

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грин А., Адкинс Дж. Большие упругие деформации и нелинейная механика сплошной среды. М., 1965. 455 с.
2. Treloar L. R. G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford, 1975. 310 р.
3. Присс Л. С. // Математические методы для исследования полимеров: Матер. II Всесоюз. совещ. Пущино, 1981. С. 43.
4. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики, 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
5. Kawabata S., Matsuda M., Tei K., Kawai H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 154.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
31.03.89

УДК 541.64:536.4

© 1989 С. Н. Федосов, А. Е. Сергеева

ТЕМПЕРАТУРНО-ПОЛЕВОЙ ГИСТЕРЕЗИС ПИРОАКТИВНОСТИ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ

Экспериментально показано, что в одноосно-ориентированных пленках ПВДФ при сочетании изменяющегося внешнего электрического поля с термическим стимулированием наблюдается температурно-полевой гистерезис пироактивности, измеренный динамическим методом на низких частотах. Показано, что пироэффект возникает в поле, которое значительно ниже коэрцитивного, что свидетельствует об электретной природе пироэлектричества в ПВДФ и о второстепенной роли спонтанной поляризации в кристаллитах полимера. Особые электрические свойства ПВДФ объясняны удачным сочетанием большого дипольного момента звена полимерной цепи с высоким сродством к электрону атома фтора.

Высокую пироактивность электризованных пленок ПВДФ обычно связывают с остаточной сегнетоэлектрической поляризацией в кристаллической фазе полимера [1, 2], несмотря на то что учет компенсирующего действия объемного заряда на границах с аморфной фазой приводит к противоречию с экспериментальными данными. В настоящей работе показано, что при сочетании электрического воздействия с термическим стимулированием пироактивность в ПВДФ, сопровождаемая температурно-полевым гистерезисом, возникает, даже если внешнее поле значительно ниже коэрцитивного. Этот эффект доказывает, что пироэлектричество в ПВДФ вызвано не спонтанной поляризацией в кристаллатах, а имеет электретную природу.

Исследовали пленку ПВДФ толщиной 25 мкм с нанесенными в вакууме алюминиевыми электродами толщиной 0,1 мкм. Образцы диаметром 19 мм помещали в свободном состоянии (для уменьшения тепловой инерционности) в электропечь с регулируемой температурой. В изотермических режимах напряжение на электродах изменяли со скоростью 10 В/мин, а в термостимулированных ПВДФ нагревали и охлаждали со скоростью 0,5 К/мин. Пирокоэффициент измеряли динамическим методом [3] на частоте 40 Гц, облучая один из электродов прерывистым светом, создаваемым лампой (8 Вт) и механическим прерывателем. Электрический сигнал, пропорциональный пирокоэффициенту, после формирования и усиления непрерывно регистрировали самопишущим потенциометром. Для устранения влияния сегнетоэлектричества в ПВДФ величину смещения на электродах выбирали такой чтобы максимальная напряженность поля (12 МВ/м) не превышала коэрцитивного значения оцениваемого в 40–100 МВ/м [4, 5].

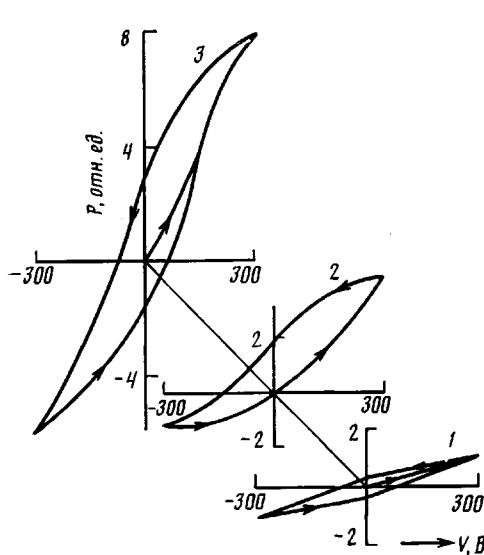


Рис. 1

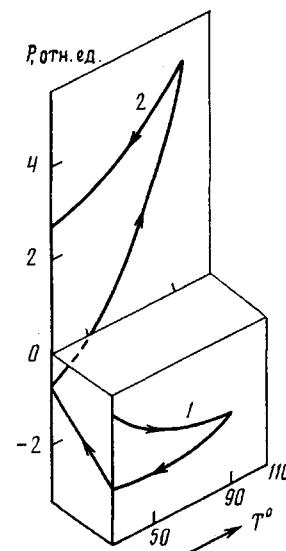


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость пирокоэффициента пленок ПВДФ от напряжения смещения при 10 (1), 35 (2) и 60° (3). Знак напряжения соответствует полярности облучаемого электрода

