка была полностью компьютеризирована.

Проведены несколько серий опытов на неполяризованных и поляризованных, неотожженных и отожженных пленках П(ВДФ-ТФЭ) при их нагревании и охлаждении в диапазоне температур 20...150 °С.

Для исследования диэлектрической нелинейности в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 30 мкм проведены шесть серий опытов по вышеописанной методике. Изучены неполяризованные и поляризованные, неотожженные и отожженные пленки в режимах нагрева и охлаждения. Поляризация проводилась при температуре 20 °С при напряжении 3 кВ в течение 10 мин. Предварительно на обе поверхности пленок наносились алюминиевые электроды площадью 180 мм². Отжиг заключался в выдержке пленок в течение суток между двумя стеклами при температуре 120 °С. Все измерения проведены на частоте 1 кГц в диапазоне температур 20...150°С. Особенности режимов предварительной обработки и измерений приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Характеристики режимов измерений диэлектрической нелинейности пленок П(ВДФ-ТФЭ)

Номер серии	Поляризация	Отжиг	Нагрев	Охлаждение
I	–	–	+	–
II	+	–	+	–
III	–	+	+	–
IV	–	+	–	+
V	+	+	+	–
VI	+	+	–	+

В неполяризованных образцах выделялась только первая и третья гармоники, в поляризованных - первая, вторая и третья. Во всех случаях находили действительную и мнимую части комплексных диэлектрических постоянных первого, второго и третьего порядка.

Данные рис. 2.61 показывают, что ε'_1 мало зависит от температуры. На графике зависимости $P_r\gamma$ от температуры (рис. 2.62) видно, что в исследованном диапазоне температур имеются два релаксационных процесса с максимумами в области 50 и 125 °С.

Если первый процесс, по-видимому, связан с объемно-зарядовыми явлениями, то второй можно отнести к приближению перехода сегнето-параэлектрик, хотя характерного резкого увеличения ε'_1 в этой зоне не наблюдается. Возможно, что этот

переход является сильно размытым, а характеристическая температура Кюри близка или даже выше температуры плавления

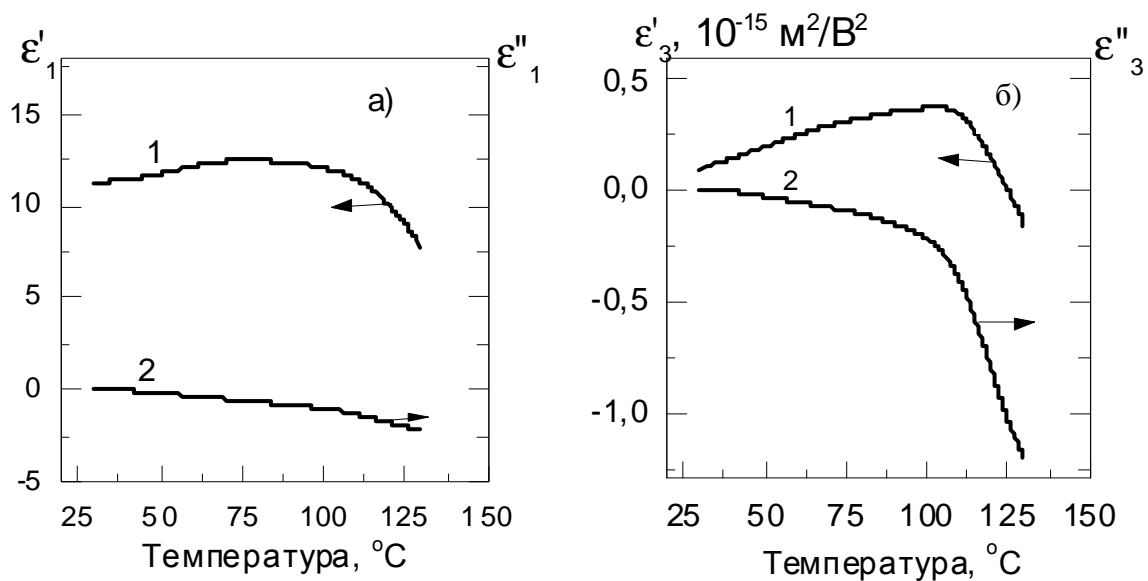


Рис. 2.61. Температурная зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической постоянной первого (а) и второго (б) порядка при нагреве пленок П(ВДФ-ТФЭ) серии I.

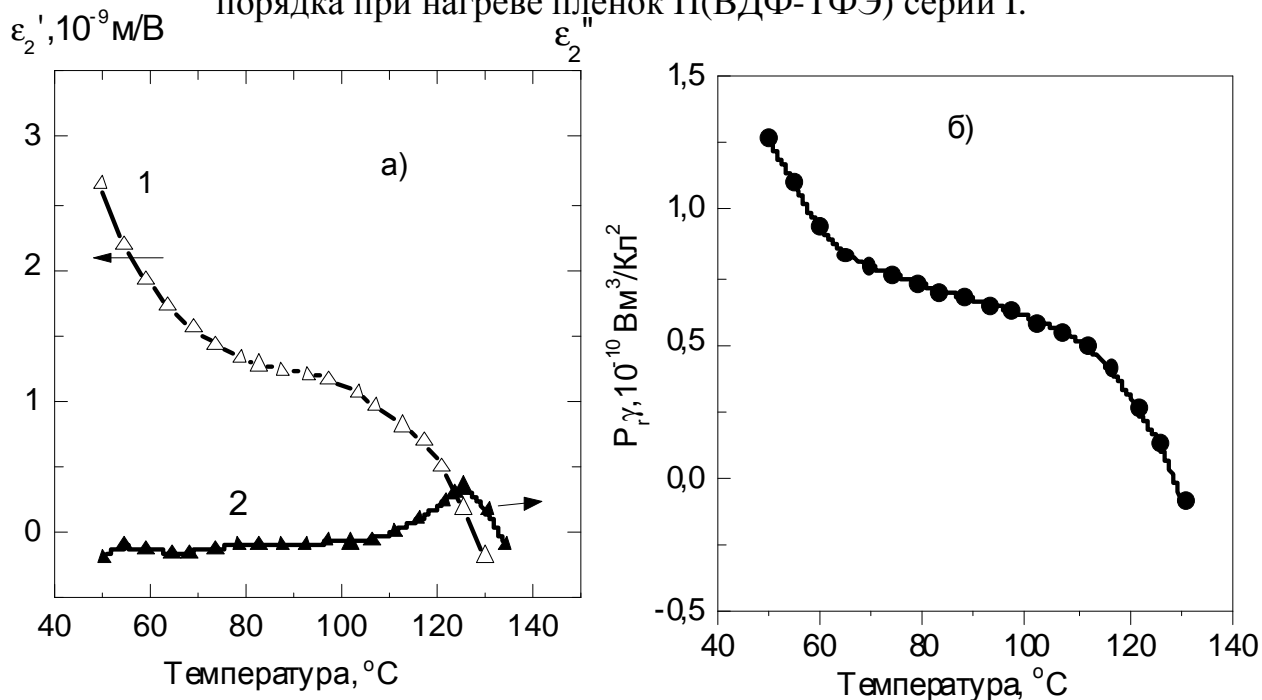


Рис. 2.62. Температурная зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической постоянной второго порядка (а) и параметра $P_{r\gamma}$ (б) при нагреве пленок П(ВДФ-ТФЭ) серии II.

кристаллитов.

Отжиг лишь незначительно изменяет вид зависимости $\epsilon'_1(T)$, так что появляется слабый максимум при 135 $^{\circ}\text{C}$. При охлаждении

отожженных и нагретых пленок ε'_1 остается на уровне 14 независимо от температуры.

Температурные зависимости ε'_1 и ε'_3 поляризованных пленок

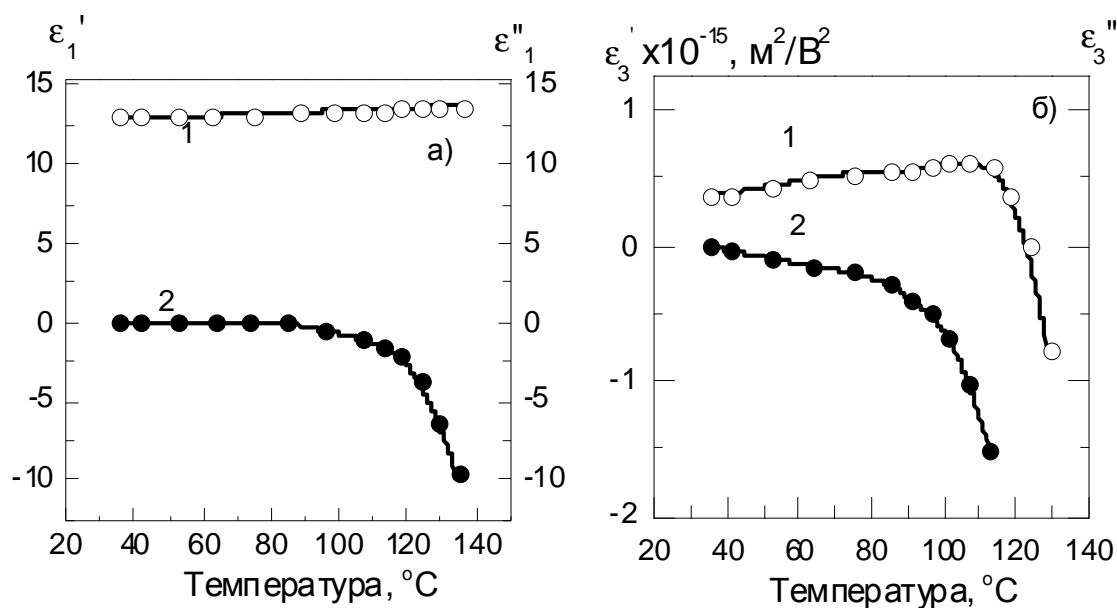


Рис. 2.63. Температурная зависимость ε_1 (а) и ε_3 (б) при нагреве пленок П(ВДФ-ТФЭ) серии V.

при нагреве несколько отличаются от неполяризованных (рис. 2.63) ε'_1 слабо, но монотонно возрастает от 16 при 20 °C до 28 при 140 °C, в то время как ε'_3 при 120 °C резко уменьшается, меняя знак. При этой же температуре меняет знак и ε'_2 (рис. 2.64).

Абсолютные значения $P_r\gamma$ отожженных пленок меньше, чем неотожженных, а характер зависимости от температуры практически одинаков, за исключением того, что P_r уменьшается до нуля в отожженных пленках при 130 °C (рис. 2.64), а в неотожженных при 135 °C (рис. 2.62).

При охлаждении отожженных поляризованных и нагретых пленок (рис. 2.65) ε'_1 и ε''_1 повторяют ход кривых при нагреве, а на графике ε'_3 отмечается незначительный температурный гистерезис. Наиболее сильным является различие ε'_2 при нагреве и при охлаждении. При нагреве ε'_2 плавно уменьшается от $3 \cdot 10^{-9}$ м/В до нуля при 130 °C, а при охлаждении $\varepsilon'_2 = 0$ в широком диапазоне температур от 110 до 120 °C.

Из приведенных результатов видно, что ожидаемый при высоких температурах структурный переход сегнето-параэлектрик не проявляется четко в диэлектрических измерениях. Наиболее вероятной причиной является то, что характеристическая

температура перехода находится выше температуры плавления кристаллической фазы.

Такая же особенность отмечается в чистом гомополимере ПВДФ. В сополимерах с ТФЭ по данным Ловингера [2.101]

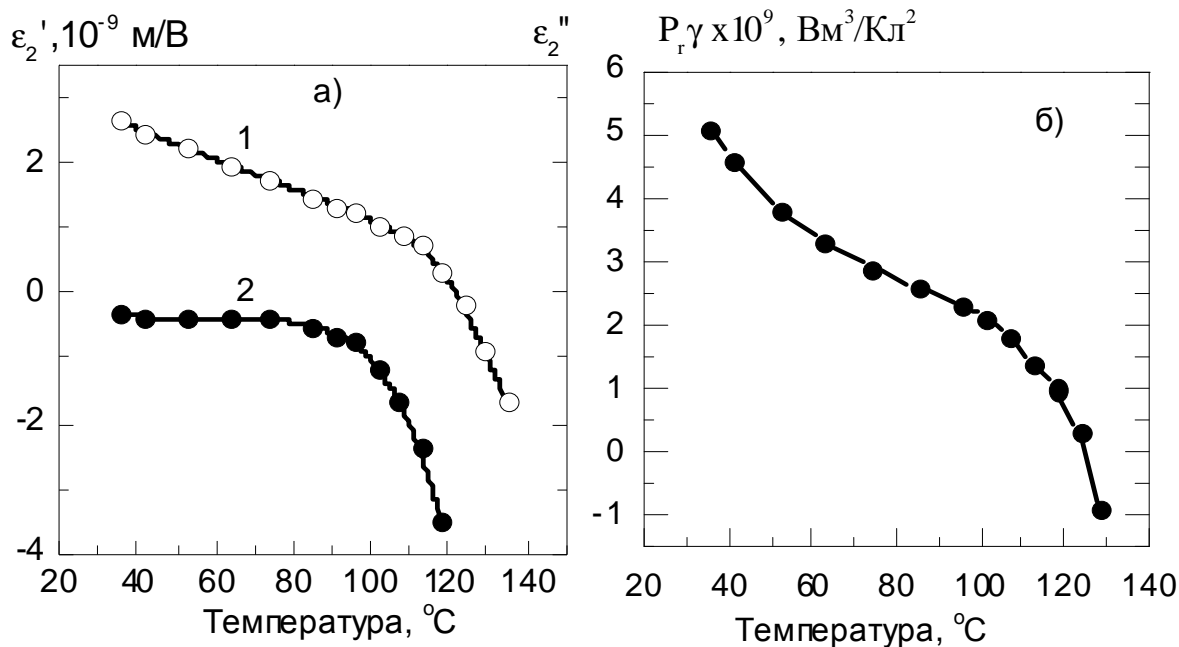


Рис. 2.64. Температурная зависимость ϵ'_2 (а) и параметра $P_r\gamma$ (б) при нагреве пленок П(ВДФ-ТФЭ) серии V.

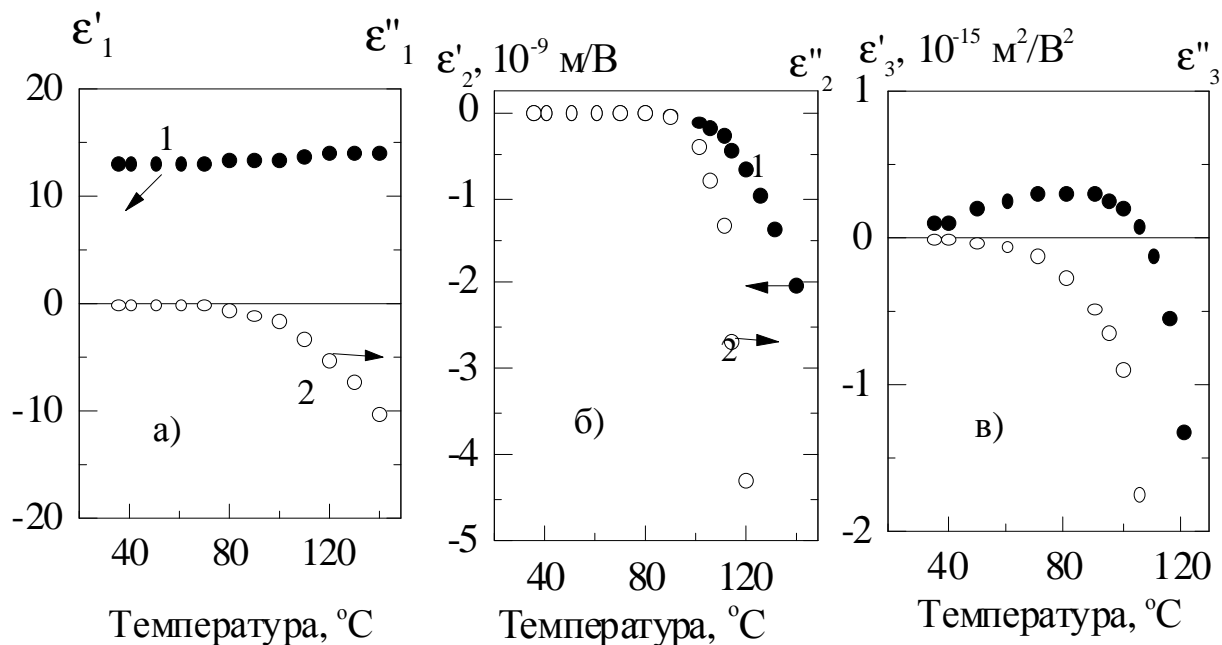


Рис. 2.65. Температурная зависимость ϵ_1 (а), ϵ_2 (б) и ϵ_3 (в) при охлаждении пленок П(ВДФ-ТФЭ) серии VI.

соотношение между точкой Кюри и точкой плавления зависит от процентного содержания ТФЭ. В области значений, близких к

исследованным нами образцам (~10% ТФЭ) температура плавления составляет 135°C, а температура Кюри 153 °C.

Литература к разделу 2

- 2.1. 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, № 2.-P. 269-279
- 2.2. Sergeeva A. E., Fedosov S. N., Pribbe S. A. New Method to Study Processes of Corona Charging and Electrical Relaxation in Electrets // Proc. 8th Int. Symp. Electrets. - Paris, 1994,- P. 43-46.
- 2.3. Сергеева А. Е., Федосов С. Н., Бутенко А. Ф. Формирование поляризации и релаксационные явления в сегнетоэлектрических полимерах, электризованных в коронном разряде // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології.- 2005.- №3.- С. 4-11.
- 2.4. Sessler G. H. Charge Storage in Dielectrics // Proc. 6th Int. Symp. Electrets. - London, 1988. - P. 37-46.
- 2.5. von Seggern H., Wang T. T. Polarization Behavior During High Field Poling of PVDF // J. Appl. Phys. -1984.-v. 56, N9. - P. 2448-2452.
- 2.6. von Seggern H., Wang T. T. Field Dependence of Polarization in PVDF Derived from Quasi-Stationary Poling Currents // Annu. Rep. CEIDP. - 1984.- P. 431-436.
- 2.7. Бутенко А. Ф., Федосов С. Н., Сергеева О. Є. Поляризаційні і релаксаційні процеси в коронно заряджених сегнетоелектричних полімерах // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2007.-№12.-С. 27-29.
- 2.8. Butenko A. F., Sergeeva A. E., Fedosov S. N. Fractional corona poling and electrical relaxation in electret films // Фізика і хімія твердого тіла.-2007.-т.8.- №3.-С. 634-637.
- 2.9. Kaura T., Nath R. .Perlman M. H. Simultaneous Stretching and Corona Poling Of PVDF //J. Phys. D. - 1991 - v. 24, N7.- P. 1848-1852.
- 2.10. Electrets /Ed. G.M.Sessler- 1999.-v.1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 437 p.
- 2.11. Gerhard-Multhaupt R., Gross B., Sessler G.M. Recent Progress in Electret Research //Electrets, Springer-Verlag. - 1988. - P. 383-441.
- 2.12. Butenko A. F., Fedosov S. N. and Sergeeva A. E. Components of depolarization currents in polyvinylidene fluoride caused by relaxation of homo- and heterocharge // Foelectronics.- 2008.- №17.- P. 34-38
- 2.13. Gerhard-Multhaupt R. PVDF: A Piezo-, Pyro- and Ferroelectric Polymer and its Poling Behavior // Ferroelectrics.- 1997, v.202, N3.- P.385-396.
- 2.14. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. - М.: Мир, 1973. -416 С.
- 2.15. Sergeeva A. E., Fedosov S. N., Marat-Mendes J. N. Current Oscillations and Polarization Waves in PVDF // Int. Symp. ISEFPA-94 : Abstr. - Moscow, 1994. - P. 114-118.

- 2.16. Губкин А. Н. Общая феноменологическая теория электретного эффекта // Труды МИЭМ. - 1976, N. 34. - С. 193-205.
- 2.17. Селюк В. В. Феноменологическая теория электретного эффекта в сегнетоэлектриках // Физ. тв. тела. - 1978.- т. 20, N2. - С. 570-577.
- 2.18. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. - М. : Мир, 1984, Ч. 1. - 350 С., Ч. 2. - 368 С.
- 2.19. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Soloshenko V. I., Revenyuk T. A. Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric Polymer // Вісник ОНУ. -2006.-т.11, вип. 7. Фізика. -С. 103-106.
- 2.20. Fedosov S. N. Deep Traping of Injected Carries in Ferroelectric Polymers // Phys.Stat.Solidi, Ser.A.-1989.-v.114, №2.-P. 435-443.
- 2.21. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Korolchak O. P. Electrical Conductivity and Surface Potential Decay in Corona Charged PVDF // J. Mater. SCi. Lett. - 1989.- V. 8, N6.- P. 931-932.
- 2.22. Ieda M. In Pursuit of Better Electrical Insulating Solid Polymers // IEEE Trans. Electr. msul. - 1986.-v. 21, N5.- P. 793-802.
- 2.23. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. - М. : Мир, 1974. - 288 С.
- 2.24. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С. Электрические свойства полимеров. - Л. : Химия, 1986.
- 2.25. Chand S., Mehendru P.S. Electrical Conduction in PVDF Films //J. Phys. D. - 1986.-V. 197, N5.- P. 857-859.
- 2.26. Tuncer E; Wegener, M; Frubing, P; et al. Origin of temperature dependent conductivity of alpha-polyvinylidene fluoride // Journal of Chemical Physics, 2005, vol. 122, no. 8, Art. No. 084901
- 2.27. Jonscher A. K. Dielectric Relaxation in Solids // Chelsy Diel. Press. - London: 1983. - 380 p.
- 2.28. Губкин А. Н. Электреты. - М. : Наука, 1978, - 192 с.
- 2.29. Glatz J., Epple F., Dransfeld K. Ferroelectric Switching Time in Thin VDF-TrFE Copolymer Films // Ferroelectrics. - 1992,-v. 127, N1. - P. 13-18
- 2.30. Губкин А. Н. Общая феноменологическая теория электретного эффекта // Труды МИЭМ. - 1976, N. 34. - С. 193-205.
- 2.31. Гороховатский Ю.А. Самосогласованный режим термостимулированной разрядки диэлектрика в случае промежуточной кинетики релаксации заряда // Электронные процессы в твердом теле - Л. : ЛГПИ, 1990. - С. 74-81.
- 2.32. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М. : Наука, 1991. - 245 с.
- 2.33. Vanderschueren J., Gasiot J. Field-Induced Thermally Stimulated Currents // Thermally Stimulated Relaxation in Solids Ed. P. Braunlich, Berlin: Springer, 1979.- P. 135-223.
- 2.34. van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets.- Amsterdam: Elsevier, 1995.- 327 p.

- 2.35. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Butenko A. F. Depolarization Currents in Fresh and Aged Corona Poled P(VDF-TrFE) Films // arXiv:0704.3993 - 2007. 5 pages, 2 figures
- 2.36. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Revenyuk T. A. Increasing informativity of the Thermally Stimulated Depolarization method // Materials Science. - arXiv.org. - cond-mat/0703219 -8 Mar 2007.
- 2.37. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Revenyuk T. A. Isothermal charging and discharging currents in doped polystyrene // Фотоелектроніка. – 2006. – вип. 15. – С. 15-21.
- 2.38. Федосов С. Н., Сергеева А. Е. О природе пьезоэлектричества в поливинилиденфториде // Физика твердого тела. -1989- т. 31, N3. - С. 270-272.
- 2.39. Федосов С. Н., Сергеева А. Е. Переходные Фототоки при УФ-облучении короноэлектретов из ПТФЭ // Изв. вузов. Физика. - 1990.-т. 33, N6. - С. 26-29.
- 2.40. 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, N1, P. 93–103.
- 2.41. Fedosov S. N., Sergeeva A. E. Model of Polarization Build-up During Corona Charging of Ferroelectric Polymers // J. Electrostatics. - 1993.-N30. - P. 39-46.
- 2.42. Butenko A. F., Sergeeva A. E., Fedosov S. N. Processes of Electrical Relaxation in PVDF-BaTiO₃ Composites // Фотоелектроніка.-2006.-№ 15.-С. 77-80.
- 2.43. Сыркин Л. Н. Геометрические модели и прогнозирование параметров пьезоэлектрических материалов //Применение пьезоактивных материалов в промышленности. – Л.: ЛДНТП, 1988. - С. 73-79.
- 2.44. Lacabanne C., Lamure A., Bernes A. study of Cooperative Relaxation Modes by TSD Spectroscopy // J. Non-Cryst. Solids. 1994-v. 172-174, N6. - P. 884-890.
- 2.45. Бутенко А. Ф., Федосов С. Н., Сергеева О. Є. Поляризаційні і релаксаційні процеси в коронно заряджених сегнетоелектричних полімерах // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2007.- №12.-С. 27-29.
- 2.46. Fedosov S. N., von Seggern H. Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: influence of polarization and charge // J. Appl.Phys.-2008.-v. 103, № 1.-P. 014105-014109
- 2.47. Федосов С. Н., Сергеева А. Е. О природе пьезоэлектричества в поливинилиденфториде // Физ.тв.тела.-1989.-т. 31, №3.-С. 270-272.
- 2.48. Ferreira G. F. L., Figueiredo M. T. Corona Charging of Electrets // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1992.-v. 27, N4. - P. 719-738.
- 2.49. Ferreira G. F. L., Figueiredo M. T. Potential Build-up in Samples Charged by Subsequent Low-Energy Pulses.// IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. - 1994.- v. 1, N4.- P. 563-568.

- 2.50. Fukada E., Furukawa T. Piezoelectric Properties of Poiymer-Ceramics Mixtures // Proc. Int. Ultrason. Conf. - Brighton, 1987. - P. 493-499.
- 2.51. Vacche S. D., Oliveira F., Leterrier Y. The effect of processing conditions on the morphology, thermomechanical, dielectric, and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ composites // J. Material. Sci.- 2012.- v. 47, P. 4763-4774
- 2.52. Мадорская Л. Я., Логинова Н. Н., Паншин Ю. А., Лобанов А. Н. Роль концевых групп в ПВДФ // Высокомол. соедин. А. - 1983.-т. 25, N10. С. 2144-2149.
- 2.53. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. - М. : Физ. - мат. лит-ра, 1958. - 907 с.
- 2.54. Харитонов Е. В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. - М. : Радио и связь, 1983. - 128 с.
- 2.55. Arlt K. and Wegener M. Piezoelectric PZT / PVDF-copolymer 0-3 Composites: Aspects on Film Preparation and Electrical Poling // IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insul.- 2010.-v.17, N4.-P. 1178 - 1184
- 2.56. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М. : Мир, 1981. - 736 с.
- 2.57. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. - Киев: Наукова думка, 1980. - 260 с.
- 2.58. Керимов М. К., Курбанов М. А., Агаев Ф. Г. Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда // ФТТ.-2005.-т.47, №4.-С. 686-690.
- 2.59. Керимов М.К., Керимов Э. А., Мусаева С. Н. Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер - пироэлектрическая керамика // ФТТ.-2007.-т.49,№5.- С. 877-880.
- 2.60. Лушейкин Г. А. Полимерные пьезоэлектрики. - М.: Химия, 1990.- 176 с.
- 2.61. Dias C., Das-Gupta D. K. Electroactive and Dielectric Properties of Corona and Thermally Poled Polymer-Ceramic Composites// Proc. 7th Int. Symp. Electrets. - Berlin, 1991.- P. 455-500.
- 2.62. Kumar A., Perlman H.H. Steady-State Conduction in High Density PE with Field Dependent Mobility // Journal of Applied Physics. - 1992.- v. 71, N2. P. 735-738.
- 2.63. Lang S. B., Das-Gupta D. K. Polarization and Space Charge Distribution in Thermally Poled PE and Comparison with PVDF // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1986 -v. 21, N3. - P. 399-403.
- 2.64. Задорожный В. Г., Сергеева А. Е., Федосов С. Н. Электретные свойства тонких пленок ПЭ, полученных методом испарения и конденсации в вакууме // Физика и технология тонкопленочных полимерных систем. – ИВ.Франковск, 2013, т. 1. - С. 121-123.
- 2.65. Ieda M. In Pursuit of Better Electrical Insulating Solid Polymers // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1986.-v. 21, N5.- P. 793-802.

- 2.66. Перцев Н. А., Зембильготов А. Г. Микроскопический механизм переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках //- Физ. тв. тела, - 1991-Т. 33, N1. - С. 165-171.
- 2.67. Das-Gupta D. K. (Ed.) *Ferroelectric Polymers and Ceramic- Polymer Composites* Trans. Tech. Publ., London: 1994. - 332 p.
- 2.68. 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.
- 2.69. Wang T. T., West J. E. Polarization of PVDF by Application of High Fields// J. Appl. Phys. - 1982.-v. 53, N10.- P. 6552-6556.
- 2.70. Kochervinskii V.V. Poly(vinylidene fluoride: Crystallization from Solution and Preparation of Langmuir Films / V. V., B. V. Lokshin, S. P. Palto, G. N. Andreev, L. M. Blinov, and N. N. Petukhova // Высокомол. Соед.- 1999.- т.41А.-№ 8.- С. 832-839.
- 2.71. Kochervinskii V. V. Electrophysical Properties of Ultrathin Films of Ferroelectric Polymers // Polymer Science. B., -2005.-v. 47, № 3-4.-P. 75-103.
- 2.72. Kochervinskii V. V. Mechanism of Polarization and Piezoelectric Behavior in Crystallizable Ferroelectric Polymers from the Standpoint of Propagation of Soliton Waves // Высокомолекулярные соединения. Сер. С.-2006.-т.48, №1.- С. 38-57.
- 2.73. Schenk M., Bauer S., Lessle T., Ploss B. Dielectric Spectroscopy on Ferroelectric P(VDF-TrFE) // Ferroelectrics.- 1992.- v. 127, N1. - P. 215-220.
- 2.74. Лушейкин Г. А., Иванова Л. А. Полимерные пьезоматериалы. - М. : НИИТЭХИМ, 1986. - 80 С.
- 2.75. Zhang R., Taylor P. L. Theory of Ferroelectric-Paraelectric Transitions in VDF-TFE Random Copolymers //J. Appl. Phys.-1993 -v. 73, N3. - P. 1395-1402.
- 2.76. 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.
- 2.77. Ibar J. P. Fundamentals of Thermal Stimulated Current and Relaxation Map Analysis - LSP Press, New Canaan: 1993.- 667 p.
- 2.78. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. - Киев: Виша школа, 1980.- 400 с.
- 2.79. Смоленский Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. -Л. : Наука, 1971. - 476 с.
- 2.80. Hamon B. V. Interpretation of Thermally Stimulated Depolarization Spectra. // Proc. IEEE.- 1952 -v.99, N1. - P. 3-27.
- 2.81. Furukawa T., Tajitsu J., Zhang X., Johnson G.E. Dielectric Relaxation in Copolymers of VDF // Ferroelectrics. - 1992. v. 135, N1-4. - P. 401-417.
- 2.82. Jonscher A. K. The Universal Dielectric Response and its Physical Significance // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1992. v. 27, N3. - P. 407-423.
- 2.83. Havriliak T.S., Negami S. Analysis of Dielectric Relaxation Data //J. Polm Sci. C. - 1966.-v. 14, N1,- P. 99-106.

- 2.84. Ploss B. and Domig A., Static and dynamic pyroelectric properties of PVDF. // *Ferroelectrics*.- 1994.-v. 159.-P. 263-268.
- 2.85. Frübing P., Wang F., Wegener M. Relaxation processes and structural transitions in stretched films of polyvinylidene fluoride and its copolymer with hexafluoropropylene // *Appl Phys A*, 2012, vol. 107, pp. 603-611
- 2.86. Lang S. B. Pyroelectricity: Fundamental and Application // *Ferroelectric Rev.*-2000.-v.2.-P. 217-354.
- 2.87. Stanguennec M. L., Elliot S. R. Frequency Dependent Ionic conductivity in Glasses // *Solid State Ionics*. - 1994.-v. 73, N2.-P. 199-208.
- 2.88. Betal A., Amin M., Hassan H., Kamal B. The Role of BaTiO₃ on the Dielectric Properties of PVC // *Phys. Stat. Sol. (a)*.- 1994.-v. 144, N5.- P. K53-K57.
- 2.89. Das-Gupta D. K. Pyroelectricity in Polymers // *Ferroelectrics*. - 1991, v.118, N.1-4.- P. 165-189.
- 2.90. Das-Gupta D. K., Doughty K. Environmental Dependence of Dielectric and Electrical Conduction Processes in Insulating Polymers // *IEEE Trans. Electr. Insul.* - 1989.- V. 23, N1,- P. 47-50.
- 2.91. Das-Gupta D. K. (Ed.) *Ferroelectric Polymers and Ceramic- Polymer Composites* Trans. Tech. Publ., London: 2004. - 332 p.
- 2.92. Date M., Fururawa T. Computer Simulation of Switching Processes in PVDF and its Copolymers//*Ferroelectrics*. - 1984,-v. 54, N1-4. - P. 37-49.
- 2.93. Daudin B., Legrand J. E. Microscopic and Macroscopic Effects on Electron Irradiation of Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymers // *J. Appl. Phys.* - 1991.- v. 70, N8.- P. 4037-4044.
- 2.94. Roth S. C. Electric Field Induced Phase Changes in PVDF// *J. Appl. Phys.* - 1978.-v. 49, N10. - P. 4998-5002.
- 2.95. Davies D. K. Charge Trapping in Polymers// *J. Electrochem. soc.* - 1973.- v. 120, N1. - P. 266-270.
- 2.96. 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, N10. - P. 456-458.
- 2.97. De Reggi A. S., Broadhurst M. G. Effect of Space Charge on Poling of Ferroelectric Polymers // *Ferroelectrics*. - 1987.- v. 73, N3-4. - P. 351-361.
- 2.98. Furukawa T., Tajitsu J., Zhang X., Johnson G.E. Dielectric Relaxation in Copolymers of VDF // *Ferroelectrics*. - 1992. v. 135, N1-4. - P. 401-417
- 2.99. von Seggern H. and Fedosov S. N. Importance of screening charge dynamics on polarization switching in polyvinylidene fluoride // *Applied Physics Letters* 2007 v. 91, N 6.- P. 62914-62918.
- 2.100. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*. - М. : Наука, 1982. - 620 с.
- 2.101. Lovinger A. J. Poly(vinylidene fluoride) / *Development in Crystalline Polymers*, D. C. Bassett (ed.), Applied Science Publications, London and New Jersey, 2002.-p. 195-273.

РАЗДЕЛ 3.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Еще в ранних работах [3.1, 3.2] обратили внимание на то, что в первоначально однородных поляризованных пленках ПВДФ пьезо- и пироактивность вблизи положительного электрода выше, чем у отрицательного, что ошибочно связывали с инъекцией дырок и образованием неоднородно распределенного положительного объемного заряда. Дальнейшие исследования [3.3-3.8] показали, что в ряде случаев неоднородно распределен по толщине не только объемный заряд, но и поляризация. Высказывались мнения о влиянии инъекции на величину и стабильность поляризации [3.9, 3.10], но систематические исследования не проводились. Одной из причин отрывочности и противоречивости приводимых в литературе данных по профилям поляризации в ПВДФ и других сегнетоэлектрических полимерах, является чрезвычайная сложность экспериментальных методов и неоднозначность в интерпретации полученных результатов. При толщине пленок порядка 10...30 мкм достоверные данные о распределении поляризации и заряда по толщине могут быть получены только методом с разрешающей способностью не хуже 1...2 мкм. Учитывая, что для зондирования профилей используются либо термические, либо ударные волны, разрешение сигнала по времени должно быть порядка 1 нс, а соответствующее электронное оборудование должно иметь полосу пропускания в несколько гигагерц. Три наиболее современных метода, в той или иной степени удовлетворяют предъявляемым требованиям - это метод пьезоэлектрически генерируемой ступеньки давления (ПГСД), метод индуцированного лазером импульса давления (ЛИИД) и метод термической волны с модулируемой интенсивностью лазера (ЛМТВ).

3.1. Метод пьезоэлектрически генерируемой ступеньки давления (ПГСД)

Метод ПГСД является в настоящее время одним из наиболее чувствительных и информативных методов изучения пространственного распределения объемного заряда и поляризации в

диэлектриках. Метод был разработан Айзенменгером [3.11], и осуществлен на практике только в его лаборатории, где и проводились наши измерения.

Метод основан на генерации электрического сигнала в форме импульса тока при прохождении через образец фронта плоской волны давления. Волна давления создается при воздействии на пьезокристалл кварца ступеньки напряжения с очень крутым фронтом. Фронт волны давления распространяется в направлении толщины образца от одной поверхности к другой со скоростью звука. Форма импульса тока, возникающего при этом в коротко замкнутом образце, содержит информацию о распределении заряда и поляризации.

Блок-схема установки метода ПГСД показана на рис.3.1. Ступенька напряжения формируется с помощью источника постоянного напряжения (500 В), нагруженного на последовательно соединенные сопротивление 330 кОм и конденсатор, представляющий собой коаксиальный пятидесятиомный кабель определенной длины (около 5м). Эта цепочка периодически с

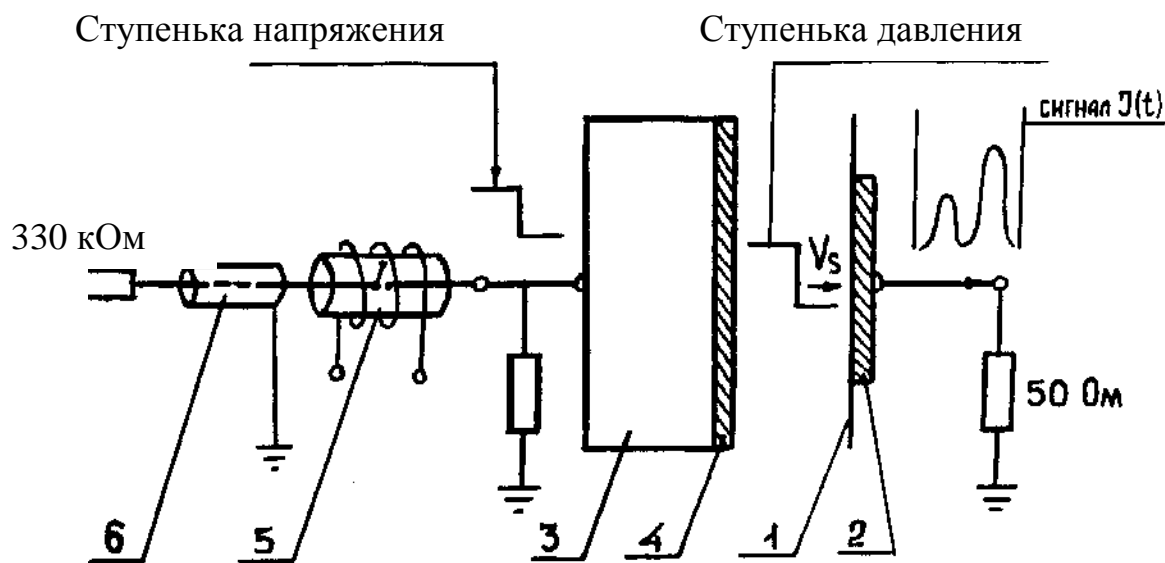


Рис. 3.1. Блок-схема метода ПГСД. 1- образец; 2- электрод;
3- пьезокристалл кварца; 4- силиконовое масло; 5- прерыватель;
6- коаксиальный кабель

частотой порядка 100 Гц замыкается на сопротивление 50 Ом, параллельно которому подключен кристалл кварца. В качестве ключа использован электромагнитный ртутный прерыватель. К тыльной стороне пьезокристалла, на которую нанесен заземленный медный

электрод, прижимается образец. Для лучшей передачи волны давления от кварца к образцу между ними наносится тонкий слой силиконового масла. Электрический сигнал снимается с тыльной стороны образца с помощью прижимного электрода из проводящей резины. В случае тонких образцов для уменьшения емкости применяется прокладка из полиэтилентерефталата толщиной 23 мкм.

