

УДК 541.64 : 537.22

**ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА ПОЛЯРИЗАЦИИ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Лиховидов В. С., Голованов В. В., Ваников А. В.

Исследованы пироэлектрические свойства и природа поляризации ПАН. Поляризация, обусловливающая пироэлектрические свойства, вызвана «замораживанием» ориентированных дипольных групп при остывании до комнатной температуры в электрическом поле. Пироэлектрический ток определяется поворотом этих диполей около положения равновесия при изменении температуры. Максимальное значение пироэлектрического коэффициента $P=3,9 \cdot 10^{-9}$ к/см²·град. Получение электретных пленок большой площади с высоким значением пироэлектрического коэффициента дает возможность поставить вопрос об использовании их в качестве элементов для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую.

Пироэлектрические свойства, обнаруженные у электретных полимерных пленок, позволили в последнее время создать быстродействующие детекторы электромагнитного излучения, работающие в широком диапазоне длин волн, в которых эти пленки используются как регистрирующие элементы [1, 2]. Особенno перспективны такие пленки для работы в СВЧ-диапазоне, когда требуются приемники с большими размерами приемной площадки, одинаково чувствительные к электромагнитным колебаниям различных мод, распространяющихся в волноводе. В работе [3] рассматривается возможность использования электретных полимерных пленок в качестве мишени для телевизионных передающих трубок «Видикон». Основной особенностью таких трубок является практическое отсутствие красной спектральной границы. Электростатическое копирование, основанное на пироэлектрическом эффекте в электретной полимерной пленке (в отличие от основанного на фотопроводимости электрографического метода), не зависит от используемой длины волны [4].

Пироэлектрические свойства наблюдаются у полимеров, которые подвергались воздействию сильного электрического поля при повышенной температуре и затем остывали без снятия поля.

В настоящее время принято считать, что образование электретного состояния при термополяризации может происходить по двум механизмам: за счет инжекции зарядов в приповерхностный слой пленки, либо при ориентации имеющихся в полимере постоянных дипольных групп в приложенном поле, или миграции ионов на микрорасстояния в объеме. Инжекция зарядов происходит из электродов или из воздуха за счет локальных пробоев воздуха и пробоев поверхности раздела диэлектрик — электрод. Величина инжектированного гомозаряда $\sigma_{гомо}$ зависит от величины прикладываемого напряжения, структурных неоднородностей как самой пленки, так и ее поверхности (т. е. количества ловушек), глубины этих ловушек, электропроводности полимера, температуры.

В работе [5] анализируется случай инжекции в объем полимера зарядов одного знака. Распределение захваченных зарядов по толщине пленки задается такое, что разность потенциалов между двумя поверхностями пленки равна нулю. Возникновение пироэлектрического тока при этих

условиях возможно только за счет неоднородного теплового расширения пленки при ее нагревании. Однако величина пироэлектрического коэффициента p , рассчитанного по такому механизму для ПВДФ, на четыре порядка меньше экспериментально полученного значения.

Поляризация, связанная с ориентацией дипольных групп в электрическом поле при повышенной температуре, имеет объемный характер. Ее величина P , т. е. величина поверхностной плотности зарядов, зависит от количества полярных групп в единице объема и величины дипольных моментов этих групп. Знак поляризации P соответствует в этом случае гетерозаряду.

Так как поляризация является объемной, то возникновение пироэлектрического тока может быть связано с объемным расширением при нагревании [6] и изменением дипольных характеристик

$$P = \frac{dP}{dT} = \beta P + P_f(\bar{\mu}, \frac{d\bar{\mu}}{dT}), \quad (1)$$

где P – величина поляризации единичного объема полимера, β – коэффициент объемного расширения, $f(\bar{\mu}, d\bar{\mu}/dT)$ – функция, связывающая изменение среднего дипольного момента группы $\bar{\mu}$ с изменением температуры.

Если предположить, что все дипольные группы в полимере ориентированы по направлению внешнего прикладываемого поля E , то величина P для ПВДФ составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-8}$ к/см² [7]. Величина β для ПВДФ равна $6 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ ($\beta = 3\alpha$, где $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ [8] – коэффициент линейного расширения). При таких значениях P и β пироэлектрический коэффициент $p = 3,6 \cdot 10^{-9}$ к/см²·град. Экспериментально полученное значение p для ПВДФ равно $2,4 \cdot 10^{-9}$ к/см²·град [9]. Как видно, эти значения находятся в хорошем соответствии по величинам. Однако, как правило, столь большие значения P , вызванные только ориентацией дипольных групп, в полимерных пленках не наблюдаются. Такие значения P трудно получить даже при инжекции зарядов в полимер (например, используя коронный разряд [10]). При этом наибольшая величина p должна была бы быть у ПТФЭ, как у полимера, обладающего наиболее сильными электретными свойствами, т. е. наибольшим значением P , связанным с захваченными гомозарядами. В действительности этого не наблюдается. Значение p для ПТФЭ равно $0,8 \cdot 10^{-9}$ к/см²·град [11]. Поэтому пироэлектрический коэффициент p , по-видимому, определяется преимущественно вторым членом выражения (1).