Рис. 2. Зависимость пирокоэффициента пленок ПВДФ от температуры при постоянном напряжении -150 (1) и +150 В (2)

Как видно из рис. 1 и 2, при охлаждении в постоянном поле и при его изотермическом уменьшении наблюдается гистерезис пироактивности, причем петли полевого гистерезиса (рис. 1) замкнуты и несимметричны. Пироток при облучении положительного электрода больше, чем при облучении отрицательного, а его направление на стадии нагревания всегда противоположно току проводимости.

Температурно-полевой гистерезис пироактивности свидетельствует о наличии неоднородной по толщине и необратимой поляризации, не связанный с сегнетоэлектрическим. Теория полярных электретов [6] основана на гипотезе о термически замороженной поляризации, которая к ПВДФ неприменима из-за слишком низкой (-50°) температуры стеклования аморфной фазы. Преимущественная дипольная ориентация, необходимая для появления пироактивности, сохраняется в ПВДФ, очевидно, благодаря стабилизирующему полю неравновесного объемного заряда (гомозаряда), который образован при захвате носителей, инъектированных из катода. Пренебрегая гетерогенностью ПВДФ, с учетом малости размера кристаллитов (~10 нм) по сравнению с толщиной пленки (25 мкм), запишем уравнение Пуассона и выражение для напряжения на пленке в виде

$$\varepsilon_0 \varepsilon \partial E(x, t) / \partial x + \partial P(x, t) / \partial x = en(x, t) \quad (1)$$

$$V(t) = \int_0^{x_0} E(x, t) dx, \quad E(0, t) = 0, \quad E(x, 0) = P(x, 0) = n(x, 0) = 0, \quad (2)$$

где x — координата; t — время; ε_0 — электрическая постоянная; ε — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; E — напряженность поля; P — медленно релаксирующая поляризация (гетерозаряд); n — концент-

рация неравновесных носителей; e — заряд электрона; x_0 — толщина пленки.

Из формул (1) и (2) видно, что поле при закорачивании ($V=0$), оставаясь неоднородным из-за наличия объемного заряда, обращается в нуль только в плоскости нулевого поля [7]. В области, примыкающей к бывшему положительному электроду, поле сохраняет прежнее направление, поддерживающее поляризацию, что и является, вероятно, причиной полевого гистерезиса. Известно [8], что инжекция носителей в ПВДФ проходит по механизму Ричардсона — Шоттки, поэтому концентрация неравновесных носителей, поляризация и пироактивность увеличиваются при нагревании (рис. 2). Температурный гистерезис при последующем охлаждении связан, очевидно, с замораживанием объемного заряда в результате смещения термического равновесия между делокализованными и захваченными на ловушки носителями в сторону увеличения концентрации последних.

Температурно-полевой гистерезис обнаружен также в сополимере винилидена с тетрафторэтиленом, что свидетельствует об общности этого эффекта. Вообще говоря, он должен наблюдаться во всех полярных элек-третах, где есть условия для длительного существования высоких уровней гомо- и гетерозаряда. Многие особенности ПВДФ объясняются, на наш взгляд, именно удачным сочетанием большого дипольного момента звена полимерной цепи ($7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) с высоким сродством к электрону атомов фтора (3,37 эВ).

Электретное состояние является нестационарным, но при наличии сильных гомо- и гетерозарядов их релаксация проходит в самосогласованном режиме, поэтому, поддерживая друг друга, они могут обеспечивать длительное сохранение пироактивности. Направленное введение полярных групп с одновременным формированием глубоких уровней захвата является одним из перспективных путей улучшения пироэлектрических свойств полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wada Y., Hayakawa R. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1. P. 115.
2. Бродхерст М., Дэвис Г. Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983. С. 357.
3. Chynoweth A. G. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. № 1. P. 78.
4. Furukawa T., Date M., Ohuchi M., Chiba A. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 5. P. 1481.
5. von Seggern H., Wang T. T. // J. Appl. Phys. 1984. V. 59. № 9. P. 2448.
6. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 184 с.
7. Гросс Б. Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983. С. 271.
8. Федосов С. Н., Сергеева А. Е., Лесных О. Д., Золотова В. И. Пьезоэлектрические материалы и преобразователи/Под ред. Крамарова О. П. Ростов, 1987. С. 49.

Одесский технологический институт
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
31.03.89