

УДК 541.64:537.2

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

B. С. Лиховидов, B. B. Голованов, A. B. Ваников

Исследована электрическая поляризация ПТФЭ методом измерения его пироэлектрических характеристик. Поскольку ПТФЭ является неполярным полимером, его поляризация происходит как за счет инжекции в него зарядов, так и при ориентации под действием приложенного поля молекул, имеющих дипольные моменты из-за различных нарушений структуры. Образцы исследовали с различной степенью кристалличности. Наибольшей величиной пироэлектрического сигнала обладают образцы с меньшей степенью кристалличности. Максимальная величина пироэлектрического коэффициента $0,8 \cdot 10^{-9}$ кулон/см².град.

Пироэлектрические свойства полимеров были исследованы в ряде работ [1–3]. Особенное внимание уделяется ПВФ [3–5], на основе которого в настоящее время создаются пироэлектрические детекторы электромагнитного излучения [6]. Детекторы этого типа в отличие от других тепловых детекторов имеют ряд преимуществ; быстродействие, широкий рабочий диапазон по длинам волн (начиная от УФ- и кончая СВЧ-областью), высокую чувствительность.

Пироэлектрические свойства материалов характеризуются величиной пироэлектрического коэффициента p , который определяется температурной зависимостью электрической поляризации P

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (1)$$

Пироэлектрические свойства наблюдали, как правило, у полярных полимеров. Так, например, у ПВФ мономерная единица $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$ является диполем из-за полярной группы $-\text{CF}_2-$, имеющей дипольный момент 2,1 дебая. Пироэлектрические свойства у таких полимеров наблюдаются, однако, у образцов, которые подвергались воздействию сильного электрического поля при повышенной температуре и затем медленно остывали без снятия поля. Природа поляризации после такого воздействия остается предметом обсуждений.

В настоящее время принято считать, что поляризация происходит по двум механизмам: за счет инжекции зарядов в полимерную пленку и ориентации диполей в приложенном поле. Инжекция зарядов при поляризации происходит из электродов за счет локальных пробоев воздуха и пробоев поверхности диэлектрик-электрод [7]. При инжекции зарядов на поверхности или вблизи поверхности диэлектрика образуются гомозаряды, т. е. заряды, полярность которых совпадает с полярностью прикладываемого напряжения. Эти заряды могут быть как свободными, так и связанными. В последнем случае они захватываются ловушками [8]. Кроме гомозарядов, могут образовываться гетерозаряды за счет ориентации диполей или за счет миграции ионов на микрорасстояния под действием поля. В этом случае заряды являются связанными.

Поляризация пленок связана со свойствами полярных микроструктур, поэтому изучение пироэлектрических характеристик можно рассматривать так же, как метод исследования строения полимерных матриц.

С точки зрения выяснения роли полярности полимерной цепи в возникновении поляризации было интересно исследовать ПТФЭ $[-CF_2-CF_2-]_n$, который, имея в полимерной цепи группы $-CF_2-$, тем не менее является неполярным (величина диэлектрических потерь ϵ'' менее 10^{-2}). При рассмотрении спектра диэлектрических потерь ПТФЭ наблюдается несколько максимумов [9]. Это вызвано, по всей видимости, тем, что невозможно создать полимерную молекулу с нулевым дипольным моментом. Самые различные источники асимметрии могут быть причиной,

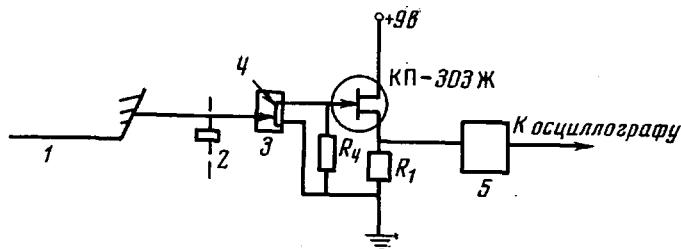


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерений пироэлектрических характеристик:

1 — CO₂-лазер, 2 — механический модулятор, 3 — термостат, 4 — исследуемый образец, 5 — усилитель

вызывающей появление диполей. У ПТФЭ это связано, по-видимому, с любыми нарушениями структуры: с наличием полярных групп в промежутках, с концевыми группами, с резкими изломами полимерной цепи, межмолекулярными сшивками [9].

В работе [10] сообщалось о наличии пироэлектрических свойств у ПТФЭ. В данной работе рассмотрена природа поляризации, обусловливающая эти свойства.

