

А.Ф. Бутенко, С.Н. Федосов, О.Є. Сергеева

Термостимульована деполяризація сегнетоелектричних плівок сополімеру П(ВДФ-ТФЕ), електризованих в коронному розряді

*Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, 65039, Одеса, Україна,
e-mail: fedosov@optima.com.ua*

З використанням короткозамкненої та розімкненої модифікацій метода термостимульованої деполяризації виміряні релаксаційні струми в діапазоні температур 10...120 °С в плівках сополімеру П(ВДФ-ТФЕ), які були електризовані в коронному розряді та витримані протягом або однієї доби, або 16-ти місяців після електризації. Встановлено, що розподіл піків на термограмах під час старіння плівок пов'язано з релаксацією електретної та сегнетоелектричної компоненти залишкової поляризації. Теоретична обробка піків об'ємного заряду, яка була проведена в наближенні розтягнутої експоненти, підтвердила високу стабільність захопленого заряду. Отримане експериментальне підтвердження наявності двох видів компенсуючих зарядів в сегнетоелектричних полімерах.

Ключові слова: сегнетоелектричні полімери, ТСД, поляризація, електрети.

Стаття постуила до редакції 03.04.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Вступ

Метод термостимульованої струмової деполяризації (ТСД), як відомо, є могутнім інструментом для вивчення релаксаційних процесів в полімерних електретах [1]. Хоча теорія цього методу була розвинена головним чином для термічно замороженої дипольної поляризації, він широко використовувався для вивчення молекулярної рухливості і релаксаційних процесів в сегнетоелектричних полімерах, таких як ПВДФ і його сополімерах [2-6]. Два піки ТСД в цих матеріалах є найбільш важливими. Один з них, пов'язаний зі склуванням в аморфній фазі, спостерігається при температурі близько – 45°С [5,6]. Природа другого піку, який знаходиться в діапазоні 50...80°С, ще до кінця не з'ясована, хоча ясно, що в його формуванні можуть вносити внесок декілька процесів, такі як реорієнтація упорядкованих диполів в аморфній фазі, релаксація сегнетоелектричної поляризації, міграція об'ємного заряду, міжфазні і приелектродні процеси [4].

Сегнетоелектричні полімери, окрім їх сегнетоелектрики, спонтанною поляризацією в кристалічній фазі, мають властивості звичайних поляричних електретів. Тому можна очікувати існування двох компонент залишкової поляризації – однієї, пов'язаної з сегнетоелектрикою в кристалічній фазі, і іншої, яка має відношення до впорядкування

диполів в аморфній фазі, хоча на даний час немає прямого експериментального доказу цього явища. Крім того, було встановлено, що інжектований реальний заряд дуже впливає на поведінку сегнетоелектричних полімерів [7-9].

Таким чином, очікується, що у формуванні піків ТСД в сегнетоелектричних полімерах беруть участь три струми деполяризації, два з яких обумовлені релаксацією електретних і сегнетоелектричних компонентів залишкової поляризації і один пов'язаний з об'ємним зарядом. В даній роботі ми розділяємо ці три процеси, аналізуючи короткозамкнуті і розімкнені струми ТСД в плівках П(ВДФ-ТФЕ), які електризуються коронним розрядом. П(ВДФ-ТФЕ) був вибраний як типовий, але найменш вивчений, сегнетоелектричний полімер.

I. Експеримент

Дослідження було виконане на екструдованих і одноосно орієнтованих плівках сополімеру полівініліденфториду з тетрафторетиленом П(ВДФ-ТФЕ) товщиною 20 мкм, які склались з 95 % ВДФ і 5 % ТФЕ. Згідно з даними інфрачервоної спектроскопії, кристалічна частина полімеру мстила приблизно 90 % сегнетоелектричної β-фази. На всі плівки з одного боку були нанесені електроди випаровуванням алюмінію у вакуумі, після чого плівки поляризували в коронно розрядному тріоді