Крутизна фронта ступеньки давления имеет порядок 0,4 нс, скорость звука в ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) при комнатной температуре около 2250 м/с. Таким образом, время прохождения волны давления через образец при его толщине 20 мкм имеет порядок 10 нс. Длительность одного импульса напряжения 100 нс, то есть реализуется режим ступеньки давления. Чувствительность метода ПГСД по толщине образца (разрешающая способность) составляет около 1 мкм и ограничена крутизной ступеньки давления.

Теория метода ПГСД основана на следующих предпосылках. Допустим, что диэлектрик имеет форму пленки толщиной x_0 , так что физические свойства могут изменяться только в направлении толщины (вдоль оси x). Если внутри имеются реальные нескомпенсированные заряды с плотностью $\rho(x)$ и поляризация $P(x)$, обусловленная диполями, то на поверхностях короткозамкнутого образца возникнут индуцированные компенсационные заряды.

$$\sigma_r = (1/x_0) \int_0^{x_0} \rho(x)(x - x_0) dx, \quad (3.1)$$

$$\sigma_d = (1/x_0) \int_0^{x_0} P(x) dx. \quad (3.2)$$

Ток в короткозамкнутом образце при прохождении ступеньки давления соответствует выражению

$$I(t) = (SV/x_0) \gamma [\sigma_r + \int_0^{x_0} \rho(x) dx + \sigma_d - P(x=ct) - e(x=ct)/\gamma], \quad (3.3)$$

где S - площадь поверхности образца; c - скорость звука; V - амплитуда волны давления; γ - коэффициент электрострикции; e - пьезокоэффициент образца в направлении толщины (e_{33}).

Если учесть, что в диэлектрике с замороженной поляризацией $P(x)$ и нулевым полем $E(x)=0$ выполняется уравнения Пуассона

$$\rho(x) = dP(x)/dx, \quad (3.4)$$

то выражение для электрического сигнала упрощается и принимает вид [3.12]

$$I(t) = (SV / x_o) e_{33}(x = ct). \quad (3.5)$$

Таким образом, измеряемый ток прямо пропорционален пьезокоэффициенту e_{33} , который, в свою очередь, как установлено [3.13], пропорционален поляризации. Соответствующая калибровка по оси x и y позволяет получать распределение поляризации по толщине образца $P(x)$ в абсолютных единицах (Кл/м²).

Преобразование по оси абсцисс единиц времени в единицы расстояния от поверхностей вглубь образца производятся по формуле $x = ct$ с учетом скорости звука в ПВДФ и сополимера. Преобразование электрического сигнала на экране осциллографа U (мВ) в единицы поляризации P (мкКл/см²) производятся по формуле

$$P = [(362 \cdot U \cdot x_o (\text{мкм}) / (V_o d^2 (\text{мм}^2) k)], \quad (3.6)$$

где x_o - общая толщина образца вместе с прокладкой; $V_o \sim$ величина ступеньки напряжения на кварцевом кристалле (500 В); d - диаметр образца в мм (в большинстве случаев $d = 4,5$ мм); k - коэффициент усиления предусилителя порядок 90...100); 362 - фактор перевода, найденный экспериментально,

Погрешность нахождения поляризации по формуле (3.6) составляет около ± 10 %. Дополнительная неопределенность возникает при нарастании и спаде импульса тока. Измерения показали, что минимальное время подъема и спада давления составляло 1,6 нс, что соответствовало толщине порядка 3,5 мкм. Именно эту величину следует принять за реальную разрешающую способность метода ПГСД.

3.2. Метод индуцированного мощным лазером импульса давления (ЛИИД)

Метод импульса давления, индуцированного лазером (ЛИИД) был впервые предложен Лоренсо и др. и модифицирован для применения к сегнетоэлектрическим полимерам Сесслером и др. [3.14]. Теорию метода разработал Герхард-Мюлтхаупт [3.12]. Метод основан на распространении импульса давления, который возникает при воздействии короткого (менее 1 нс) импульса, излучаемого

мощным лазером. При прохождении через образец волны давления возникает ток между короткозамкнутыми электродами, который содержит информацию о профиле заряда и поляризации с разрешающей способностью порядка 1,5 мкм.

Схема экспериментальной установки показана на рис.3.2. На фронтальный электрод наносится слой графита толщиной 2...4 мкм. Этот электрод облучают коротким импульсом лазера, который нагревает внешний слой графита до температур, выше точки испарения. Это увеличение температуры приводит к мгновенному расширению и появлению импульса давления, который распространяется в образце со скоростью звука.

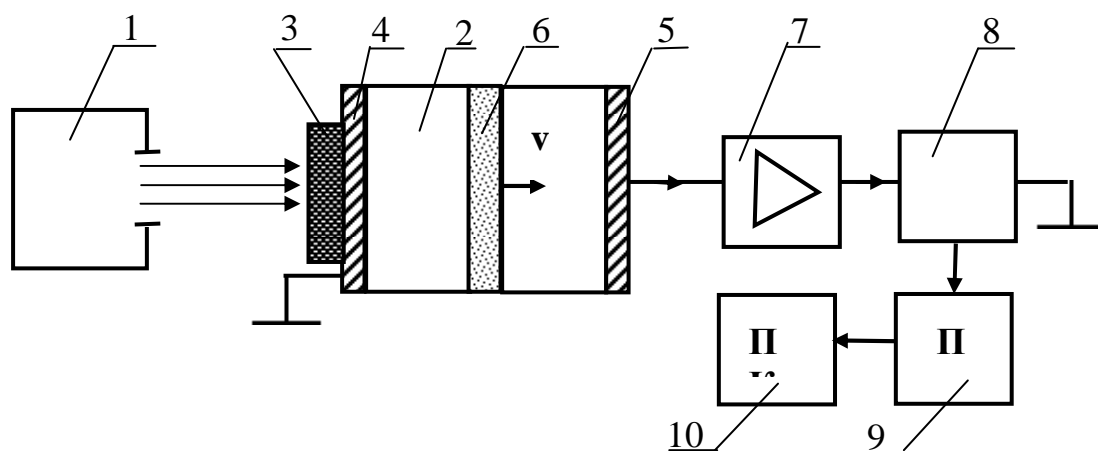


Рис 3.2. Блок-схема экспериментальной установки для измерения профиля заряда и поляризации методом ЛИИД

1 - импульсный лазер, 2 - образец, 3 - слой графита, 4 - фронтальный электрод, 5 - тыльный электрод, 6 - импульс давления, 7 - усилитель, 8 - осциллограф, 9 - фотокамера, 10 - персональный компьютер.

Импульсы в диапазоне ИК излучения с длиной волны 1,064 мкм возбуждались лазерной системой на основе *Nd:YAG* (легированного неодимом иттрий-алюминиевого граната). Длина светового импульса составляла 70...80 пс, энергия одиночного импульса достигала 100 мДж, что соответствовало пиковой мощности в 1,4 ГВт. Поперечное сечение луча составляло 0,1 см², так что создавался световой поток порядка 1,5 ГВт/см².

Время термализации энергии импульса составляет

$$\tau_o = \frac{S_o^2 \rho_o c_o}{k_o} \quad .. \quad (3.7)$$

где S_o - толщина, ρ_o - плотность, c_o - теплоемкость, κ_o - теплопроводность поглощающего слоя. Учитывая, что $S_o = 3$ мкм, $\rho_o = 2,2$ г/см², $c_o = 0,7$ Дж/г·К и $\kappa_o = 50$ Вт/К·м, τ_o составляло около 200 нс, то есть было значительно больше длительности лазерного импульса. За столь короткое время потери тепла за счет теплопроводности и излучения ничтожны и повышение температуры поглощающего слоя может быть рассчитано по формуле

$$\Delta T = 2F_o(1-R)\sqrt{\frac{t}{x \cdot \rho_o c_o \kappa_o}} \dots\dots\dots(3.8)$$

где R - отражательная способность слоя.

В соответствии с этим расчетом в конце импульса температура графитового слоя повышается до 6000 К при $R = 0,1$. В то же время, общее среднее повышение температуры при толщине полимерной пленки в 25 мкм составляет всего 3...5 °С.

Импульс тока, возбуждаемый распространением импульса давления индуцируется электродными зарядами, которые в свою очередь, вызваны двумя эффектами: 1) сжатие части образца изменяет расстояние между реальными и индуцированными зарядами и 2) при сжатии диэлектрика изменяется его диэлектрическая проницаемость. Если длительность импульса давления много меньше времени пролета импульса через образец, то изменение заряда на электродах при прохождении импульсом давления заряженного слоя толщиной, Δx составит

$$\Delta\sigma = \left[\frac{1/\varepsilon - (1 + \chi\rho)/\varepsilon'}{S/\varepsilon + g} \right] * [c\tau\rho(x)\Delta x] = \frac{c\tau\delta_\xi\rho(x)\Delta x}{S/\varepsilon + g} \quad (3.9)$$

где $\delta_\xi = \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1 + \chi\rho}{\varepsilon'}$ - относительное изменение "диэлектрической толщины" образца.

Соответствующий ток описывается выражением

$$I(t) = \frac{A}{S + \varepsilon g} \left[1 + \frac{(\varepsilon_{\infty} - 1)(\varepsilon_{\infty} + 2)}{3\varepsilon} \right] \frac{p \tau \rho(x)}{\rho_o'} \dots\dots\dots(3.10)$$

Из выражения (3.10) следует, что плотность заряда в объеме диэлектрика $\rho(x)$ имеет такую же форму, как и ток, измеряемый между электродами. Постоянная времени измерительной цепи имеет порядок 1 нс и определяется емкостью образца и входным сопротивлением предусилителя. Поскольку в уравнении (3.10) давление p неизвестно, то профиль плотности заряда измеряется в относительных единицах. На осциллограммах тока вначале наблюдается короткий всплеск, обусловленный зарядом, индуцируемым на фронтальном электроде. Далее идет импульс или серия импульсов, соответствующих заряженным слоям, причем полярность импульса соответствует полярности заряда.

Если образец имеет в объеме кроме реального заряда $\rho(x)$ также и замороженную поляризацию $P(x)$, то суммарный измеряемый заряд $\rho(x)$ в формуле (3.11) соответствует выражению, вытекающему из уравнения Пуассона при нулевой напряженности поля (случай короткого замыкания)

$$\rho(x) = \rho_r(x) + \frac{dP(x)}{dx} \dots\dots\dots(3.11)$$

Таким образом, токовый сигнал содержит информацию как о распределении заряда $\rho(x)$, так и о распределении градиента поляризации $dP(x)/dx$. К сожалению, разделить эти две составляющие невозможно, однако можно сделать некоторые заключения, учитывая природу образцов.

Например, в неполярных электретах можно пренебречь поляризацией, а в сегнетоэлектрических полимерах основной вклад должна вносить поляризация. Если, например, поляризация однородна по толщине, и объемный заряд отсутствует, то токовый сигнал будет состоять только из двух коротких импульсов противоположного направления, соответствующих зарядам, индуцированным на фронтальном и тыльном электродах.

Непосредственное измерение профилей поляризации и объемного заряда дает богатую информацию об их взаимосвязи в

процессе формирования поляризованного состояния и в обеспечении его стабильности.

Это позволяет перейти от гипотез и предположений к конкретным экспериментальным фактам, анализ которых способствует более глубокому пониманию особенностей сегнетоэлектрических полимеров. Именно поэтому особое внимание было уделено динамике профилей поляризации в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) не только в процессе электризации, но и при многократных переключениях и закорачивании как в средних полях, близких к коэрцитивному, так и в сильных полях порядка 150 МВ/м. Полученные результаты позволили в дальнейшем построить модели, в которых учтено соотношение между инжекцией и разделением зарядов, наличие зон глубокого захвата заряда, взаимосвязь этого заряда с остаточной поляризацией.

3.3. Метод термической волны, индуцированной лазером с модулированной интенсивностью (ЛМТВ)

Метод ЛМТВ был предложен Лангом и Дас-Гуптой [3.15] и усовершенствован применительно к сегнетоэлектрическим полимерам Плоссом и Бауэром [3.16]. Принцип метода ЛМТВ основан на измерении пирозлектрического отклика на пространственно неоднородное изменение температуры. Свет, испускаемый лазером с интенсивностью J , модулируется с круговой частотой ω и амплитудой J_o и попадает на металлизированную поверхность пленки

$$J = J_o' + J_o \exp(i\omega t) \dots\dots\dots (3.12)$$

где J_o - постоянная составляющая интенсивности лазера.

Предполагая, что металлический слой бесконечно тонкий и имеет коэффициент поглощения ϑ , а также пренебрегая потерями тепла, получаем следующее выражение для амплитуды комплексной температуры внутри образца

$$\Delta T(x,t) = \frac{\vartheta J_o}{k\alpha} \left[\frac{\cosh(\alpha(x_o - x))}{\sinh(\alpha x_o)} \right] \exp(i\omega t), \dots\dots\dots (3.13)$$

$$\alpha = (1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \dots\dots\dots(3.14)$$

где κ - температуропроводность; $D = \frac{\kappa}{c \cdot \rho}$ - теплопроводность; c - теплоемкость; ρ - плотность; x_0 - толщина образца.

Спектр пироэлектрического тока $J_o \exp(i\omega t)$ содержит информацию о профиле эффективного пироэлектрического коэффициента $p(x)$

$$J_o \exp(i\omega t) = \frac{S}{x_o} \int_0^{x_o} p(x) \frac{\partial}{\partial t} \Delta T dx \dots\dots\dots(3.15)$$

где S - нагреваемая площадь образца.

Приближенная реконструкция функции $p(x)$ производится на основе сравнения действительной R и мнимой Q частей спектра пироэлектрического тока

$$p(x) = \frac{c\rho x_o}{2J_o S} \left[(R - Q) J_o \left(\omega = \frac{2D}{x^2} \right) \right] \dots\dots\dots(3.16)$$

Существенным для метода ЛМТВ является то, что тепло лазера должно полностью поглощаться на поверхности образца, а не в объеме.

Поэтому электрод должен быть непрозрачным. В то же время, его теплопроводность должна быть как можно более высокой, а теплоемкость малой. Этим условиям удовлетворяют только металлические пленки. Минимальная толщина электрода определяется из условия непрозрачности.

Для длины волны лазера 785 нм, как показывают расчеты, при толщине металлического слоя в 400 Å интенсивность света, проходящего через него, уменьшается от 1 до $6,4 \cdot 10^{-3}$ для Al. Коэффициент отражения алюминиевой поверхности составляет 0,87. Эти показатели лучше, чем у серебра и золота.

На частотах модуляции ниже 200 кГц металлические электроды можно рассматривать как бесконечно тонкие. При более высоких частотах следует учитывать влияние электрода на распространение тепла. Ввиду высокой теплопроводности металла, температура внутри металлической пленки устанавливается за очень короткое

время. При $D = 0,862 \text{ см}^2/\text{с}$ для алюминия термическая постоянная времени

$$\tau = \frac{l^2}{2D} \dots\dots\dots(3.17)$$

и выравнивание разности температур на поверхностях пленки толщиной 400 Å составляет всего ~ 10 пс. Это означает, что для модулирующих частот ниже 1 ГГц температура внутри металлического слоя является однородной.

Как видно из формулы (3.16), для нахождения пирокоэффициента на некоторой глубине x необходимо экспериментально измерить пироотклик образца на соответствующей этой глубине частоте $\omega = \frac{2D}{x^2}$, причем следует выделить его действительную часть R , совпадающую по фазе с синусоидальными колебаниями температуры, и мнимую часть Q , смещенную по фазе на $\pi/2$. Увеличивая частоту модуляции, можно получить информацию о приповерхностных областях с разрешающей способностью выше 0,5 мкм.

Образец с нанесенными слоями алюминия диаметром 2 мм толщиной 400 Å с обеих сторон и специальными контактами для измерения температуры болометрическим методом закрепляется в держателе с помощью эпоксидной смолы, так как на частотах более 100 кГц наблюдаются сильные механические вибрации, если образец жестко не закреплен. Пироэлектрический ток измеряется с помощью $I - V$ преобразователя.

Блок-схема установки показана на рис.3.3.

В качестве источника тепловой энергии использован лазерный диод HL7851 фирмы Хитачи с длиной волны 785 нм. Интенсивность света модулировалась с помощью прецизионного генератора.

Постоянная и переменная составляющие падающей на образец световой энергии были равны $J_o = 10 \text{ мВт}$ и $J_o = 8 \text{ мВт}$. Для коррекции фазовых искажений, вносимых емкостной нагрузкой на входе преобразователя тока в напряжение, проводились калибровочные измерения с использованием быстрого фотодиода ВРх65 фирмы Сентроник в качестве калибровочного элемента.

На вход преобразователя одновременно подавали сигнал как с образца, так и с фотодиода. С помощью управляемой системы зеркал

лазерный луч попадал на одну поверхность образца, на другую, и на калибровочный фотодиод на каждой измеряемой частоте модуляции.

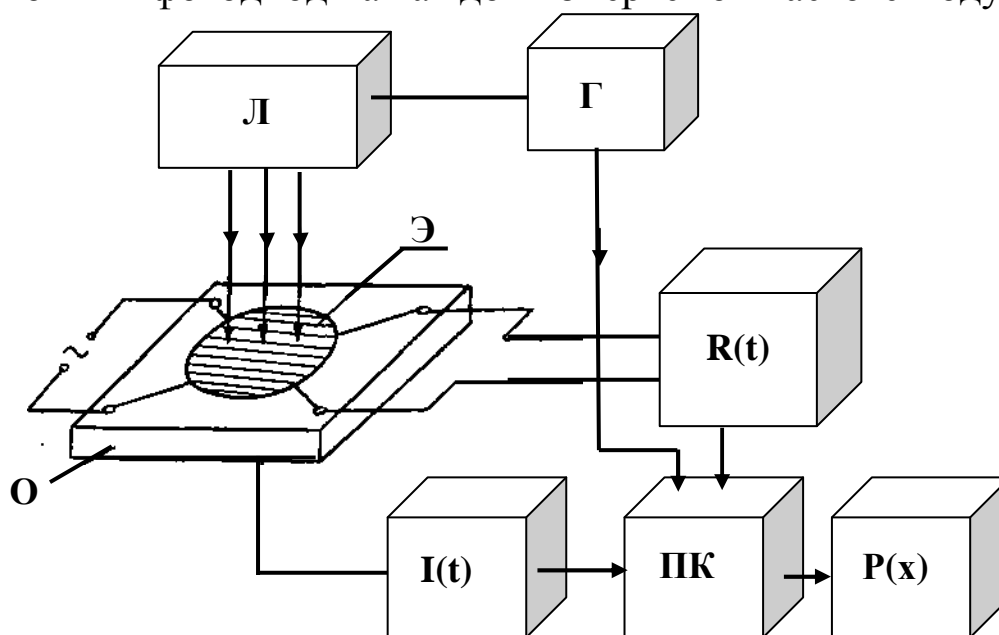


Рис. 3.3. Блок-схема метода ЛМТВ. О - образец; Э - электрод; Л - модулированный лазер; Г - генератор синусоидального напряжения; R(t) - устройство для измерения поверхностного сопротивления; I(t)- I- V - преобразователь и измеритель пиротока; ПК - персональный компьютер; P(x) - устройство вывода, анализа и печати данных.

Метод обработки пироэлектрического сигнала был предложен Плосом, Эммерихом и Бауэром [3.17]. Его преимущество перед традиционными методами решения некорректных обратных задач с представлением искомой функции $p(x)$ в виде ряда Фурье с последующим нахождением и оценкой ограниченного числа коэффициентов Фурье, заключается в относительной простоте и повышенной разрешающей способности в приповерхностных слоях. Столь высокое разрешение (порядка 0,5 мкм) недостижимо другими известными методами измерения распределения поляризации и объемного заряда.

Недостатком такой методики является увеличение погрешности по мере удаления от поверхности образца вследствие неконтролируемого рассеяния тепловой энергии. Например, результаты, полученные для центральной части образца ПВДФ толщиной 20 мкм, являются недостаточно надежными. Второй недостаток метода ЛМТВ заключается в невозможности получения абсолютных величин пирокоэффициента и поляризации из-за неизбежной неопределенности в коэффициенте поглощения металлического слоя и пренебрежения тепловыми потерями. Метод

ЛМТВ дает профиль пирокоэффициента $p(x)$, который повторяет, как известно, профиль поляризации.

3.4. Динамика профиля поляризации в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) при электризации и переключении в средних полях, близких к коэрцитивному

Большинство методов измерения профиля поляризации и объемного заряда в диэлектриках применяются к уже поляризованным в том или ином режиме образцам. Таким образом, получается информация только об одном, конечном состоянии, в то время как, процесс формирования поляризации и ее профиля остается недоступным для непосредственного экспериментального исследования.

В этом смысле уникальную возможность предоставляет метод пьезоэлектрически генерируемой ступеньки давления (ПГСД), в одной из модификаций которого имеется возможность проводить измерения профиля "in situ", то есть непосредственно при подключении поляризующего напряжения, закорачивании образца, изменении направления и величины внешнего поля. Такие измерения динамики профиля поляризации чрезвычайно важны для понимания физических процессов, происходящих в сегнетоэлектрических полимерах при их электризации.

В работах [3.18,3.19] для исследования профиля поляризации были проведены несколько серий опытов на пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) разной толщины и разной степени вытяжки. На образцы предварительно наносили испарением в вакууме алюминиевые электроды диаметром 4,5 мм с обеих сторон. Первичную поляризацию и ее переключение проводили при комнатной температуре путем приложения постоянного напряжения определенной величины и полярности. Величина напряжения выбиралась так, чтобы в ряде серий поляризующее и переключающее среднее поле составляло 60 МВ/м, что несколько больше коэрцитивного поля для ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ). Такой режим относится к "средним полям". В других сериях поляризующее поле составляло 150 МВ/м, то есть было значительно больше коэрцитивного. Такие режимы относятся к "сильным полям". И в средних, и в сильных полях проводили полные циклы переполаризации на каждом образце. Это значит, что проводили

первичную электризацию (первая фаза), переключение путем изменения направления внешнего поля на противоположное (вторая фаза), повторное включение первоначального напряжения (третья фаза) и повторное переключение противоположным полем (четвертая фаза).

После каждой фазы поляризации или переключения проводилось закорачивание образцов в течение времени, достаточного для установления квазистационарного состояния (от 200 с до 2000 с). Для увеличения разрешающей способности и в качестве разделительного конденсатора последовательно с образцом подключалась (прижималась) металлизированная пленка ПЭТФ толщиной 23 мкм.

Временная диаграмма одного цикла, состоящего из 4-х фаз, схематически показана на рис.3.4. Профили поляризации измерялись непрерывно в течение всего цикла с частотой около 100 раз в секунду и фиксировались на видеопленке.

а) Сополимер П(ВДФ-ТФЭ), средние поля.

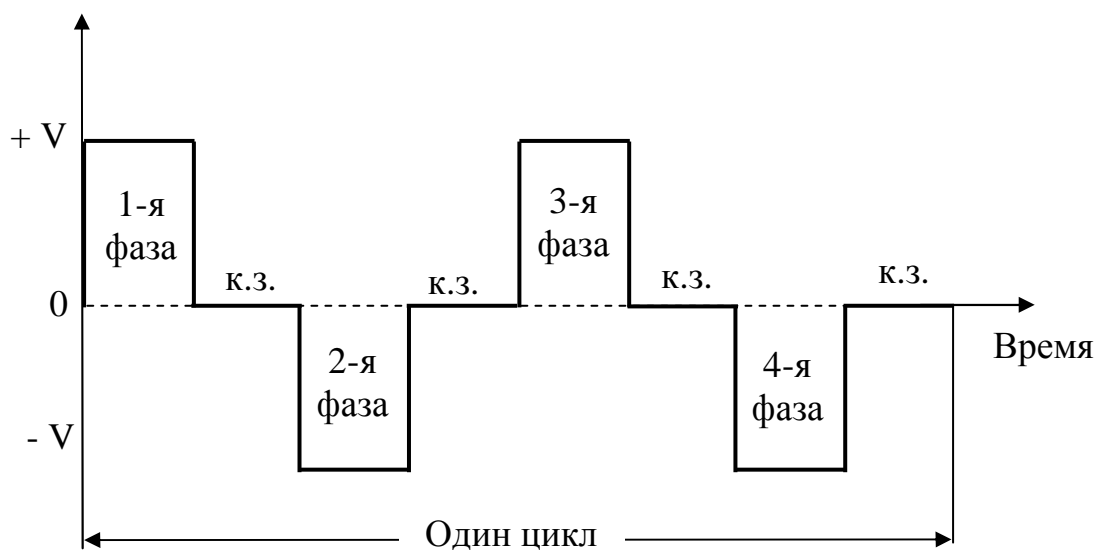


Рис. 3.4. Схема подключения напряжения к образцам при исследовании динамики профиля поляризации

Динамика профиля поляризации в пленках П(ВДФ-ТФЭ) толщиной $x_0=20$ мкм, одноосно ориентированных ($k=3,5$) и содержащих около 90% сегнетоэлектрической (β -фазы) в средних полях $E = V_0/x_0 = 60$ МВ/м показана на рис. 3.5).

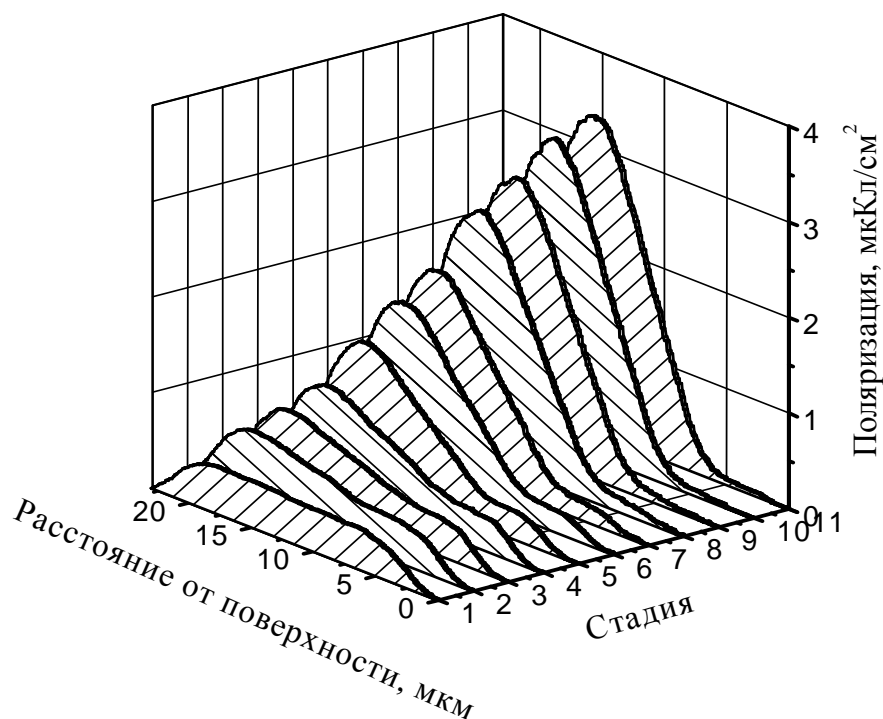


Рис. 3.5 Эволюция распределения поляризации в пленке П(ВДФ-ТФЭ) при первичной электризации в поле 60 МВ/м. Номер стадии соответствует разному времени после начала электризации: 1-8 с, 2-70 с, 3-100 с, 4-150 с, 5-250 с, 6-350 с, 7-450 с, 8-750 с, 9-1000 с, 10-1510 с, 11-2000 с.

Как видно из рис. (3.5), поляризация при первичной электризации (первая фаза) развивается асимметрично, и ее максимум смещен к положительному электроду, однако не примыкает к нему. В то же время, в обширной прикатодной области толщиной 8...10 мкм поляризация полностью отсутствует.

Развитие поляризации идет медленно. Вначале она почти равномерная, но очень слабая. Вскоре вблизи анода зарождается максимум, который затем смещается в направлении центра образца. После прекращения электризации и короткого замыкания максимум снова смещается ближе к положительному электроду.

При средней напряженности поля, близкой к коэрцитивному значению $E_c=50$ МВ/м [3.20], динамика профиля поляризации характеризуется следующими особенностями:

1. В начальной стадии электризации, через 8 секунд после ее начала, распределение поляризации равномерное, однако ее величина незначительная и имеет порядок $0,5 \text{ мкКл/см}^2$.

2. При дальнейшем воздействии поляризующего напряжения распределение поляризации по толщине образца становится неоднородным с максимумом, смещенным к положительному электроду.

4. После электризации ПВДФ в среднем по величине поле в течение 2000 с формируется резко неоднородное асимметричное распределение остаточной сегнетоэлектрической поляризации с наличием вблизи отрицательного электрода зоны толщиной порядка 5 мкм, в которой остаточная поляризация полностью отсутствует.

5. При отключении напряжения и закорачивании образца характер распределения поляризации не изменяется и остается неоднородным, однако величина поляризации в области максимума уменьшается с 3,31 до 1,71 мкКл/см².

Разрешающая способность метода измерения профиля поляризации имеет порядок 3 мкм и определяется постоянной времени электрической цепи измерения сигнала и отличием фронта давления от вертикали. Ограниченное разрешение приводит к появлению плавных профилей поляризации в приэлектродных областях и других местах фактически резкого изменения поляризации. Например, было показано [3.21] путем измерения профиля приэлектродной поляризации методом модулированной интенсивности лазерного облучения, имеющем разрешающую способность вблизи электродов порядка 0,1 мкм, что вблизи положительного электрода поляризация изменяется резко в пределах долей микрометра от максимального значения до нуля. Вблизи отрицательного электрода, где поляризация отсутствует, искажения профиля за счет конечной разрешающей способности не происходит. Эффект разрешения, вероятно, сказывается также на границе между первой и второй зонами, где поляризация изменяется более резко, чем следует из кривых на рис. 3.6.

После изменения полярности напряжения (вторая фаза) в месте бывшего максимума на глубине порядка 15 мкм образуется минимум, так как поляризация в этом месте не только не переключается, но и не достигает нуля. В то же время, справа и слева от этого сечения формируется поляризация противоположного направления (рис. 3.6).

Оказывается, что поляризация сохраняется опять только вблизи положительного электрода. Таким образом, после первичной поляризации образуются две основные зоны: зона полного отсутствия поляризации вблизи отрицательного электрода (0...10 мкм) и зона сильной поляризации вблизи положительного электрода с максимумом на глубине 15...17 мкм. После первого изменения направления внешнего поля (вторая фаза цикла) сильная поляризация формируется опять у положительного электрода, который теперь уже

подключен к противоположной стороне пленки. Интересно отметить, что поляризация при переключении развивается быстрее, чем в первой фазе, и остаточная поляризация в зоне пика почти в 1,5 раза больше, чем у противоположной поверхности после первичной электризации.

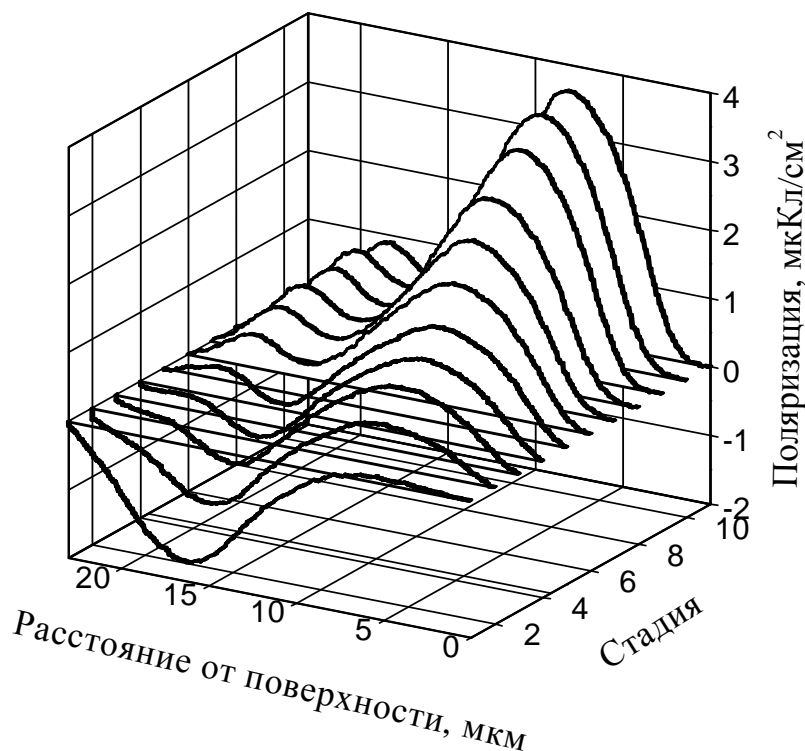


Рис. 3.6 Эволюция профиля поляризации в пленке П(ВДФ-ТФЭ) при переключении в поле 60 МВ/м после первичной электризации и закорачивания. Стадия соответствует разному времени от начала переключения: 1-0 с, 2-0,2 с, 3-0,5 с, 4-1 с, 5-5 с, 6-50 с, 7-200 с, 8-500 с, 9-1000 с, 10-1500 с, 11-2000 с.

Сравнение профилей поляризации после нескольких переключений показало, что при четном количестве переключений образуются практически одинаковые профили. В нечетных фазах профили также одинаковы, за исключением профиля после первой зарядки, когда вблизи отрицательного электрода еще нет зоны обратной поляризации. Таким образом, профиль определяется тем, является ли число переключений четным или нечетным. В обоих случаях распределение поляризации резко неоднородное и несимметричное относительно центра образца. Главный максимум поляризации независимо от четности фаз всегда находится вблизи того электрода, который в последнем опыте был положительным, причем величина этого максимума в случае четного числа фаз почти в 1,5 раза больше, чем в случае нечетного числа фаз. Время

установления квазистационарного состояния уменьшается с увеличением числа переключений напряжения с 2000 с при первичной электризации до 250...500 с при последующих переключениях.

Выводы в некоторых работах, например, [3.22,3.23] о том, что вблизи поверхности коэрцитивное поле больше, чем в объеме, на наш взгляд неверные, так как неполное переключение обусловлено, скорее всего, неоднородностью поля. Из-за инъекции носителей заряда поле вблизи поверхности почти всегда меньше, чем в объеме, поэтому и поляризация там плохо переключается.

Существенным является то, что профиль поляризации изменяется во времени при постоянном приложенном напряжении. Это свидетельствует о том, что в формировании поляризации участвуют медленные процессы переноса и перераспределения объемного заряда. Кроме того, зависимость $P(E)$ не является квазистационарной и однозначна только при измерениях на инфранизких частотах (менее 10^{-3} Гц). В общем случае поляризация является сложной функцией поля, координаты в объеме диэлектрика и времени. Помимо этого, поляризация в данном сечении зависит от предистории не только всего образца, а именно состояния данного сечения. Естественно, что при такой сложности процессов построение строгих количественных моделей маловероятно. Вместе с тем, основные особенности динамики профиля поляризации могут быть качественно объяснены.

3.5. Невозможность полного переключения неоднородно поляризованного сегнетоэлектрического полимера

Из рис. 3.5 и 3.6 видно, что в области средних полей (60 МВ/м) поляризация неоднородна при любой полярности напряжения, причем полного переключения не происходит ни в каком сечении образца, и образовавшаяся биморфная структура сохраняется независимо от направления внешнего переключающего поля. В то же время, как будет показано далее, в сильных полях (160 МВ/м) формируется однородная поляризация, которая в дальнейшем остается однородной при любых изменениях величины и знака напряжения, вплоть до полной деполяризации. В связи с этим, представляло интерес исследовать поведение пленок сегнетоэлектрических полимеров в сильных полях, первоначально

электризованных в средних полях. Если начальная неоднородность поляризации обусловлена только тем, что поле недостаточно сильное, то при подаче сильного поля должна была бы увеличиваться однородность поля за счет расширения поляризованной области. В действительности обнаружено, что поляризация не становится однородной, и поляризованная область не расширяется под действием сильного поля (рис. 3.7).