Для исследований пироэлектрических свойств использовали образцы, изготовленные из промышленной пленки ПТФЭ (фторопласт-4) толщиной 40–50 мкм. Чтобы получить образцы с большей степенью кристалличности, исходную пленку выдерживали при температуре 30° несколько часов, а затем охлаждали до комнатной температуры. Для получения образцов с большим содержанием аморфной фазы пленку нагревали до 350° и быстро охлаждали на воздухе. Степень кристалличности полученных пленок измеряли по удельному весу [9].

Поляризацию образцов проводили на воздухе ($P=10^{-5}$ тор). Пленку ПТФЭ нагревали до температуры 200–220° и к ней прикладывали поле 10^5 в/см. Затем пленка остывала без снятия поля. Поляризацию проводили как в три слоя (с целью исключить инжекцию зарядов в средний образец, который впоследствии исследовался), так и непосредственно в контакте с электродами. Затем на поляризованную пленку методом вакуумного распыления наносили полупрозрачные золотые электроды.

Пироэлектрические характеристики измеряли динамическим методом. Излучение CO₂-лазера ($\lambda=10,6$ мкм), модулированное с частотой f , попадало на образец, помещенный в медный термостат. Пироэлектрический сигнал через истоковый повторитель, собранный на полевом транзисторе КП-303Ж, и усилитель (коэффициент усиления $\beta=40$) регистрировали осциллографом (рис. 1). Сумму коэффициентов отражения и поглощения для золотого электрода определяли путем снятия его коэффициента пропускания на ИК-спектрометре. Эта величина для $\lambda=10,6$ мкм равна 0,01. Коэффициент поглощения ПТФЭ измеряли таким же способом, и он равен 0,05. Коэффициент отражения золотого электрода измеряли по отношению к алюминиевому зеркалу (коэффициент отражения 0,9), и он равен 0,77. Для расчетов брали только мощность, поглощенную в ПТФЭ. Отражением от второго электрода в пленку пренебрегали. В данном случае поглощенная мощность $F_0=4 \cdot 10^{-3}$ вт/см².

В работах [11, 12] рассматриваются два предельных случая, когда импульс излучения намного больше или намного меньше времени остыивания образца.

Ниже дано более общее рассмотрение, включающее случай, когда эти величины сравнимы, что соответствует экспериментальным условиям.

Пусть за время Γ_1 энергия лазерного изучения равномерно поглощается в образце и происходит его нагревание, за время Γ (сравнимое с величиной Γ_1) происходит остывание пленки. По истечению нескольких периодов длительностью $\Gamma_1 + \Gamma$ процесс стабилизируется относительно постоянной средней температуры $T_{ср}$. Рассмотрим один период нагревания — остывания. Этот процесс описывается двумя дифференциальными уравнениями

$$\left\{ \begin{array}{l} C_r \frac{d(\Delta T_1)}{dt} + G_r \Delta T_1 = AF_0 \\ C_r \frac{d(\Delta T_2)}{dt} = -G_r \Delta T_2 \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_r \frac{d(\Delta T_1)}{dt} + G_r \Delta T_1 = AF_0 \\ C_r \frac{d(\Delta T_2)}{dt} = -G_r \Delta T_2 \end{array} \right. \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T_1(\Gamma_1) = \Delta T_2(0) \\ \Delta T_2(\Gamma) = \Delta T_1(0) \end{array} \right.$$

Уравнение (2) описывает процесс нагревания, а уравнение (3) — процесс остывания.

Здесь C_r — теплоемкость образца, G_r — теплопроводность, A — площадь электродов, F_0 — мощность, поглощенная на единицу площади.

Изменение температуры приводит к возникновению электрического тока во внешней цепи

$$\left\{ \begin{array}{l} C \frac{dU_1}{dt} + \frac{U_1}{R} = Ap \frac{d(\Delta T_1)}{dt} \\ C \frac{dU_2}{dt} + \frac{U_2}{R} = Ap \frac{d(\Delta T_2)}{dt} \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C \frac{dU_1}{dt} + \frac{U_1}{R} = Ap \frac{d(\Delta T_1)}{dt} \\ C \frac{dU_2}{dt} + \frac{U_2}{R} = Ap \frac{d(\Delta T_2)}{dt} \end{array} \right. \quad (5)$$

с граничными условиями

$$\left\{ \begin{array}{l} U_1(\Gamma_1) = U_2(0) \\ U_2(\Gamma) = U_1(0) \end{array} \right.$$

Здесь U_1 и U_2 — пироэлектрические напряжения, C и R — суммарные емкость и сопротивление образца нагрузки и входной емкости и сопротивления усилителя.