[7,8] при постійній напрузі на сітці – 4 кВ. Зразки охолоджували від 85 °С до кімнатної температури без виключення електричного поля. Поляризовані зразки були лінійно нагріті зі швидкістю 4 °С/хв або в режимі короткого замикання (КЗ), або в розімкненому (РОЗ) режимі [1]. В режимі КЗ зразки були замкнуті між двома електродами, тоді як в режимі РОЗ плівка ФЕП-тефлону товщиною 25 мкм використовувалася як діелектричний зазор між вільною поверхнею зразка і одним з електродів. Час витримки між поляризацією і вимірюванням складав або один день, або 16 місяців. Зразки були названі відповідно “свіжими” і “постарілими”.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Аналогічно даним, які були повідомлені в інших роботах, присвячених ПВДФ і сополімеру П(ВДФ-ТрФЕ) [3-10], ми спостерігали один широкий пік в режимі КЗ на свіжих зразках П(ВДФ-ТФЕ), як показано на рис. 1. Напрямок струму в цьому піку відповідає релаксації залишкової поляризації. Оскільки кристалічність П(ВДФ-ТФЕ) складає приблизно 50 %, і більшість молекулярних диполів в кристалічних областях перебувають в сегнетоелектричній β-фазі, то внески електретної і сегнетоелектричної компонент у формування цього піку в свіжих зразках майже одного порядку. Що стосується об'ємно зарядової компоненти, то відомо, що вона або не дає жодного внеску в вимірний струм ТСД в режимі КЗ, або напрям струму співпадає з напрямом компоненти струму деполіаризації [1].

Порівнюючи струми ТСД, які отримані на свіжих і постарілих поляризованих зразках, ми спостерігали нове явище, а саме, один широкий пік ТСД в режимі КЗ розділявся при старінні на два вузьких і повністю

відокремлених один від одного піки. В той же час дві пари протилежно направлених піків з'явилися в постарілих зразках замість лише однієї пари, які є типовою для свіжих зразків, як це показано на рис. 2. Ця особливість, ймовірно, є загальною для всіх сегнетоелектричних полімерів і не залежить від умов поляризації, тому що ми отримали подібні результати також на плівках П(ВДФ-ТФЕ) і ПВДФ, які були поляризовані через вапняне скло при напрузі 7 кВ, а також на зразках, поляризованих розфокусованим електронним променем при прискорюючій напрузі 20 кВ.

Струм деполіаризації в режимі РОЗ залишається незмінним, тоді як струм об'ємного заряду змінює напрям. Тому два піки в режимі РОЗ, які показані на рис. 1, можна пояснити як результат складання двох протилежно направлених струмів, які частково перекриваються, і котрі виникають внаслідок релаксації поляризації і об'ємного заряду.

Для того, щоб відокремити струм деполіаризації $I_p(T)$ від струму об'ємного заряду $I_c(T)$, розумно припустити, що поляризація є однорідною у напрямку товщини. Оскільки компенсуючі заряди, які захоплені поблизу поверхні, не створюють ніякого струму в режимі КЗ [1], то $I_{K3}(T) = I_p(T)$, де $I_{K3}(T)$ – експериментально вимірний струм ТСД в режимі КЗ. Струм $I_c(T)$ може бути розрахований з експериментальних кривих $I_{K3}(T)$ і $I_{PO3}(T)$, які наведені на рис. 1.

$$I_c(T) = I_{PO3}(T) \left[1 + \frac{\epsilon_1 x_2}{\epsilon_2 x_1} \right] - I_{K3}(T), \quad (1)$$

де ϵ_1 , x_1 , ϵ_2 і x_2 - діелектрична проникність та товщина зразка і діелектричного зазору відповідно. У наших обчисленнях ми використовували $\epsilon_1 = 12$, $\epsilon_2 = 2,1$; $x_1 = 20$ мкм $x_2 = 25$ мкм. Характерно, що пік $I_c(T)$ знаходиться при температурі, вищій ніж пік деполіаризації, вказуючи на те, що захоплений заряд є більш стійким, ніж залишкова поляризація.

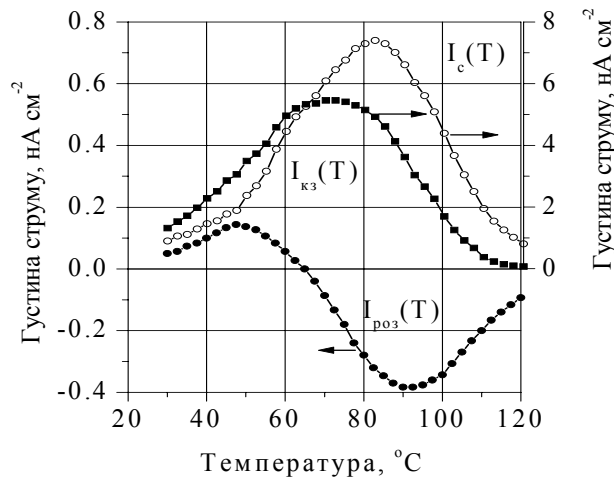


Рис. 1. Струми ТСД $I_{K3}(T)$ і $I_{PO3}(T)$, виміряні на свіжих поляризованих зразках в короткозамкненому і розімкненому режимах. Крива $I_c(T)$ відповідає об'ємно-зарядовому струму, який розраховано за рівнянням (1).