В общем случае поляризация электретных полимерных пленок представляет собой сумму двух типов зарядов (гетеро- и гомозарядов), каждый из которых может вносить свой вклад в пироэлектрический ток.

В работе [11] нами были рассмотрены пироэлектрические свойства электретных полимерных пленок из неполярного ПТФЭ. Было показано, что поляризация в основном создается за счет инжектированных зарядов. Однако кроме гомозарядов были впервые обнаружены в этом полимере гетерозаряды, связанные с ориентационной поляризацией в ПТФЭ дипольных химических примесей, структурных нарушений.

В настоящей работе рассматривается природа поляризации и пироэлектрические свойства полярного полимера ПАН: диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 6,5$.

Полимерные пленки получали при выпаривании раствора ПАН в ДМФ на кварцевую подложку с проводящим слоем SnO₂, который служил нижним электродом. Верхний полупрозрачный алюминиевый электрод наносили методом вакуумного напыления. Полученные образцы выдерживали при 75–100° (область первой точки стеклования 85–96°) в электрическом поле ($E = 10^5$ в/см) в течение 1 часа, после чего образцы оставали до комнатной температуры в течение 2 час. без снятия поля.

Для измерения поляризации пленки отделяли от кварцевой подложки, и измерения проводили со стороны, не имеющей электрода. Измерение поляризации проводили методом подъемного электрода. Пироэлектрические характеристики

исследовали динамическим методом [11] с использованием в качестве источников излучения CO₂- и He-Ne-лазеров, мощность которых контролировали постоянно при измерении пироэлектрического сигнала путем отражения части энергии лазерного излучения на приемный элемент измерителя мощности ИМО-2.

Величину пироэлектрического коэффициента рассчитывали из осциллографа (рис. 1, а) по величине пироэлектрического напряжения U_n [11]:

$$U_n = \frac{\xi F_0 \tau_e \tau_T}{\tau_T - \tau_e} [A e^{-t/\tau_T} + B e^{-t/\tau_e}], \quad (2)$$

где F_0 — мощность, поглощенная на единицу площади, $\tau_e = RC$, R и C — суммарное сопротивление и емкость образца, нагрузки и входного сопротивления и емкости усилителя, $\tau_T = C_T/G_T$, C_T — теплоемкость образца, G_T — теплопроводность образца, $\xi = p/eC_v$, где C_v — удельная объемная теплоемкость, A и B — постоянные, зависящие от времени действия излучения и времени остыния образца.

Так как пироэлектрические характеристики в значительной степени зависят от условий поляризации, молекулярной массы полимера, толщины пленки, значе-

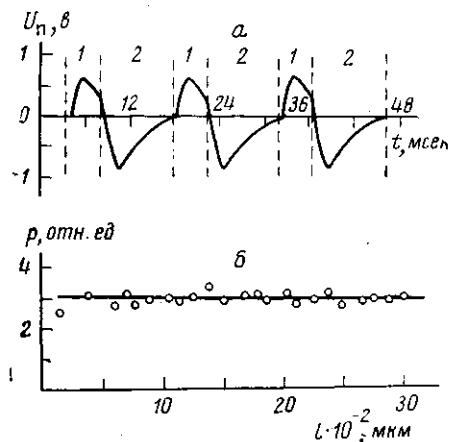


Рис. 1

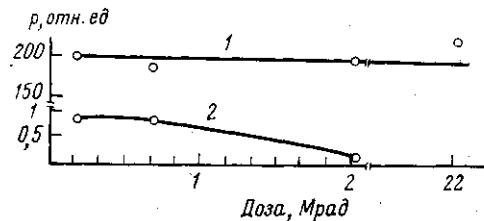


Рис. 2

Рис. 1. а – Пироэлектрический сигнал от ПАН: участки 1 (описываются уравнением (2)) – излучение включено, 2 – выключено; б – изменение величины пироэлектрического коэффициента при сканировании лучом лазера по поверхности образца