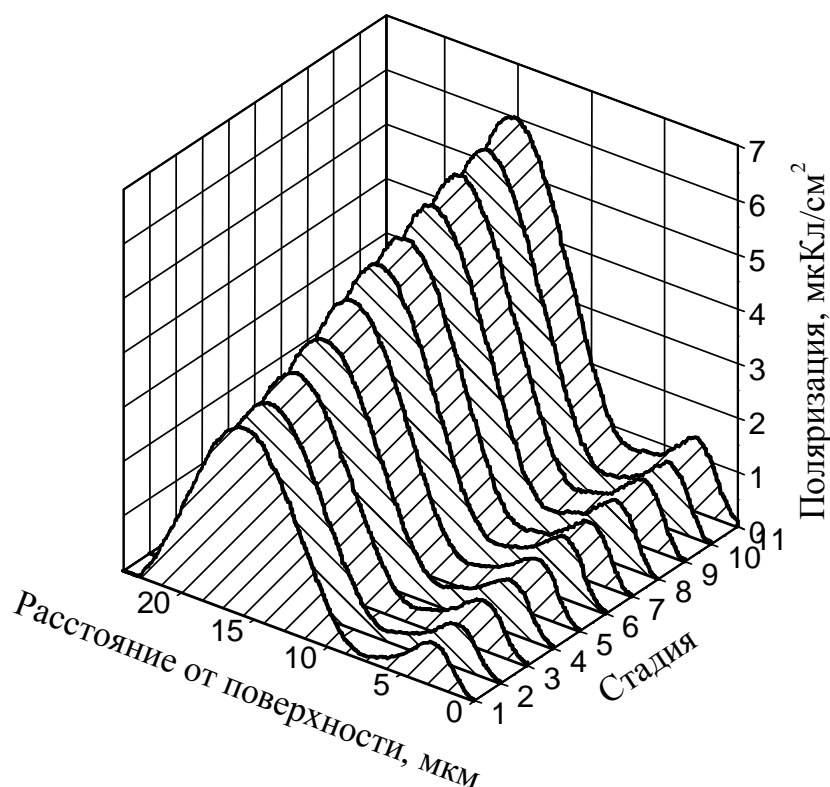


Рис. 3.7 Эволюция профиля поляризации в П(ВДФ-ТФЭ) при ступенчатом росте напряжения от 1,2 кВ (первичная электризация) до 3,2 кВ. Величина ступенек – 0,2 кВ, время выдержки при каждом напряжении – 50 с.

Опыты проводили следующим образом. Пленки ПВДФ помещали в поле величиной 60 МВ/м и измеряли профили поляризации. Как видно из рис. 3.5 и 3.6, пространственное распределение поляризации было резко неоднородным. Далее, не прекращая измерений профиля поляризации, небольшими ступеньками в 200 В постепенно увеличивали напряжение до 3,2 кВ, т.е. до таких значений, которые создают сильные поля, в несколько раз превышающие коэрцитивное значение. Однако, как следует из графиков на рис. 3.7, увеличение поля не привело к ожидаемому улучшению однородности поляризации. Увеличивалась только величина максимума, в то время как характер распределения поляризации оставался совершенно одинаковым.

Таким образом, для получения сильной и однородной остаточной поляризации недостаточно провести электризацию в сильном поле. Необходимо обязательно учитывать, в каких условиях образец был поляризован в первый раз.

Если начальная электризация проводилась в сильном поле, то, как будет показано далее, остаточная поляризация однородна. Если же первичная зарядка проводилась в средних или слабых полях, то неоднородность поляризации не удастся устранить путем подключения сильного поля. В таком случае мы рекомендуем провести полную термическую деполяризацию и отжиг путем нагрева в закороченном состоянии до температуры порядка 160°C и выдержку в течение нескольких часов, с тем, чтобы имеющиеся в объеме слои захваченного заряда полностью рассосались. После охлаждения необходимо провести заново электризацию, но обязательно в сильном поле.

3.6. Динамика профиля поляризации в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) в сильных полях

В области сильных полей (160 МВ/м), как видно из рис. 3.8, поляризация значительно более равномерна, чем в случае средних полей. Причем она является равномерной уже при первичной электризации. Разрешающая способность метода ПГСД не позволяет установить, примыкает ли зона сильной однородной поляризации к поверхностям пленки, или отделена от них слоем с малой поляризацией. Во всяком случае, отсутствует типичная для средних полей асимметрия, обусловленная влиянием инжекции зарядов. Как видно из рис. 3.8, при первичной электризации поляризация в течение всего времени зарядки остается однородной, но ее величина возрастает с течением времени. После закорачивания сохраняется менее 50% поляризации.

При изменении полярности поляризующего напряжения происходит практически симметричное ее переключение (рис. 3.9). Циклическое изменение полярности приводит к переключению с довольно высокой степенью воспроизводимости профилей.

Интересно отметить, что последующее подключение внешнего поля напряженностью 60 МВ/м любой полярности обеспечивает однородную остаточную поляризацию, чего нельзя получить при первичной электризации в таком поле. Полная деполяризация сильно

поляризованного образца независимо от полярности внешнего поля происходит при напряженности поля 60 МВ/м, что свидетельствует о симметричности петли гистерезиса, если первичная электризация проводилась в сильных полях [3.24].

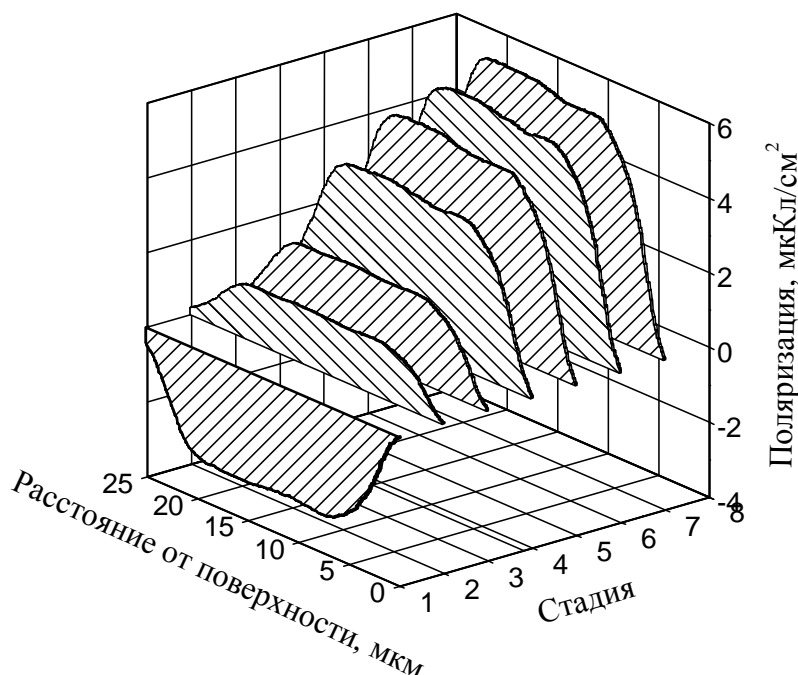


Рис. 3.8 Эволюция профиля поляризации в пленке П(ВДФ-ТФЭ), электризованной при напряжении 3 кВ при подключении напряжения противоположной полярности и разной величины. Стадии: 1- исходное состояние, 2- 1,2 кВ, 3- 1,6 кВ, 4- 2,0 кВ, 5 - 2,4 кВ, 6 - 2,8 кВ, 7 - 3,2 кВ.

Таким образом, основные особенности электризации и переключения в сильных полях следующие:

1. Поляризация в объеме образца однородна и симметрична относительно центрального сечения;
2. Нет различия в форме профиля и величины поляризации при разных полярностях поляризующего напряжения;
3. Поляризация легко переключается во всем объеме, причем возможна полная деполяризация;
4. Однородность поляризации сохраняется не только в сильных, но и в средних полях.

Важное, значение для практики имеет обнаруженный нами эффект "форматирования" в сильном поле, после которого обеспечивается однородная поляризация при любом поле, включая коэрцитивное. Это дает возможность, в случае необходимости, изменять величину и знак поляризации в широких пределах от нуля

до насыщения, чего невозможно достичь без указанного форматирования.

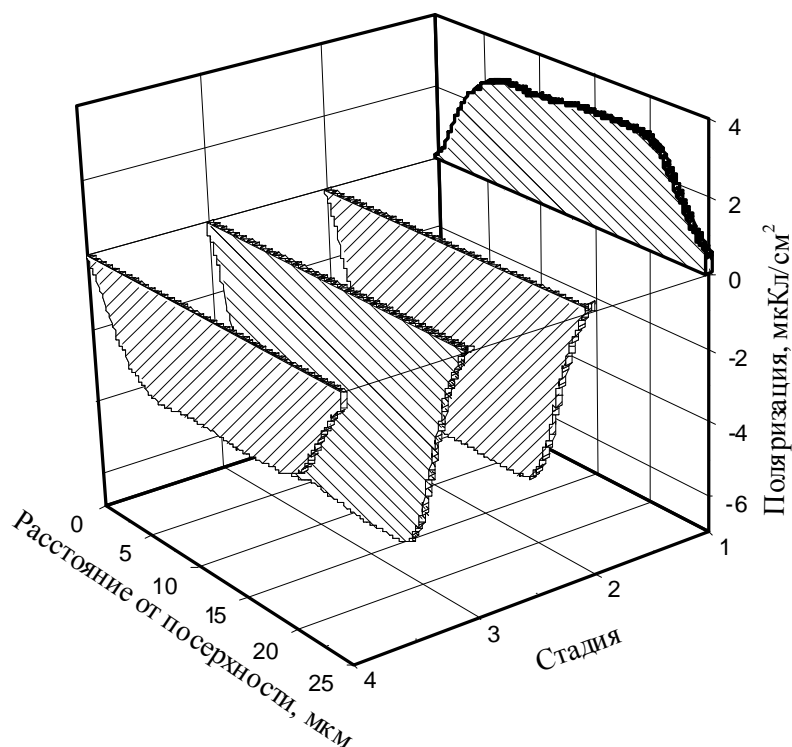


Рис. 3.9. Эволюция профиля поляризации в пленке П(ВДФ-ТФЭ) при переключении напряжением 3 кВ ($E=120$ МВ/м). Стадии: 1- исходное состояние; 2 – через 1 с; 3 – через 100 с; 4 – после закорачивания в течение 50 с.

3.7. Профили поляризации в электризованных в коронном разряде пленках П(ВДФ-ТФЭ)

Сегнетоэлектрические полимеры привлекли внимание в последнее время в связи с их структурой и электрическими свойствами. В то время как ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) были широко изучены, гораздо меньше известно о П(ВДФ-ТФЭ), хотя он также относится к классу сегнетоэлектрических полимеров и обладает пьезоэлектрическими, пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами [3.25-3.29]. Чтобы создать сегнетоэлектрическую ориентацию диполей в кристаллической фазе полимеров их подвергают процедуре электризации. Термоэлектрический метод электризации был характерен для ранних экспериментов [3.30-3.32], но постепенно его заменили электризацией в коронном разряде [3.33-3.41]. Утверждалось, что однородная и стабильная поляризация

может быть получена с помощью гистерезисного метода [3.42,3.43], но во многих случаях остаточная поляризация, как оказалось, была распределена неравномерно в направлении толщины образцов [3.32,3.37-3.41]. Несмотря на очевидную важность, этому явлению не было уделено достаточного внимания до сих пор.

Поляризационные профили в П(ВДФ-ТФЭ) не были вообще изучены, а представленные данные о других поляризованных в короне сегнетоэлектрических полимерах довольно скудные. Было обнаружено, например, что поляризация занимает центральную зону положительно заряженного нерастянутого ПВДФ [3.37]. В других образцах ПВДФ, поляризованных в аналогичных условиях, пик поляризации был обнаружен вблизи положительной поверхности, а в растянутых пленках ПВДФ была обнаружена более или менее однородная поляризация [3.38]. Поляризационные профили в одноосно ориентированном ПВДФ, поляризованном в отрицательной короне, оказались имеющими форму колокола [3.39], в то время как значительное уменьшение поляризации наблюдалось вблизи положительной стороны биаксиально растянутого ПВДФ, поляризованного в положительной короне [3.40]. Искажение однородности поляризации обычно рассматривается как следствие инъекции заряда [3.36-3.40], но детали этого механизма до сих пор лишь частично понятны.

В данной работе мы сообщаем об измерении профилей поляризации, полученных методом пьезоэлектрически индуцированной ступеньки давления в пленках П(ВДФ-ТФЭ) заряженных в отрицательной короне в различных условиях.

Были изучены образцы сополимера П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 20 мкм, состоящие из 95% ВДФ и 5% ТФЭ. Пленки были экструдированы из расплава и одноосно вытянуты поставщиком (Пластполимер, Россия) и содержали около 90% сегнетоэлектрических кристаллитов β -фазы по данным ИК-спектроскопии. Алюминиевые электроды диаметром 20 мм и толщиной 150 нм наносились на одну поверхность образцов термическим испарением в вакууме. В некоторых экспериментах также использовались неметаллизированные пленки.

Электризацию проводили в коронном триоде [3.36] со свободной поверхностью образца, на которую воздействовали ионы отрицательного коронного разряда, иницированного заостренным вольфрамовым электродом. Ионы и электроны проходили через

управляющую сетку, которая поддерживалась при постоянном отрицательном потенциале по отношению к заземленному алюминиевому тыльному электроду. Электризующее поле в объеме создавалось зарядами, адсорбированными на поверхности образцов. Сетка вибрировала, чтобы позволить одновременное измерение эффективного поверхностного потенциала методом Кельвина и тока зарядки.

Были испытаны шесть комбинаций трех параметров, установленных на двух уровнях: электризующего поля (50 и 100 МВ/м), температуры (25 и 85 °С) и режима коронного разряда (постоянный ток и постоянное напряжение). Кроме того, были проведены эксперименты на многослойных образцах их одинаковых пленок, из которых только пленка, контактирующая с положительным электродом, была металлизирована. Сразу же после завершения поляризации все образцы были короткозамкнуты в течение 15 мин. Короткое замыкание было выполнено безэлектродным методом путем заземления свободной поверхности образца. Чтобы сделать это, полярность короны была изменена с отрицательной на положительную при одновременном заземлении управляющей сетки. Таким образом, образец стал короткозамкнутым, потому что его верхняя поверхность подвергалась бомбардировке положительными ионами коронного разряда при потенциале сетки, равном потенциалу тыльного электрода. Продолжительность короткого замыкания была достаточно долгой, чтобы обеспечить нулевое поле всюду в объеме образца. После короткого замыкания образцы хранили в условиях разомкнутой цепи.

Профили поляризации измеряли при комнатной температуре методом пьезоэлектрически генерируемой ступеньки давления (ПГСД). Полное описание метода ПГСД приведено в работах[3.37,3.41] и в п. 1 настоящей главы.

Мы обнаружили, что остаточная поляризация распределяется неравномерно в П(ВДФ-ТФЭ), поляризованном при постоянном зарядном токе независимо от температуры, как видно из рис.3.10а и 3.10б.

Поляризационные пики в поляризованных при комнатной температуре образцах смещаются в положительную сторону, оставляя почти половину толщины пленки неполяризованной (рис. 3.10а). В образцах, электризованных при 85 °С пик выше и ближе к положительной поверхности, чем в образцах, поляризованных при

комнатной температуре (рис. 1б). Еще один небольшой пик виден вблизи поверхности при бомбардировке ионами коронного разряда во всех образцах, электризованных при постоянной токе, как показано на рис. 3.10а и 3.10б.

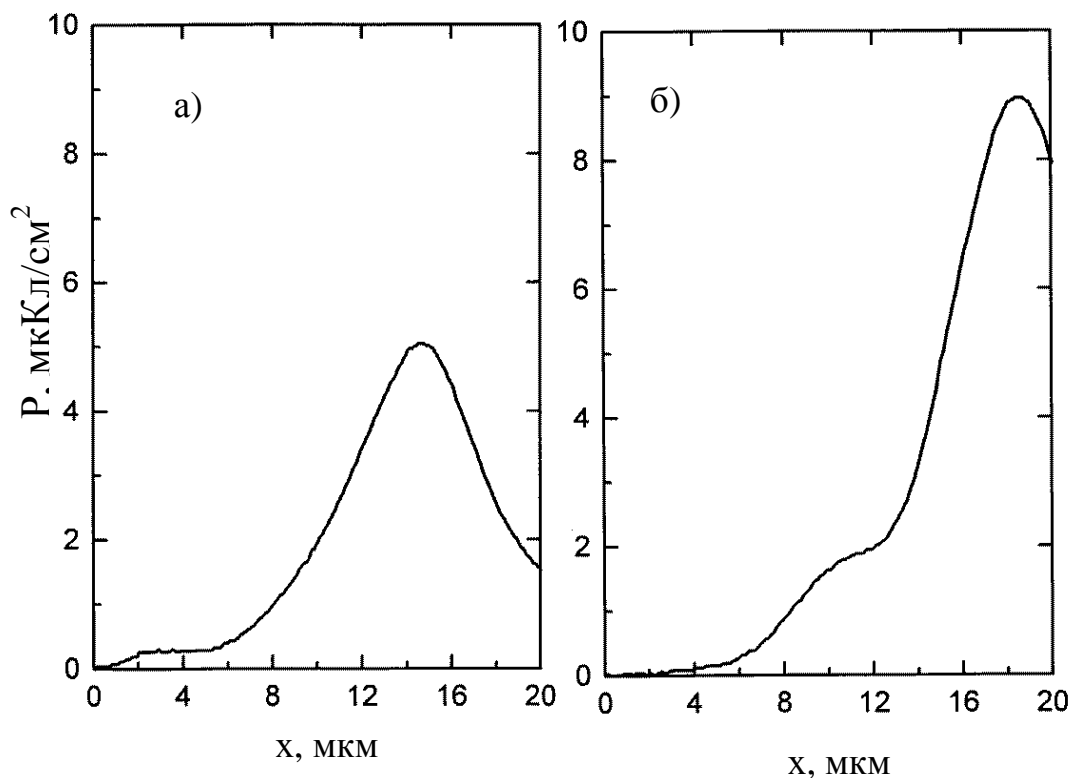


Рис. 3.10. Распределение поляризации в пленке П(ВДФ-ТФЭ), электризованной при температуре 25 °С (а) и 85 °С (б) при постоянной плотности тока 80 мкА/м² (а) и 160 мкА/м² (б) в течение 15 мин (а). Напряженность поля в конце электризации составляла 100 МВ/м. Координата $x = 0$ соответствует поверхности, бомбардируемой ионами отрицательного коронного разряда.

Многослойные образцы были поляризованы в условиях постоянного напряжения. Средняя напряженность электризующего поля, рассчитанная путем деления эффективного электростатического потенциала на всю толщину образца, была или умеренной (50 МВ/м или высокой (100 МВ/м). Первое значение было близко к коэрцитивному полю содержащих ВДФ сегнетоэлектрических полимеров [3.42].

Поляризующее поле в многослойных экспериментах не было одинаковым во всех образцах стопки. Например, из двух пленок, поляризованных вместе при средней напряженности 50 МВ/м, только нижняя, непосредственно контактирующая с положительным тыльным электродом была поляризована (рис. 3.11). Верхняя пленка,

которую бомбардировали ионы коронного разряда, не имеет никаких

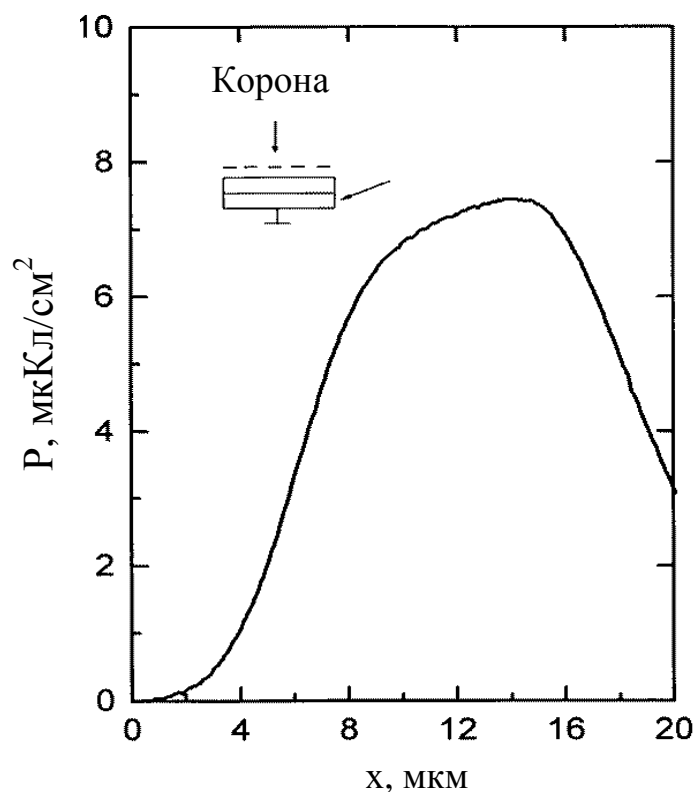


Рис. 3.11. Распределение поляризации в нижней пленке двухслойного образца П(ВДФ-ТФЭ), электризованного при температуре 85 °С и постоянной средней напряженности поля 50 МВ/м в течение 15 мин, и охлажденного до 25 °С в этом поле. Верхняя пленка, которая подвергалась бомбардировке ионами коронного разряда, не содержит никакой остаточной поляризации.

следов остаточной поляризации, указывая на то, что поляризующее напряжение прикладывалось в основном к нижней пленке. Однако обе пленки были поляризованы в случае высоких поляризующих полей, как видно из рис. 3.12. Распределение поляризации в нижней ("положительной") пленке было достаточно однородным (рис. 3.12 (б)), в то время как в верхней пленке наблюдались два асимметричных пика с высоким пиком, расположенным вблизи поверхности, которая подвергалась бомбардировке ионами короны (рис. 3.12 (а)).

Трехслойные и четырехслойные образцы были поляризованы при номинальной напряженности 50 МВ/м. Результаты, приведенные на рис. 3.13 и 3.14, существенно отличаются от результатов, полученных на двухслойных образцах (рис. 3.11 и 3.12). Из трех пленок в стопке верхняя, которую бомбардировали ионы коронного разряда, не поляризована вообще. Распределение поляризации в пленке,

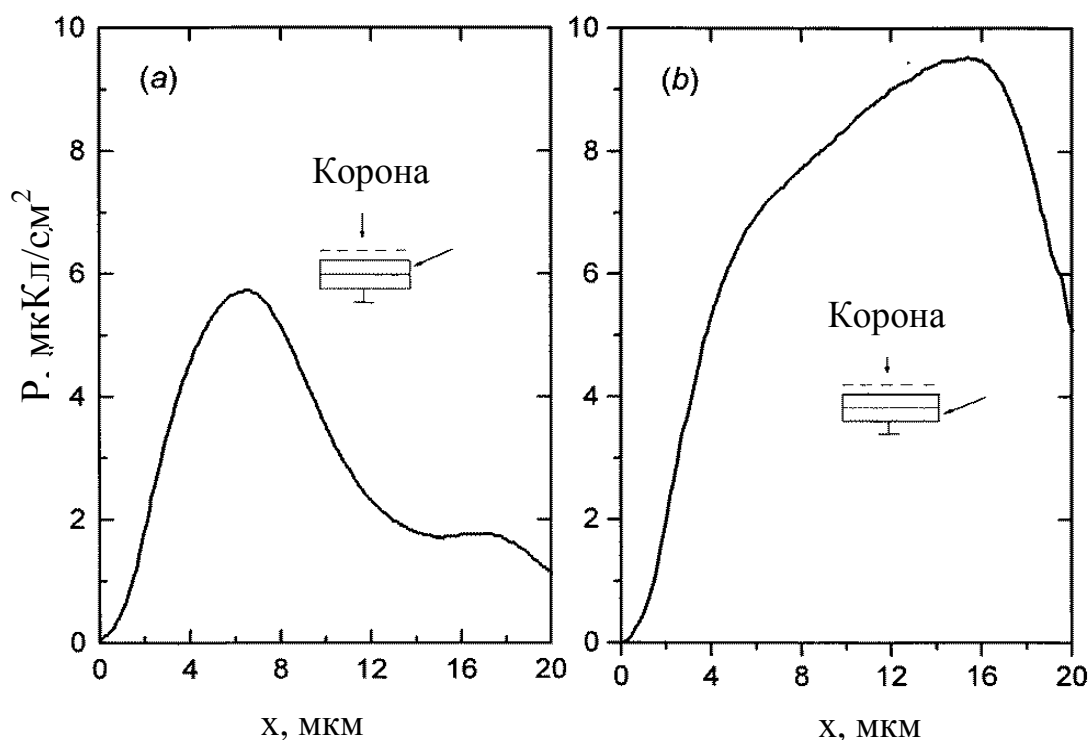


Рис. 3.12. Распределение поляризации в (а) верхней и (б) нижней пленках двухслойного образца П(ВДФ-ТФЭ), электризованного при температуре 85 °С и постоянной средней напряженности поля 100 МВ/м в течение 15 мин, и охлажденного до 25 °С в этом поле. Координата $x = 0$ соответствует отрицательной поверхности каждой пленки.

контактирующей с положительным электродом, не является равномерным и подобно случаю поляризации постоянным током (рис. 3.10а и 3.10б), в то время как два симметричные пика, разделенные седлом, наблюдаются в средней пленке стопки (рис. 3.13(а)). В случае четырех одновременно электризованных пленок только две пленки на положительной стороне стопки поляризованы, но неравномерно (рис. 3.14). Пики в обеих пленках смещены к положительной стороне, и величина поляризации значительно выше в пленке, непосредственно контактирующей с электродом, как можно видеть из рис. 3.14(а) и 3.14(б).

Из экспериментов по электризации многослойных образцов видно также, что следует ожидать появление пика поляризации около положительного электрода с большой зоной обедненной поляризации вблизи отрицательного электрода в случае одной толстой пленки, при условии, что среднее поле электризации имеет порядок коэрцитивного поля. Аналогичное явление наблюдалось в пленках ПВДФ 120 мкм, поляризованных в коронном разряде [3.38].

Неоднородность поляризации в направлении толщины первоначально однородных образцов может быть, по-видимому, обусловлена неоднородным распределением поляризующего поля. Согласно уравнению Пуассона, однородность поля $E(x,t)$ искажается

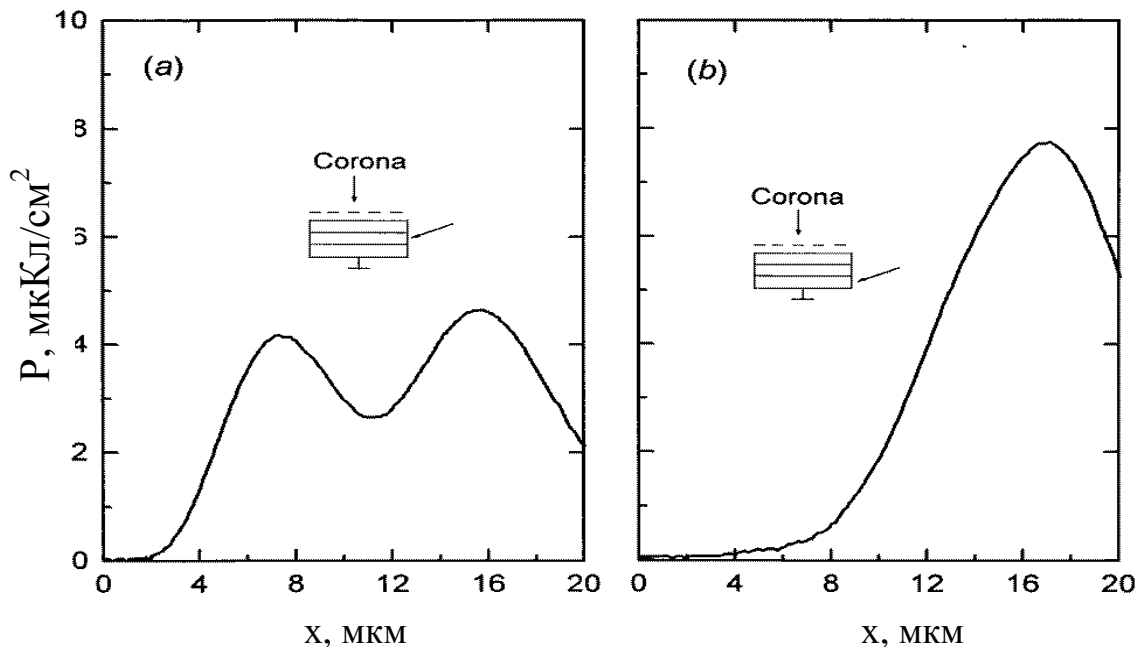


Рис. 3.13. Распределение поляризации в (а) средней и (б) самой нижней пленках трехслойного образца П(ВДФ-ТФЭ), электризованного при температуре 85 °С и постоянной средней напряженности поля 50 МВ/м в течение 15 мин, и охлажденного до 25 °С в этом поле. Координата $x = 0$ соответствует отрицательной поверхности каждой пленки. Верхняя пленка, которая подвергалась бомбардировке ионами коронного разряда, не содержит никакой остаточной поляризации.

присутствием или реального некомпенсированного заряда $\rho(x, t)$, или поляризационного заряда $dP(x,t)/dx$.

$$\epsilon_o \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t) - \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}, \quad (3.18)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость, ϵ_o - электрическая постоянная, P - поляризация, x - координата в направлении толщины пленки и, t - время. Поскольку поляризация P сама зависит от поля E , первоначальную неоднородность поляризующего поля следует отнести лишь к действию реальных зарядов.

Существуют два основных источника пространственного заряда в диэлектрике. Он может быть получен либо путем пространственного разделения уже существующих собственных положительных и

отрицательных носителей заряда, или инжектироваться в объем

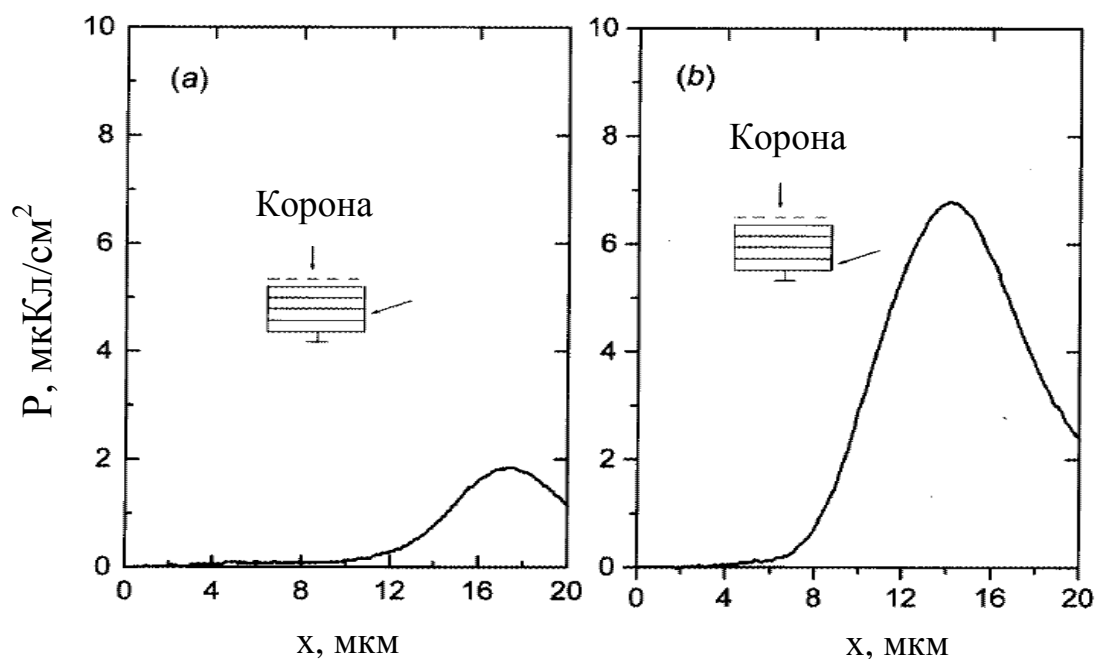


Рис. 3.14. Распределение поляризации в (а) второй снизу и (б) самой нижней пленках четырехслойного образца П(ВДФ-ТФЭ), электризованного при температуре 85 °С и постоянной средней напряженности поля 50 МВ/м в течение 15 мин, и охлажденного до 25 °С в этом поле. Координата $x = 0$ соответствует отрицательной поверхности каждой пленки. Две верхние пленки стопки не содержат никакой

извне. Чтобы показать, как уравнение (3.18) может быть использовано для разделения влияния инжектированных и собственных носителей, допустим вначале, что внешнее напряжение V прикладывается к образцу толщиной x_0 , в котором плотность инжектированных зарядов значительно ниже, чем внутренних носителей. Пространственная нейтральность внутри образца будет нарушена за счет преимущественного движения положительных зарядов к отрицательному электроду, и наоборот, как схематически показано на рис. 3.15(б). Как следует из уравнения (3.18), поляризующее поле усиливается вблизи обеих поверхностей образца и соответственно снижается в центральной области. Если среднее поляризующее поле $E_p = V/x_0$ равно или близко к коэрцитивному полю E_c , то два пика сегнетоэлектрической поляризации появятся перед электродами, разделенные неполяризованной зоной, как схематически показано на рисунке 3.15(б).

Предположим теперь, что такое же напряжение приложено к другому образцу, в котором монополярная инжекция отрицательных

носителей имеет место и их плотность значительно выше, чем плотность собственных зарядов. Инжектированный заряд не влияет на среднюю величину напряженности поля E_p , но приводит к неоднородности поля, как схематически показано на рисунке 3.15(а). Поле на инжектирующем электроде практически равно нулю, но оно увеличивается в направлении x в соответствии с уравнением (3.18), пока не достигнет значения коэрцитивной силы E_c на определенной

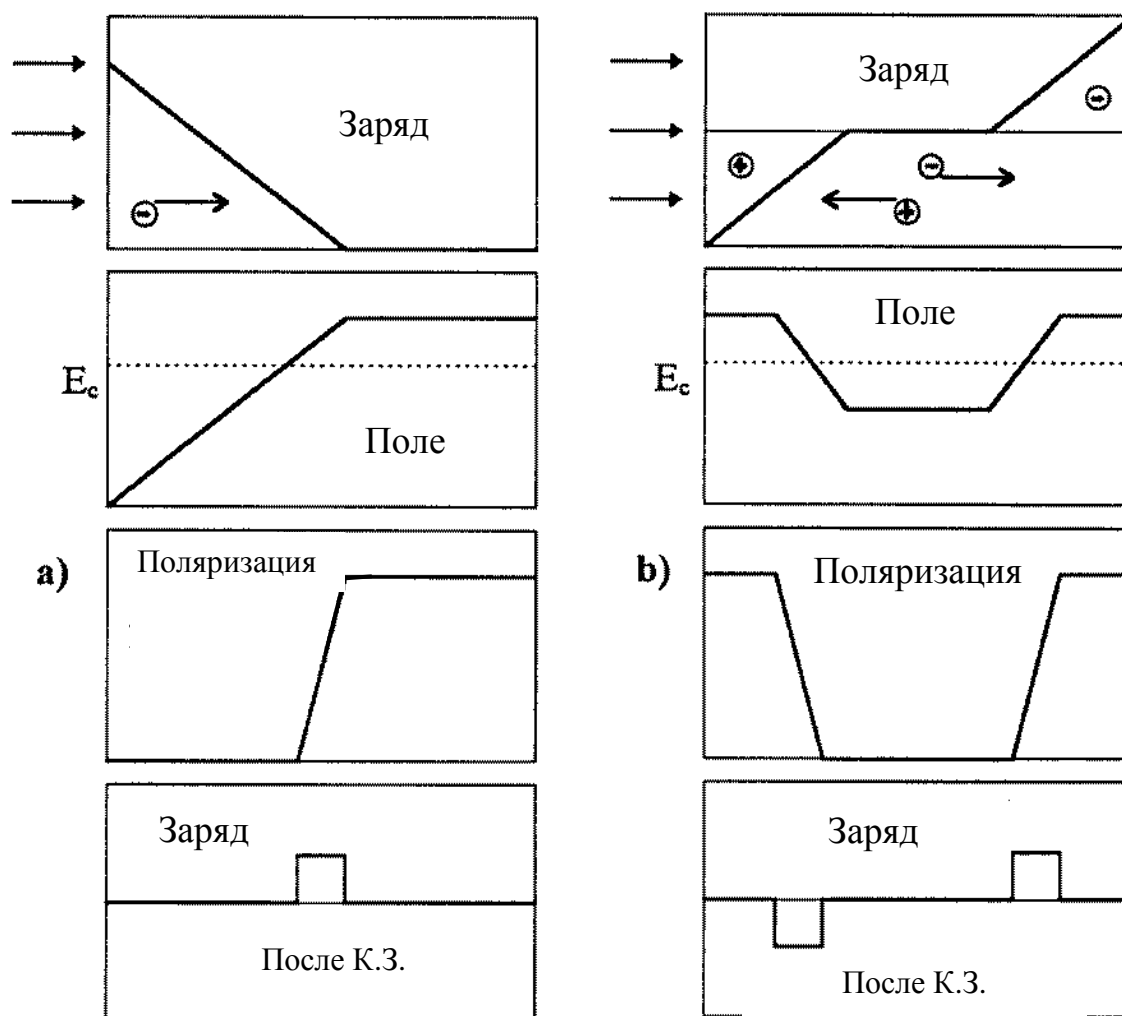


Рис. 3.15. Принципиальная схема, показывающая пространственное распределение объемного заряда, поля и сегнетоэлектрической поляризации во время электризации в коронном разряде сегнетоэлектрического полимера в случаях (а) монополярной инжекции отрицательных зарядов и (б) разделения внутренних положительных и отрицательных носителей заряда. Средняя напряженность поля по толщине образца равна коэрцитивному полю E_c . Также показано распределение локализованного объемного заряда после завершения поляризации и короткого замыкания образца.

глубине. Понятно, что сегнетоэлектрическая поляризация не будет

сформирована вблизи инжектирующего электрода, и пик остаточной поляризации будет сдвинут к положительному электроду. Таким образом, можно определить доминирующее явление того или иного процесса по положению пиков поляризации. Например, профили на рис. 3.12(а) и 3.13(а) указывают, что уровень инъекции был низким в этих образцах. Во многих случаях, однако, инъекция отрицательных зарядов важнее разделения собственных носителей. Следствие инъекции отрицательного заряда видно, например, на рис. 3.10(а), 3.10(б), 3.13(б), 3.14(а) и 3.14(б), так как пики поляризации во всех этих случаях наблюдаются вблизи положительного электрода.

Заряды, инжектированные в образец, не всегда остаются на месте после короткого замыкания. Большинство из них выходят из образца, и единственное место, где объемный заряд может находиться, соответствует наклону профиля остаточной поляризации, потому что $dP(x)/dx = \rho(x)$ при условии короткого замыкания $E(x) = 0$, как следует из уравнения (3.18). Вклад объемного заряда в измеренный сигнал не может быть отделен экспериментально от вклада остаточной поляризации, но он может рассматриваться как пренебрежимо малый, поскольку пьезоэлектричество в сегнетоэлектрических полимерах, к которым метод измерения профиля чувствителен [3.38,3.44], обусловлено остаточной поляризацией, а не объемным зарядом.

Наши результаты, полученные на пленках П(ВДФ-ТФЭ), находятся в согласии с профилями поляризации, наблюдаемыми на других поляризованных в короне сегнетоэлектрических полимерах. Истощение поляризации вблизи отрицательной стороны в связи с инъекцией заряда было обнаружено в коронно поляризованном ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) [3.38-3.40]. Более того, подобное явление наблюдалось и в сегнетоэлектрических полимерах, поляризованных термоэлектрическим методом [3.37,3.38], путем прямого применения сильного поля [3.46,3.47] и при электризации с помощью электронного луча [3.48].

