

Рис. 2. Зависимость относительного изменения пьезомодуля d_{31} от времени хранения. Температура хранения, °C: 1 — 20 ± 10 ; 2 — 40 ± 1 ; 3 — 60; 4 — 80. d_0 — исходное значение d_{31} , d — после $\tau_{\text{хр}}$.

(см. рис. 1). При воздействии на пленку $E_{\text{п}} > 120 \cdot 10^6$ В/м при высоких температурах возможен ее тепловой пробой. Поэтому определяли зависимость пьезомодуля d_{31} от $t_{\text{пол}}$ при прочих равных условиях ($t_{\text{выт}} = 100^\circ\text{C}$), $\lambda = 4$, $v_{\text{выт}} = 6 \cdot 10^{-4}$ м/с, $E_{\text{п}} = 55 \cdot 10^6$ В/м, время поляризации $\tau_{\text{пол}} = 3,6 \cdot 10^3$ с). По экспериментальным данным можно сделать вывод, что повышение $t_{\text{пол}}$ до температуры выше $80-90^\circ\text{C}$ нецелесообразно, поскольку в этом случае пьезомодуль d_{31} не изменяется. При $t_{\text{пол}} \leq 80^\circ\text{C}$ пьезомодуль d_{31} значительно возрастает (см. рис. 1). Это можно объяснить молекулярной подвижностью, которая, по-видимому, существенно влияет на процесс поляризации пленок [5].

При исследовании стабильности пьезоэлектрических свойств пленок из сополимера ВДФ + ТФЭ в нормальных условиях хранения в течение длительного срока, а также после длительного отжига при повышенной температуре (рис. 2) установлено, что при отжиге пленок при температуре ниже 60°C пьезомодуль d_{31} изменяется незначительно. С повышением температуры отжига до 70°C и выше наблюдается снижение пьезомодуля d_{31} , причем он в основном уменьшается при отжиге пленок в течение 5—6 мин; в дальнейшем с увеличением времени отжига пьезомодуль d_{31} медленно уменьшается. Угол наклона кривой зависимости пьезомодуля d_{31} от времени отжига можно определить после отжига пленки в течение 1 ч. Для оценки стабильности пьезоэлектрических свойств пленок из сополимера ВДФ + ТФЭ при температуре $\geq 70^\circ\text{C}$ их отжиг следует проводить в течение от 1 до 100 ч в зависимости от температуры. Исходное значение пьезомодуля d_{31} измеряли после поляризации пленок через 2 недели, поэтому отсчет времени начинали с момента проведения первичных измерений пьезоэлектрического модуля. При хранении пленок в нормальных условиях в течение длительного срока пьезомодуль снижается до 20% по сравнению с исходным значением пьезомодуля.

Литература

1. *Murayama N. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, No 5, p. 929.
2. *Murayama N. e. a. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, No 5, p. 1033.
3. *Osaki S., Ysuida Y. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, No 5, p. 1074.
4. *Лушайкин Г. А.* В кн.: Полимерные электреты. М., Химия, 1984, с. 183.
5. *Соколов В. Г. и др.* Высокомолекулярное соединение, 1987, т. Б29, № 3, с. 222.

УДК 678.743.2-416:621.319.2

Зарождение и рост поляризации при зарядке ПВДФ-пленок постоянным током

С. Н. ФЕДОСОВ

Стабилизация тока зарядки с одновременной регистрацией кинетики поверхностного потенциала применялась ранее для исследования неполярных полимерных электретов [1, 2], что позволило рассчитать подвижность носителей, положение центра тяжести захваченных зарядов и другие параметры. Представляло интерес использовать указанный метод при электризации полярных пленок из поливинилиденфторида (ПВДФ) для исследования процессов зарождения и роста в них сильной остаточной поляризации. Основная трудность заключалась в выделении из полного тока зарядки (i_0) трех его составляющих, соответствующих усредненным по толщине (x_0) емкостному току (i_c), поляризационному току (i_p) и току проводимости (i_g):

$$i_c = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{x_0 \gamma_1} \cdot \frac{dU}{dt},$$

$$i_p = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx,$$

$$i_g = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} i_g(x, t) dx$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — диэлектрическая проницаемость; U — поверхностный потенциал; $P(x, t)$ и $i_g(x, t)$ — локальные значения поляризации и тока проводимости.

Объектом исследования служили ПВДФ-пленки марки Ф2МЭ толщиной 26 мкм. На одну поверхность пленок методом испарения и конденсации в вакууме наносили алюминиевый электрод, а другую поверхность подвергали действию отрицательного коронного разряда в установке, собранной по трехэлектродной схеме [1, 2]. Стабилизированный ток зарядки и изменяющийся во времени электретный потенциал непрерывно регистрировали самопишущими потенциометрами. Для оценки распределения поляризации по толщине образцов использовали метод зарядки стопки пленок с последующей термостимулированной депольризацией (ТСД) каждой пленки в отдельности. О величине поляризации судили по интегралу от тока ТСД. Эффективную проводимость пленок определяли по квазистационарным вольт-амперным характеристикам. Кроме того, пленки заряжали ступенчато прямоугольными импульсами тока и анализировали кривые роста и спада потенциала.