Величина изменения температуры ΔT_1 мала, поэтому значение пироэлектрического коэффициента можно считать постоянным для данных ΔT_1 .

Решая уравнения (4) и (5) с учетом (2) и (3), получаем

$$U_1 = \frac{\xi F_0 \tau_e \tau_r}{\tau_r - \tau_e} \left(a_{\Gamma_1} e^{-t/\tau_r} + \frac{1 - e^d}{e^d - e^{-h}} e^{-t/\tau_e} \right) \quad (6)$$

$$U_2 = \frac{\xi \cdot F_0 \tau_e \tau_r}{\tau_r - \tau_e} \left[(1 - a_{\Gamma_1} e^{-d}) e^{-t/\tau_r} - \left(1 + \frac{1 - e^d}{e^d - e^{-h}} \right) e^{-t/\tau_e} \right] \quad (7)$$

$$\text{при } \tau_r \neq \tau_e; \quad \Gamma_1 \neq \Gamma, \quad \text{где } a = \frac{\Gamma_1}{\tau_r}; \quad b = \frac{\Gamma}{\tau_r}; \quad h = \frac{\Gamma_1}{\tau_e}$$

$$d = \frac{\Gamma}{\tau_e}; \quad a_{\Gamma_1} = \frac{e^b - 1}{e^b - e^{-a}}; \quad \xi = \frac{p A^2}{C C_r} = \frac{p}{\varepsilon C_v}$$

$$\tau_e = R C; \quad \tau_r = \frac{C_r}{G_r}$$

(ε — диэлектрическая постоянная; C_v — удельная объемная теплоемкость).

Уравнения (6) и (7) описывают изменение пироэлектрического напряжения в зависимости от времени. Причем уравнение (6) соответствует нагреванию, а уравнение (7) — остыванию образца.

В специальном случае при $\Gamma_1 = \Gamma$ U_1 и U_2 симметричны относительно оси времени.

Типичный пироэлектрический сигнал ПТФЭ, поляризованного на воздухе, от прямоугольного импульса CO₂-лазера ($\Gamma_1 = 4,5$, $\Gamma = 7,5$ мсек) показан на рис. 2.

Участок осциллографмы 1, 2, в течение которого действует излучение, описывается уравнением (6), а участок 3, 4 — уравнением (7).

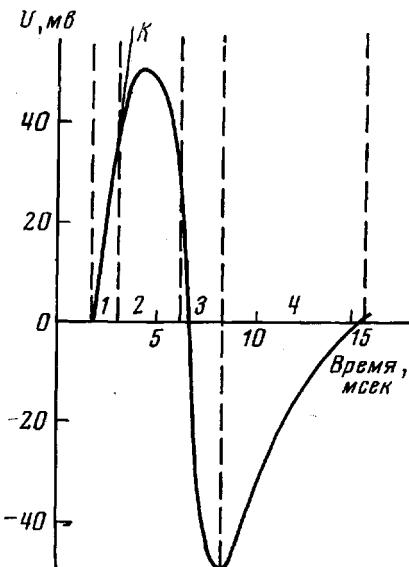


Рис. 2

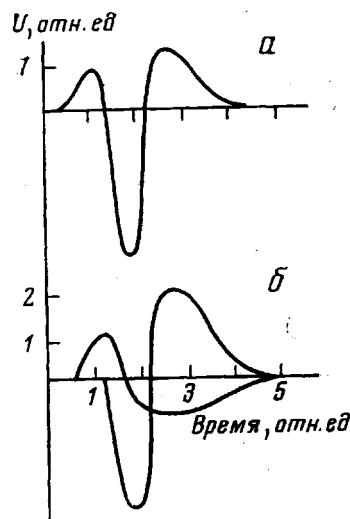


Рис. 4

Рис. 2. Сигнал ПТФЭ: участки 1, 2 — излучение включено, 3, 4 — излучение выключено;

$$K = \frac{dU}{dt}$$

Рис. 3. Изменение величины пироэлектрического сигнала при сканировании лучом лазера по поверхности образца

Рис. 4. Аномальная форма сигнала (а) и разложение аномального сигнала (б)