Менш термостійкий пік ТСД в режимі КЗ може бути приписаний релаксації електретної компоненти поляризації, тоді як більш стабільний пік має, ймовірно, сегнетоелектричну природу. Інверсія струму РОЗ у високотемпературній області, скоріш за все, спричинена релаксацією об'ємного заряду. Пік $I_c(T)$, розрахований згідно рівнянню (1), показаний на рис. 2 разом із вимірними струмами ТСД. З положення цього піку ясно, що об'ємний заряд є більш стійким, ніж сегнетоелектрична поляризація.

Отримані результати можна якісно пояснити, враховуючи різну природу трьох компонент струму ТСД. Електретна поляризація, яка складає майже 50% залишкової поляризації в свіжих зразках, з часом розпадається швидше, ніж сегнетоелектрична компонента. Саме тому два піки, які перекриваються, в свіжих зразках стають повністю розділеними в постарілих плівках, неначе відбувається повільний перерозподіл залишкової поляризації протягом тривалого часу після завершення електризації.

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

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\alpha, \quad 1 \geq \alpha > 0 \quad (2)$$

де τ – постійна часу; P_0 – початкова поляризація. Якщо зразок лінійно нагрівається зі швидкістю $\beta = dT/dt$, тоді

$$P(T) = P_0 \exp\left\{-\left[\frac{1}{\beta}\right]_{T_0}^T \left(\frac{1}{\tau(T')}\right)^\alpha dT'\right\}, \quad (3)$$

де T_0 – початкова температура. Логічно припустити, що температурна залежність τ підкоряється закону Ареніуса:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{kT}\right), \quad (4)$$

де A – енергія активації, k – константа Больцмана, τ_0 – характеристичний час. Вираз для густини струму ТСД витікає з рівнянь (2)-(4):

$$i(T) = -\left(\frac{\alpha P_0}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) [s(T)]^{\alpha-1} \exp\{-[s(T)]^\alpha\},$$

$$\text{де } s(T) = \left(\frac{1}{\beta\tau_0}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{A}{kT'}\right) dT'. \quad (5)$$

Результати комп'ютерної підгонки експериментально вимірних і розрахованих піків ТСД в рівняння (5) підтвердили наші висновки відносно природи і термічної стабільності релаксаційних процесів. Вони показали, що пік деполяризації в свіжих зразках, в яких електретні і сегнетоелектричні компоненти змішуються, є широким ($\alpha = 0,24$, як показано в таблиці 1), бо два релаксаційні процеси, які відповідають за його формування, дуже різні. Сегнетоелектрична поляризація є досить стабільною ($A = 2,7$ eV), а пік ТСД, спричинений його релаксацією, відносно вузький ($\alpha = 0,52$). Параметри піків об'ємного заряду в свіжих і постарілих зразках цілком різні, неначе там існують два види об'ємних зарядів, один, ймовірно, пов'язаний з сегнетоелектричною поляризацією, а інший – з електретною компонентою. Ймовірно також, що невеликий пік, який виникає поряд з піком електретної деполяризації в розімкненому режимі (рис. 2), обумовлений лише електретною компонентою об'ємного заряду. Оскільки температура склування в П(ВДФ-ТФЕ) приблизно становить -45°C [6], впорядкування диполів в аморфній фазі термічно не заморожене, як в звичайних полярних електретах. Переважна орієнтація диполів в цих умовах може підтримуватися електричним полем захоплених зарядів.

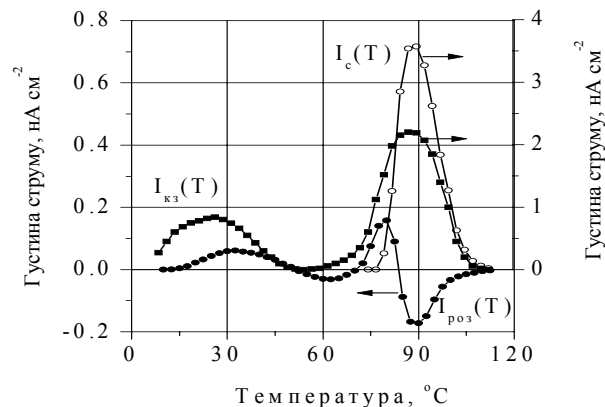


Рис. 2. Струми ТСД $I_{KZ}(T)$ і $I_{Pos}(T)$, виміряні на поляризованих зразках в короткозамкненому і розімкненому режимах після витримки протягом 16 місяців. Крива $I_c(T)$ відповідає об'ємно-зарядовому струму, розрахованому за рівнянням (1).