Рис. 2. Изменение величины пироэлектрического коэффициента от поглощенной дозы γ -облучения: 1 – термополяризованные, 2 – неполяризованные образцы

ние пироэлектрического коэффициента исследованных пленок меняется от образца к образцу. Максимальное значение пироэлектрического коэффициента исследованных образцов, рассчитанных по формуле (2), равняется $3,9 \cdot 10^{-9} \text{ к/см}^2 \cdot \text{град}$, а значение показателя качества ξ ($\xi = p/eC_v$) равняется $1000 \text{ см}^2/\text{k}$. Минимальные значения p и ξ равны $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ к/см}^2 \cdot \text{град}$ и $314 \text{ см}^2/\text{k}$ соответственно.

Следует обратить внимание на то, что при сканировании лучом лазера по поверхности образца из ПАН (луч диафрагмирован до сечения $< 1 \text{ мкм}^2$) величина пироэлектрического коэффициента остается постоянной для различных точек поверхности (рис. 1, б), в отличие от образцов из ПТФЭ, где значение пироэлектрического коэффициента для различных точек существенно различно [11].

Величина r не менялась в течение нескольких месяцев, хотя значение поляризации очень сильно изменялось со временем, вплоть до изменения знака поляризации на противоположный.

Пленки ПАН, предварительно не термополяризованные, также обладают пироэлектрическими свойствами, но величина пироэлектрического коэффициента значительно изменяется от образца к образцу и на порядок меньше значений r для термополяризованных образцов.

Известно, что при γ -облучении полимерных пленок создаются условия для «очищения» от захваченных зарядов одного знака за счет рекомбинационных процессов с генерируемыми излучением зарядами. Из рис. 2, на котором показано изменение величины пироэлектрического коэффициента для термополяризованных и неполяризованных образцов ПАН в зависимости от дозы γ -облучения, видно, что значение r для термополяризованных образцов не меняется.

Таким образом, с одной стороны, мы имеем для термополяризованных образцов постоянное значение пироэлектрического коэффициента во времени и по поверхности, с другой – величина P сильно изменяется со време-

менем. Это находит объяснение, если принять, что общая поляризация, измеренная методом подъемного электрода, представляет сумму двух поляризаций:

$$P = P_{\text{об}} + P_{\text{пов}},$$

где $P_{\text{об}}$ — объемная поляризация, связанная с «замораживанием» при остывании диполей в электрическом поле; $P_{\text{пов}}$ — поверхностная поляризация, связанная с захватом зарядов в приповерхностный слой пленки; $P_{\text{об}}$ сильно зависит от температуры и дает основной вклад в значение пироэлектрического коэффициента для термополяризованных образцов. Значение поляризации $P_{\text{об}}$ не изменяется со временем. Так как $P_{\text{об}}$ не связана с захваченными зарядами, то пироэлектрические свойства, определяемые ею, не зависят от дозы γ -облучения. $P_{\text{пов}}$ слабо зависит от температуры и дает основной вклад в значение пироэлектрического коэффициента для неполяризованных образцов. Значение $P_{\text{пов}}$ быстро изменяется со временем. Так как $P_{\text{пов}}$ связана с захватом зарядов, то она исчезает при γ -облучении, и пироэлектрический коэффициент становится равным нулю (рис. 2).

Таким образом, пироэлектрические свойства у термополяризованных образцов ПАН связаны с изменением $P_{\text{об}}$.

Так как объемная поляризация является неравновесной, связанной с «замораживанием» ориентированных диполей в полимерной матрице, то при повышении температуры ее величина уменьшается и, следовательно, уменьшается значение p (рис. 3). Резкое уменьшение значения пироэлектрического коэффициента, наблюдаемое после 140° , связано с наличием второй точки стеклования, которая определяется сдвигом равновесия взаимодействия дипольных нитрильных групп [12].

Механизм возникновения пироэлектрического тока, т. е. изменение поляризации $P_{\text{об}}$ под действием излучения, требует дальнейшего обсуждения. Объемное расширение пленки (первый член в выражении (1)) не объясняет наблюдаемые пироэлектрические свойства. Величина поляризации, измеренная нами ($P_{\text{об}} \sim 10^{-9} \text{ к/см}^2$), мала, значение коэффициента объемного расширения ($\beta \sim 10^{-4} \text{ } T^{-1}$) дает величину p на четыре порядка ниже экспериментально полученного значения. Второе слагаемое в выражении (1) связано с изменением среднего дипольного момента единицы объема, вызванного тепловыми колебаниями диполей около положения равновесия. Так как суммарный дипольный момент единицы объема неполяризованного полимера равен нулю, то можно считать, что число диполей N_+ , имеющих проекцию в направлении нормали к поверхности пленки, равно количеству диполей N_- , имеющих противоположное направление, т. е.

$$P_{\text{об}} = N_+ \mu_0 \cos \bar{\varphi} + N_- \mu_0 \cos (\pi + \bar{\varphi}) = 0, \quad (3)$$

где μ_0 — дипольный момент группы, $\bar{\varphi}$ — средний угол между нормалью к поверхности пленки и направлением суммарного дипольного момента $N_+ \mu_0$ единицы объема (рис. 4).