Инъекция заряда, скорее всего, происходит из виртуального электрода, сформированного на поверхности при бомбардировке ионами коронного разряда. Наши результаты показывают, что однородность поляризации более серьезно нарушается за счет инъекции зарядов, если используются низкие или умеренные поляризующие поля. Например, в случае постоянного зарядного тока поле постепенно возрастает от нуля до примерно 100 МВ/м, и

полученное в результате распределение поляризации является сильно неоднородным (рис. 3.10(а) и 3.10(б)). Почти четверть толщины образца не поляризована, так как поле в этом регионе было слишком низким для формирования сегнетоэлектрической поляризации. Вполне вероятно, что низкое поляризующее поле увеличивает неполяризованную область позади инжектированных зарядов, в которой поляризационное поле ниже коэрцитивного значения. В случае двухслойных образцов при средней напряженности 50 МВ/м, заряды в основном инжектируются в пленку, подверженную воздействию короны, что приводит к увеличению кажущейся проводимости пленки. Мы предполагаем, что кажущаяся удельная проводимость равна

$$g = e[n(\mu_+ + \mu_-) + n_+\mu'_+ + n_-\mu'_-], \quad (3.19)$$

где e - заряд электрона, n - плотность собственных носителей, n_+' и n_-' - плотности инжектированных зарядов, μ_+ , μ_- , μ_+' и μ_-' подвижность внутренних и инжектированных носителей (они могут быть разными). Как следует из этого выражения, проводимость g увеличивается если происходит инжекция. В результате приложенное напряжение перераспределяется, так что основная часть приложена к пленке, контактирующей с положительным электродом. Распределение поляризации в такой пленки является достаточно однородным (рис. 3.11), хотя эффект инжекции отрицательного заряда по-прежнему проявляется в виде тонкого неполяризованного слоя вблизи отрицательной поверхности образца. Верхняя пленка оказалась полностью неполяризованной, потому что поле там было очень низким. Аналогично, одна пленка в трехслойных и две пленки в экспериментах с четырехслойными пленками также оказались не поляризованными.

Результаты наших измерений на поляризованных в короне стопках пленок П(ВДФ-ТФЭ) согласуются с результатами, полученными на многослойных пленках ПВДФ термоэлектретным методом [3.30-3.32], но объяснения этого явления разные. Повышение пиро- и пьезоэлектрической активности около положительного электрода было приписано [3.30-3.32] впрыскиванию положительного заряда. Мы считаем, в согласии с теорией инжекционных токов [3.49, 3.50], что неоднородность поляризующего поля и, следовательно, поляризации, обусловлена

инъекции отрицательных зарядов, а не положительных, как и предполагалось ранее [3.30-3.32].

Считается, обычно, что заряд инжектируется либо из реального металлического электрода, либо из виртуального электрода, сформированного на поверхности образца при бомбардировке ее ионами коронного разряда. Однако наши результаты показывают, что виртуальный инжектирующий электрод также может быть образован на поверхности, которая не является ни металлизированной, ни бомбардируется ионами. Истощение поляризации вблизи отрицательной стороны образцов, наблюдаемое на рис. 3.11, 3.13(б) и 3.14(б), доказывает, что заряды инжектированы во всех этих случаях. Они являются, наверное, результатом микроразрядов в узком зазоре между двумя контактирующими диэлектрическими поверхностями.

Целесообразно проанализировать поведение пространственного заряда после завершения электризации. Сразу после короткого замыкания среднее поле в образце становится равным нулю, но локальное поле отлично от нуля. Следовательно, мобильные заряды перераспределяются под действием этого поля пока поле не обращается в нуль в любой точке в объеме образца. Характеристическое время релаксации Максвелла для этого процесса равно

$$\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{g}, \quad (3.20)$$

где g - кажущаяся удельная проводимость. Учитывая типичные значения g ($10^{-11} \dots 10^{-12}$ С/м [3.51]) для ПВДФ и его сополимеров получаем τ порядка 10...100 с. Реальная величина τ еще ниже, так как дополнительные носители инжектируются в объем и соответственно увеличивают проводимость, как видно из уравнения (3.19).

Как следует из уравнения (3.18), в условиях равновесия ($E(x) = 0$), и объемный заряд $\rho(x)$ может быть локализован только на границах поляризованных зон, где производная $d\rho(x)/dx$ не равна нулю:

$$\rho(x,t) = \frac{dP(x)}{dx} \quad (t > \tau). \quad (3.21)$$

Как видно из уравнения (3.21), толщина переходной зоны, где поляризация уменьшается от максимального значения до нуля,

зависит от плотности заряда, так что чем выше плотность заряда, тем тоньше переходная зона.

Толщина переходной зоны не может быть измерена с высокой точностью методом ПГСД, потому что его разрешение (2 мкм) сравнимо с толщиной зоны. Тем не менее, это значение можно оценить путем сравнения времени нарастания измеренного электрического сигнала и ступеньки давления. Первое во всех случаях было больше, чем второе, свидетельствуя о том, что переходные зоны были толще, чем 2 мкм. Например, самые тонкие переходные зоны (4...5 мкм) видны на рис. 3.11 и 3.12. Соответствующее время роста электрического сигнала и ступеньки давления соответственно равны 2...3 нс и 1 нс.

Известно, что любые неоднородности в поляризации производят поляризационный заряд с плотностью $dP(x)/dx$. Этот заряд, в свою очередь, создает деполяризующее поле, которые способствуют переключению сегнетоэлектрической поляризации обратно в исходное состояние после завершения электризации. Остаточная поляризация может быть стабильной только в том случае, если деполяризующее поле скомпенсировано или нейтрализовано [3.52]. Мы считаем, что в случае сегнетоэлектрических полимеров эта компенсация осуществляется объемным зарядом $\rho(x)$, находящимся в переходных зонах, которыми поляризованная часть объема отделена от неполяризованной. Поскольку поляризационный заряд $dP(x)/dx$ и реальный заряд $\rho(x)$ равны друг другу (в соответствии с уравнением (3.21)), деполяризующее поле полностью компенсируется, так что $E(x) = 0$ всюду в образце. Наличие объемного заряда в переходных зонах является гарантией высокой стабильности остаточной поляризации.

Наблюдались два типа профилей поляризации в приповерхностных областях при коронной поляризации П(ВДФ-ТФЭ). Остаточная поляризация либо была равна нулю до определенной глубины, как можно видеть, например, на рис. 3.10(а), (б), 3.13 (а) и (б), 3.14(а) и 3.14(б) вблизи отрицательной поверхности, или она была довольно высокой, как показано на рис. 3.10(а), (б), 3.11, 3.12(б), 3.13(б), 3.14(б) вблизи положительной поверхности и на рис. 3.11, 3.12 вблизи отрицательной поверхности. Очевидно, что зоны первого типа создаются за счет массивной инжекции отрицательных зарядов в процессе поляризации, потому что поле вблизи поверхности инжектирующего электрода уменьшается, и

сегнетоэлектрическая поляризация не формируется. Толщина неполяризованной зоны зависит от глубины проникновения инжектированных носителей. Эти зоны оказываются особенно протяженными в случае умеренной величины поляризующего поля, как следует из рис. 3.10(а) и (б), 3.14(а) и 3.14(б). С другой стороны, если поле высокое, то приповерхностные зоны очень узкие, как если бы отрицательный заряд не проникал глубоко в объем (рис. 3.11, 3.12(а), 3.12(б), 3.13(а)).

В некоторых случаях разделение собственных носителей заряда доминирует над внешней инъекцией, и тогда видны два пика поляризации вблизи обеих поверхностей образца. Неполяризованные приповерхностные зоны или очень узкие, или не видны вообще на рис. 3.12(а) и 3.13(а). Из наших результатов можно сделать вывод, что требуется определенное время для инжектированного заряда, чтобы он проник глубоко в объем. Это может быть достигнуто только, если регионы перед фронтом заряда неполяризованы, как например, в случае низких или умеренных электризующих полей. Если, однако, сегнетоэлектрическая поляризация уже сформирована вблизи поверхности, как в случае сильного поляризующего поля, то инжектированный заряд не может легко перемещаться по поляризованной области. Похоже, что проводимость в поляризованных областях значительно ниже, чем неполяризованных.

Второй тип приповерхностных зон с достаточно высокой поляризацией можно увидеть вблизи металлизированной поверхности, примыкающей к положительному электроду в процессе поляризации. Роль положительного электрода в наращивании и распределении поляризации широко обсуждалась с момента открытия неравномерного распределения пьезоэлектричества и пироэлектричества в ПВДФ [3.30-3.32], и много противоречивых объяснений этого явления было представлено [3.53]. Наши измерения показывают, что во всех металлизированных образцах максимальная поляризация появляется около положительного электрода. Это означает, что там созданы благоприятные условия для быстрого развития сегнетоэлектрической поляризации и для его стабилизации. Положительные заряды либо не инжектируются вообще, либо они находятся в глубоких ловушках очень близко к поверхности и создают хорошие условия для компенсации деполяризующего поля. В то же время, захваченные заряды препятствуют тому, чтобы сильно поляризованная зона примыкала непосредственно к электроду.

Метод ПГСД с разрешением около 2 мкм не может дать больше информации о тонкой структуре приповерхностных зон, но это может быть достигнуто с помощью метода термической волны, индуцированной лазером с модулированной интенсивностью (ЛМТВ) [3.54].

Профиль поляризации в предположительно равномерно поляризованном П(ВДФ-ТФЭ), измеренный методом ЛМТВ, показан на рис. 3.16. Мы использовали те же образцы, на которых показаны результаты, полученные методом ПГСД на рис. 3.12 (б). Разрешающая способность метода ЛМТВ вблизи облучаемого электрода, как утверждают, составляет 0,1 мкм [3.55].

Как видно из рис. 3.16, поляризованные зоны не напрямую примыкают к положительным и отрицательным поверхностям. Переходные зоны состоят из тонкого слоя, где поляризация падает от

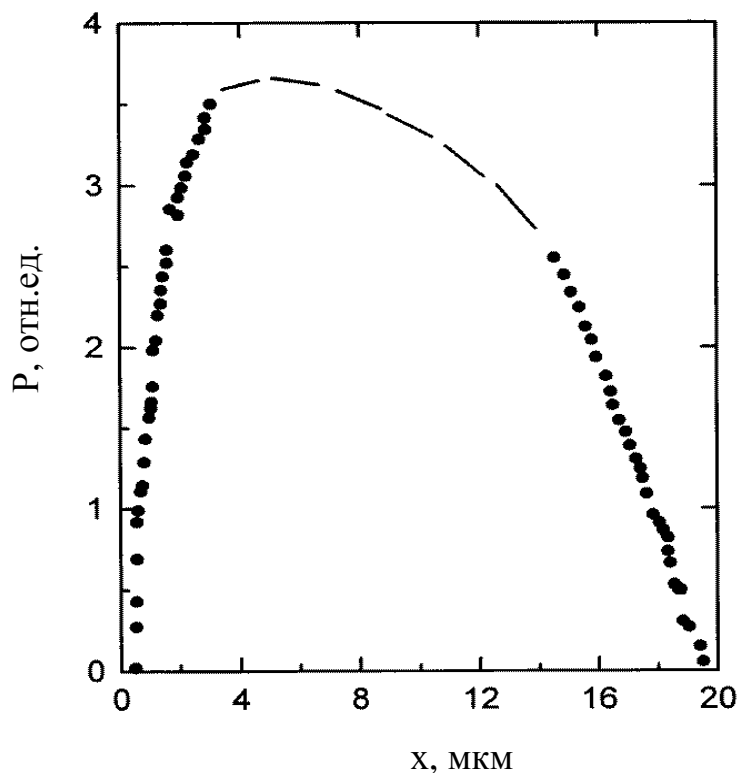


Рис. 1.16. Распределение поляризации, измеренное методом ЛММ в приповерхностных областях номинально хорошо поляризованной пленки П(ВДФ-ТФЭ). Условия электризации были такими же, как у образца, показанного на рис. 4 (б). Координата $x = 0$ соответствует отрицательной стороне пленки.

максимума до нуля и дополняются совершенно неполяризованного слоем толщиной около 0,5 мкм. Это можно рассматривать как доказательство инжекции заряда, так как известно, что поле на

инжектирующем электроде либо равно нулю, либо очень низкое [3.49,3.50] . Однако не только электрические свойства, но и структурная неоднородность в приповерхностных областях может способствовать формированию переходного слоя и неполяризованных зон.

Таким образом, электризация сополимера П(ВДФ-ТФЭ) в отрицательной короне при комнатной температуре и постоянном зарядном токе приводит к неоднородному распределению поляризации с пиком вблизи положительного электрода, в то время как широкая зона вблизи поверхности, которую бомбардируют ионы коронного разряда, остается неполяризованной.

Тепловая стимуляция не улучшает равномерности поляризации, но влияет на величину пика. Распределение поляризации при умеренных поляризующих полях находится под сильным влиянием инъекции негативных носителей заряда из виртуального электрода, сформированного либо на поверхности при бомбардировке ионами коронного разряда, либо между двумя неметаллизированными контактирующими поверхностями.

Инжекция зарядов доминирует в большинстве случаев перед разделением собственных носителей.

Поляризующее напряжение в многослойных образцах неравномерно распределено между слоями. Только пленка, контактирующая с положительным электродом, показывает высокую и однородную поляризацию, в то время как верхние пленки остаются неполяризованным, что свидетельствует о проникновении заряда через всю толщину стопки пленок. Поэтому для получения равномерно поляризованных пленки П(ВДФ-ТФЭ) при умеренной напряженности поляризующего поля, целесообразно покрыть основную пленку во время электризации другой вспомогательной пленкой.

При высоких поляризующих полях, остаточная поляризация однородна, поскольку инъекция зарядов подавляется. Но даже в этом случае, поляризованная часть объема отделена от поверхности образца тонкой переходной зоной, где в ловушках находятся компенсирующие заряды.

Очень тонкий слой толщиной порядка 0,5 мкм, непосредственно прилегающий к поверхности, всегда остается абсолютно неполяризованным.

3.8. Термическая стабильность поляризации и ее распределения по толщине

Недавно было показано [3.56-3.59], что объемный заряд играет определенную роль в стабилизации поляризованного состояния в ПВДФ и сополимере П(ВДФ-ТФЭ). По мнению авторов работ [3.60, 3.61] поляризация и захваченные на границах поляризованных областей образуют самосогласованную систему, в которой заряды играют решающую роль. В то время как ПВДФ и сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) довольно подробно изучались, сополимеру П(ВДФ-ТФЭ) уделялось значительно меньше внимания, хотя он по многим важным параметрам не уступает сополимеру с трифторэтиленом. Так, П(ВДФ-ТФЭ) всегда кристаллизуется независимо от условий в сегнетоэлектрической β -фазе [3.62], и его применение перспективно не только в пиро- и пьезопреобразователях, но и в системах записи и хранения информации [3.63].

Для выявления роли захваченных зарядов в термической стабильности остаточной поляризации в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) и определения энергии связи (глубины ловушек) этих зарядов в работах [3.60, 3.61] методом ПГСД исследовали профили поляризации в пленках, электризованных как термоэлектретным методом (с термической стимуляцией), так и методом сильного поля при комнатной температуре. Температура образцов повышалась от комнатной до температуры плавления кристаллитов, и периодически измерялись "in-situ" профили поляризации. Энергия активации освобождения заряда, равная энергии связи или глубине ловушек, рассчитывалась на основе экспериментальных данных в соответствии с предложенной моделью и сравнивалась с известными результатами для ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТрФЭ).

Образцы толщиной 20 мкм содержали почти 100% β -фазы. Алюминиевые электроды диаметром 4,5 мм и толщиной 150 нм наносили на обе поверхности пленки испарением в вакууме. Образцы электризовали, либо прикладывая высокое напряжение при комнатной температуре (3,2 кВ, 20°C, 2 мин), либо более низкое напряжение, но при повышенной температуре (2,5 кВ, 85°C, 10 мин). Во втором случае образцы охлаждали в поле до комнатной температуры (термоэлектретный метод поляризации). Профили поляризации измеряли методом ПГСД при линейном увеличении

температуры со скоростью 3 К/мин вплоть до точки плавления кристаллитов, которая оказалась равной $134 \pm 2^\circ\text{C}$.

Установлено, что при обоих способах электризации поляризация довольно равномерно распределена по толщине, за исключением приэлектродных областей, где она плавно уменьшается до нуля. Равномерная поляризация объясняется тем, что поляризующее поле (160 МВ/м при 20°C и 125 МВ/м при 85°C) было значительно сильнее, чем коэрцитивное поле для сополимера П(ВДФ-ТФЭ), оцениваемое в 35...40 МВ/м [3.64, 3.65].

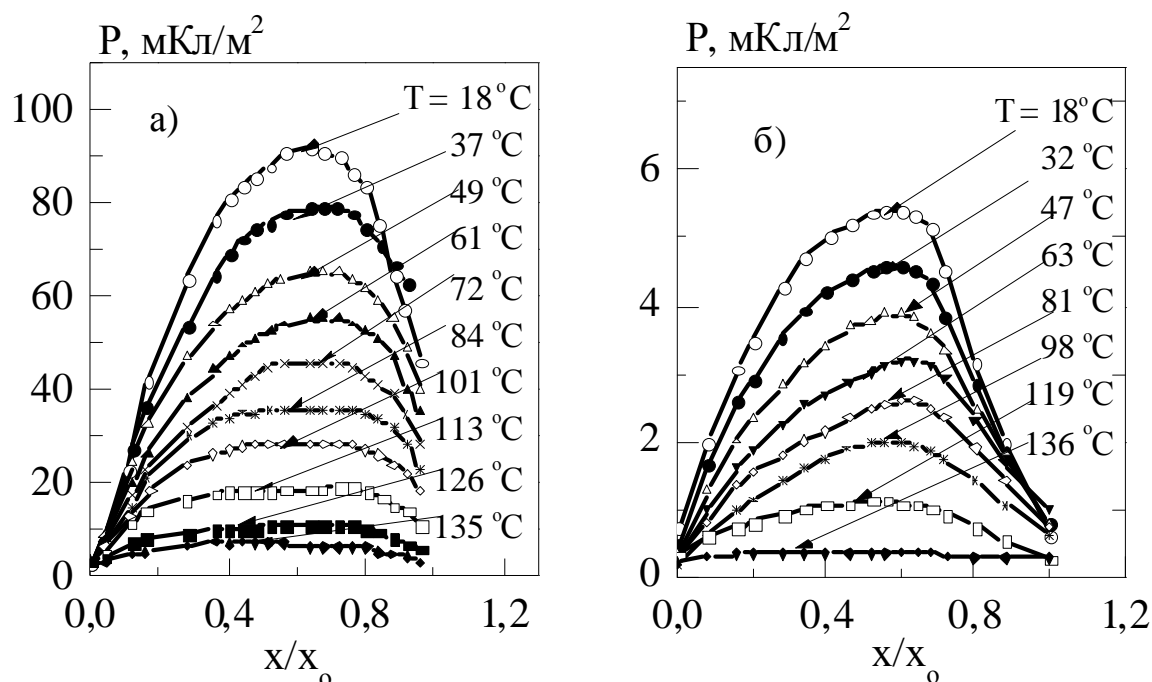


Рис. 3.17. Температурная зависимость профилей поляризации в пленках П(ВДФ-ТФЭ), электризованных термоэлектретным способом (а) и методом сильного поля (б).

На рис.3.17 показаны профили поляризации при разных температурах в пленках, электризованных обоими методами.

Как следует из данных рис.3.17, характер профиля поляризации остается неизменным при повышении температуры. Отмечается некоторая асимметричность со смещением максимума к положительному электроду. Абсолютные значения поляризации в пленках, электризованных термоэлектретным способом выше, чем в случае электризации при комнатной температуре, и достигают почти предельных значений (9 мКл/см^2). Термическая стимуляция, по всей вероятности, увеличивает концентрацию собственных (подвижных) носителей заряда, которые, захватываясь на границах

поляризованных областей, стабилизируют поляризацию. Возможно также, что частично влияет и замораживание поляризации, как в обычных полярных электретах. При повышенных температурах увеличивается подвижность диполей, и они легче ориентируются внешним полем при охлаждении.

В качестве меры степени поляризации принято ее максимальное значение при каждой температуре. На рис.3.18 показаны данные о термической стабильности остаточной поляризации. Из данных рис.3.18 следует, что поляризация зависит от температуры во всем

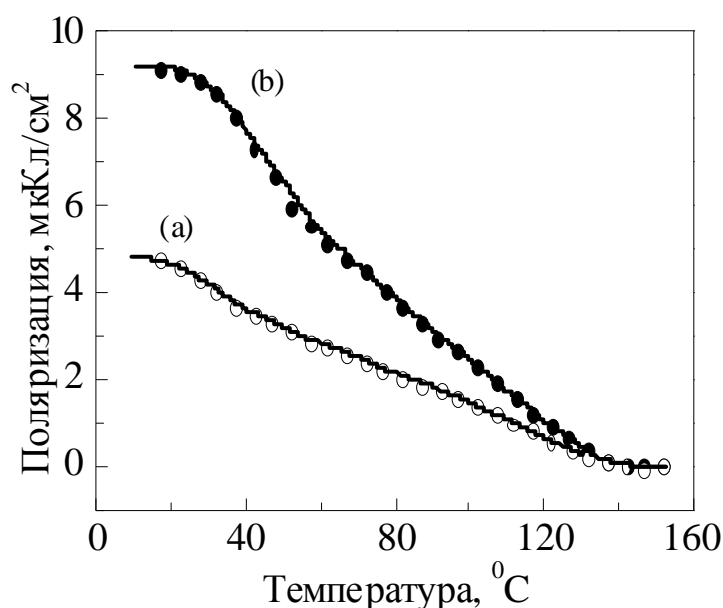


Рис.3.18. Термостабильность остаточной поляризации в пленках П(ВДФ-ТрФЭ), электризованных методом сильного поля (а) и термоэлектретным способом (б).

диапазоне исследованных температур, уменьшаясь почти линейно до нуля при 134°С. Это поведение несколько отличается от соответствующих зависимостей для ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) [3.66], которые приведены для сравнения на рис.3.19. В ПВДФ поляризация начинала падать при 90°С, плавно уменьшаясь до нуля при 170°С, а в П(ВДФ-ТрФЭ) резкое падение поляризации наблюдалось в узком диапазоне температур 90,..120°С.

Известно, что в кристаллических неорганических сегнетоэлектриках спонтанная поляризация не очень сильно зависит от температуры ниже точки Кюри. Однако ситуация совершенно другая, как видно из рис.3.18 -3.19, в случае сегнетоэлектрических полимеров, в которых кристаллическая фаза занимает всего 50% объема и где поляризация должна быть зафиксирована захваченными

зарядами. Поскольку освобождение захваченного заряда может быть

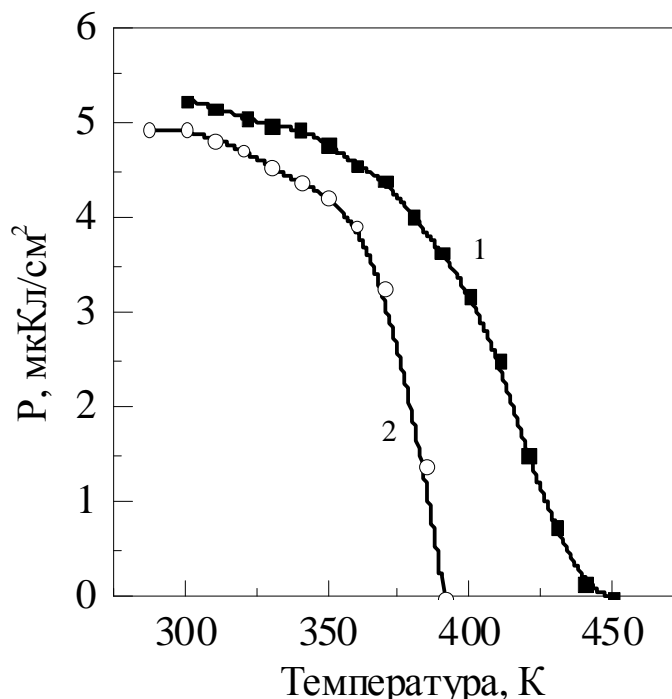


Рис. 3.19. Термостабильность остаточной поляризации в ПВДФ (1) и П(ВДФ-ТФЭ) (2).

активировано термическим путем, то отсюда следует, что стабильность поляризации целиком зависит от термостабильности захваченных зарядов. Освобождение компенсирующего заряда из ловушек нарушит равновесие между поляризацией и объемным зарядом и немедленно приведет к обратному переключению части поляризации, так что равновесие опять восстановится, но уже при более низких уровнях как поляризации, так и концентрации захваченных зарядов.

Учитывая, что вероятность делокализации заряда пропорциональна концентрации захваченных носителей, целесообразно рассмотреть приближение Дебая для распада поляризации и считать, что частота попыток экспоненциально зависит от температуры

$$\frac{dP}{dT} = -\alpha(T) \cdot P, \quad (3.22)$$

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (3.23)$$

где Q - энергия активации, характеризующая процесс термического освобождения носителей заряда.

Принимая во внимание наличие аморфной неупорядоченной фазы в сегнетоэлектрических полимерах и непрерывное распределение энергии на поверхности поляризованного кристаллита [3.67], следует ожидать существование протяженных локализованных состояний или, другими словами, непрерывный энергетический спектр ловушек, а не набор дискретных энергетических уровней.

Можно показать, что ток деполяризации dP/dT , рассчитанный на основе экспериментальной кривой $P(T)$ является изображением функции распределения энергии активации [3.66]. Действительно, при наличии распределения энергий активации нормализованный ток термостимулированной деполяризации ($i(T) = dP/dT$) является суперфункцией всех релаксационных составляющих с разными энергиями активации

$$i(T) = \int_0^{\infty} g(a) \cdot i_a(T) da, \quad (3.24)$$

где $a = Q/k$; $g(a)$ - функция распределения энергий активации, $i_a(T)$ - ток деполяризации, обусловленный одним релаксационным процессом.

Если пик $i_a(T)$ узкий по сравнению с $i(T)$, то функцию $i_a(T)$ можно приближенно заменить δ - функцией

$$i_a(T) \approx \delta(T - T_{\max}), \quad (3.25)$$

где T_{\max} - температура, соответствующая максимальному значению пика $i_a(T)$, которую можно аппроксимировать выражением

$$T_{\max} = a / m, \quad (3.26)$$

где m - некоторое постоянное число, зависящее от скорости нагревания $dT/dt = 1/\beta$ и частотного фактора релаксационного процесса α .

Из выражений (3.24) - (3.26) получаем

$$i(T) = \int_0^{\infty} g(a) \cdot \delta\left(T - \frac{a}{m}\right) da = \int_0^{\infty} g(a) \cdot m \delta(mT - a) da, \quad (3.27)$$

Поскольку δ функция равна нулю при всех значениях $T \neq a/m$ и $\delta = 1$ при $T = a/m$, получаем, что ток деполяризации является изображением функции распределения

$$i(T) \propto g(a). \quad (3.28)$$

Полученный результат означает, что найденные на основе экспериментальных данных рис.3.18 функции $i(T) = dP/dT$ в другом масштабе характеризуют распределение энергии активации релаксационных процессов.

Результаты расчетов, проведенных на основе данных рис.3.18 показаны на рис.3.20. Высокотемпературное поведение П(ВДФ-ТФЭ) обусловлено двумя релаксационными процессами с широким распределением энергетических уровней. Низкотемпературный пик в термоэлектретах слегка сдвинут в сторону более низких энергий, в то время как положение и характеристики высокотемпературного пика не зависят от термообработки. Взаимосвязь между величинами этих двух пиков в П(ВДФ-ТФЭ) отличается от их соотношения в ПВДФ [3.66], где второй пик значительно более выражен, чем первый.

Сравнивая кривые на рис.3.20, можно видеть, что не наблюдается существенного различия в величинах и характере распределения энергии активации, хотя условия поляризации были различными. Это указывает на то, что поляризация в П(ВДФ-ТФЭ) не заморожена термически, как в обычных полярных термоэлектретах, а имеет сегнетоэлектрическую природу, как это происходит в ПВДФ и сополимере П(ВДФ-ТрФЭ). Поскольку захваченные заряды, как видно из рис.3.20, обладают большой энергией связи, они могут эффективно компенсировать деполяризующее поле в кристаллитах. Этим объясняется исключительно высокая стабильность остаточной поляризации при комнатной температуре. Согласно нашим расчетам спад поляризации до 80% от первоначального значения должен произойти при 20°C за время более 20-ти лет.

Модель распределения энергий активации была проверена путем расчета теоретической зависимости $P(T)$ с учетом распределения энергий, показанного на рис.3.20. Результаты расчетов представлены на рис.3.18 в виде сплошных линий и указывают на

хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. В целом, полученные результаты подтверждают правильность

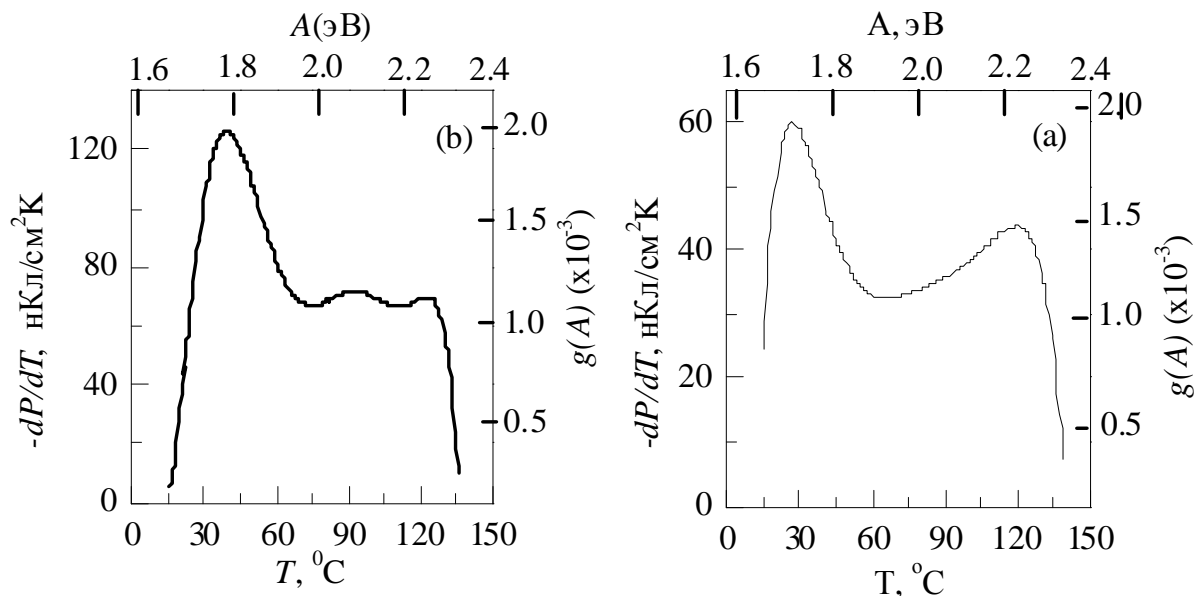


Рис. 3.20. Ток деполяризации и распределение энергии активации релаксационных процессов а П(ВДФ-ТФЭ), электризованном методом сильного поля (а) и термоэлектретным методом (б).

предположений о важной роли захваченных зарядов в стабилизации поляризованного состояния. Этот вывод справедлив не только для П(ВДФ-ТФЭ), но и для других сегнетоэлектрических полимеров, таких как ПВДФ и сополимер П(ВДФ-ТрФЭ), для которых ранее были получены аналогичные результаты [3.66].

3.9. Электронно-лучевая электризация полимерного сегнетоэлектрика

Электронно-лучевая поляризация сегнетоэлектрических полимеров была впервые предложена в работах [3.68] и [3.69] как надежный и удобный метод получения полимерных электретов с пьезо-и пироэлектрической активностью, формируемой только в некоторой, строго определенной области объема. Образцы пленок металлизировали в вакууме, нанося на одну поверхность круглый рабочий алюминиевый электрод толщиной 100 нм и площадью 20 см² и охранный кольцевой электрод. При облучении электронами неметаллизированной лицевой поверхности пленки, металлический электрод заземляли через электрометр Кисли 6000 для измерения зарядного тока. В опытах использовали дефокусированный

электронный пучок, генерируемый сканирующим (растровым) электронным микроскопом JSM -50А фирмы JEOL при вакууме 10^{-3} Па. Ускоряющее напряжение, и соответственно энергия электронов, выбирались такими, чтобы они лишь частично проникали в образец, формируя внутри слой объемного заряда. Создаваемое этим зарядом поле ориентировало диполи в необлученной части образца, примыкающей к электроду. В облученной части возникала радиационно-индуцированная проводимость, однако серьезной деструкции не наблюдалось, так как облучение соответствовало низким и умеренным дозам в несколько Мрад.

Известно, что глубина проникновения электронов, то есть толщина неполяризованной части образца, зависит от энергии электронного луча E_b [3.68, 3.69]

$$r = r_o \left(\frac{E_b}{E_o} \right)^n, \quad (3.29)$$

где r_o (в мкм), E_o (в кэВ) и n являются константами, определяемыми экспериментально. Из калибровочной кривой для пленок ПВДФ фирмы Солвей было найдено $r_o=1,9$ мкм, $E_o=10$ кэВ, $n=1,5$ [3.69]. В более ранней работе было найдено $r_o=2,7$ мкм, $n=1,62$ [3.68]. Согласно расчетам и измерениям профиля поляризации методом ЛИИД глубина проникновения электронов при $E_b = 30$ кэВ должна была составлять 10 мкм, а при 20 кэВ - 4 мкм. Однако, при облучении наших образцов ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 20...25 мкм электронами с энергией около 30 кэВ в течение 15 мин при токе $(1,5-2,0) \cdot 10^{-7}$ А (1 мА/м²) оказалось, что эффективный электретный потенциал после опыта практически равен нулю, а поляризованная область методом ЛИИД не обнаруживается. Это свидетельствует либо о сквозном пролете электронов через пленку, либо о высокой собственной проводимости, препятствующей удержанию заряда и формированию поляризации. Действительной являлась первая причина, так как высокая и стабильная поляризация была получена нами в этих же пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) путем электризации в короне или в сильном электрическом поле.

Во второй серии опытов исследовали электроннолучевую зарядку трех видов образцов при энергии $E_b=20$ кэВ. Время зарядки составляло 15 мин, ток луча 0,3...0,35 мкА при диаметре пучка на поверхности пленки порядка 2 см. Электризации подвергали

одноосноориентированные пленки П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 20 мкм, ПВДФ - 25 мкм и двуосноориентированные пленки П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 16 мкм. Электретный потенциал через 3...5 мин после опыта составлял соответственно 250 В, 130 В и 75 В и быстро уменьшался с течением времени. На рис. 3.21 показаны профили градиента пьезоэлектричества, зарегистрированные в виде токов короткого замыкания, возникающих при распространении импульса давления, индуцированного мощным импульсным лазером. Расшифровка осциллограмм показывает, что толщина неполяризованной области, соответствующей глубине проникновения электронов, составляет 14 мкм в одноосноориентированных пленках и 10,5 мкм в двуосноориентированных. Тенденция к уменьшению глубины проникновения электронов в ориентированных пленках ПВДФ отмечалась ранее в работе [3.69]. Если принять $n = 1,5$ и $E_o = 10$ кэВ, как рекомендуется в работе [3.69], то из формулы (3.29) находим $r_o = 4,9$ мкм при $r = 14$ мкм и $r_o = 3,7$ мкм при $r = 10,5$ мкм. Оба значения выше, чем найденные в работах [3.68] и [3.69]. Это несоответствие обусловлено, вероятно, различием в свойствах образцов, полученных из разных источников. В любом случае, подстановка $E_b = 30$ кэВ в формулу (3.29) при найденных значениях $r_o = 3,7...4,9$ мкм дает $r = 20...25$ мкм, что и наблюдалось в первой серии опытов.

Второй особенностью электронно-лучевой зарядки пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) была неоднородность поляризации в необлученной приэлектродной области. Этот факт вместе с изложенными выше данными о повышенных значениях глубины проникновения электронов позволяет считать, что захваченные в объеме электроны не находятся в виде тонкого слоя на некоторой определенной глубине, а располагаются с неравномерной плотностью в зоне конечной толщины. Поскольку эти электроны образуют виртуальный отрицательный электрод, то не исключена инжекция части заряда в необлученную область, что приводит с одной стороны к увеличению кажущейся глубины проникновения электронов, а с другой - к неоднородности поляризации в необлученной области. Именно это и наблюдалось авторами работы [3.70] в пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ).

Таким образом, обнаружен еще один вид инжектирующих электродов в сегнетоэлектрических полимерах, формирующихся в объеме диэлектрика при его облучении частично-проникающим

дефокусированным электронным пучком. В результате инъекции граница между облученной и необлученной областями становится размытой. Из полученных результатов также следует, что процессы, происходящие в сегнетоэлектрических полимерах на основе ВДФ при облучении их электронами одинаковы, независимо от того, облучается гомополимер или сополимер, а также при разных видах механической обработки.