Таблиця 1

Параметри релаксаційних процесів в рівнянні (5), отримані підгонкою ТСД піків, які показані на рис. 1 і 2

Природа піку ТСД	α	A (eB)	τ_0 (с)	T_{max} (°C)
Сегнетоелектрична і електретна поляризація*	0,24	2,13	$1,1 \cdot 10^{-29}$	71,2
Об'ємний заряд*	0,28	2,2	$1,0 \cdot 10^{-29}$	82,8
Сегнетоелектрична поляризація**	0,52	2,7	$3,4 \cdot 10^{-36}$	90,4
Об'ємний заряд **	0,55	3,0	$2,1 \cdot 10^{-40}$	90,5

* свіжі зразки, ** зразки після тривалої витримки.

Висновки

Таким чином, показано, що в коронно заряджених плівках П(ВДФ-ТФЕ) існують дві компоненти поляризації, як, напевно і в інших сегнетоелектричних полімерах, причому обидві компоненти супроводжуються відповідними об'ємними зарядами. Електретна компонента, яка є термодинамічно нестійкою, зменшується до тих пір поки широкий пік ТСД, який спостерігається в свіжих поляризованих зразках, не перетвориться в

два повністю розділені вузькі піки. Нестабільна електретна компонента залишкової поляризації може бути знищена шляхом нагрівання поляризованого зразка до певної температури (приблизно 60 °C в разі П(ВДФ-ТФЕ)). Об'ємний або поверхневий заряд, як і в разі однорідного розподілу залишкової поляризації, завжди супроводжує дипольну поляризацію незалежно від її природи.

Бутенко А.Ф. – асистент кафедри фізики;
Федосов С.Н. – професор кафедри фізики;
Сергєєва О.Є. – професор, завідувач кафедри фізики.

- [1] J. van Turnhout. *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Amsterdam: Elsevier. (1995).
- [2] S. Eliasson. Thermally stimulated currents in PVDF // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**(2), pp. 275-284 (1996).
- [3] S.T. Hughes, A.R. Piercy. Reversible and irreversible currents in PVDF // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**(4), pp. 1175-1182 (1997).
- [4] R.M. Faria, A. Jorge. O.N. Jr. Oliveira Corona poling of PVDF // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**(7), pp. 2027-2034 (1993).
- [5] G. Teysse, A. Bernes, C. Lacabanne. Application of compensation law to TSD currents in PVDF and its copolymers // *J. Polym. Sci. B*, **31** (8), pp. 2027-2036 (1995).
- [6] G. Teysse, C. Lacabanne. Thermally stimulated depolarization currents in P(VDF-TrFE) // *Polymer*, **36**(11), pp. 3641-3649 (1998).
- [7] S.N. Fedosov. Polarization and space charge phenomena in ferroelectric polymers // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **230**(3), pp. 553-558 (1993).
- [8] S.N. Fedosov, A.E. Sergeeva. Model of polarization buildup in ferroelectric polymers // *J. Electrostatics*, **30** (1), pp. 39-48 (1993).
- [9] M.E. Lines and A.M. Glass. *Principles and Application of Ferroelectrics*, Oxford: Clarendon. (1997).

A.F. Butenko, S.N. Fedosov, O.E. Sergeeva

Thermally Stimulated Depolarization Currents in Corona Poled P(VDF-TFE) Copolymer

Department of Physics, Odessa National Academy of Food Technologies, ul. Kanatnaya 112, 65039, Odessa, Ukraine, tel. 380 482 291180, e-mail: fedosov@optima.com.ua

Relaxation currents in corona poled P(VDF-TFE) copolymers have been measured over the temperature range of 10...120 °C on samples stored after poling for either one day, or 16 months using both the short circuit and the open circuit modifications of the thermally stimulated depolarization current technique. It has been found that the separation of current peaks with time was caused by relaxation of two components of the remanent polarization, namely the electret and the ferroelectric ones. Theoretical treatment of the space charge peaks based on the stretch exponential approximation confirmed the high stability of the trapped space charges. Experimental evidence has been obtained for the presence of two kinds of the compensating charges.