Величина угла $\bar{\varphi}$ зависит от внутреннего строения цепи полимера, степени кристалличности, его температуры.

При термополяризации диполи повернутся на угол, среднее значение которого $\bar{\alpha}$ зависит от условий поляризации, т. е. температуры поляризации и величины прикладываемого поля E . При этом значение $P_{\text{об}}$ в общем случае отлично от нуля и равно

$$P_{\text{об}} = N_+ \mu_0 \cos (\bar{\varphi} - \bar{\alpha}) + N_- \mu_0 \cos [\pi + (\bar{\varphi} + \bar{\alpha})] = N \mu_0 \sin \bar{\varphi} \sin \bar{\alpha}, \quad (4)$$

где N — число диполей в единице объема. Пироэлектрический коэффициент определяется как

$$p = \frac{dP_{\text{об}}}{dT} = P_{\text{об}} \left(\operatorname{ctg} \bar{\alpha} \frac{d\bar{\alpha}}{dT} + \operatorname{ctg} \bar{\varphi} \frac{d\bar{\varphi}}{dT} \right) \quad (5)$$

Как видно из выражения (5), изменение поляризации связано с изменением значений углов $\bar{\alpha}$ и $\bar{\varphi}$. Причем изменение угла $\bar{\alpha}$ происходит необра-

тимо, т. е. при увеличении температуры значение поляризации P_{ob} уменьшается, не достигая первоначального значения при остывании. При этом для каждой фиксированной температуры пироэлектрический коэффициент имеет свое постоянное значение, так как изменение угла Φ обратимо. Пироэлектрические свойства у полимера будут наблюдаться до тех пор пока значение угла Φ отлично от нуля. Для нахождения явного вида выражений $\Phi(T)$ и $\Phi(T)$ необходимо иметь детальные сведения о молекулярной и надмолекулярной структуре полимера.

Получение электретных полимерных пленок большой площади с высоким значением пироэлектрического коэффициента дает возможность пост-

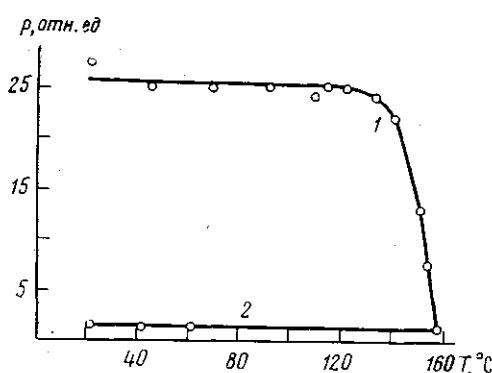


Рис. 3

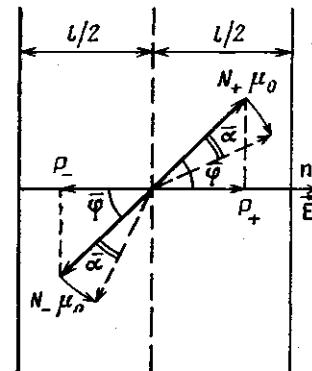


Рис. 4

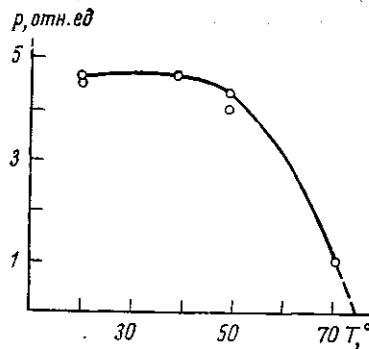


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость пироэлектрического коэффициента от температуры: 1 – прямой ход, 2 – обратный

Рис. 4. Возникновение P_{ob} во внешнем поле. l – толщина пленки, $P_{ob}=P_++P_-$ (без поля $P_{ob}=0$, в электрическом поле $P_{ob}\neq 0$); E – напряженность прикладываемого поля, n – нормаль к поверхности пленки