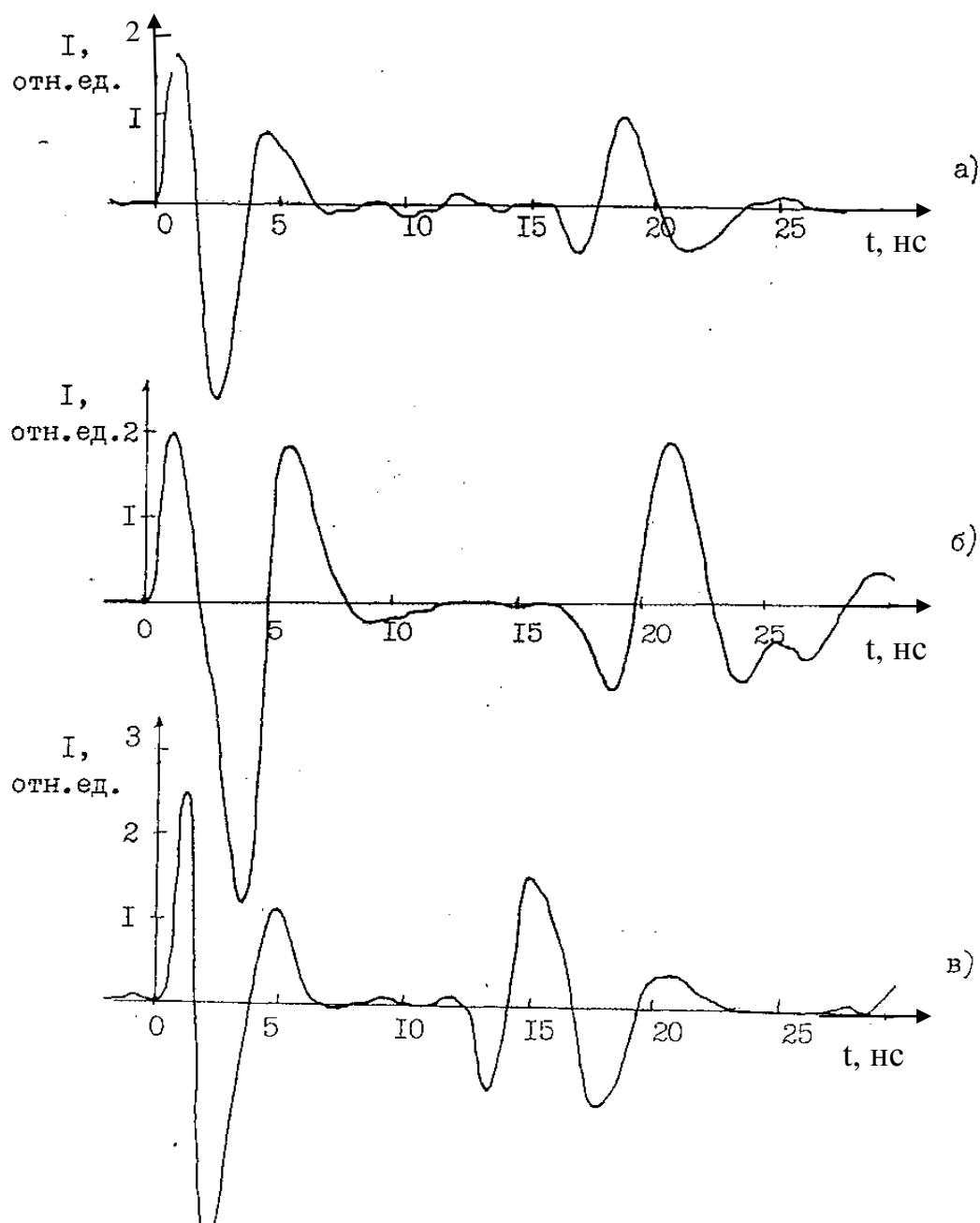


Рис. 3.21. Осциллограммы тока, возбуждаемого импульсом давления, инициированным импульсным лазером в одноосноориентированных пленках П(ВДФ-ТФЭ) (а), ПВДФ (б) и двуосноориентированных пленках П(ВДФ-ТФЭ) (в). Пленки электризованы электронно-лучевым методом.

3.10. Сравнение и анализ экспериментальных методов изучения профиля поляризации и объемного заряда в сегнетоэлектрических полимерах [3.70,3.71]

В п.3.7 приведены результаты измерения профиля поляризации методом ПГСД на электризованных в короне пленках П(ВДФ-ТФЭ). На этих же образцах в работе [3.21] были проведены измерения методом индуцированного мощным лазером импульса давления (ЛИИД). Кроме того, на образцах серий IVв и VIв измерены профили поляризации методом термической волны, индуцированной лазером с модулированной интенсивностью (ЛМТВ). Таким образом, была получена информация не только о распределении поляризации, но и об эффективности, чувствительности и разрешающей способности трех наиболее современных методов измерения профиля поляризации и объемного заряда в тонких электризованных диэлектриках. Проводилось также сравнение профилей поляризации на образцах П(ВДФ-ТФЭ), электризованных методом сильного поля. Измерения проводились методами ПГСД и ЛМТВ на одних и тех же образцах.

Результаты измерений профиля поляризации и заряда методом ЛИИД на заряженных в короне пленках представлены на рис.3.22-3.24. В отличие от метода ступеньки давления (ПГСД) электрический сигнал здесь пропорционален заряду (если он есть) и градиенту поляризации. Кроме того, измерения производятся в относительных единицах, и судить о величине поляризации или ее градиента по величине импульса тока нельзя. Ввиду особенностей метода выявляются только зоны, где поляризация изменяется по толщине, поэтому сильная однородная поляризация и полное отсутствие поляризации дают одинаковый результат (сигнал). Интерпретация результатов, полученных этим методом, ввиду необходимости интегрирования сигнала и отсутствия данных о постоянной интегрирования, несколько неоднозначная, субъективная и требует навыка. Кроме того, имеются ложные импульсы, которые надо уметь обнаружить и исключить из рассмотрения. Для этого используется сравнение сигнала, полученного при первичном проходе импульса давления (на рис.3.22-3.24 этому сигналу соответствует диапазон толщины от 0 до 20 мкм), и при отражении импульса от тыльной поверхности образца и его движении в противоположном направлении (диапазон от 20 мкм до 40 мкм на рис. 3.22-3.24).

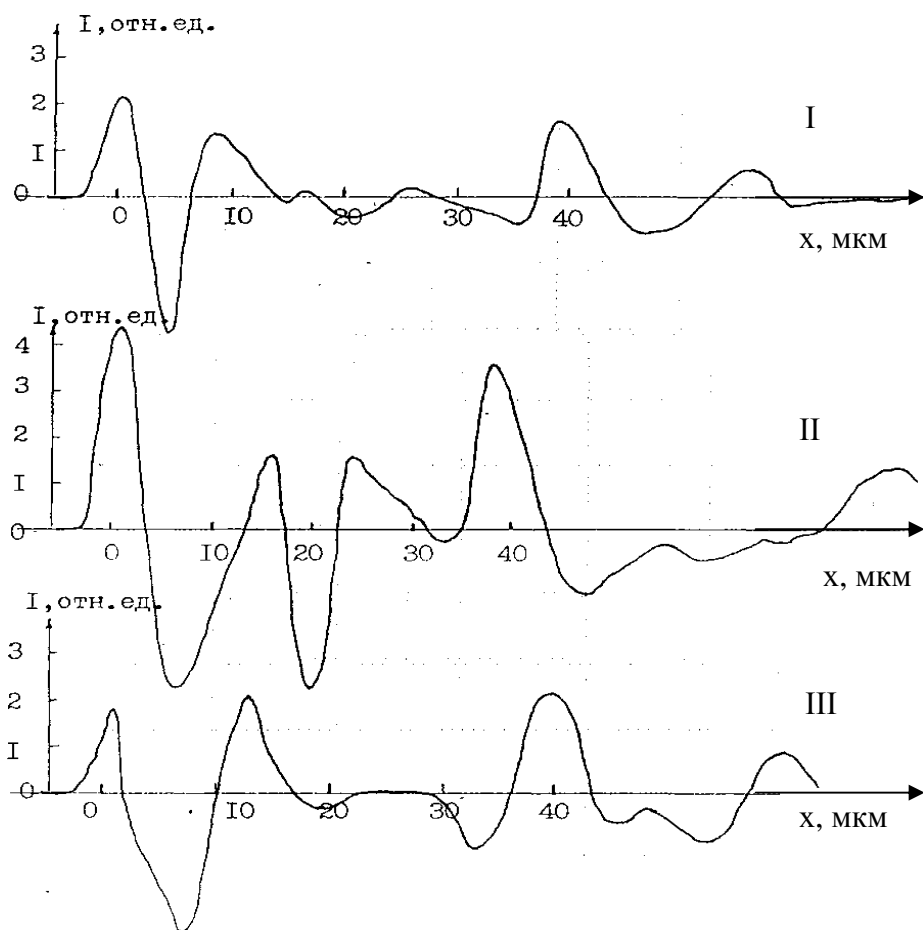


Рис. 3.22. Осциллограммы тока при исследовании распределения поляризации методом ЛИИД.

Первый импульс, от которого запускается развертка в схемах измерения, достаточно узкий, расположен в нулевой точке шкалы толщины и соответствует поверхностному заряду, индуцированному на металлическом электроде при коротком замыкании образца. Этому же заряженному слою соответствует пик такого же направления на отметке 40 мкм, индуцированный отраженным от тыльной поверхности импульсом давления. Отметке 20 мкм соответствует тыльная поверхность образца. Если поляризация вблизи этой поверхности сильная, то на отметке 20 мкм имеется узкий импульс, направление которого противоположно направлению первого импульса на отметке 0 мкм. Это особенно хорошо видно на образце VIв, который из всех исследованных образцов наиболее сильно и однородно поляризован. Если поляризации вблизи тыльного электрода нет, или она очень слабая, то импульс на отметке 20 мкм либо вообще отсутствует, как на образцах IVа, IVв, VIс, VIId на рис.3.23 и 3.24, либо очень слабый (образцы I и II на рис.3.22).

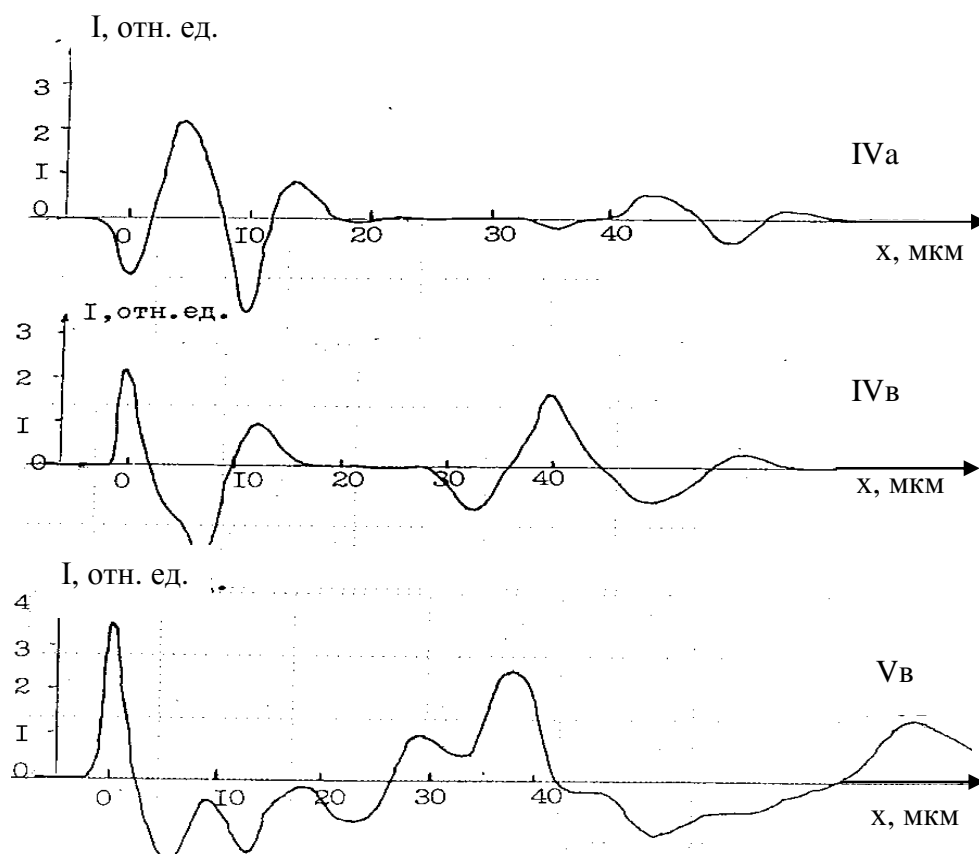


Рис. 3.23. Осциллограммы тока при исследовании распределения поляризации методом ЛИИД.

Ложные импульсы часто возникают при быстром уменьшении электрического сигнала, как бы по инерции. Это относится ко всему или к части отрицательного импульса, следующего за первым сильным положительным импульсом, а также к третьему импульсу, совпадающему по направлению с первым. Ложность или подлинность импульса проверяется наличием его зеркального отражения в сигнале, находящемся в диапазоне 20...40 мкм. Так, в образцах I, III, IV, VIIc и VIII третий импульс является ложным, а в образцах II, V, VI все импульсы истинные. Как видно из приведенных результатов, из осциллограмм на рис. 3.22-3.24 можно получить лишь приближенные данные о распределении поляризации, такие как ее смещение к одному из электродов или почти полная ее однородность. Несмотря на то, что разрешающая способность метода ЛИИД практически такая же, как и метода ПГСД, и полученные результаты не противоречат данным, приведенным ранее, все же следует признать, что метод ступеньки давления (ПГСД) является более надежным и информативным. Однако его практическое осуществление требует колоссального опыта работы с менее, чем

наносекундными импульсами и сверхширокополосными (до нескольких ГГц) схемами.

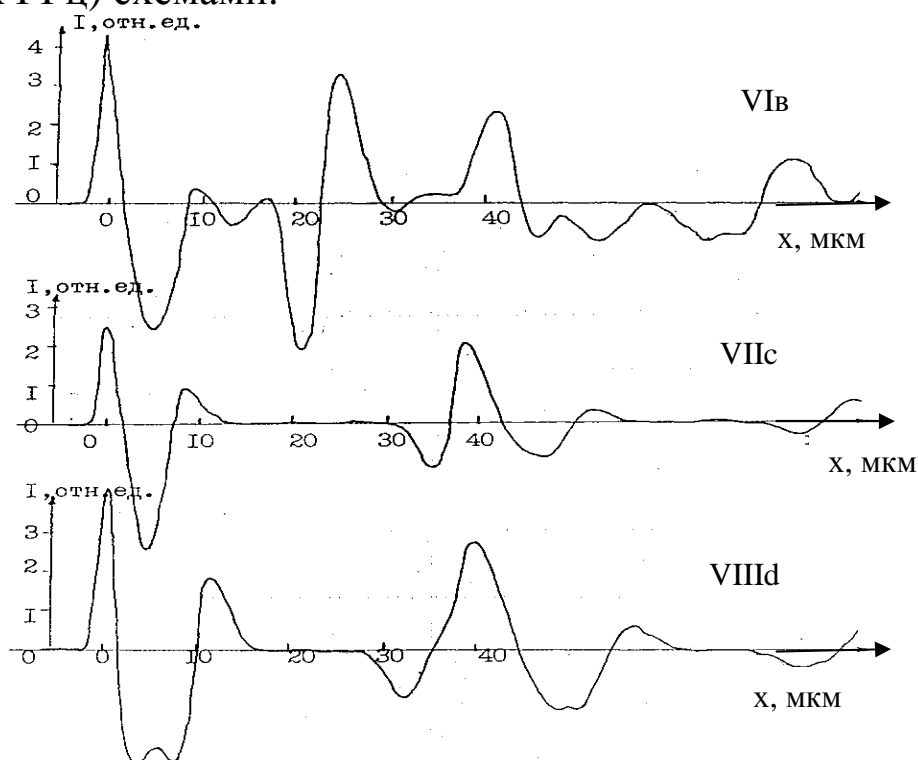


Рис. 3.24. Осциллограммы тока при исследовании распределения поляризации методом ЛИИД.

Именно поэтому метод ПГСД освоен только в Штуттгартском университете, а попытки его воспроизведения в других лабораториях не увенчались успехом.

Из-за ограниченной разрешающей способности метода ступеньки давления и импульса давления (порядка 2 мкм) остается до конца не выясненными два вопроса о характере поляризации непосредственно вблизи электродов, а именно, во-первых, примыкает ли поляризованная зона прямо к поверхности в случае сильной поляризации, или все же имеется узкая переходная область, где поляризация быстро уменьшается. Во-вторых, действительно ли вблизи инжектирующего электрода поляризация полностью отсутствует. Для получения ответов на эти вопросы нами был применен метод исследования распределения поляризации путем индуцирования термической волны с помощью лазера с модулированной интенсивностью (метод ЛМТВ). Поскольку глубина проникновения тепловой волны уменьшается с ростом модулирующей частоты, то оказывается возможным при частотах модуляции более 10 МГц исследовать очень тонкие приэлектродные слои толщиной менее одного микрометра. При удалении от

поверхности вглубь образца разрешающая способность метода ЛМГВ уменьшается.

Для измерений методом ЛМТВ выбраны образцы заряженных в короне пленок двух серий IV и VI (см.п.3,4), в которых по данным методов ПГСД и ЛИИД наблюдаются два характерные вида распределения поляризации: резко смещенный к положительному электроду пик поляризации в образцах серии IVв с нулевой поляризацией у отрицательной поверхности, и сильная однородная поляризация в образцах серии VIв.

Измерения проводили при облучении лазером поочередно обеих поверхностей образцов. Для обработки результатов измерений использован усовершенствованный метод Плосса-Эммериха-Бауэра [261]. В центральной области проводилась искусственная стыковка результатов. Данные измерений приведены на рис.3.25 и 3.26, где для сравнения показаны также результаты, полученные на этих же образцах методом ПГСД. Как видно из указанных данных, наблюдается общее соответствие между результатами двух методов. В то же время на образце IV вблизи отрицательной поверхности после зоны нулевой поляризации толщиной 2 мкм, обнаруживается узкая область (3 мкм), в которой слабая поляризация направлена в сторону, противоположную основной. Эта поляризация является, вероятно, вторичной и возникает после закорачивания, которое, как указано ранее, проводилось путем воздействия на электризованные образцы положительного коронного разряда при нулевом потенциале на управляющей сетке.

Относительно положения максимума поляризации у положительного электрода, имеется небольшое расхождение между данными методов ПГСД и ЛМТВ. Согласно первому методу, максимум находится на глубине 5 мкм, согласно второму - 3 мкм, в то время как форма пика практически одинакова.

Важными являются данные рис.3.26, показывающие, что сильно поляризованная область не примыкает непосредственно к электроду или поверхности, а отделена от них приповерхностным слоем толщиной порядка 0,5 мкм с нулевой поляризацией. Кроме того, градиент поляризации вблизи положительного электрода значительно больше, чем вблизи отрицательного. Вероятно, положительные компенсирующие заряды сосредоточены в более узком слое, чем отрицательные, которые, как следует из приведенных ранее результатов, легко инжектируются в объем.

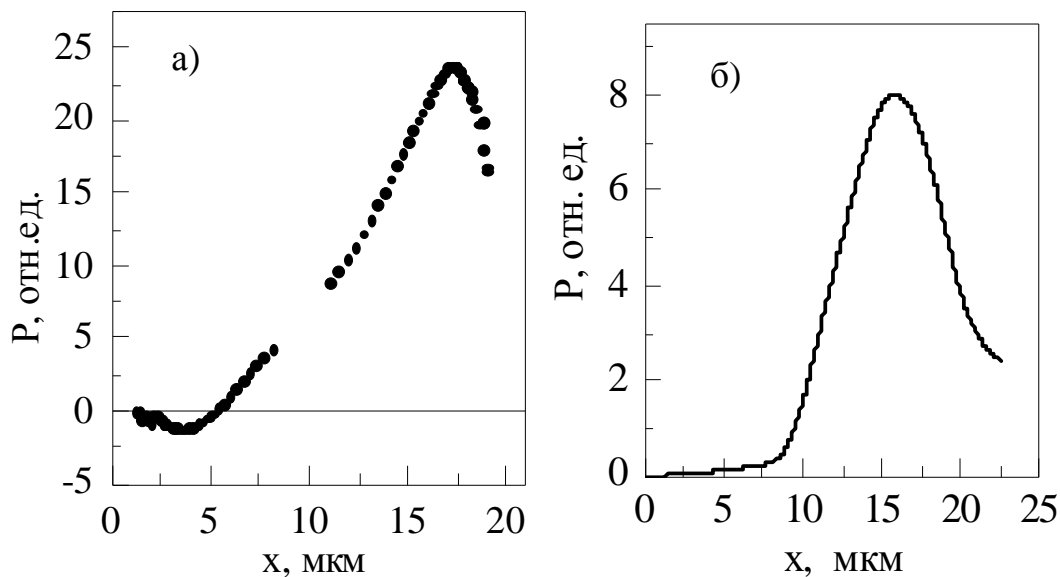


Рис. 3.25. Профиль поляризации в образцах серии IVв, полученные методами ЛМТВ (а) и ПГСД (б). Термическая волна и ступенька давления возбуждались на отрицательном электроде.

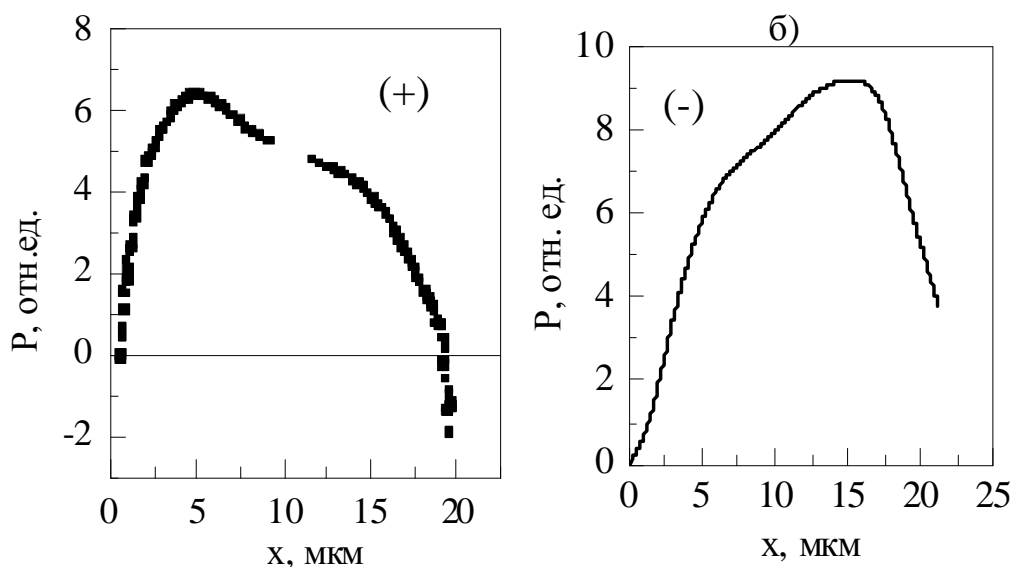


Рис. 3.26. Профиль поляризации в образцах серии VIв, полученные методами ЛМТВ (а) и ПГСД (б). Термическая волна и ступенька давления возбуждались на отрицательном электроде. Знак указывает полярность возбуждаемого электрода

На рис.3.27-3.30 приведены результаты измерения профиля поляризации методами ПГСД и ЛМТВ на пленках ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ), подвергнутых электризации методом приложения высокого напряжения при комнатной температуре. Для сравнительного исследования выбраны образцы с типичными профилями поляризации. Проанализируем полученные результаты. Триморфная

структура на рис.3.27 с разным уровнем поляризации в каждой из трех зон получена путем полного цикла переключения П(ВДФ-ТФЭ)

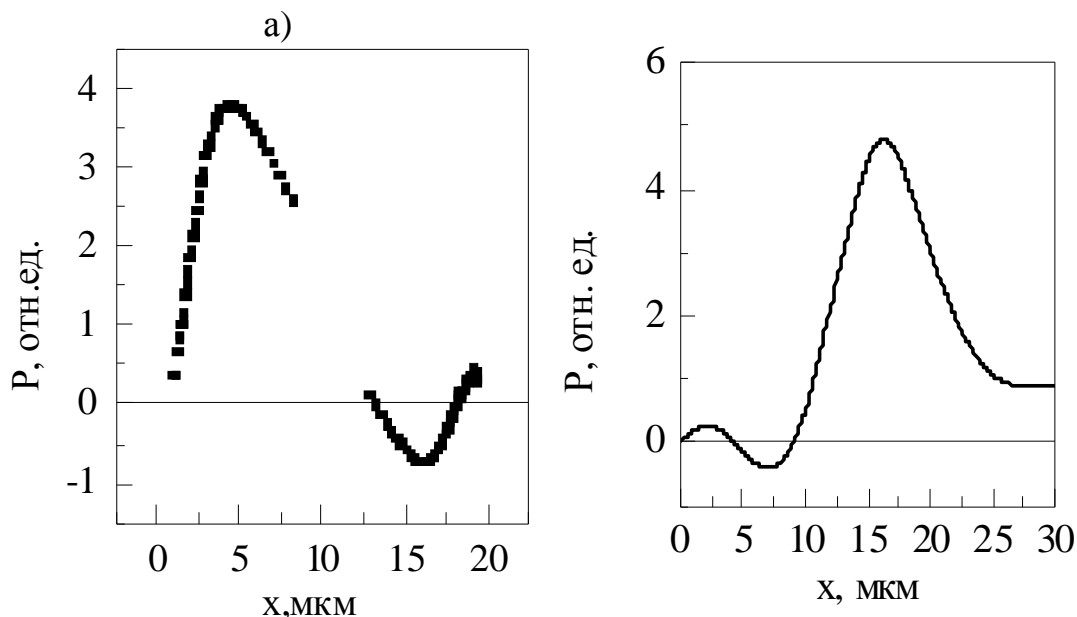


Рис. 3.27. Профиль поляризации в пленках П(ВДФ-ТФЭ), полученные методами ЛМТВ (а) и ПГСД (б) после цикла переключений в среднем поле и приложения сильного поля.

в среднем поле(60 МВ/м) и последующей электризации в сильном поле(150 МВ/м! Как уже отмечено в п.3.3 поляризация в этом случае не становится однородной, несмотря на использование сильного поля. Триморфная структура хорошо разрешается обоими методами и соответствующие профили очень похожи.

На рис.3.28 показан результат электризации и переключения пленок П(ВДФ-ТФЭ) в сильном поле(150 МВ/м), которое используется сразу, начиная с первичной электризации. Как отмечалось ранее, поляризация в этом случае однородная. При сравнении двух методов видно преимущество метода ЛМТВ, который позволяет увидеть тонкую структуру профиля поляризации вблизи поверхностей, в то время, как метод ПГСД из-за ограниченной разрешающей способности дает смазанную картину.

На рис.3.29 показан двугорбый профиль, образованный при электризации и переключении ПВДФ в среднем поле с последующим приложением сильного поля, которое не улучшает однородности поляризации. Данные двух методов согласуются качественно, хотя соотношение максимумов поляризации в пиках получается разным. Более надежными, на наш взгляд, являются результаты метода ПГСД, так как он не требует искусственной подгонки кривых в центральной

части образца. Однако вблизи электродов (поверхностей) как уже отмечалось, преимущество метода ЛМТВ бесспорно. Указанные замечания о соотношении пиков применимо и к данным рис.3.30, на

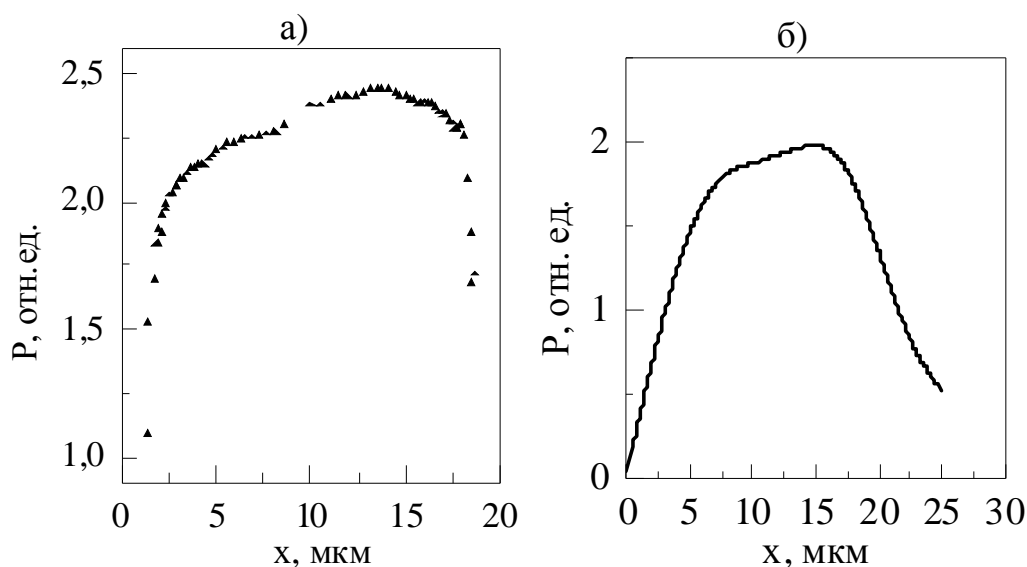


Рис. 3.28. Профиль поляризации в пленках П(ВДФ-ТФЭ), полученные методами ЛМТВ (а) и ПГСД (б) после переключения в сильном поле.

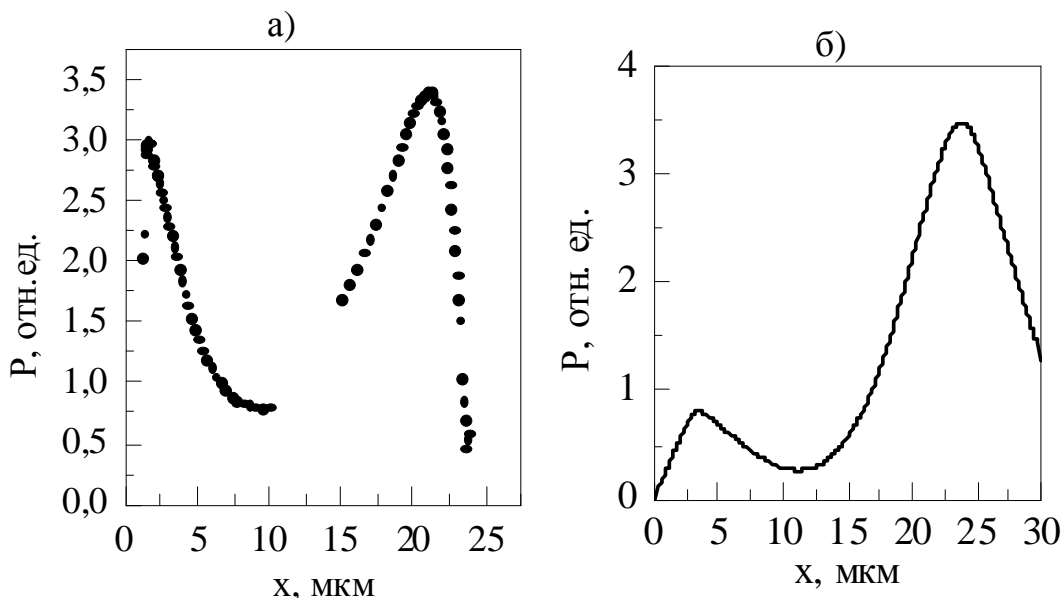


Рис. 3.29. Профиль поляризации в пленках ПВДФ, полученные методами ЛМТВ (а) и ПГСД (б) после цикла переключений в среднем поле и приложения сильного поля.

котором показаны профили в пленках ПВДФ, электризованных в средних полях. Более равномерный профиль, полученный методом ПГСД, больше соответствует истине. Интересно отметить, что сильно поляризованная зона на рис.3.30 очень близко подходит к

поверхности, так что на глубине всего 0,5 мкм поляризация составляет 80% от максимальной.

Таким образом, из сравнения трех методов измерения профиля поляризации в сегнетоэлектрических полимерах можно сделать следующие выводы:

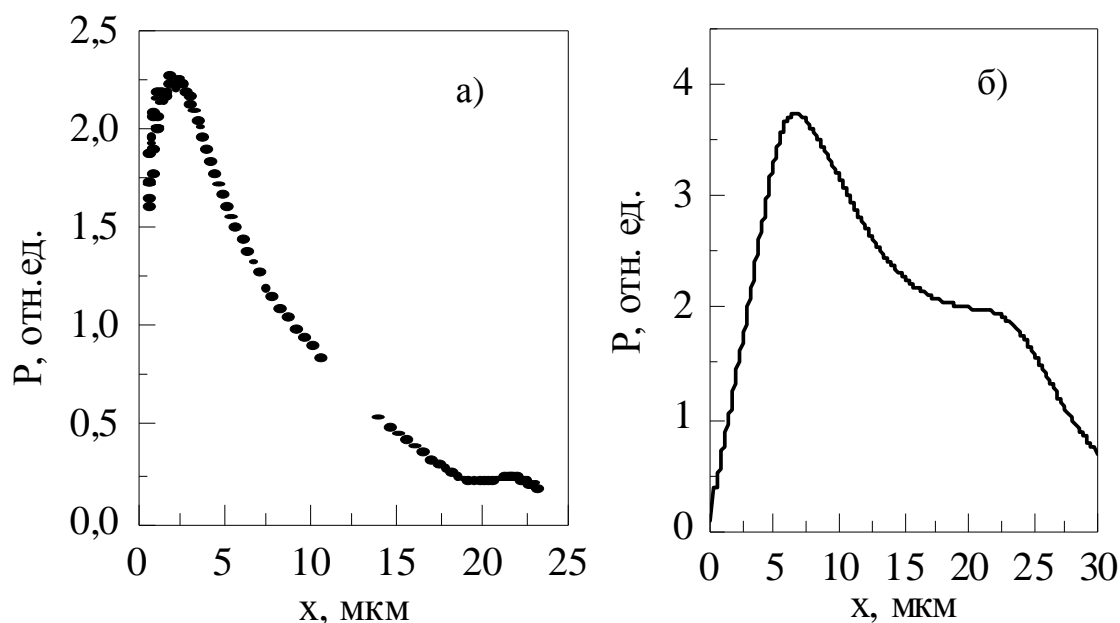


Рис. 3.30. Профиль поляризации в пленках ПВДФ, полученные методами ЛМТВ (а) и ПГСД (б) после цикла переключений в сильном поле и частичной деполяризации в среднем поле.

1. Метод ступеньки давления (ПГСД] имеет довольно высокое разрешение порядка 1 мкм и дает профиль поляризации в реальном времени прямо на экране осциллографа. Он не требует никаких сложных расчетов, допущений и решения некорректных обратных задач. Его недостаток - техническая сложность, применение дорогостоящего оборудования и недостаточно высокая разрешающая способность вблизи поверхностей. Кроме того, чувствительность и разрешающая способность уменьшаются по мере движения ступеньки давления вглубь образца. Огромное преимущество метода ПГСД, использованное в настоящей работе, - возможность изучать динамику профилей поляризации, проводя измерения "in situ", то есть непосредственно в процессе электризации, переключения и закорачивания образцов.

2. Основное преимущество метода термической волны (ЛМТВ) - высокая разрешающая способность у поверхности, облучаемой лазером, что позволяет получить информацию о тонкой структуре

профиля поляризации, Недостатки метода ЛМТВ - резкое уменьшение чувствительности и разрешающей способности при движении термической волны вглубь образца, невозможность получения количественных результатов о величине поляризации из-за неопределенности многих параметров и некоторая субъективность и неоднозначность при переводе данных электрических измерений в профиль поляризации.

3. Метод импульса давления (ЛИИД) не имеет, на наш взгляд, преимуществ перед указанными выше методами, поскольку интерпретация осциллограмм неоднозначна, имеются ложные импульсы, невозможно получить количественные результаты из-за естественной нестабильности формы и мощности лазерного импульса. По затратам метод ЛИИД сопоставим с методом ПГСД, но уступает ему в информативности и надежности.

Литература к разделу 3

- 3.1. 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, N10. - P. 456-458.
- 3.2. Sussner H., Dransfeld K. Importance of the Metal-Polymer Interface for the Piezoelectricity of PVDF // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. - 1998.-v.36, N4. - P. 529-543.
- 3.3. Bihler E., Neumann G., Eberle G., Eisenmenger W. Influence of Charge Injection on the Formation of Remanent Polarization in P(VDFTrFE) Copolymers // Annu. Rep. CEIDP. - 2000. -P. 140-145.
- 3.4. Eisenmenger W., Haardt H. Observation of Charge Compensated Zones in PVDF Films by Piezoelectric Acoustic Step Wave Response // Solid State Commun. - 1992—v.51, N12. - P. 917-920.
- 3.5. Gerhard-Multhaupt R., Sessler G. M., West J. E., Holdik K., Haardt M., Eisenmenger W. Investigation of Piezoelectricity Distribution in PVDF by Means of Quartz- and Laser-Generated Pressure Pulses // J. Appl. Phys. - 1984.- v. 55, N7.- P. 2769-2775.
- 3.6. Neumann G., Bihler E., Eberle G., Eisenmenger W. Polarization Distributions in PVDF Obtained by Poling under Constant Current Condition // Annu. Rep. CEIDP. - 2000.- P. 96-101.
- 3.7. Schilling D., Dransfeld K., Bihler E. Holdik K., Eisenmenger W. Polarization Profiles of PVDF Films Polarized by a Focused Electron Beam // J. Appl. Phys. - 1999.-v. 75, N1. - P. 269-275.
- 3.8. Schilling D., Glatz J., Dransfeld K., Bihler E., Eisenmenger W. Polarization Profiles on Electron Beam Polarized VDF-TrFE Films //Annu. Rep. CEIDP. - 1990. - P. 102-107.

- 3.9. Bihler E., Holdik A., Eisenmenger W. Polarization Distribution in Isotropic Stretched or Annealed PVDF Films // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1999.- v. 34, N5. - P. 541-545.
- 3.10. Eberle G., Dehlen B., Eisenmenger W. Time Development of Multiple Polarization Zones in PVDF // Proc. Ultrasonics Symp. - 2003. - P. 529-532.
- 3.11. Eisenmenger W., Haardt H. Observation of Charge Compensated Zones in PVDF Films by Piezoelectric Acoustic Step Wave Response // Solid State Commun. - 1992—v.51, N12. - P. 917-920.
- 3.12. Gerhard-Multhaupt R. Analysis of Pressure-Wave Methods for the Non-Destructive Determination of Spatial Charge or Field Distribution in Dielectrics // Phys. Rev. B. - 1993.-v. 37, N4. - P. 2494-2503.
- 3.13. Furukawa T. Ferroelectric Properties of VDF Copolymers // Phase Transition. - 1989— v. 18, N1.- P. 143-211.
- 3.14. Sessler G. H. Charge Dynamics in Irradiated Polymers // Annu. ReP. CEIDP. - 1992.- P. 23-41.
- 3.15. Lang S. B., Das-Gupta D. K. Polarization and Space Charge Distribution in Thermally Poled PE and Comparison with PVDF // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1996 -v. 31, N3. - P. 399-403.
- 3.16. Bauer S., Ploss B. Polarization Distribution of Thermally Poled PVDF Films Measured with Heat Wave Method // Ferroelectrics. - 1991-v. 118, N1-4.- P. 363-378.
- 3.17. Ploss B., Emmerich R., Bauer S. Thermal Wave Probing of Pyro- electric Distributions in the Surface Region of Ferroelectric Materials // J. Appl. Phys. - 1992.-v. 72, N11. - P. 5363-5370.
- 3.18. Sergeeva A. E., Fedosov S. N., Butenko A. F. Evolution of polarization in ferroelectric polymer thin films during initial poling and switching // Матер. X Міжн. Конф. „Фізика і технологія тонких плівок“. Івано-Франківськ, 2005, т.1, с. 382-383.
- 3.19. Sergeeva A. E., Fedosov S. N., Eberle G., Eisenmenger W. Dynamics of Polarization Profiles in Ferroelectric Polymers // 12th Int. Meet. Ferroelectrics : Abstr. - 2006. - P. 207.
- 3.20. Furukawa T. Structure and Functional Properties of Ferroelectric Polymers // Adv.Colloid Interface Sci.-1997.-v.71.-P. 183-208.
- 3.21. Fedosov S. N., Sergeeva A. E., Eberle G. and Eisenmenger W. Polarization profiles in Corona poled P(VDF-TrFE) Copolymer Studied by Piezoelectrically Induced Pressure Step Method // J. Phys. D: Appl. Phys. -1996.-v.29, N12.- P. 3122–3128.
- 3.22. De Reggi A.S., Broadhurst M. C. Effect of Space Charge on the Poling of ferroelectric Polymer // Ferroelectrics - 1997.- v.194, №3/4.-P.351-361.
- 3.23. Eberle G., Schmidt H., Eisenmenger W. Polarization Dynamics in VDF-TrFE Copolymers // in Electrets /ed. Gerhard-Multhaupt R., 3 rd ed.-1999.-v.2, Chapter 11.-Morgan Hill: Laplacian Press.- P.232-242.
- 3.24. Fedosov S. N., Butenko A. F. Dynamics of Polarization Profiles in Thin Films of Ferroelectric Polymers // Труды 9-й Межд. Конф. По физике и технол.и тонких пленок (МКФТТП-XI).- Ив.-Франковск.- 2007.- С.45-46.