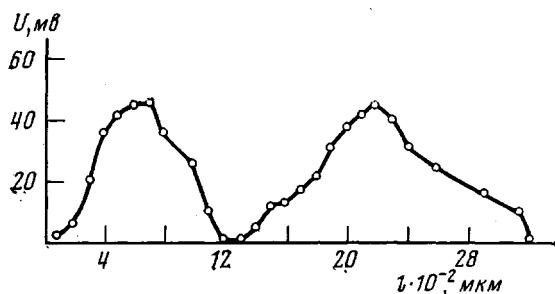


Рис. 3

Величина $U(t)$ на участках 1 и 3 определяется меньшим из значений τ (2 мсек), а на участках 2 и 4 — большим (20 мсек).

Максимальное значение U_{\max} пироиздигнала достигается за время t_1

$$t_1 = \frac{\tau_r \tau_e}{\tau_e - \tau_r} \ln \left(\theta \frac{e^d - e^{-h}}{e^d - 1} a_{\Gamma_1} \right) \quad (8)$$

и равно

$$U_{1 \max} = \frac{\xi F_0 \tau_e \tau_r}{\tau_r - \tau_e} (a_{\Gamma_1})^{-\tau_r / (\tau_e - \tau_r)} \cdot \left(\frac{e^d - e^{-h}}{e^d - 1} \right)^{\tau_e / (\tau_e - \tau_r)} (\theta^{-\tau_e / (\tau_e - \tau_r)} - \theta^{-\tau_r / (\tau_e - \tau_r)}) \quad (9)$$

Здесь $\theta = \frac{\tau_e}{\tau_r}$.

Экспериментально полученное значение $U_{1\max}=2,2$ мв. Соответствие экспериментального значения $U_{1\max}$ и величина $U_{1\max}$ по уравнению (9) получается при $\tau_r=20$ мсек и $\tau_e=2$ мсек.

Величина ξ , характеризующая пироэлектрические свойства материала, определялась из осциллограммы по величине начального наклона (рис. 2), равного, согласно уравнению (6),

$$\frac{dU_1}{dt} \Big|_{t=0} = K_1 = \frac{\xi F_0 \tau_e \tau_r}{\tau_r - \tau_e} \left(-\frac{a_{r1}}{\tau_r} - \frac{1-e^a}{e^a - e^{-h}} \frac{1}{\tau_e} \right) \quad (10)$$

Максимальный пироэлектрический коэффициент, рассчитанный для исследованных образцов из значений ξ ($\xi=900$ см²/к), равнялся 0,8·10⁻⁹ к/см²·град. Хотя значение пироэлектрического коэффициента у ПВФ выше ($p=2,4 \cdot 10^{-9}$ к/см²·град), он в два раза уступает ПТФЭ по величине пироэлектрической эффективности ($\xi=540$ см²/к) за счет большего значения ϵ .

Приведенное значение пироэлектрического коэффициента не является постоянным для всех исследованных образцов и даже для одного образца. При сканировании лучом лазера (сечение луча было диафрагмировано до 1 мм²) величина сигнала, а следовательно, и величина пироэлектрического коэффициента меняются (рис. 3). Кроме того, сигнал в некоторых точках имел аномальную форму (рис. 4, а) и даже в отдельных случаях при сканировании знак сигнала изменялся на противоположный. Такое поведение обнаруживали образцы, поляризованные на воздухе, которые при поляризации непосредственно соприкасались с электродами, в меньшей степени это характерно для образцов, поляризованных в трехслойном сэндвиче, и отсутствовало для образцов, поляризованных в вакууме.

Это можно объяснить, если принять во внимание, что поляризация на воздухе происходит преимущественно за счет инжекции зарядов по механизму, рассмотренному выше, а также за счет дипольной ориентации

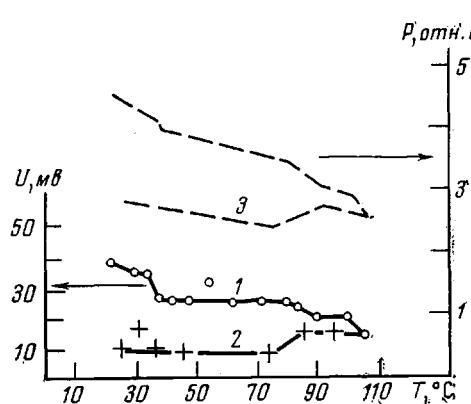


Рис. 5. Зависимость пироэлектрического напряжения от температуры: 1 – прямой ход, 2 – обратный, 3 – зависимость поляризации от температуры

под действием поля. При инжекции происходит, по-видимому, неодинаковое распределение плотности инжектированных зарядов (гомозарядов) из-за структурной неоднородности пленки. При этом на поверхности пленки могут быть места, где их плотность будет меньше плотности дипольных зарядов (гетерозарядов). На осциллограмме это будет выражаться изменением знака пиросигнала, так как гомо- и гетерозаряды дают сигналы различной полярности. Возникновение зарядов разных знаков на одной поверхности ранее наблюдалось в работе [13] при исследовании поляризации, возникающей при деформации полимеров.