Рис. 5. Изменение пироэлектрического коэффициента после нагревания; время выдержки при каждой температуре 10 мин.; значения U_n снимали при комнатной температуре

вить вопрос об использовании их в качестве элементов для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую. Использование существующих сейчас полупроводниковых солнечных преобразователей, несмотря на их большой КПД (порядка 10% [13]), для получения энергии в крупных масштабах затруднительно из-за высокой стоимости полупроводниковых материалов и необходимости применять концентраторы [13]. Такие полупроводниковые преобразователи в основном используются для космических аппаратов.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о возможности создания дешевого прямого преобразователя солнечной энергии в электрическую, используя пироэлектрический эффект, например, в пленке ПАН. Правда, КПД такого преобразователя, полученный в настоящей работе, мал (порядка $5 \cdot 10^{-3} \%$). Максимальная величина КПД определяется термическим КПД обратимого цикла Карно

$$\text{КПД} = \frac{T_1 - T_2}{T}, \quad (6)$$

где T_1 (для нашего случая) — максимальная температура нагревания пленки, не вызывающая изменения значения пироэлектрического коэффициента после остывания до температуры T_2 . Как следует из рис. 5, для пленок ПАН T_1 составляет 323°K , и, следовательно, максимальный КПД по формуле (6) равен $\sim 10\%$. Малое значение КПД, полученное нами, обусловлено тем, что изменение температуры в экспериментах по измерению пироэлектрического коэффициента было мало (порядка $0,1^\circ\text{C}$). Вопрос о КПД не является основным, если себестоимость электроэнергии, полученной таким способом, будет ниже, чем энергии, полученной с помощью преобразователей с высоким КПД.

Таким образом, ПАН, термополяризованный во внешнем электрическом поле, характеризуется значительным пироэлектрическим коэффициентом ($p=3,9 \cdot 10^{-9} \text{ к/см}^2 \cdot \text{град}$). Поляризация P_{ob} , обуславливающая пироэлектрические свойства, вызвана «замораживанием» ориентированных дипольных групп при остывании до комнатной температуры в электрическом поле. Пироэлектрический ток определяется поворотом этих диполей около положения равновесия при изменении температуры. Получение электретных пленок большой площади с высоким значением пироэлектрического коэффициента дает возможность поставить вопрос об использовании их в качестве элементов для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1977

Литература

1. J. Cohen, S. Edelman, C. F. Vezzetti, *Nature*, **233**, 1971.
2. R. J. Rhelau, Jr., R. J. Mahlov, A. R. Cook, *Appl. Phys. Letters*, **19**, 337, 1971.
3. A. W. Stephens, A. W. Levine, P. D. Southage, *Chem. Abstrs.*, **81**, 42, 1974.
4. G. Bergman, G. R. Grane, A. A. Ballman, H. M. O'Bryan, *Appl. Phys. Letters*, **21**, 497, 1972.
5. R. E. Salomon, H. Lee, C. S. Bak, M. M. Labes, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4206, 1976.
6. L. J. Yu, H. Lee, C. S. Bak, M. M. Labes, *Phys. Rev. Letters*, **36**, 388, 1976.
7. E. W. Aslaksen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2358, 1972.
8. H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina, H. Kakutani, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-2, 1405, 1969.
9. A. M. Glass, J. M. McFee, J. G. Bergman, *J. Appl. Phys.*, **42**, 5219, 1971.
10. М. Э. Борисова, С. Н. Койков, Е. В. Кириллова, В. А. Парибок, В. А. Фомин, Сб. трудов МИЭМ, 1972, вып. 27, стр. 92.
11. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., **A18**, 2058, 1976.
12. Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», 1972, т. 1, стр. 43.
13. И. И. Собельман, Успехи физ. наук, **120**, 85, 1976.

PYROELECTRIC PROPERTIES AND THE NATURE OF THE POLYACRYLNITRILE POLARIZATION

Likhovidov V. S., Golovanov V. V., Vannikov A. V.

Summary

Pyroelectric properties and the nature of the polyacrylnitrile polarization have been studied. The polarization is due to the «freezing» of oriented dipoles in the electric field on cooling down to the room temperature. Pyroelectric current arises due to the rotation of these dipoles around the equilibrium state when temperature is changed. The maximum value of the pyroelectric coefficient is $3,9 \cdot 10^{-9} \text{ к/см}^2 \cdot \text{град}$. Producing of the electret films with large surface and with the high pyroelectric coefficient makes possible the usage of such films for the direct transformation of the solar energy to the electrical one.