- 3.25. Lando J. B., Doll W. W. The Polymorphism of Poly(vinylidene fluoride): I. The Effect of Head-to-head Structure //J. Macromol.Sci. Phys. 1968. - v.2. - P.205 - 218.
- 3.26. 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, n2.- p.182-190.
- 3.27. Hicks J. S., Jones T. E. and Logan J. C. Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) // J. Appl. Phys. 1978.-v. 49.-P. 6092-6096
- 3.28. Lovinger A. J. Poly(vinylidene fluoride) / Development in Crystalline Polymers, D. C. Bassett (ed.), Applied Science Publications, London and New Jersey, 2002.-p. 195-273
- 3.29. Zhang R. and Taylor P. L. Theory of Ferroelectric-Paraelectric Transitions in $\text{VF}_2/\text{F}_4\text{E}$ Random Copolymers // J. Appl. Phys. 1993.-v. 73.- P. 1395
- 3.30. Phelan R. G., Peterson R. L., Hamilton C. A., Day G. W. The Polarization of PVF and PVDF Pyroelectrics // Ferroelectrics. - 1994.- v. 19, N3. - P. 375-377.
- 3.31. Sussner H., Dransfeld K. Importance of the Metal-Polymer Interface for the Piezoelectricity of PVDF//J. Polym. Sci. Polym. Phys. - 1978.-v. 16, H4. - P. 529-543.
- 3.32. Marcus M. A. Controlling the Piezoelectric Activity Distribution in PVDF Transducers // Ferroelectrics. - 1991.-v. 42, N1-4. P. 149-155.
- 3.33. Ferreira G. F. L., Figueiredo M. T. Corona Charging of Electrets // IEEE Trans. Electr. Insul. - 1992.-v. 27, N4. - P. 719-738.
- 3.34. Southgate P. D. Room-Temperature Poling and Morphology Changes in Pyroelectric PVDF // Appl. Phys. Lett. - 1976.- v. 28, H1. - P. 250-252.
- 3.35. Moreno R. A., Gross B. Measurement of Potential Build-up and Decay, surface Charge Density and Charging Currents of Corona Charged Polymer Foil Electrets // J. Appl. Phys. - 1976.-v. 47, N8. - P. 3397-3402.
- 3.36. Fedosov S. N. Deep trapping of injected carriers in ferroelectric polymer // Phys. Status Solidi a.- 1989.-v. 115.-P. 293-300.
- 3.37. Eberle G., Schmidt H., Eisenmenger W. Polarization Dynamics in VDF-TrFE Copolymers // in Electrets /ed. Gerhard-Mulhaupt R., 3 rd ed.-1999.-v.2, Chapter 11.-Morgan Hill: Laplacian Press.- P. 232-242.
- 3.38. Gerhard-Mulhaupt R., Sessler G. M., West J. E., HoldiK K., Haardt M., Eisenmenger W. Investigation of Piezoelectricity Distribution in PVDF by Means of Quartz- and Laser-Generated Pressure Pulses //J. Appl. Phys. - 1984.- v. 55, N7.- P. 2769-2775.
- 3.39. Gerhard-Mulhaupt R., Gross B., Sessler G. M. Recent Progress in Electret Research // Electrets, Springer-Verlag. - 1999. - P. 383-441.
- 3.40. Giacometti J. A., De Reggi A. S. Thermal Pulse Study of Polarization Distributions Produced in PVDF by Corona Poling // J. Appl. Phys. - 1993.-v. 74, N5.- P. 3357-3365.
- 3.41. 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.

- 3.42. Bauer F. PVF₂ polymers: Ferroelectric polarization and piezoelectric properties under dynamic pressure and shock wave action // *Ferroelectrics*.-1993.- 59.-P. 231-240.
- 3.43. Bauer S., Ploss B. Polarization Distribution of Thermally Poled PVDF Films Measured with Heat Wave Method // *Ferroelectrics*. – 1991.-v. 118, N1-4.- P. 363-378.
- 3.44. Ferreira Leal G. F. and Gerhard-Multhaupt R. // *Phys. Rev.* -2000.-B 52.-P. 7317
- 3.45. 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.
- 3.46. Bihler E., Holdik A., Eisenmenger W. Polarization Distribution in Isotropic Stretched or Annealed PVDF Films // *IEEE Trans. Electr. Insul.* - 1989.- v. 24, N5. - P. 541-545.
- 3.47. De Reggi A. S., Broadhurst M. G. Effect of Space Charge on Poling of Ferroelectric Polymers // *Ferroelectrics*. - 1987.- v. 73, N3-4. - P. 351-361
- 3.48. Schilling D., Dransfeld K. Bihler E. Holdik K., Eisenmenger W. Polarization Profiles of PVDF Films Polarized by a Focused Electron Beam // *J. Appl. Phys.* - 1999.-v. 75, N1. - P. 269-275.
- 3.49. Lampert M. A. and Mark P. *Current Injection in Solids* (New York: Academic), 2003, ch 2
- 3.50. Kao K. C. and Hwang W. *Electrical Transport in Solids* (New York: Pergamon), 1981, ch 3
- 3.51. *Electrets* / Ed. G.M.Sessler- 1999.-v.1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 437 p.
- 3.52. Burfoot G C and Taylor G W *Polar Dielectrics and their Application* (London: Macmillan), 2009.
- 3.53. Sessler G. M., Das-Gupta D. K., De Reggi A. S., Eisenmenger W., Furukawa T., Giacometti J. A., Gerhard-Multhaupt R. Piezo- and Pyroelectricity in Electrets // *IEEE Trans. Electr. Insul.* - 1992 -v. 27, N4. - P. 872-897.
- 3.54. Lang S. B. Two-dimensional Thermal Analysis of Thin-Film Pyroelectric Infrared Detectors // *Ferroelectrics*.-2001.-v.258.-P.297-302.
- 3.55. Ploss B. Probing of Pyroelectric Distributions from Thermal Wave and Thermal Pulse Measurements // *Ferroelectrics*. - 1994,- v. 156, N2. - P. 345-350.
- 3.56. Bihler E., Holdik A., Eisenmenger W. Polarization Distribution in Isotropic Stretched or Annealed PVDF Films // *IEEE Trans. Electr. Insul.* - 1989.- V. 24, N5. - P. 541-545.
- 3.57. Fedosov S. N., Sergeeva A. E. Electrical Conductivity in Corona Charged PVDF // *Proc. 12th Int. Conf. Conduct. Breakdown in Solid Diel.* - Sestri Levante, 2009,- P. 214-218.
- 3.58. Kussner B., Dehlen B., Ebene G., Eisenmenger W. Binding Energies of Trapped Charges in PVDF // *Proc. 13th Int. Symp. Electrets.* - Tokyo, 2009. - P. 594-599.

- 3.59. Womes M., Bihler E., Eisenmenger W. Dynamics of Polarization Growth and Reversal in PVDF Films // IEEE Trans. Electr. Insul. - 2009—v. 34, N3.- P. 461-468.
- 3.60. Сергеева А. Е., Федосов С. Н., Мясников Г. Д., Золотова В. И. Неоднородность поляризации в пьезопленках, подвергнутых термостимулированной электризации в коронном разряде // Пьезоэлектрические материалы и преобразователи. - Ростов: РГУ, 2008, вып. 27. - С, 58-65 .
- 3.61. Сергеева А. Е., Федосов С. Н., Мясников Г. Д., Лесных О. Д. Особенности термостимулированной поляризации и деполяризации пленок поливинилиденфторида// Высокомогл. соедин. Б. - 1988.-т. 30, N2. -С. 110-112.
- 3.62. Lovinger A. J. Poly(vinylidene fluoride) / Development in Crystalline Polymers, D. C. Bassett (ed.), Applied Science Publications, London and New Jersey, 2002.-p. 195-273.
- 3.63. Guo J. Hoshino K., Hanna J. Kokado H. Charging Characteristics of a Copolymer of VDF-TFE // Jpn. J. Appl. Phys. - 2002 - Pt. 1, v. 41, N6A. - P. 1830-1835.
- 3.64. Hicks J. C., Jones J. E., Logan J. C. Ferroelectric Properties of P(VDF-TFE) // J. Appl. Phys. - 1988.-v.59, N12. - P. 6092-6096.
- 3.65. Tasaka S., Miyata S. Effects of Crystal Structure on Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Copolymer VDF-TFE. //J. Appl. Phys. - 1985.-v. 57, N3.- P. 906-910.
- 3.66. Kussner B., Dehlen B., Ebene G., Eisenmenger W. Binding Energies of Trapped Charges in PVDF // Proc. 8th Int. Symp. Electrets. - Paris, 1994. - P. 594-599.
- 3.67. Fedosov S. N. Mobility and Trapping of Injected Charge Carriers in Ferroelectric Organic Solids// Molec. Cryst. Liq. Cryst. - 2003.- v. 230, N1. - P. 61-64.
- 3.68. Gross B., von Seggern H., Gerhard-Multhaupt R. Carrier Mobilities in PVDF J. Phys. D. - 1985- v. 18, N12.- P. 2497-2504.
- 3.69. Gross B. Gerhard-Multhaupt R., Berraisoul A., Sessler G. M. Electron-Beam Poling of Piezoelectric Polymer Electrets//J. Appl. Phys. - 1987 -v. 62, N4,- P. 1429-1432.
- 3.70. Сергеева А. Е., Бутенко А. Ф. Динамика профиля поляризации в сегнетоэлектрических полимерах // Труды 10-й Межд. Конф. Современные информационные и электронные технологии - Одесса.- 2012.-С. 108.
- 3.71. Sergeeva A. E., Fedosov S. N., Eberle G., Eisenmenger W. Dynamics of Polarization Profiles in Ferroelectric Polymers // Proc. 12th Int. Meet. Ferroelectrics: Abstr. - 2007. - P. 207-214.

РАЗДЕЛ 4.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

4.1. Феноменологическая модель формирования поляризованного состояния в полимерном сегнетоэлектрике при постоянном зарядном токе

Высокая пьезо- и пирозлектрическая активность электризованных пленок поливинилиденфторида (ПВДФ) и некоторых сополимеров на основе винилиденфторида обусловлена наличием в них сильной остаточной поляризации [4.1]. В отличие от полярных термоэлектриков, в которых поляризация "заморожена" при охлаждении пленок в поляризующем поле, остаточная поляризация в ПВДФ имеет сегнетоэлектрическую природу [4.2]. Эта особенность недостаточно учитывалась при изучении электризации таких пленок. Лишь в ряде работ [4.3-4.5] в феноменологическую модель электризации пленок ПВДФ введена характерная для сегнетоэлектриков нелинейная зависимость поляризации от поля. Вместе с тем, в работе [4.5] в целях упрощения сделан ряд допущений, противоречащих экспериментальным фактам. Это касается однородности поля и поляризации в объеме пленки, наличия и постоянства собственной проводимости, омического режима разряда в промежутке сетка-образец. В действительности, как известно, поле и поляризация существенно неоднородны [4.6], эффективная проводимость уменьшается по мере роста поляризации [4.7], а выполнение закона Ома в диэлектриках, особенно в сильных полях, не подтверждается на опыте.

В разработанной нами модели электризации сегнетоэлектрических полимерных пленок важная роль отводится инжектированным носителем заряда. Будучи захвачены на глубокие ловушки, эти носители создают неоднородное распределение объемного заряда и поля, характерные для ПВДФ. В отличие от традиционного подхода, предполагающего изучение токового отклика на ступенчатое изменение напряжения, нами рассмотрен случай стабилизации полного зарядного тока, имеющий ряд преимуществ при исследовании и анализе переходных процессов.

Рассмотрим одномерный режим зарядки (тонкую пленку), ось направим вглубь образца, поместив начало координат на инжектирующем электроде, которым может быть как реальный металлический электрод, так и виртуальный, как, например, при электризации в коронном разряде. Второй (тыльный) электрод заземлен. Поскольку ток зарядки стабилизирован, то экспериментально измеряемой величиной, кинетика которой отражает особенности электризации, является электретный потенциал

Считаем, что инжекция монополярная и ее уровень достаточно высок, чтобы не учитывать собственную проводимость. Из сопоставления микроскопической и эффективной подвижности следует, что свободных носителей значительно меньше, чем захваченных. В то же время, учитывая неупорядоченное строение полимера и наличие аморфной фазы, считаем, что степень заполнения ловушек далека от насыщения.

Электрическое смещение представим в виде

$$D = \varepsilon_o \varepsilon E' + P', \quad (4.1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, учитывающая все обратимые процессы поляризации; ε_o – электрическая постоянная; E' – напряженность поля; P' – сильная поляризация сегнетоэлектрического типа.

Для сегнетоэлектриков характерна нелинейная зависимость поляризации от напряженности поля, которая при периодическом изменении величины и направления поля имеет вид петли гистерезиса [4.2-4.4]. При первичной электризации зависимость $P(E)$, состоит из трех участков. Пока поле меньше коэрцитивного значения, поляризация равна нулю. Затем она резко возрастает на втором участке, переходя в режим почти полного насыщения на третьем участке. Принятая нами зависимость $P(E)$, схематически показанная на рис. 4.1, имеет вид:

$$P' = \begin{cases} 0; & E' \leq E_k'; \\ \varepsilon_o \varepsilon' (E' - E_k'); & E_k' \leq E' \leq E_s'; \\ \varepsilon_o \varepsilon'' (E' - E_s'); & E_s' \leq E', \end{cases} \quad (4.2)$$

где ε' и ε'' – динамические диэлектрические проницаемости.

Поскольку время переключения поляризации в сегнетоэлектрических полимерных пленках имеет порядок микросекунд [4.2], а постоянная времени роста напряжения при стабилизированном зарядном токе составляет сотни секунд, то режим поляризации можно считать квазистационарным, т.е. не учитывать запаздывания P' по отношению к E' .

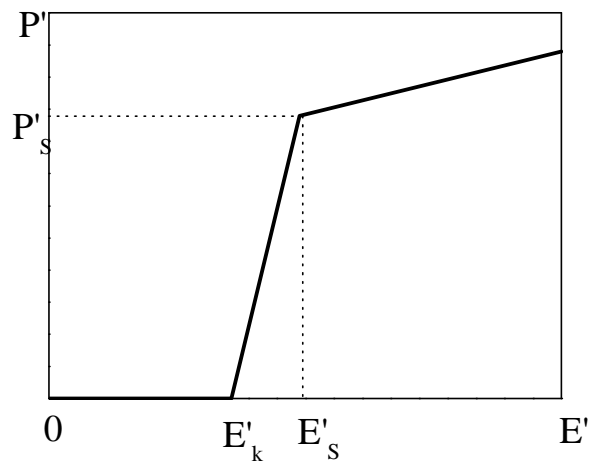


Рис. 4.1 Зависимость поляризации от напряженности поля, использованная при расчете модели формирования поляризованного состояния в ПВДФ.

С учетом принятых допущений процесс зарядки распадается на три стадии (фазы) (рис. 4.2). В первой фазе поле всюду по толщине пленки ($0 \leq x' \leq x_o$) меньше критического E'_k , поэтому $P'(x', t') = 0$. Во второй фазе вблизи тыльного электрода, где поле больше коэрцитивного, зарождается поляризация и образуется зона II, которая по мере зарядки расширяется. В третьей фазе в той части пленки, где поле больше критического значения E'_s , формируется зона III. Вторая фаза начинается в момент t_o , который определяется из условия $E'(x_o, t_o) = E'_k$, третья – в момент t'_s , соответствующий равенству $E'(x_o, t'_s) = E'_s$.

В начале координат выполняется условие инжекции [4.8], т.е. $E'(0, t') = 0$. На границах x'_k и x'_s между зонами справедливы равенства $E'(x'_k, t') = E'_k$ и $E'(x'_s, t') = E'_s$.

Рассмотрим особенности каждой фазы зарядки и получим выражение для кинетики электростатического потенциала при постоянном токе, решив уравнение переноса зарядов во всех зонах пленки. Адекватность модели проанализируем путем сравнения расчетной и

экспериментальной кинетики при зарядке пленок ПВДФ в коронном разряде. Из этого сравнения оценим произведение подвижности на время захвата, коэрцитивное поле, поляризацию насыщения, динамическую диэлектрическую проницаемость пленок и другие параметры.

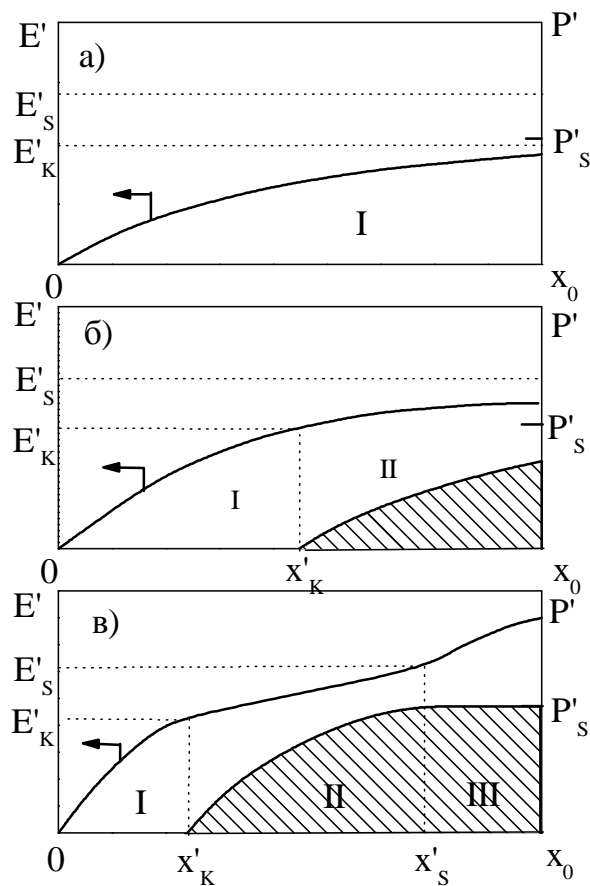


Рис. 4.2 Схематическое распределение напряженности поля (E') и поляризации (P') по толщине пленки в разные моменты времени на первой (а), второй (б) и третьей (в) стадии электризации постоянным током.

Первая фаза. Учитывая медленное изменение поля вблизи инжектирующего электрода, будем считать, что ток проводимости значительно больше тока смещения. Запишем уравнения, характеризующие перенос и захват заряда, а также кинетику электретного потенциала. Будем считать, что в начальной фазе при малых напряжениях выполняется закон Ома, т.е. плотность зарядного тока пропорциональна концентрации свободных носителей, их подвижности и величине напряженности поля

$$en_c \mu E_1' = i_o; \quad n_t \gg n_c; \quad (4.3)$$

При наличии избыточного заряда возникает градиент напряженности электрического поля, и соотношение между этими величинами определяется уравнением Пуассона

$$\varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E_1'}{\partial x'} = en_t; \quad 0 \leq x' \leq x_o \quad (4.4)$$

Будем считать, что захват зарядов на глубокие ловушки соответствует кинетике первого порядка

$$\frac{\partial n_t}{\partial t'} = \frac{n_c}{\tau_o}; \quad 0 \leq t' \leq t_o; \quad (4.5)$$

Выражение для электростатического потенциала имеет вид

$$U'(t') = \int_0^{x_o} E_1' dx'. \quad (4.6)$$

В уравнениях (4.2)–(4.6) приняты следующие обозначения: x_o – толщина пленки; e – элементарный заряд; i_o – плотность постоянного зарядного тока; μ – микроскопическая подвижность; n_c , n_t – концентрация подвижных и захваченных на ловушки носителей; τ_o – время захвата носителя на ловушку; $U'(t')$ – напряжение на пленке (электростатический потенциал).

Как видно из уравнения (4.5), в модели предполагается наличие только глубоких ловушек. Правомерность такого допущения будет обсуждена при сравнении расчетных и экспериментальных данных.

Из уравнений (4.2)–(4.5) получаем

$$\varepsilon_o \varepsilon \mu \tau_o E_1' \frac{\partial^2 E_1'}{\partial x' \partial t'} = i_o. \quad (4.7)$$

Решение уравнения (4.7) имеет вид

$$E_1' = 2 \sqrt{\frac{i_o x' t'}{\varepsilon_o \varepsilon \mu \tau_o}}. \quad (4.8)$$

Из (4.6) и (4.8) получаем окончательное выражение для расчетной кинетики потенциала в первой фазе

$$U'(t') = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{i_o x_o^3 t'}{\epsilon_o \epsilon \mu \tau_o}} \quad (4.9)$$

Вторая фаза. Во второй фазе зарядки пленка становится двухзонной (рис. 4.2). В зоне I ($0 \leq x' \leq x_k'$) по-прежнему справедливо выражение (4.8). В зоне II ($x_k' \leq x' \leq x_s'$) из-за быстрого роста поляризации уже нельзя, как в первой фазе, пренебрегать током смещения. Кроме того, целесообразно учесть влияние сильного поля на подвижность. В работе [4.9] было показано, что пробег носителей до их захвата на ловушки в пленках политетрафторэтилена (ПТФЭ) не зависит от поля, что является следствием обратной зависимости μ от E' и постоянства скорости движения носителей. Полимеры ПТФЭ и ПВДФ имеют много общего. Они являются линейно-цепными полимерами и принадлежат к этиловому ряду фторопластов, имеют полукристаллическую структуру с аморфной матрицей, в которой рассеяны кристаллиты. Химическая формула ПВДФ ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) отличается от формулы ПТФЭ ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) лишь тем, что два атома фтора в повторяющихся звеньях замещены атомами водорода. Учитывая структурную и химическую общность ПТФЭ и ПВДФ, можно предположить, что и в ПВДФ реализуется режим постоянной скорости носителей и постоянного пробега до их захвата.

Записывая уравнения переноса и захвата носителей в зоне II, необходимо учесть наличие поляризации. Кроме тока проводимости появляются еще ток смещения, имеющий две составляющие – емкостную и поляризационную.

$$\epsilon_o \epsilon \frac{\partial E_2'}{\partial t'} + \frac{\partial P'}{\partial t'} + en_c V_o = i_o, \quad (4.10)$$

где V_o – постоянная скорость носителей. В уравнении Пуассона добавляется член, соответствующий градиенту поляризации

$$\epsilon_o \epsilon \frac{\partial E_2'}{\partial x'} - \frac{\partial P'}{\partial x'} = en_t, \quad (4.11)$$

а начальные и граничные условия будут иметь вид

$$\frac{\partial n_t}{\partial t'} = \frac{n_c}{\tau_o}; \quad t_o \leq t' \leq t_s'; \quad x_k' \leq x' \leq x_o; \quad (4.12)$$

$$E_2'(x_o, t_o') = E_k'; \quad E_2'(x_k', t') = E_k'; \quad E_2'(x_o, t_s') = E_s', \quad (4.13)$$

Из выражений (4.10)–(4.12) получаем

$$\varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon') \frac{\partial E_2'}{\partial t'} + V_o \tau_o \varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon') \frac{\partial^2 E_2'}{\partial x' \partial t'} = i_o. \quad (4.14)$$

Будем решать уравнение (4.14), предварительно введя безразмерные величины

$$t = \frac{t'}{t_o}; \quad x = \frac{x'}{x_o}; \quad \alpha = \frac{V_o \tau_o}{x_o};$$

$$E = \frac{\varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon')}{i_o t_o} E'; \quad U = \frac{\varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon')}{i_o x_o t_o} U' \quad (4.15)$$

Тогда уравнение (4.14) с начальными и граничными условиями принимает вид

$$\frac{\partial E_2}{\partial t} + \alpha \frac{\partial^2 E_2}{\partial x \partial t} = 1, \quad (4.16)$$

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

Решение уравнения (4.16) ищем в виде

$$E_2 = t - F(t) \exp\left(-\frac{x - x_k}{\alpha}\right) + A, \quad (4.17)$$

где функцию $F(t)$ и постоянную A находим из условия $E(x_k, t) = E_k$ и непрерывности заряда на тыльном электроде при переходе от первой

фазы зарядки ко второй:

$$F(t) = t + \alpha\beta - 1; \quad (4.18)$$

β – безразмерный коэффициент, рассчитываемый по формуле

$$\beta = \left(1 + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon_o \varepsilon x_o}{i_o t_o \mu \tau_o}}. \quad (4.19)$$

Уравнение движения границы x_k между зонами I и II находим из уравнения (4.8) с учетом выражений (4.13) и (4.15):

$$x_k(t) = \frac{1}{t}. \quad (4.20)$$

Окончательное выражение для кинетики потенциала во второй фазе зарядки имеет вид

$$U(t) = \int_0^{x_k} E_1 dx + \int_{x_k}^1 E_2 dx = \frac{4\beta}{3t} + \left(1 - \frac{1}{t}\right)(t + E_k + \alpha\beta - 1) - \alpha(t + \alpha\beta - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t-1}{\alpha \cdot t}\right)\right] \quad (4.21)$$

где E_I – поле в зоне I, полученное нормализацией выражения (4.8) в соответствии с формулами (4.15) и (4.19).

Третья фаза. Третья фаза начинается в момент t_s , который можно найти, решив уравнение

$$(t_s + \alpha\beta - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_s - 1}{\alpha \cdot t_s}\right)\right] = E_s - E_k. \quad (4.22)$$

Уравнение движения границы x_s находим из выражения (4.17) после подстановки условия $E(x_s, t) = E_s$;

$$x_s(t) = \frac{1}{t} - \alpha \ln \left[1 - \frac{E_s - E_k}{t + \alpha\beta - 1}\right]. \quad (4.23)$$

Выражение для полного тока в зоне III отличается от уравнения (4.14) в зоне II лишь величиной динамической диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon'') \frac{\partial E_3'}{\partial t'} + V_o \tau_o \varepsilon_o(\varepsilon + \varepsilon'') \frac{\partial^2 E_3'}{\partial x' \partial t'} = i_o. \quad (4.24)$$

Дополнив формулы (4.15) коэффициентом $\gamma = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\varepsilon + \varepsilon''}$ и проведя нормализацию, получим

$$\frac{\partial E_3}{\partial t} + \alpha \frac{\partial^2 E_3}{\partial x \partial t} = \gamma; \quad (4.25)$$

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

Решение уравнения (4.25) запишем в виде

$$E_3 = \gamma \cdot t - \varphi(t) \exp\left(-\frac{x - x_s}{\alpha}\right) + B, \quad (4.26)$$

где функцию $\varphi(t)$ и постоянную B находим из условия постоянства поля на границе x_s и непрерывности заряда на тыльном электроде

$$\varphi(t) = \gamma(t - t_s) - E_s + E_k + t_s + \alpha\beta - 1; \quad (4.27)$$

$$B = E_k - t_s(\gamma - 1) + \alpha\beta - 1. \quad (4.28)$$

Окончательное выражение для кинетики потенциала в третьей фазе зарядки состоит из трех частей в соответствии с количеством зон в пленке:

$$\begin{aligned}
U(t) = & \int_0^{x_k} E_1 dx + \int_{x_k}^{x_s} E_2 dx + \int_{x_s}^1 E_3 dx = \frac{4\beta}{3t} + \left(x_s - \frac{1}{t}\right)(t + E_k + \alpha\beta - 1) - \\
& - \alpha(t + \alpha\beta - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_s t - 1}{\alpha \cdot t}\right)\right] + (1 - x_s)[\gamma(t - t_s) + t_s + E_k + \alpha\beta - 1] - \\
& - \alpha[\gamma(t - t_s) - E_s + E_k + t_s + \alpha\beta - 1] \left[1 - \exp\left(-\frac{1 - x_s}{\alpha}\right)\right]
\end{aligned} \quad (4.29)$$

На рис. 4.3 представлена обобщенная экспериментальная кинетика потенциала, полученная при зарядке пленок ПВДФ в

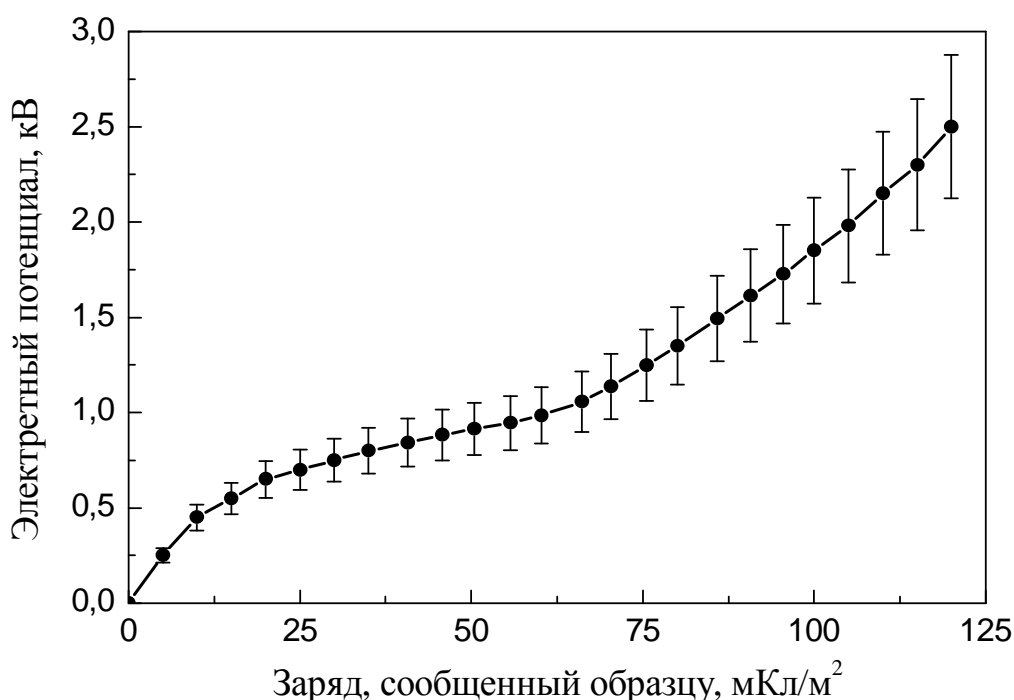


Рис. 4.3 Диапазон изменения экспериментальной зависимости электретного потенциала пленок ПВДФ от сообщенного им заряда при электризации в режиме постоянного тока и расчетная теоретическая кривая при $i_o = 100 \text{ мкА/м}^2$.

отрицательном коронном разряде, построенная по данным более ста опытов, и расчетная кривая. На рис. 4.3 четко видны три фазы зарядки, кроме того, установлено, что в первой фазе с большой точностью выполняется зависимость $U(t) \sim \sqrt{t}$, соответствующая теоретической формуле (4.9). Таким образом, предположение о глубоком захвате инжектированных зарядов, на основе которого получено выражение (4.9), можно считать обоснованным.

Таблица 4.1

Числовые значения величин при расчете электретного потенциала

Величина	Значение	Величина	Значение	Величина	Значение
i_o , мкА/м ²	100	t_o , с	250	$\mu\tau_o$, м ² /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/м ²	0,061

В табл. 4.1 приведены числовые значения величин, использованных при расчете кинетики электретного потенциала. Некоторые из них найдены из условия наилучшего совпадения теоретической и экспериментальной кривых. Так, значение $\mu\tau_o$ получено с помощью уравнения (4.9) и начального участка экспериментальной кривой рис. 4.3, Напряженность коэрцитивного поля E_k вычислена из уравнения (4.8) при $x=x_o$ и $t'=t_o$, в качестве t_o и t_s' взяты времена, соответствующие изломам на экспериментальной кривой кинетики рис. 4.3. На рис. 4.3 видно, что все расчетные точки попадают внутрь диапазона экспериментальных значений, подтверждая принципиальную правильность предложенной модели.

Таким образом, из сравнения экспериментальных и расчетных данных по кинетике электретного потенциала пленок ПВДФ, электризуемых в коронном разряде на постоянном токе, установлено, что важную роль играет захват инжектированных носителей на глубокие ловушки. Это способствует появлению резкой неоднородности поля и зарождению, вследствие этого, сильной поляризации сегнетоэлектрического типа. Процесс электризации проходит три стадии, причем в сильных полях наблюдается постоянство пробега носителей до их захвата на глубокие ловушки. Полученные данные могут быть использованы для выбора параметров сегнетоэлектрических полимерных пленок, обеспечивающих получение высокой остаточной поляризации.

4.2 Модель переключения поляризации в ПВДФ в режиме постоянного напряжения

В недавних исследованиях Федосова и фон Сеггерна по динамике поляризации в ПВДФ в процессе электризации импульсами

постоянного напряжения и короткого замыкания [4.3,4.4,4.10] была доказана важность проводимости и формирования объемного заряда. При этом указанные авторы успешно применили подход, рассматривающий ПВДФ как двухфазный материал, который может быть моделирован с помощью слоистой структуры с чередованием сегнетоэлектрических (кристаллических) и параэлектрических (аморфных) слоев (рис. 4.4). В настоящей работе такой подход применен к моделированию процесса переключения поляризации в ПВДФ.

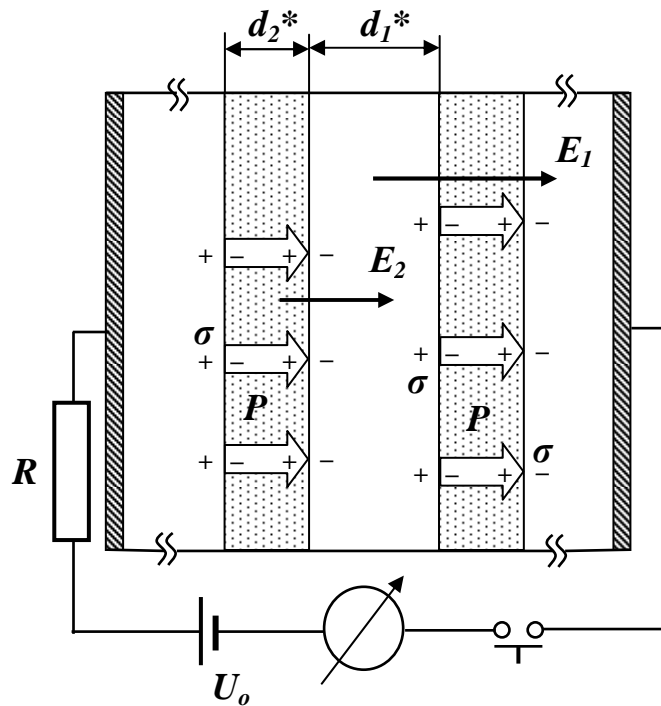


Рис. 4.4 Схема модели двухфазного сегнетоэлектрического полимера с чередующимися слоями сегнетоэлектрической и параэлектрической фазы.

Покажем важную роль зарядов на конкретном примере. Без учета проводимости из уравнения непрерывности электрического смещения D на границе параэлектрической аморфной (индекс 1) и сегнетоэлектрической кристаллической фазы (индекс 2)

$$D = \varepsilon_o \varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_o \varepsilon_2 E_2 + P, \quad (4.30)$$

при постоянном приложенном напряжении U_o в процессе первичной зарядки и общей толщине аморфных (x_1) и кристаллических (x_2) слоев

$$U_o = x_1 E_1 + x_2 E_2, \quad (4.31)$$

следует, что рост поляризации P в кристаллитах сопровождается уменьшением в них напряженности поля E_2 , так что рост поляризации P в конце концов прекращается, как только E_2 становится равным коэрцитивному полю E_c .

В процессе последующего короткого замыкания образца напряженность поля E_2 изменяет свой знак, так что возможно некоторое обратное переключение уже сформированной поляризации [4.4]. Из уравнений (4.30) и (4.31) следует, что имеется максимальная величина поляризации P_{max} , соответствующая равенству $E_2 = E_c$ при условии короткого замыкания ($U_o = 0$)

$$P_{max} = \epsilon_o \left(\epsilon_1 \frac{x_2}{x_1} + \epsilon_2 \right) E_c \quad (4.32)$$

Учитывая, что в случае ПВДФ $E_c = 50$ МВ/м, $\epsilon_1 = 19,6$, $\epsilon_2 = 12,9$ и $x_1 = x_2$ [68-70] имеем $P_{max} = 1,44$ мкКл/см², что составляет всего 11% максимальной поляризации $P_s = 13,1$ мкКл/см², которая может быть получена в случае конечной проводимости и аккумуляирования зарядов на границах кристаллитов.

Таким образом, роль заряда состоит не только в компенсации деполяризующего поля, как обычно считают. Заряд вмешивается во взаимоотношение между полем в кристаллитах E_2 и поляризацией P в процессе электризации таким образом, что способствует поддержанию напряженности поля E_2 на высоком уровне независимо от непрерывно растущей поляризации. Подобное явление наблюдается не только при первичной электризации, но и при переключении поляризации в уже электризованном полимере.

Рассмотрим феноменологически процесс переключения поляризации в ПВДФ. Для этого используем предложенную Федосовым и фон Сеггерном модель [4.10, 4.11] состоящую из $2n$ чередующихся параэлектрических и сегнетоэлектрических слоев, показанную на рис. 4.4. Слои d_1^* , соответствуют аморфной фазе и несегнетоэлектрической кристаллической α -фазе, в то время как d_2^* представляют сегнетоэлектрическую кристаллическую β -фазу. Общая толщина соответствующих компонентов $d_1 = n d_1^*$ и $d_2 = n d_2^*$. Поскольку линейные размеры намного меньше толщины образца, то

можно рассматривать одномерный случай, заменив векторы напряженности поля и поляризации соответствующими скалярами.