Аномальная форма сигнала наблюдается, если при нагревании образца луч лазера попадает в границу областей, состоящих из гомо- и гетерозарядов, сравнимых по величине. Рис. 4, а представляет собой суммарный сигнал, который наблюдается на осциллографе, а на рис. 4, б показаны два сигнала (один от изменения поляризации, создаваемой гомозарядом, другой гетерозарядом), на которые можно разложить результирующий сигнал. Каждый из слагаемых сигналов описан уравнениями (6) и (7).

Поляризованное состояние ПТФЭ является неравновесным, т. е. поляризация является наведенной благодаря инжекции в полимер зарядов и

«замораживанию» молекул, ориентированных электрическим полем, при охлаждении, поэтому при повышении температуры ориентированные молекулы будут переходить в равновесное состояние, а часть инжектированных зарядов исчезает. Конечная величина поляризации станет меньше, и величина пиросигнала уменьшится. Из рис. 5 следует, что пирокоэффициент мало меняется с повышением температуры. Это указывает на то, что поляризация (пунктирная кривая, полученная в относительных единицах из уравнения (1)) монотонно уменьшается при увеличении температуры, поэтому величину пироэлектрического коэффициента можно считать мерой поляризации при данной температуре.

Ниже даны значения величин пироэлектрических сигналов для образцов с разной степенью кристалличности.

Степень кристалличности, %	92	70	45
Величина пиросигнала, мв	100	80	15

Видно, что меньшие значения p имеют образцы с большей степенью кристалличности. Меньшая величина пиросигнала может быть обусловлена большей упорядоченностью и, следовательно, меньшим числом изломов в полимерной цепи. Эти изломы могут вносить вклад в поляризацию как обладающие нескомпенсированным дипольным моментом либо, являющиеся ловушками для инжектированных зарядов [14].

Кроме того, исследованы образцы ПТФЭ, которые предварительно не были поляризованы. Величины пиросигналов этих образцов были значительно меньше, чем у поляризованных.

Таким образом, ПТФЭ, поляризованный внешним полем, характеризуется значительными пироэлектрическими коэффициентами, зависящими от способа поляризации и степени кристалличности. Пироэлектрические характеристики ПТФЭ в основном определяются структурными недостатками: примесями, концевыми группами, резкими изломами полимерной цепи, межмолекулярными сшивками.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
13 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Miller, J. R. Murray, J. Polymer Sci., 4, A-2, 697, 1966.
2. T. Fukurawa, T. Yamatsu, K. Askawa, Y. Wada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 2675, 1968.
3. J. G. Bergman, J. H. McFee, G. R. Grane, J. Appl. Phys. Letters, 18, 203, 1971.
4. A. M. Glass, J. H. McFee, J. G. Bergman, J. Appl. Phys., 42, 5219, 1971.
5. G. Fister, M. Abkovits, R. G. Crystal, J. Appl. Phys., 44, 2064, 1973.
6. J. Cohen, S. Edelman, C. F. Vezzetti, Nature, 232, 233, 1971.
7. B. Gross, R. J. De Moraes, J. Chem. Phys., 37, 710, 1962.
8. А. Н. Губкин, Сб. трудов МИЭМ, 1972, вып. 27, стр. 7.
9. Л. Бэр, Сб. Фторполимеры, под ред. Л. Уолла, «Мир», 1975, стр. 386.
10. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ваников, Физика твердого тела, 17, 1784, 1975.
11. M. Simhony, A. Shaulov, J. Appl. Phys., 42, 374, 1971.
12. A. Shaulov, M. Simhony, J. Appl. Phys., 43, 4518, 1972.
13. В. Е. Гуль, Г. А. Лущекин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
14. Hirsch E. H. Mardin, J. Appl. Phys., 41, 1008, 1970.