Для качественного описания процесса переключения рассмотрим два соседних сегнетоэлектрических кристаллита, как показано схематически на рис. 4.5. В начальном неполяризованном состоянии (рис. 4.5а) диполи в кристаллитах ориентированы случайным образом, что обеспечивает нулевую среднюю поляризацию. Для простоты предполагается модель 180° -ного переключения, хотя имеются некоторые свидетельства того, что иногда происходит переключение по 60° [4.12]. В начале первичной электризации состояние случайного распределения

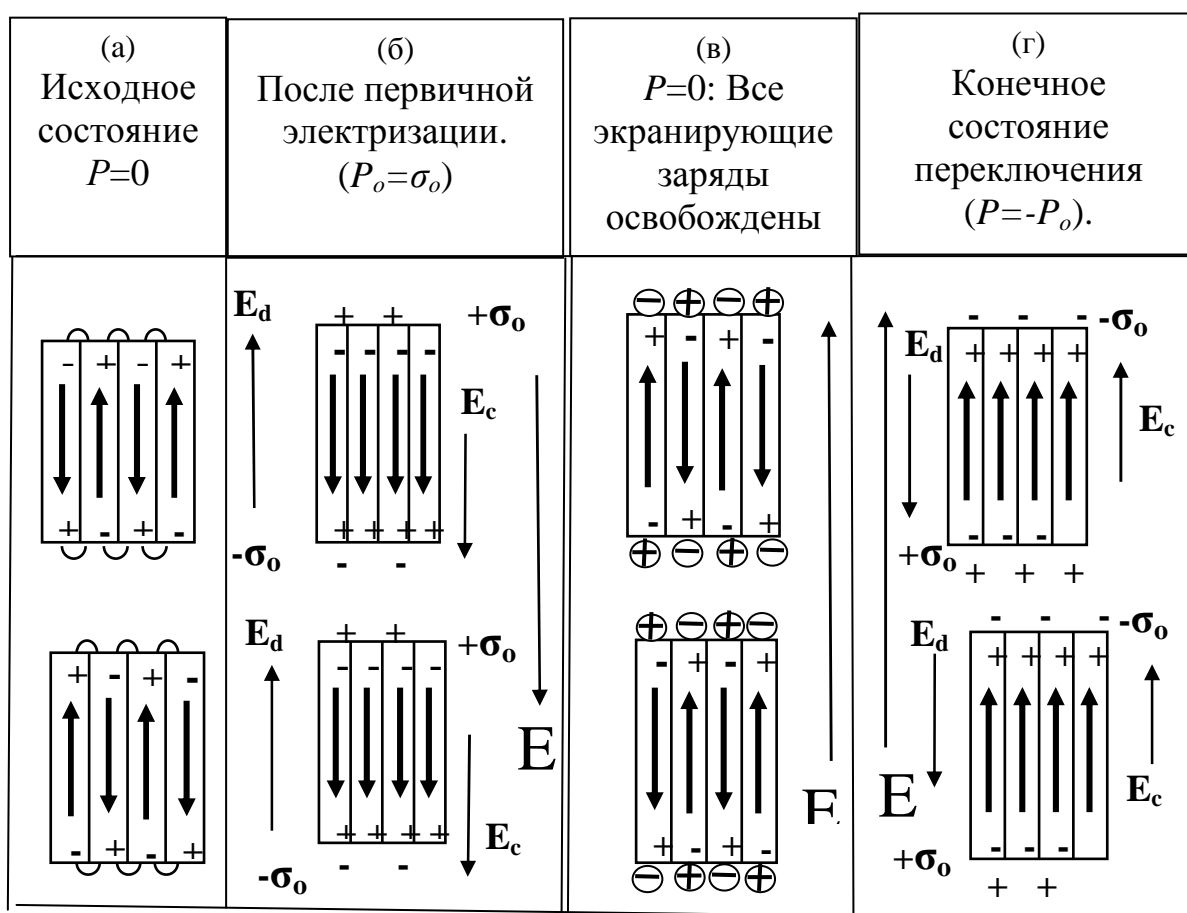


Рис. 4.5. Схема процессов, происходящих в пленке ПВДФ при первичной электризации и переключении поляризации.

сегнетоэлектрических диполей $P=0$ означает, что поляризация $+(1/2)P_o$ создается в среднем половиной общего числа диполей, в то время как, другая половина создает поляризацию, равную $-(1/2)P_o$. Это состояние является термодинамически стабильным без компенсирующих зарядов, т.к. пары соседних диполей взаимно компенсируют друг друга, как показано схематически на рис. 4.5а.

Таким образом предполагается, что имеется определенная доменная структура в отдельных кристаллитах с полностью скомпенсированной поляризацией. Взаимная компенсация диполей не будет работать, если внутри одного кристаллита все диполи ориентированы в одну сторону.

Предположим, что образец электризован путем приложения постоянного напряжения $-U_o$ в течение времени, достаточного для достижения квазистационарного поляризованного состояния с преимущественной ориентацией диполей вдоль внешнего поля E , как показано на рис. 4.5б. Равновесное состояние разрушается в процессе первоначальной электризации, поскольку половина диполей изменяет свою ориентацию, что приводит к переключению поляризации на величину $\Delta P_1 = -(1/2)P_o - (1/2)P_o = -P_o$. Другая половина диполей не изменяет своей ориентации, т.е. они не переключаются ($\Delta P_2 = 0$). Поэтому общая средняя поляризация изменяется в процессе начальной электризации от 0 до $-P_o$. Окончательно полученная поляризация $-P_o$ условно названа отрицательной ($P = -P_o$).

Однонаправленная ориентация диполей приводит к появлению связанных поляризационных зарядов на поверхности кристаллитов, которые создают так называемое деполяризующее поле E_d , стремящееся вернуть переключенные диполи в первоначальное состояние. Как было показано ранее [4.10,4.11], процесс формирования поляризации сопровождается постепенным накоплением на границах компенсирующих зарядов σ , появившихся либо путем инжекции из электродов, либо за счет внутренней термоэмиссии. Как видно из рис. 4.5б, поле E_c , создаваемое компенсирующими зарядами совпадает по направлению с внешним поляризующим полем E и противоположно деполяризующему полю E_d .

Важно отметить, что экранирующий заряд обеспечивает стабильность сегнетоэлектрической поляризации после отключения внешнего поля и короткого замыкания ($E=0$) путем компенсации деполяризующего поля E_d и предотвращения возвращения диполей в исходное состояние, показанное на рис. 4.5а. В однокомпонентных и монокристаллических сегнетоэлектриках экранирование обычно осуществляются свободными зарядами на электродах. Можно доказать, что в двухкомпонентной системе, подобной ПВДФ, полная компенсация только электродными зарядами невозможна и,

следовательно, роль граничных зарядов сильно возрастает. Если поле E_c , возникающее благодаря аккумулярованным зарядам, равно деполяризующему полю E_d , как показано на рис. 4.5б, то поляризация $-P_o$ является стабильной после короткого замыкания, поскольку электрическое поле становится равным нулю во всех точках образца.

Процесс переключения начинается в момент приложения к образцу постоянного напряжения U_o , создающего внешнее поле E , противоположно направленное по отношению к начальной поляризации. Переключение поляризации предполагает реориентацию диполей под действием поля E . Как только часть поляризации ΔP переключается, сразу же освобождается соответствующий компенсирующий заряд $\Delta\sigma = \Delta P$. Необходимо подчеркнуть, что как и в случае, показанном на рис. 4.5а, переключаемая таким образом поляризация не нуждается в экранировании реальными зарядами, поскольку соседние противоположно направленные диполи компенсируют друг друга. Остаточная поляризация продолжает быть полностью скомпенсирована зарядами ($\sigma_o - \Delta\sigma = P_o - \Delta P$) и равенство полей $E_c = E_d$ поддерживается до тех пор, пока ΔP не становится равным P_o , указывая на то, что средняя поляризация P становится равной нулю ($P=0$).

Как можно видеть из сравнения рис. 4.5б и 4.5в, заряды, подведенные в процессе первичной поляризации и локализованные на границах, освобождаются при переключении поляризации, внося вклад в эффективную проводимость, которая существенно превосходит начальную темновую проводимость из-за огромного количества дополнительных свободных носителей заряда.

Мы обнаружили экспериментально, что переключение поляризации в ПВДФ происходит значительно быстрее, чем ее начальное формирование. В частности, не наблюдаются два временные диапазона (стадии), как если бы вторая (медленная) стадия была укорочена и сдвинута в сторону более коротких времен. Это может указывать на то, что постоянная времени второй стадии обратно пропорциональна проводимости и становится малой по сравнению с «нормальным» максвелловским временем релаксации. Эта гипотеза может быть объяснена, если предположить, что заряды, захваченные в процессе электризации на границах кристаллитов, освобождаются и вносят вклад в увеличивающуюся проводимость

$$g = g_o + \Delta g \quad (4.33)$$

Слагаемое Δg соответствует вкладу освобожденных (ранее захваченных) зарядов и оно достигает максимума в тот момент, когда остаточная поляризация $-P_o$ переключается до нуля, как показано на рис. 4.5в. В течение продолжающегося переключения от 0 до $+P_o$ освобожденные заряды будут постепенно снова захватываться. Таким образом, проводимость в процессе переключения в начале увеличивается до максимума, а затем уменьшается так, что ее величина g_o в конце переключения при $P=+P_o$ становится такой же, как в начальном поляризованном состоянии при $P=-P_o$.

Проводимость в процессе переключения поляризации может изменяться не только из-за освобождения и захвата компенсирующего заряда на границах кристаллитов, но и в результате рекомбинации. В начале переключения сегнетоэлектрическая поляризация в кристаллитах $-P_o$ полностью скомпенсирована равным этой поляризации экранирующим зарядом σ_o , захваченным на границах кристаллитов. Как только происходит переключение поляризации от $-P_o$ до 0, захваченные компенсирующие заряды постепенно освобождаются, становясь свободными зарядами. Поскольку поляризация в любой момент полностью скомпенсирована зарядом, то объемная плотность освобожденного заряда равна

$$\rho_{осв} = \frac{|P_o| - |P|}{x}, \quad (4.34)$$

где x среднее расстояние между двумя соседними кристаллитами, включающее аморфную и кристаллическую компоненты, в предположении, что освобожденный заряд равномерно распределен в этом объеме.

Поскольку плотность освобожденных зарядов намного больше, чем равновесная величина, то разумно предположить, что имеют место рекомбинационные процессы. Поэтому часть освобожденных зарядов рекомбинируют, так что плотность свободных зарядов ρ , ответственная за добавочную проводимость

$$\Delta g = \mu \cdot \rho, \quad (4.35)$$

меньше, чем объемная плотность освобожденных зарядов $\rho_{осв}$. Тогда, динамика свободных зарядов может быть описана следующим выражением

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dP}{dt} - \frac{\rho^2}{k}, \quad (4.36)$$

где первый член в правой части уравнения положителен и соответствует скорости увеличения свободных носителей заряда посредством освобождения захваченных зарядов, а второй член соответствует скорости уменьшения плотности заряда из-за рекомбинации с коэффициентом рекомбинации k .

Во второй фазе переключения поляризации от 0 до $+P_0$ проводимость уменьшается, во-первых, из-за захвата компенсирующих зарядов на границах кристаллитов и, во-вторых, из-за рекомбинации. Динамика свободных зарядов во второй фазе описывается следующим выражением

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{x} \frac{d\sigma}{dt} - \frac{\rho^2}{k}, \quad (4.37)$$

Уравнения (4.36) и (4.37) должны быть включены в набор дифференциальных уравнений, описывающих процесс переключения.

Начальная ориентация диполей изменяет свое направление в тот момент, когда поляризация P проходит через ноль, после чего вновь формируемая поляризация начинает расти. Как и в случае первичной электризации, формирующаяся поляризация создает свое деполяризующее поле E_d , в то время как экранирующий заряд σ_0 снова аккумулируется на границах кристаллитов, как показано на рис.4.5г. Кажущаяся проводимость падает из-за уменьшения плотности свободных зарядов, достигая в конце концов первоначальной величины g_0 . Когда переключение поляризации завершено, то ситуация, показанная на рис. 4.5г, подобна той, которая соответствует первичной электризации (рис. 4.5б). Однако, существует значительное различие между первичной электризацией и переключением поляризации. Благодаря увеличивающейся проводимости скорость аккумуляирования граничного заряда резко

возрастает, а эквивалентное время максвелловской релаксации уменьшается. В процессе первоначальной электризации заряды поставляются благодаря инъекции из электродов или внутренней термоэмиссии, в то время как в случае переключения поляризации ранее освобожденные свободные заряды уже имеются, так что они легко захватываются на границах кристаллитов. Поэтому переключение поляризации происходит быстрее, чем ее первоначальное формирование.

Проведем теперь аналитическое описание модели переключения поляризации в ПВДФ под действием импульсов постоянного напряжения. Начальные условия перед переключением поляризации таковы

$$P(0) = -P_o, \quad \sigma(0) = -P_o, \quad E_1(0) = E_2(0) = 0. \quad (4.38)$$

Переключающее напряжение U_o прикладывается к образцу через ограничивающий ток резистор R в момент времени $t=0$, как показано на рис. 4.4. Поскольку общий ток $I(t)$ в любой момент времени одинаков в разных частях электрической цепи, получаем

$$I(t) = \frac{U_o - (E_1 d_1 + E_2 d_2)}{R} = A \left[\epsilon_o \epsilon_1 \frac{dE_1}{dt} + g E_1 \right] = A \left[\epsilon_o \epsilon_2 \frac{dE_2}{dt} + \frac{dP}{dt} + g E_2 \right], \quad (4.39)$$

где A – площадь поверхности образца, ϵ_o – электрическая постоянная, ϵ_1 и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости несегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фаз, учитывающие все линейные компоненты поляризации. Уравнение (4.39) показывает, что ток во внешней части цепи является чистым током проводимости, в то время как в параэлектрических слоях он состоит из емкостного тока и тока проводимости, а в сегнетоэлектрических областях добавляется поляризационный ток $A \frac{dP}{dt}$.

Предполагаем, что динамика поляризации описывается модифицированным уравнением Дебая со временем релаксации, зависящим от поля [4.13-4.16]

$$\frac{dP(E_2, t)}{dt} = \frac{P_{cm}(E_2) - P(E_2, t)}{\tau(E_2)}, \quad (4.40)$$

где $P_{cm}(E_2)$ – квазистационарная зависимость сегнетоэлектрической поляризации от поля, представленная петлей гистерезиса на рис. 4.6 и выражаемая аналитически как

$$P_{cm} = -P_o + \frac{2P_s}{E_s - E_c}(E_2 - E_c), \quad (4.41)$$

где E_c – коэрцитивное поле, P_s – остаточная поляризация насыщения, E_s – минимальное поле, при котором достигается величина P_s . Уравнение (4.41) предполагает, что $P_{cm}(E_2)$ устанавливается не мгновенно, а с определенной зависящей от поля постоянной времени $\tau(E_2)$.

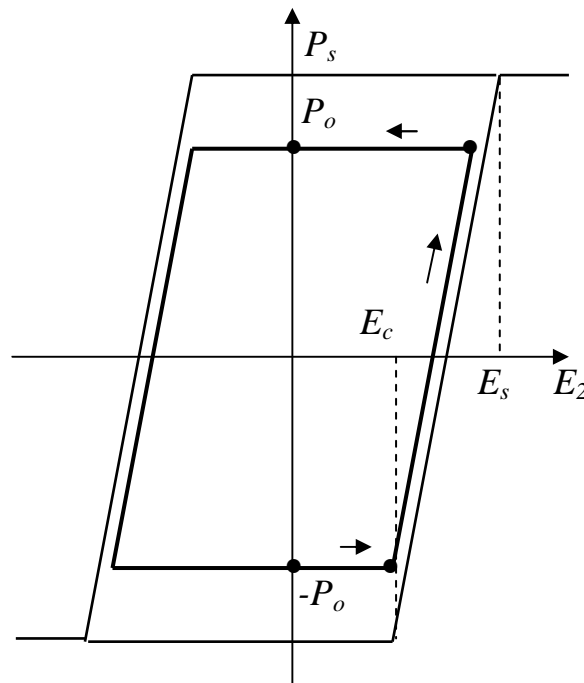


Рис. 4.6 Схематическая зависимость поляризации в кристаллитах ПВДФ от напряженности электрического поля при переключении поляризации от $-P_o$ до $+P_o$ при $P_o < P_s$. Пояснение буквенных обозначений находятся в тексте.

Эта зависимость, первоначально введенная для неорганических сегнетоэлектриков, может быть также применена для сегнетоэлектрических полимеров [4.17,4.18]

$$\tau(E_2) = \tau_o \exp\left(\frac{E_A}{E_2}\right), \quad (4.42)$$

где E_A – энергия активации, τ_o – характеристическое время.

Из условия непрерывности вектора электрического смещения на границах между соседними слоями получаем

$$\varepsilon_o \varepsilon_1 E_1(t) = \varepsilon_o \varepsilon_2 E_2(t) + P(E_2, t) - \sigma(t). \quad (4.43)$$

Заряд $\sigma(t)$ аккумулируется на границах благодаря разности полей E_1 и E_2

$$\frac{d\sigma}{dt} = g(E_1 - E_2). \quad (4.44)$$

Следует отметить, что накопление заряда $\sigma(t)$ вызвано не только хорошо известным эффектом Максвелла-Вагнера, учитывающим различие в проводимостях и диэлектрических проницаемостях соседних слоев. В значительной степени оно связано с наличием сегнетоэлектрической поляризации в кристаллитах, которая отсутствует в аморфной фазе.

Уравнения (4.39)–(4.44) образуют законченный набор дифференциальных уравнений, которые были решены для получения зависимости полей $E_1(t)$ и $E_2(t)$, сегнетоэлектрической поляризации $P(t)$, экранирующего заряда $\sigma(t)$ и проводимости g в процессе переключения. Результаты расчетов представлены на рис. 4.7–4.9.

Параметры, использованные в модельных расчетах, сведены в табл. 4.2. Доказательства выбора величин диэлектрических постоянных ε_1 и ε_2 , проводимости g_o , поляризации насыщения P_s , коэрцитивного поля E_c и характеристического поля E_s приводятся в работе [4.19].

Таблица 4.2

Исходные данные для расчетов

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	

Используемые толщины отдельных сегнетоэлектрических и

параэлектрических слоев соответствуют данным о кирпичеподобной структуре ПВДФ с толщиной кристаллитов около 100 нм [4.20], таким образом, величина $x_2=100$ нм применена в модельных расчетах, x_1 представляет толщину аморфной фазы несегнетоэлектрических α кристаллитов. Учитывая 50%-ную кристалличность ПВДФ и отношение $\alpha:\beta=30:70$ мы получили $x_1=200$ нм. Общее число слоев $2n=84$ соответствовало толщине образца 12,5 мкм.

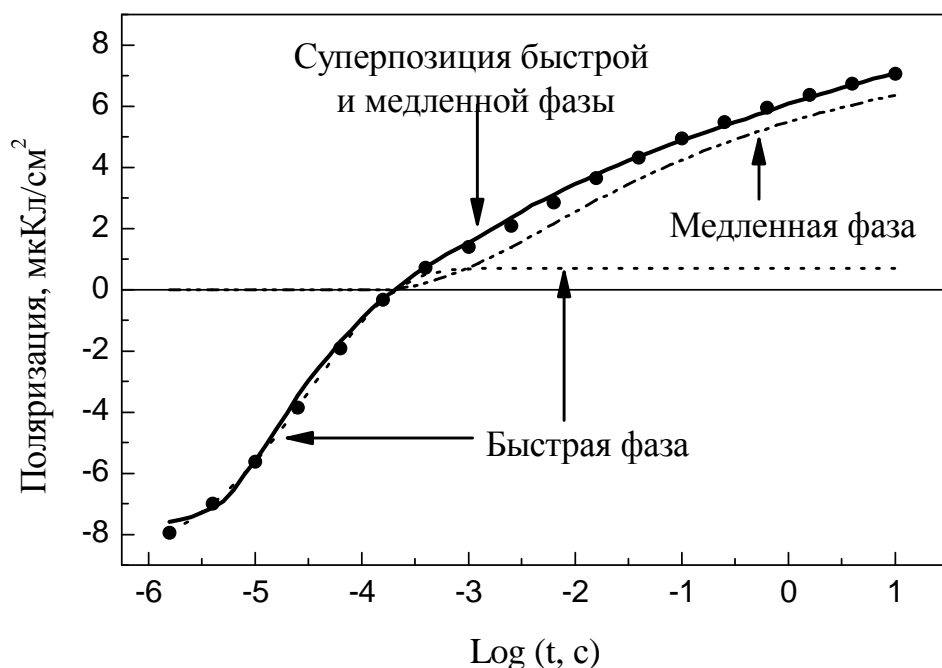


Рис. 4.7 Экспериментальная зависимость поляризации в кристаллитах ПВДФ от времени переключения напряжением 2 кВ (точки) и рассчитанная кривая (сплошная линия) как суперпозиция показанных пунктиром быстрой и медленной фаз.

Тщательный анализ опубликованных данных показал, что нет надежных величин многих параметров, необходимых для модельных расчетов переключения поляризации в ПВДФ. Несмотря на интенсивные исследования, точные величины диэлектрических постоянных неизвестны ни для ПВДФ, ни для кристаллической и аморфной компоненты. Сообщаемые величины изменяются от 2 до 30 в зависимости от методов измерения, расчетов, предварительной обработки, структуры и состава образцов [4.19,4.21-4.23]. Карасава и Годдард [4.24] рассчитали диэлектрические постоянные аморфной ϵ_a и кристаллической ϵ_c фаз ПВДФ и получили значения $\epsilon_a=8...13$, $\epsilon_c=2,2...3,5$. Фурукава [4.18] измерил диэлектрическую постоянную ϵ ПВДФ, не связанную с сегнетоэлектрической поляризацией под

действием постоянного высокого напряжения смещения. Он обнаружил, что ε является функцией напряженности поля, имея величину $\varepsilon=19$ при нулевом поле, $\varepsilon=9$, когда сегнетоэлектрическая поляризация достигает насыщения и $\varepsilon=30$, когда поляризация обращается вблизи коэрцитивного поля.

Из-за большого разнообразия опубликованных значений диэлектрической постоянной ε подходящие значения для несегнетоэлектрической ε_1 и сегнетоэлектрической ε_2 фаз ПВДФ были рассчитаны в предположении, что все электронные и дипольные компоненты поляризации являются линейными в не

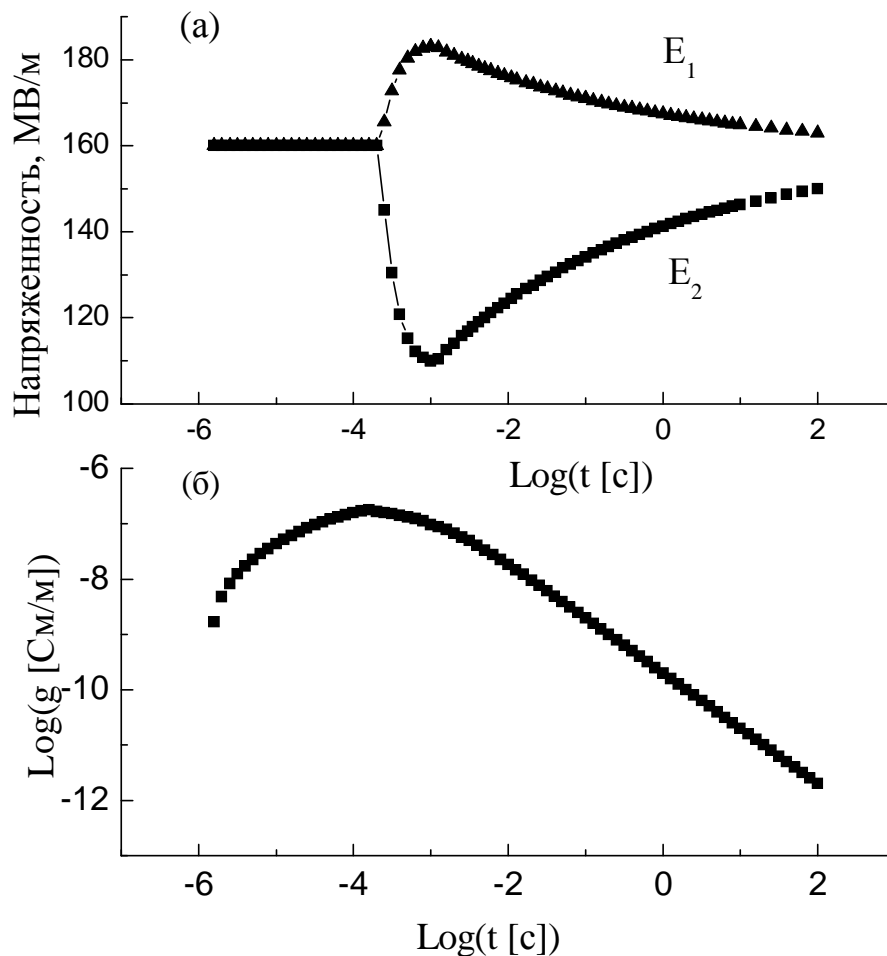


Рис. 4.8 Временная зависимость напряженностей поля в параэлектрической (E_1) и сегнетоэлектрической (E_2) фазах ПВДФ (а), рассчитанные на основе разработанной модели, а также расчетная кинетика эффективной проводимости (б) при переключении поляризации в ПВДФ.

сегнетоэлектрической фазе ПВДФ, а в сегнетоэлектрической фазе добавляется еще одна нелинейная компонента поляризации. Учитывая известное значение дипольного момента $7,6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м для

ячейки $-CF_2-CH_2-$ в ПВДФ [4.25] и различные плотности аморфной $\rho_a = 1,68 \text{ г/см}^3$ и кристаллической $\rho_c = 1,93 \text{ г/см}^3$ фаз [4.26], мы получили значение диэлектрической постоянной для аморфной фазы $\varepsilon_1 = 11,3$ и для кристаллической фазы $\varepsilon_2 = 12,9$ фаз при комнатной температуре, которые находятся в хорошем соответствии со значениями диэлектрических постоянных ПВДФ, приведенных в работе [4.27].

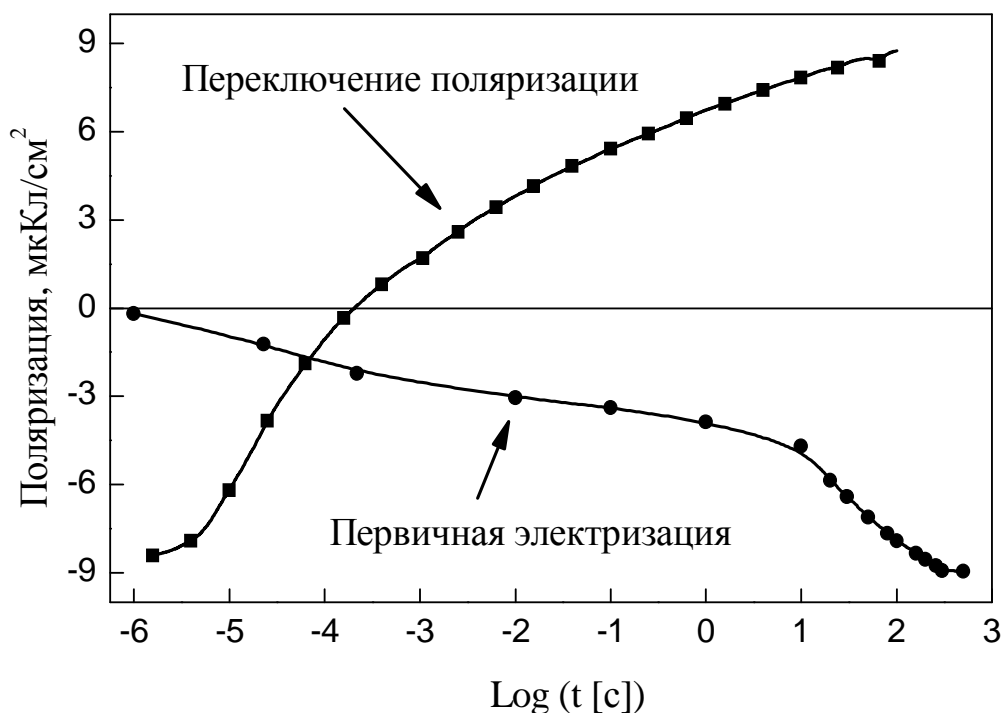


Рис. 4.9 Экспериментальная кинетика сегнетоэлектрической поляризации в ПВДФ при первичной электризации (1) и при переключении поляризации (2)

Дополнительно нами был учтен новый аспект, заключающийся в том, что возможно некоторое ориентирование диполей $-CF_2-CH_2-$ под действием внешнего поля и в аморфной фазе, следовательно, создается дополнительная пропорциональная полю обратимая поляризация P' , полностью исчезающая при нулевом поле подобно электронной и дипольной поляризации. Если предположить, что P' ответственна за экспериментально наблюдаемую нестабильную компоненту поляризации в ПВДФ [4.26] величиной около $1,6 \text{ мкКл/см}^2$ при $E=160 \text{ МВ/м}$, то влияние этой поляризации может быть учтено как дополнительная часть диэлектрической постоянной для аморфной фазы, равная $8,3$. Поэтому эффективная диэлектрическая постоянная аморфной фазы становится равной $\varepsilon_a = 19,6$. Это значение было применено для несегнетоэлектрических слоев в моделировании

процессов переключения.

Начальная проводимость g_o была определена двумя методами экспериментально из опыта по повторной электризации полностью поляризованного образца с использованием линейного наклона кривой $D(t)$ и остаточного заряда на измерительном конденсаторе после короткого замыкания образца. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с опубликованными данными $g_o \approx 10^{-12}$ См/м для полукристаллического ПВДФ [4.28]. Оба метода дают практически одинаковые значения g_o , однако, закон Ома не выполняется из-за нелинейности вольт-амперной характеристики, которая может быть аппроксимирована степенной функцией $i = \gamma \cdot V^{1.6}$ с показателем степени 1,6, указывающим, что проводимость имеет смешанную природу с квадратичной зависимостью, характерной для инжекции токами, ограниченными объемным зарядом (ТООЗ) [4.8], которые накладываются на линейную омическую зависимость, обусловленную внутренней проводимостью образца.

Интересно отметить, что полученная плотность свободных носителей заряда порядка $n_{crys} = 2,1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ значительно ниже концентрации диполей $-CF_2-CH_2-$, указывая на то, что одному свободному носителю заряда соответствует $2 \cdot 10^6$ диполей. Этот результат показывает, что невозможно быстрое экранирование деполяризующего поля свободными зарядами, поэтому необходимо значительное время для аккумуляирования компенсирующих зарядов. Необходимо снова подчеркнуть, что представленные в табл. 4.2 значения проводимости и подвижности соответствуют полностью поляризованному состоянию образца.

Очень важным параметром сегнетоэлектриков является коэрцитивное поле E_c . В общем, зависимость поляризации от приложенного поля в сегнетоэлектриках имеет вид петли гистерезиса с коэрцитивным полем E_c и остаточной поляризацией P_r , являющимися основными характеристиками сегнетоэлектриков. Данные по коэрцитивному полю в ПВДФ многочисленны, и в то время же время очень противоречивы не только из-за различных методов измерения и состава образцов, но также и того, что понимается под термином «коэрцитивное поле». По нашему мнению, коэрцитивное поле – это максимальная напряженность поля, приложенного в процессе начальной электризации, при которой формирование сегнетоэлектрической поляризации еще не наблюдается. Если принять это определение, то коэрцитивное поле

можно рассматривать, как некое свойство самого материала, как некоторую граничную величину. В противном случае, если коэрцитивное поле определять, как поле E'_c , при котором $P_r(E'_c) = 0$, как часто считают, то оно становится зависимым от начальной величины поляризации и максимального напряжения, приложенного в процессе проведения опытов по переключению. Опубликованные данные по величине E_c в ПВДФ для использованных нами пленок фирмы Kureha Co, изменяются от 30 [4.29] до 120 МВ/м [4.30]. Хотя нет какого-то одного значения коэрцитивного поля E_c в литературе, тем не менее, $E_c = 50$ МВ/м было выбрано нами как адекватное для описания результатов, однако не была предпринята попытка оптимизировать это значение.

Точное значение поляризации насыщения P_s в сегнетоэлектрических кристаллитах ПВДФ неизвестно. Для 100% ориентации диполей $-CF_2-CH_2-$, рассматриваемых как жесткие стержни, Лайнс и Глас [4.31] получили значение поляризации насыщения $P_s = 13,1$ мкКл/см², в то время как, Бродхарст и Девис [4.32], используя уравнение Клаузиуса-Моссотти и применяя подход Онзагера, получили значение $P_s = 22$ мкКл/см², которое не соответствует экспериментально измеренным значениям. Аль Джиши и Тейлор [4.33] учитывали эффект внутреннего поля и получили значение $P_s = 12,7$ мкКл/см². В наших расчетах мы использовали $P_s = 13,1$ мкКл/см², предложенное Лайнсом и Гласом [4.31], которое находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Измеренные значения остаточной поляризации значительно отличаются от одного автора к другому. Бур [4.34] на основе рентгеновских экспериментов получил значение $P_r = 4,3$ мкКл/см² для неориентированных образцов и сделали подгонку экспериментальных результатов к модели. Кеплер и Андерсон [4.35] для двуосно ориентированного ПВДФ, содержащего 50% β -фазы в кристаллитах получил $P_r = 6,3 \pm 0,2$ мкКл/см² из петли гистерезиса и $P_r = 5,7 \pm 0,1$ мкКл/см² путем интегрирования тока деполяризации. Похожая величина $P_r = 6$ мкКл/см² сообщалась Вишневым и др. [4.23] для двуосно ориентированного ПВДФ толщиной 12,5 мкм. Бауэр [4.20] сообщает, что, используя патентованную процедуру электризации, он получил $P_r = 9,2 \pm 0,2$ мкКл/см² на двуосно ориентированном ПВДФ.

Остаточная поляризация P_r , сообщаемая в литературе, не соответствует поляризации насыщения P_s в сегнетоэлектрической

фазе ПВДФ, т.к. измеренная величина усредняется по всему объему образца, в то время как сегнетоэлектрическая фаза занимает только некоторую часть объема.

Как видно из рис. 4.7, на котором представлены экспериментальная и расчетная зависимости сегнетоэлектрической поляризации E_2 от времени переключения, наблюдается хорошее соответствие теоретической и экспериментальной зависимости. При расчетах процесс переключения был разбит на несколько стадий. На первой стадии поля в параэлектрической фазе E_1 и в сегнетоэлектрической фазе E_2 увеличиваются экспоненциально со временем до тех пор, пока $E_2 \leq E_c$, в то время как, поляризация $-P_o$ и заряд $-\sigma_o$ остаются постоянными. Затем во второй фазе имеет место постепенное переключение поляризации, и величина поляризации изменяется от $-P_o$ до нуля. Заряды, захваченные при электризации, становятся свободными, внося вклад в увеличивающуюся эффективную проводимость согласно уравнениям (4.33-4.35). На поле E_2 не влияет поляризация на этой стадии, как в случае начальной электризации, т.к. равенство $P(t) = \sigma(t)$ продолжает сохраняться. В результате поляризация переключается от $-P_o$ до нуля.

После прохождения нуля поляризация P начинает увеличиваться в направлении противоположном начальной поляризации. С развитием поляризации, как следует из (4.33), поле E_2 уменьшалось бы, если бы заряд σ не принимался во внимание. На первой и второй стадии можно пренебречь влиянием на переключение проводимости и зарядов, поскольку время завершения второй фазы порядка 0,5 мс значительно меньше максвелловского времени релаксации. Если и дальше пренебрегать проводимостью, то очень быстро достигается максимум поляризации $P_{max}=0.7$ мкКл/см², соответствующий переключенной поляризации $\Delta P = P_{max} - P_o = 10.3$ мкКл/см². Полученное значение, показанное пунктиром на рис. 4.7, составляет всего 54% от теоретически возможного значения $\Delta P_{max} = 2P_r = 19.2$ мкКл/см².

Таким образом, быстрая фаза переключения завершается за время менее 1 мс и начинается медленная фаза, практически полностью контролируемая проводимостью. При расчете медленной фазы мы считали зависимость поляризации от поля квазистационарной, т.к. рассчитанное по формуле (4.42) время переключения было значительно меньше максвелловского времени релаксации.

На рис. 4.8 показаны зависимости от времени напряженностей полей в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах и кинетика эффективной проводимости. Как видно, во второй фазе переключения поляризация и ее экранирование сильно влияют на величины полей E_1 и E_2 и на их динамику. За счет роста поляризации поле E_2 становится меньше, чем E_1 , как предсказано уравнением (4.43). Проводимость, как следует из рис. 4.8, вначале увеличивается, достигая максимума, а затем уменьшается. Поскольку прирост проводимости Δg значительно больше начальной величины g_0 , то переключение происходит быстрее, чем первичное формирование поляризованного состояния. На рис. 4.9 показаны экспериментальные графики изменения поляризации при первичной электризации и при переключении, которые наглядно демонстрируют эту особенность.

Разработанная модель и методика расчета процесса переключения поляризации в полимерном сегнетоэлектрике в принципе применима к любой двухфазной системе, состоящей из параэлектрической и сегнетоэлектрической части, например к керамико-полимерным композитам. В то же время, в случае сополимеров П(ВДФ-ТФЭ) и П(ВДФ-ТрФЭ) кристаллическая фаза может занимать более 90%, В этих условиях заряды и проводимость не оказывают существенного влияния на процессы формирования и переключения поляризации и в результате временной диапазон этих процессов резко сокращается по сравнению с ПВДФ, в котором параэлектрическая аморфная фаза занимает около 50% объема.

4.3. Модель формирования профиля поляризации в режиме постоянного напряжения

Из рис. 3.5 следует, что в начальной стадии электризации через 8 с после подачи постоянного напряжения, создающего среднюю напряженность поля 60 МВ/м, поляризация равномерная и соответствует величине порядка $0,5 \text{ мкКл/см}^2$. Это свидетельствует о равномерном распределении напряженности поля и отсутствии влияния инжекции зарядов [4.8]. В то же время, стационарное значение поляризации с учетом его нелинейной зависимости от напряженности поля, наличия коэрцитивного значения E_c и при 50% кристалличности может быть рассчитано по формуле, соответствующей участку первичной электризации идеализированной петли гистерезиса [4.18]

$$P_{st} = \frac{P_r}{2 \cdot (E_s - E_c)} (E - E_c) \quad (4.45)$$

Подставляя в (4.45) значения $P_r=13$ мкКл/см² [4.31], $E_s=200$ МВ/м [4.2], $E_c=50$ МВ/м, $E=60$ МВ/м, получаем $P_{st}=0,43$ мкКл/см². Обратимая (емкостная) компонента поляризации пропорциональна напряженности поля и диэлектрической проницаемости

$$P_{em} = \varepsilon_o (\varepsilon - 1) E \quad (4.46)$$

Предполагая $\varepsilon = 10$ [4.36] и учитывая $\varepsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м и $E=60$ МВ/м, получаем $P_{em}=0,53$ мкКл/см². Из графика динамики профиля поляризации видно, что значение поляризации после 8 с воздействия напряжения составляет около 0,5 мкКл/см². Таким образом, вся поляризация является обратимой, т.е. сегнетоэлектрическая составляющая за это время еще не формируется.

При дальнейшем воздействии поля поляризация становится неоднородной (рис. 3.5), что свидетельствует о появлении неоднородного распределения напряженности поля с его ослаблением у отрицательного электрода и усилением у положительного. Согласно уравнению Пуассона, неоднородная поляризация такого рода возможна только при наличии избыточного отрицательного заряда в зоне неоднородности поля

$$\varepsilon_o \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t) \quad (4.47)$$

Этот заряд, вероятно, инжектируется из отрицательного электрода и находится вблизи него, распространяясь с течением времени вглубь образца. Без учета формирования сегнетоэлектрической поляризации можно считать, что распределение заряда является близким к прямоугольному [4.37], а скорость движения фронта заряда определяется подвижностью μ и величиной напряженности поля E_1 на границе x_1 между зоной с объемным зарядом и зоной, свободной от избыточного объемного заряда

$$v(t) = \mu E_1 [x_1(t), t] \quad (4.48)$$

Поскольку приложенное напряжение остается постоянным ($U_o = \text{const}$), то выполняется условие нормировки

$$\int_0^{x_o} E(x, t) dx = U_o \quad (4.49)$$

Выражение (4.49) упрощается при прямоугольном распределении инжектированного заряда, поскольку на участке от 0 до x_1 напряженность согласно уравнению Пуассона (4.47) линейно зависит от координаты, а в остальной части образца она постоянна и равна E_1 . Таким образом, для нахождения функции $x_1(t)$ и напряженности поля $E_1(t)$ имеем следующую систему уравнений

$$\frac{dx_1(t)}{dt} = \mu E_1(t) \quad (4.50)$$

$$E_1(t) \left[x_o - \frac{1}{2} x_1(t) \right] = U_o \quad (4.51)$$

Уравнения (4.50) и (4.51) были решены численными методами, и графики $x_1(t)$ и $E_1(t)$ показаны на рис. 4.10 при $x_o = 23$ мкм, $\mu = 3 \cdot 10^{-16}$

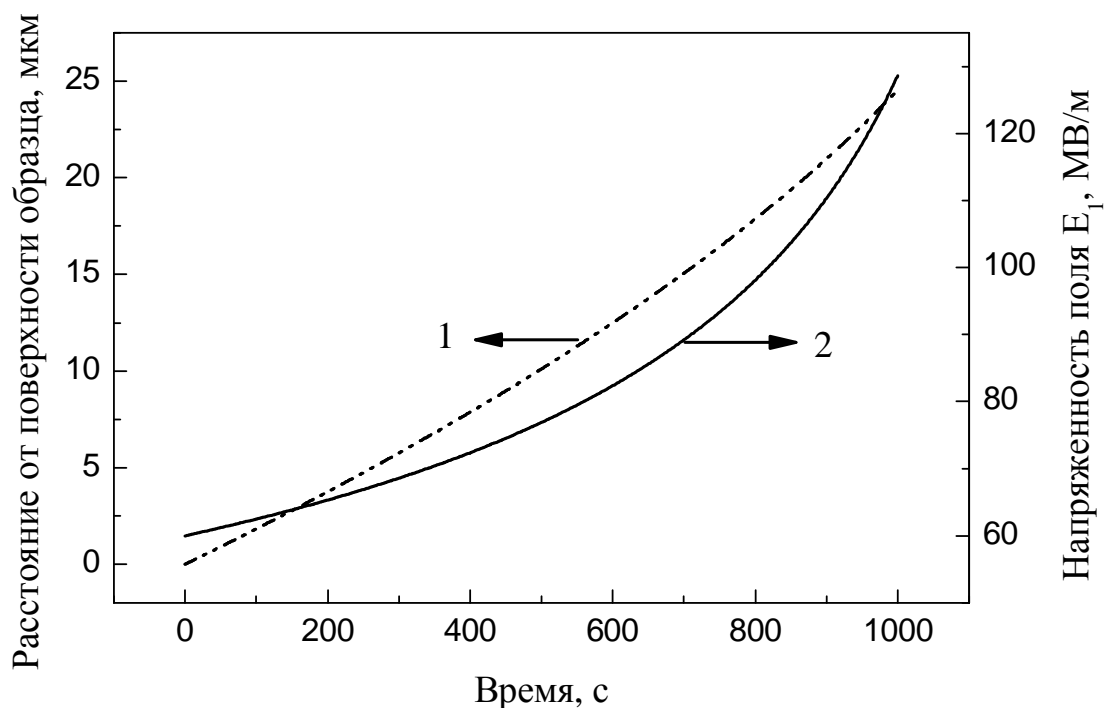


Рис. 4.10 Расчетный график движения фронта инжектированных зарядов после подключения постоянного напряжения к пленке ПВДФ при подвижности зарядов $3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (1) и зависимость от времени напряженности поля на границе, до которой дошел фронт инжектированных отрицательных зарядов. (2).

$\text{м}^2/\text{Вс}$ [4.38], $U_0=1380$ В. Из приведенных графиков следует, что с течением времени происходит некоторое ускорение движения фронта инжектированных зарядов. В то же время, напряженность поля в части образца, куда еще не дошли инжектированные заряды, сильно возрастает с течением времени, превышая начальную напряженность более, чем в 2 раза через 1000 с электризации.

Время переключения поляризации сильно зависит от напряженности поля. Поясним это положение подробнее. Если считать согласно Фурукаве [4.2], что при $E=200$ МВ/м скорость переключения сегнетоэлектрической поляризации в ПВДФ составляет около 5 мкс, а зависимость скорости переключения от напряженности поля имеет вид [4.18]

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_A}{E}\right) \quad (4.52)$$

где τ_o имеет порядок 20 нс, то для поля активации E_A получим следующее значение:

$$E_A = E \ln \frac{\tau}{\tau_o} = 1,1 \text{ ГВ/м} . \quad (4.53)$$

Скорость переключения поляризации в поле 60 и 120 МВ/м составит в соответствии с формулой (4.52) $\tau_{60} \approx 2$ с, $\tau_{120} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с

Таким образом, увеличение напряженности поля в 2 раза приводит к сокращению времени переключения в 10000 раз, однако оба значения являются малыми по сравнению с временным масштабом опытов, что позволяет считать процесс формирования сегнетоэлектрической поляризации квазистационарным, т.е. не учитывать зависимость времени переключения от напряженности поля, а использовать не содержащую времени зависимость сегнетоэлектрической поляризации от поля (4.45), предполагая, что в любой момент времени $P_{c3}=P_{st}$.

Недавно было показано [4.3], что в ПВДФ помимо емкостной $P_{\text{эм}}$ и сегнетоэлектрической P_{c3} составляющих поляризации имеется также обратимая составляющая $P_{об}$ окончательно не установленной природы, наличие которой связывают с дипольной поляризацией в аморфной фазе полимера. Соотношение между составляющими поляризации можно установить проанализировав эволюцию профиля

поляризации после выключения напряжения и закорачивания образца. В процессе электризации, когда приложено напряжение, имеются все три составляющие поляризации

$$P_I = P_{\text{эм}} + P_{\text{сэ}} + P_{\text{об}}. \quad (4.54)$$

$P_I = 3,31$ мкКл/см² в точке максимума поляризации. При закорачивании обратимые составляющие $P_{\text{эм}}$ и $P_{\text{об}}$ исчезают и остается только сегнетоэлектрическая составляющая, т.е. $P_2 = P_{\text{сэ}}$, причем $P_2 = 1,71$ мкКл/см². Поскольку процесс формирования поляризации происходит довольно медленно, и время опыта значительно больше максвелловского времени релаксации

$$\tau_M = \frac{\epsilon_o \epsilon}{g} \approx 3 \text{ с} \quad (4.55)$$

при собственной проводимости ПВДФ $g = 3 \cdot 10^{-11}$ 1/Ом м [4.3], то нет оснований считать, что из-за недостаточной компенсации деполяризующего поля происходит частичное обратное переключение сегнетоэлектрической поляризации. Поэтому $P_{\text{сэ}}$ не изменяется при закорачивании. По формуле (4.45) можно найти соответствующую максимуму поляризации ($P_{st} = 1,71$ мкКл/см²) напряженность поля $E = 89,5$ МВ/м. Емкостная составляющая поляризации $P_{\text{эм}} = 0,79$ мкКл/см² согласно формуле (4.46). Тогда обратимая составляющая поляризации будет равна $P_{\text{об}} = P_I - P_{\text{эм}} - P_{\text{сэ}} = 0,81$ мкКл/см².

Поскольку обратимая поляризация обусловлена, скорее всего, дипольной структурой аморфной фазы, ее можно учесть, введя эффективную диэлектрическую проницаемость аморфной фазы, включающую все обратимые процессы

$$\epsilon_a = \frac{P_{\text{эм}} + P_{\text{об}}}{\epsilon_o E} = 20,2 \quad (4.56)$$

Полученное значение такого же порядка, как используемое в работах Федосова и фон Сеггерна [4.11, 4.39] (19,6) при расчетах двухстадийного формирования сегнетоэлектрической поляризации в ПВДФ.

Динамика поляризации в четырех срезах (рис. 4.11) показывает,

что степень неоднородности возрастает в результате того, что вблизи отрицательного электрода до глубины порядка 5-6 мкм вначале сформированная поляризация около $0,5 \text{ мКл/см}^2$ с течением времени не увеличивается, как в остальной части образца, а постепенно

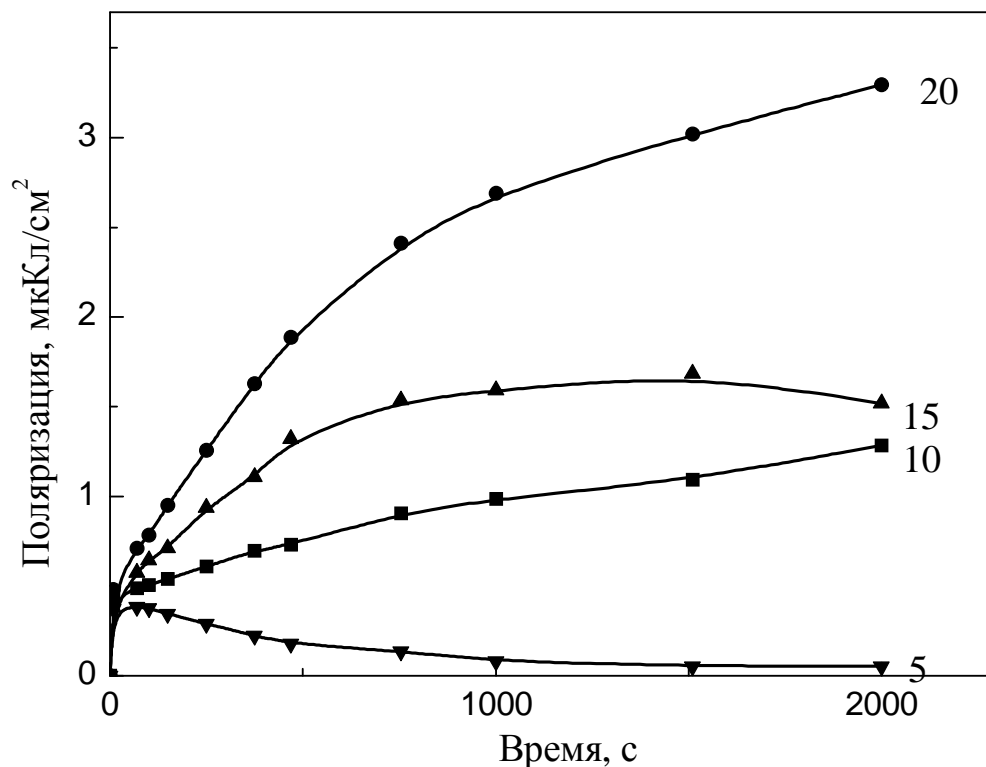


Рис. 4.11 Динамика поляризации в пленке П(ВДФ-ТФЭ) при первичной электризации в поле 60 МВ/м на разном расстоянии от поверхности (глубине): 5, 10, 15 и 20 мкм.

уменьшается до нуля (рис. 4.11). В то же время, вблизи положительного электрода формируется увеличивающийся со временем максимум, расположенный вначале на глубине 17,5 мкм, а затем смещающийся к концу электризации к координате 15,4 мкм.

Это говорит о том, что вблизи отрицательного электрода не только не формируется сегнетоэлектрическая поляризация, но и происходит уменьшение до нуля напряженности поля. Из теории инжекционных токов [4.40] известно, что напряженность поля на инжектирующем электроде очень мала или равна нулю, но вблизи электрода, где имеется избыточный заряд, напряженность должна быть отлична от нуля и возрастать линейно при однородном распределении заряда, как следует из формулы (4.47). Если плотность заряда уменьшается в направлении глубины, то график зависимости $E(x)$ будет выпуклым. Т.е. только инжекция зарядов не может объяснить наличие зоны толщиной порядка 5...6 мкм, в которой поле

и поляризация почти равны нулю. Очевидно, имеется еще одно явление, приводящее к уменьшению поля и поляризации вблизи отрицательного электрода.

Известно, что при формировании сегнетоэлектрической поляризации в ПВДФ эффективная проводимость резко уменьшается [4.7], т.е. можно считать, что проводимость поляризованной части образца значительно меньше, чем неполяризованной. При этом происходит деление полного приложенного напряжения U_0 между неполяризованной и поляризованной частями как между двумя последовательно соединенными сопротивлениями разной величины. Напряжение, а следовательно и напряженность поля, в неполяризованной части оказывается малой, а в поляризованной – увеличивается. Это разделение способствует формированию еще большей неоднородности поляризации.

Таким образом, уравнения (4.50) и (4.51), не учитывающие зависимость эффективной проводимости от наличия сегнетоэлектрической поляризации $P_{сз}$, справедливы только до момента начала формирования $P_{сз}$. После этого равномерное движение инжектированного заряда прекращается, так как происходит его локализация на границе поляризованной и неполяризованной областей в соответствии с уравнением Пуассона (4.47). Заряды только частично или вообще не проникают в поляризованную область, т.е. эффективная проводимость поляризованной области уменьшается. Происходит перераспределение приложенного напряжения, так что на неполяризованной части оно уменьшается, а на поляризованной – увеличивается. В результате напряженность поля и обратимая поляризация в прилегающей к инжектирующему электроду зоне уменьшаются, а в поляризованной растут. Именно это наблюдается на экспериментальных кривых эволюции профиля поляризации (рис. 3.5).

Указанное явление приводит к образованию трехслойной структуры, схематически показанной на рис. 4.12. В зоне, прилегающей к отрицательному электроду, наблюдается высокая концентрация инжектированных зарядов, высокая проводимость, малая напряженность поля и очень малая обратимая поляризация. На границе неполяризованной и поляризованной областей образуется слой локализованного отрицательного заряда. В пределах этого слоя поле неоднородное и поляризация резко возрастает от нуля до

максимального значения. В третьей зоне наблюдается однородное поле, малая эффективная проводимость и однородная поляризация.

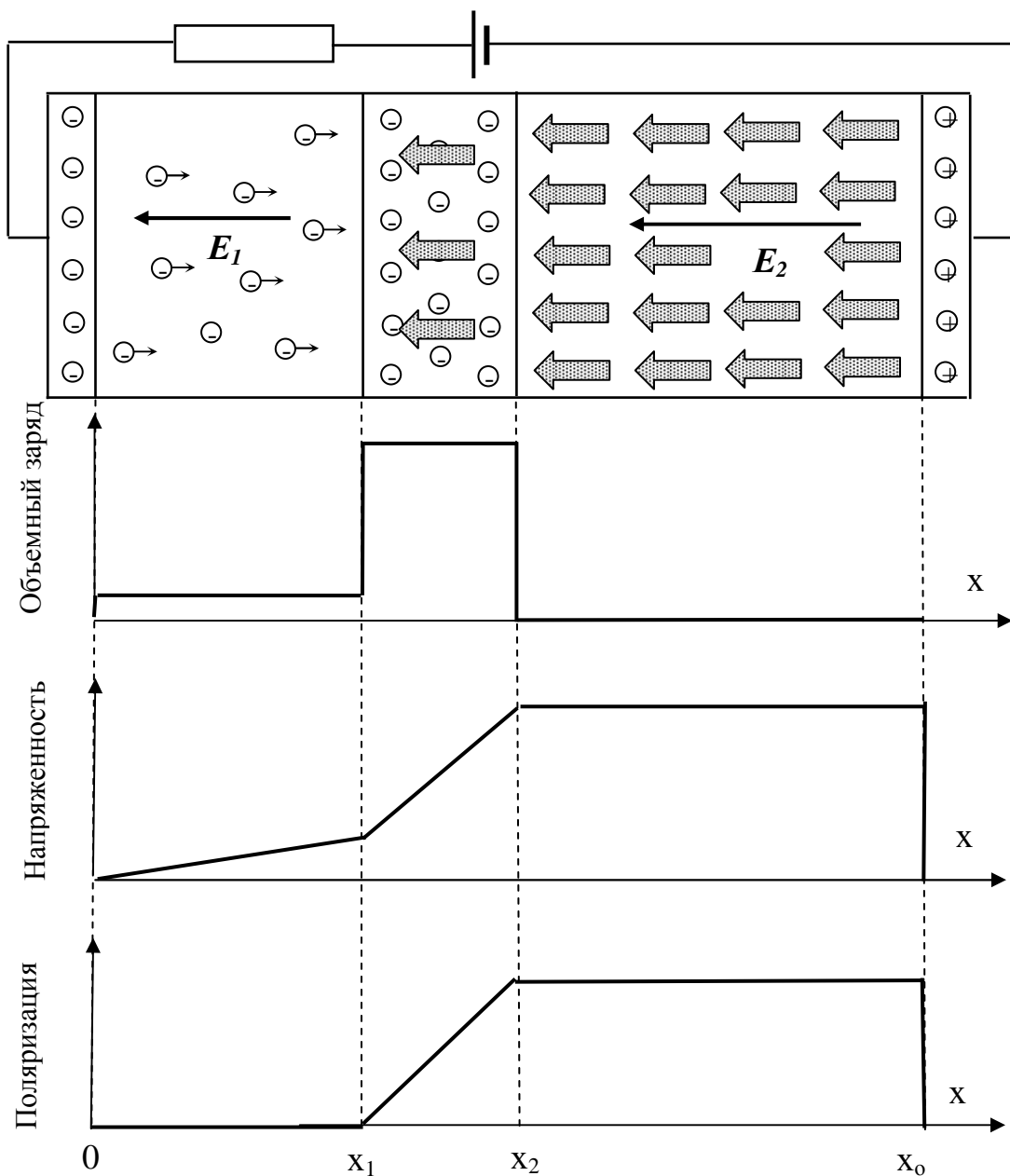


Рис. 4. 12 Схема процессов, происходящих при электризации ПВДФ в средних полях и приводящих к формированию неоднородной трехслойной структуры, а также характер распределения по толщине инжектированного заряда, напряженности поля и поляризации.

При закорачивании образца после окончания электризации средняя напряженность поля становится равной нулю.

В то же время направление вектора напряженности поля в неполяризованной части образца E_1 (рис. 4.13) становится таким, что избыточные нелокализованные инжектированные заряды из первой зоны "выдуваются" через электрод, который был отрицательным во

время электризации. Обратимые составляющие поляризации во всех зонах уменьшаются до нуля, избыточные нелокализованные заряды рассасываются за счет собственной проводимости, и с постоянной времени, равной времени максвелловской релаксации (4.55), напряженность поля во всех точках образца становится равной нулю,

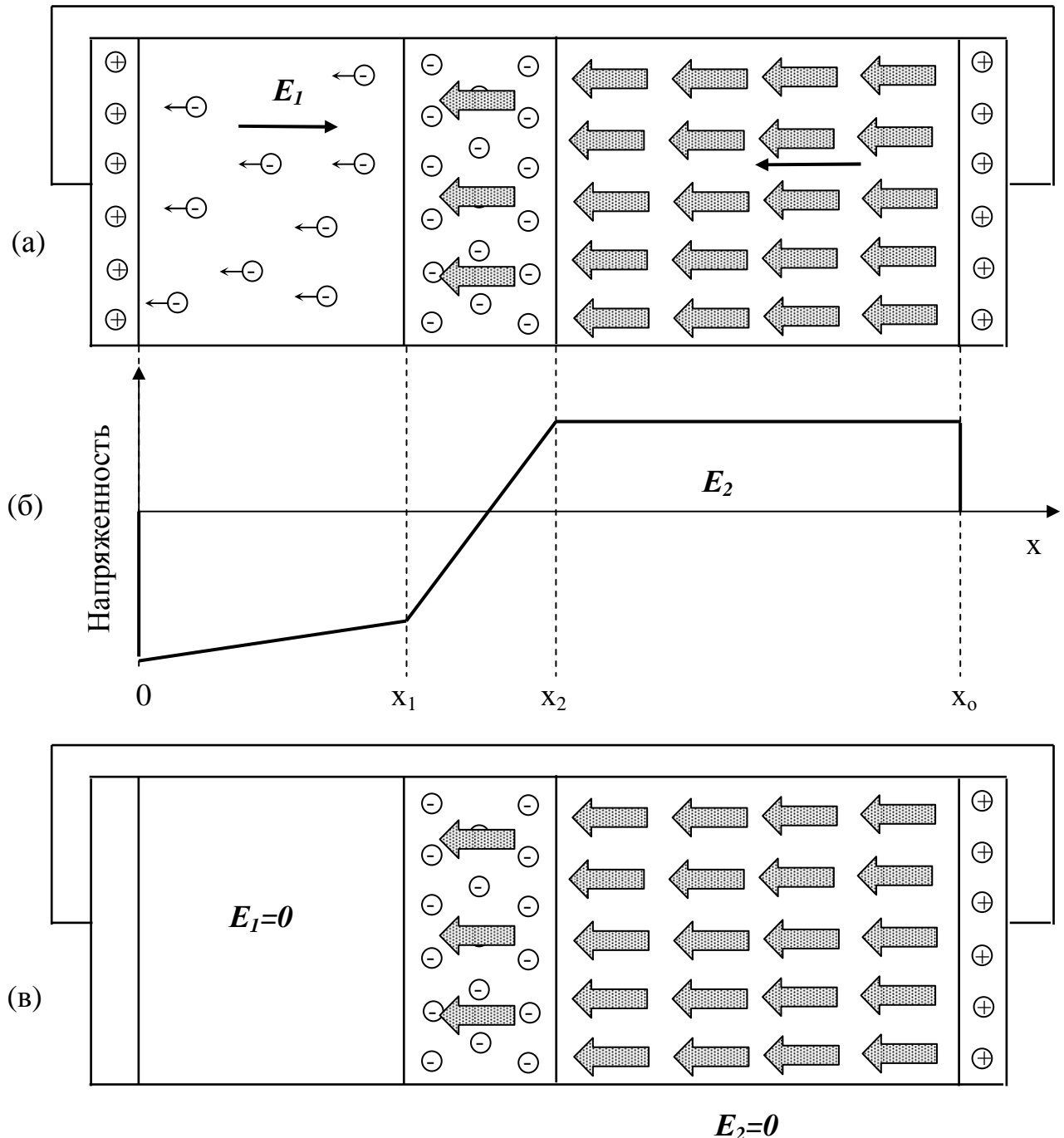


Рис. 4. 13 Схема процессов, происходящих в ПВДФ, электризованном в средних полях, в момент закорачивания (а), распределение напряженности поля в момент закорачивания (б) и состояние образца после выдержки в закороченном состоянии.

как показано на рис. 4.13.

Согласно экспериментальным данным рис. 3.5 первая зона занимает область от $x=0$ до $x_1=6$ мкм, вторая зона – от $x_1=6$ мкм до $x_2=14$ мкм и третья зона – от $x_2=14$ мкм до $x_0=23$ мкм. Как следует из экспериментальных профилей поляризации, границы зон не изменяются с течением времени. Во второй зоне избыточный отрицательный заряд распределен почти равномерно. Это подтверждается наличием практически линейных участков профиля поляризации в этой зоне при всех временах.

Существенным является то, что профиль поляризации изменяется во времени при постоянном приложенном напряжении. Это свидетельствует о том, что в формировании поляризации и в ее переключении участвуют медленные процессы переноса и перераспределения объемного заряда. В общем случае, как следует из наших данных, поляризация является сложной функцией поля, координаты в объеме диэлектрика и времени.

Полученные результаты соответствуют модели, предполагающей важную роль объемного заряда в формировании поляризованных зон в ПВДФ и инжекции носителей заряда из электродов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что уровень инжекции отрицательных зарядов из металлического электрода выше, чем положительных. Возможно также, что подвижность инжектированных отрицательных носителей значительно больше, чем положительных. Собственные носители играют в этом случае второстепенную роль.

Таким образом, при первичной электризации однородность поля нарушается вследствие инжекции отрицательных зарядов. В значительной части образца вблизи инжектирующего электрода поле ослаблено и меньше коэрцитивного, поэтому сегнетоэлектрическая поляризация там не формируется и остаточная поляризация, естественно, равна нулю. В то же время, вблизи положительного электрода поле превышает коэрцитивное, и там возникает сильная остаточная поляризация. Неоднородность поляризации закрепляется отрицательными зарядами, захваченными в области, где имеется градиент поляризации. Деполяризующее поле с противоположной стороны компенсируется положительными зарядами, находящимися либо на электроде, либо в приповерхностном слое.

После окончания электризации и при коротком замыкании поле в области пика поддерживает поляризацию. Происходит также перераспределение подвижных зарядов – вблизи отрицательного

электрода они движутся в сторону, противоположную инъекции до тех пор, пока поле во всех точках объема не станет равным нулю (рис. 4.13). Нескомпенсированные захваченные заряды остаются только на склонах пика поляризации.

Массивный захват инжектированных зарядов на границе поляризованной области начинается сразу же, как только возникает зона сильной поляризации. Этот заряженный слой разделяет объем на две части. В первой, примыкающей к отрицательному электроду, сильной поляризации нет, а концентрация свободных инжектированных носителей довольно высокая. Это предопределяет высокую кажущуюся проводимость и соответственно ослабленное поле в этой зоне в процессе электризации. В то же время, поляризованная область оказывается отделенной от инжектирующего электрода слоем захваченных носителей заряда, и ее кажущаяся проводимость становится значительно меньше, чем в первой зоне. Это явление можно рассматривать как индуцированный неоднородной поляризацией эффект Максвелла-Вагнера, приводящий ко всё большей концентрации поля в поляризованной области. Именно поэтому с течением времени поляризованная область не расширяется, а величина поляризации в ней возрастает. Феноменологически захват зарядов и разделение на две зоны проявляется в уменьшении зарядного тока при постоянном напряжении, то есть в уменьшении эффективной проводимости.

При переключении полярности приложенного напряжения, снова происходит преимущественная инжекция отрицательных носителей заряда, но уже из противоположного электрода. В результате этого область сильного поля находится там, где остаточная поляризация была равна нулю, что приводит к формированию сильной поляризации нового направления в этой зоне (рис. 3.6). В зоне, где находится остаточная поляризация, поле ослаблено ввиду инъекции отрицательных носителей и наличия отрицательного объемного заряда. Поэтому переключения поляризации здесь не происходит, и сохраняется часть остаточной поляризации прежнего направления. В зоне локализации отрицательного объемного заряда (8...15 мкм) направление и величина градиента поляризации не изменяются. Это свидетельствует о том, что захваченные при первичной электризации отрицательные заряды остаются на месте, несмотря на то, что направление поляризации в той зоне, где они находятся, изменяется на

противоположное. Это необычное явление вполне согласуется с уравнением Пуассона для случая нулевого поля ($\partial P(x)/\partial x = \rho(x)$). Возможно также, что происходит делокализация захваченных ранее носителей и их повторный захват без существенного изменения пространственного положения мест локализации.

Таким образом, после переключения образуется асимметричная биморфная структура, которая, сохраняется при последующих переключениях. Слой отрицательного заряда, судя по градиентам поляризации в области 8...15 мкм, сохраняется как бы закрепленным в объеме образца при всех его переключениях. Наличием этого слоя объясняется более быстрое формирование профиля поляризации при переключениях по сравнению с первичной электризацией, когда этого слоя еще нет. Этот же слой препятствует формированию однородной поляризации даже в случае сильных полей.

Обнаруженный нами эффект невозможности улучшения профиля поляризации путем увеличения приложенного напряжения к пленкам, первоначально электризованным в средних полях, может быть объяснен влиянием инжектированного и захваченного заряда [4.41].

Из рис. 3.6 видно, что градиент поляризации на границе поляризованной области, находящейся в объеме образца, не изменяет знака при изменении полярности переключающего внешнего напряжения. Это свидетельствует о том, что в объеме имеется глубоко захваченный слой отрицательного заряда, который играет роль барьера, препятствующего расширению поляризованной области. Этот слой устойчив, так как он компенсирует деполяризующее поле в областях, лежащих с одной и с другой стороны от него (при разных полярностях внешнего поля). Поскольку этот слой препятствует свободному движению инжектированных отрицательных зарядов, то их концентрация в области между этим слоем и катодом значительно больше, чем между заряженным слоем и анодом. Соответственно, эффективная проводимость этих областей разная, и приложенное напряжение распределяется неравномерно, так что значительная его часть приложена к уже поляризованной области.

Таким образом, увеличение напряжения из-за наличия блокирующего слоя не расширяет поляризованную область, то есть не улучшает однородности поляризации. Так что первоначальная неоднородная поляризация остается неоднородной и в сильных полях

любой величины и полярности.

Обнаруженное нами явление имеет принципиальное значение с научной, методической и практической точек зрения. Во-первых, оно еще больше проясняет механизм взаимосвязи поляризации с захваченным объемным зарядом.

Казалось бы, сильное поле в 3 раза превышающее коэрцитивное, должно обеспечивать равномерную поляризацию независимо от начальных условий. Однако это не так. Влияние захваченного заряда оказывается настолько значительным, что даже сильные поля не могут его подавить. Во-вторых, при исследовании переключения и гистерезисных явлений в сегнетоэлектрических полимерах раньше казалось само собой разумеющимся начинать со слабого поля, постепенно увеличивая его. Именно так проводили измерения на инфранизких частотах. С учетом наших данных оказывается, что такие измерения некорректны, так как величина, и главное, профиль поляризации, зависят не только от поля, но и от предыстории образца.

При электризации и переключении в сильных полях было установлено, что поляризация однородна и легко переключается во всем объеме, причем возможна полная деполяризация, а однородность поляризации сохраняется не только в сильных, но и в средних полях. Эти особенности можно объяснить тем, что, ввиду наличия сильного поля, поляризованная область быстро занимает практически весь объем, что приводит к блокированию движения зарядов и резкому ослаблению роли инжекции.

Процессы компенсации и нейтрализации деполяризующего поля происходят в этом случае либо на электродах, либо вблизи поверхности, так что весь основной объем остается свободным от инжектированных и захваченных зарядов, которые, как было показано ранее, могли бы нарушить однородность поля и поляризации. Изменение, в отличие от области средних полей, знака градиента поляризации вблизи электродов при переключении поляризации, указывает на то, что знак захваченных компенсирующих зарядов также изменяется. Это возможно только, если эти заряды захвачены не очень глубоко, и под действием сильного поля происходит их "вытряхивание" из ловушек с последующей локализацией в этой же области носителей противоположного знака.

Литература к 4 разделу

- 4.1. Electrets / Ed. G.M.Sessler- 1999.-v.1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 437 p.
- 4.2. Furukawa T. Structure and Functional Properties of Ferroelectric Polymers // Adv.Colloid Interface Sci.-1997.-v.71.-P. 183-208.
- 4.3. 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.
- 4.4. Fedosov, S. N. von Seggern H. Back-switching of ferroelectric polarization in two-component systems // J. Appl. Phys.-2004.-v. 96; N 4.-p. 2173-2180.
- 4.5. Neumann G., Bihler E., Eberle G., Eisenmenger W. Polarisation Distribution in PVDF Obtained Poling under Constant Current Condition // Annual. Meeting of CEIDP, 2008.- P.96-101
- 4.6. Eisenmenger W., Schmidt H. and Dehlen B. Space Charge and Dipoles in Polyvinylidene fluoride // Brazilian Journal of Physics, 2003, v. 33, no. 2.- P. 295-305..
- 4.7. Sessler G. M., Das-Gupta D. K., De Reggi A. S., Eisenmenger W., Furukawa T., Giacometti J.A., Gerhard-Multhaupt R. Piezo- and Pyroelectricity in Electrets // IEEE Trans. Electr. Insul.- 1992, v.27, N4.- P.872-897.
- 4.8. Lampert M. A. and Mark P. Current Injection in Solids, Academic Press, New York, London, 2003.
- 4.9. von Seggern H., Gross B., Berkley D. A. Constant Hole Schubweg in Teflon Fep // Appl. Phys. A – 1994.-v.44, N1.-P.163-166.
- 4.10. von Seggern H. and Fedosov S. Conductivity induced polarization in a semicrystalline ferroelectric polymer // IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.- 2004.- v. 11, No.2.- P.232- 241.
- 4.11. von Seggern H. Fedosov S. N. Conductivity-induced polarization buildup in poly(vinylidene fluoride) //Applied Physical Letters- 2002.-v. 81, №15.- 2830-2832.
- 4.12. 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.
- 4.13. Davies G. T., McKinney J. E. Broadhurst M. G. Electric Field-Induced Phase Changes in PVDF // J.Appl.Phys.-1987.-v. 49, №10.-P. 4998-5002.
- 4.14. Kochervinskii V. V. Mechanism of Polarization and Piezoelectric Behavior in Crystallizable Ferroelectric Polymers from the Standpoint of Propagation of Soliton Waves // Высокомол. соед. Сер.С.-2006.-т.48, №1.-С. 38-57.
- 4.15. Блинов Л. М., Буне А. В., Верховская К. А. и др. Сегнетоэлектричество на молекулярном уровне // Кристаллография.- 2003.-т. 49. –С. 1-14.
- 4.16. Fridkin V., Ievlev A., Verkhovskaya K., Vizdrik G., Yudin S.. Ducharme The Switching in one Monolayer of the Ferroelectric Polymer. // Ferroelectrics.- 2005.-v. 314.- С. 37-44.

- 4.17. 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.
- 4.18. Furukawa T. Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride Copolymers // Phase Trans. Part B 1989.-v.18: (3-4) .-P. 143-211.
- 4.19. Koga K., Ohigashi H.. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers // J.Appl.Phys. 1986.-v.59. -P.2142-2150.
- 4.20. Bauer F. Advances in piezoelectric PVDF shock compression sensors //Proc. Int Symp. Electrets.-1999 P. 647-650.
- 4.21. 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.
- 4.22. Hahn B., Webdorff J., Yoon D. Y. Dielectric Relaxation of the and its Blends with Poly(Methyl Methacrylate) // Macromolecules, 2005.-v.38, №4. -P. 718-721
- 4.23. 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.
- 4.24. Karasawa N., Goddard W. A. Dielectric Properties of Polyvinylidene fluoride from Molecular-Dynamics Simulations // Macromolecules.-2005.-v.48.-P. 6765-6771.
- 4.25. Hasegawa R., Takahashi Y., Chatani Y. Crystal Structure of Three Crystalline Forms of PVDF // Polym. J.- 1982.-v.13.-P. 600-610.
- 4.26. Lovinger A. J. Poly(vinylidene fluoride) / Development in Crystalline Polymers, D. C. Bassett (ed.), Applied Science Publications, London and New Jersey, 2002.-p. 195-273,.
- 4.27. Wang H., Zhang Q. M., Cross L. E., Sykes A. O. Piezoelectric, Dielectric and Elastic Properties of P(VDF-TrFE) //Journal of Applied Physics.-1993.-v.74.- P. 3394-3398.
- 4.28. Murayama N.. Hashizume H. Persistent Polarization in PVDF // J.Polim.Sci. - 1996.-v. 24, №7-P.989-1003.
- 4.29. Davies G. T., Broadhurst M. G., Lovinger A. J., Furukawa T. Hysteresis in Copolymers of VDF-TrFE // Ferroelectrics.-1987.-v.81.-P.73-81.
- 4.30. 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.
- 4.31. Lines M. E. and Glass A. M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- 4.32. Broadhurst M. G., Davies G. T. Ferroelectric Polarization in Polymers // Ferroelectrics.-1987.-v.82.-P.177-180.
- 4.33. Al-Jishi R., Taylor P. L. Equilibrium Polarization and Piezoelectric Coefficient in PVDF // J.Appl.Phys.-1985.-v.57.-P.902-905.
- 4.34. Bur A. J. Resistivity of Ultra Drawn PVDF // Annu.Rept.Conf.Elect.Insul. and Diel. Phenom., N.Y.-1992.-P.156-161.

- 4.35 Kepler R. G., Anderson R. A. Ferroelectric Polymers // Adv.Phys.-1992.-v.41,№1.-P.1-57.
- 4.36. Electrets / Ed. G.M..Sessler- 1999.-v.1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 437 p
- 4.37. Leal Ferreira G. F., Moreno Alfaro R. A. and Figueiredo M. T. Thermally stimulated depolarizations: disclosing an approximate universality // J.Phys.D: Appl. Phys.- 1996.-v.29.- P. 3117-3121.
- 4.38. 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.
- 4.39. von Seggern H. and Fedosov S. N. Importance of screening charge dynamics on polarization switching in polyvinylidene fluoride // Appl. Phys. Letters.- 2007 v. 91, N 6.- P. 62914-62918.
- 4.40. Ламперт М. и Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М.: Мир, 2003. – 416 с.
- 4.41. 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.