Установлено, что процесс зарядки постоянным током можно разделить на три стадии. На первой стадии (до напряжения 800—900 В) потенциал почти линейно и довольно быстро растет. При этих напряжениях наблюдается постепенный переход линейной зависимости тока от напряжения в квадратичную, что свидетельствует об ограничении тока объемным зарядом [3]. После окончания зарядки потенциал быстро снижается до нуля, что свидетельствует о высокой проводимости пленки. В пленках практически отсутствует остаточная поляризация. На второй стадии при постоянном токе зарядки рост потенциала резко замедляется. При напряжении 1000—1700 В появляется участок спада тока (отрицательного динамического сопротивления) и кривая принимает N-об-



разный вид. Электретный потенциал становится более стабильным. При ступенчатой зарядке прямоугольными импульсами тока постоянная времени роста и спада электретного потенциала увеличивается от 450 до 1200—1500 с. По токам ТСД выявлена неоднородность остаточной поляризации — она максимальна у положительного металлического электрода и практически отсутствует в центре пленки и у ее свободной поверхности. Таким образом, появление сильной поляризации сопровождается уменьшением эффективной проводимости пленок. На третьей стадии потенциал снова быстро возрастает. В случае продолжения процесса зарядки при напряжении порядка 3,5—4,0 кВ происходит пробой пленки. На кривых роста и спада потенциала, соответствующих третьей стадии, наблюдается рост тока ТСД, причем не только при возрастающем, но и при постоянном напряжении. Это, вероятно, соответствует состоянию пленки, предшествующему ее пробое.

При анализе полученных результатов и построении модели зарождения и роста поляризации следует учитывать такие важные особенности ПВДФ-пленок, как их полукристаллическую структуру, сегнетоэлектрические свойства (т. е. спонтанную поляризацию), наличие критического (коэрцитивного) поля (E_k) и поляризации насыщения (P_s). Вероятно, ток, обусловленный собственной проводимостью, незначителен по сравнению с дрейфовым током инжектированных зарядов.

Уменьшение эффективной проводимости объясняется захватом зарядов на границах раздела сильно поляризованных кристаллитов и аморфной фазы. Эти заряды играют важную роль в удержании остаточной поляризации в кристаллитах, компенсируя деполяризующее поле [4]. Неоднородность поляризации можно объяснить неоднородностью поля, а локализацию поля вблизи положительного электрода — отсутствием инжекции положительных зарядов из электрода в пленку. Таким образом, инжекция в рассматриваемой модели является монополярной, т. е. инжектируется отрицательный заряд из коронного разряда через поверхность пленки в ее объем.

При учете указанных выше особенностей можно построить трехзонную модель ПВДФ-пленки (рис. 1). В первой зоне, где поле меньше коэрцитивного, в кристаллитах не возникает сильная поляризация. Инжектированные заряды, минуя глубокие ловушки, движутся к металлическому электроду. Во второй зоне поле достигает E_k и наблюдается неоднородная поляризация. Поляризационный заряд, плотность которого составляет $\rho_p(x, t) = \partial P(x, t) / (\partial x)$, полностью компенсируется реальным зарядом, состоящим из заряда, захваченного ловушками — $\rho_l(x, t)$, и заряда, подвижного в аморфной зоне — $\rho_a(x, t)$. Из уравнения Пуассона следует, что поле в этой зоне однородно и равняется коэрцитивному. Поляризация при этом растет, достигая насыщения на границе второй и третьей зон.

В третьей зоне условие компенсации зарядов нарушается, так как поляризация в этой зоне одинаковая и равняется P_s . Поляризационный заряд в отличие от реального отсутствует. Этим объясняется неоднородность поля и его рост в направлении к металлическому электроду. Именно поэтому вблизи положительного электрода зарождается сильная поляризация, которая в дальнейшем достигает свободной по-

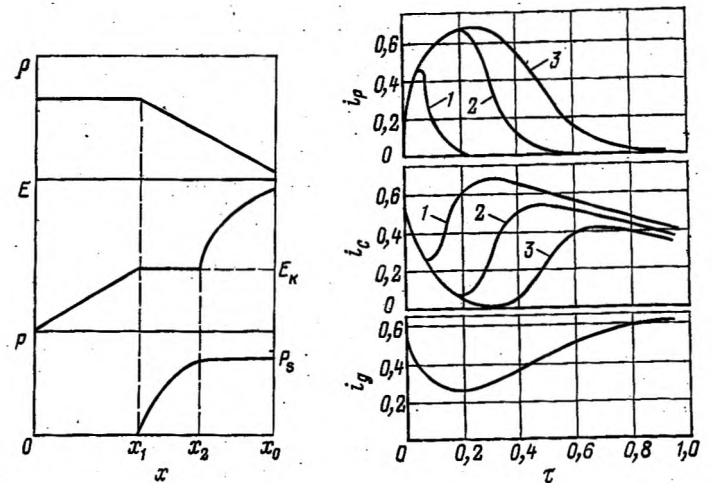


Рис. 1. Схематическое распределение объемной плотности зарядов, напряженности поля, поляризации в трехзонной модели ПВДФ-пленки при зарядке постоянным током.

Рис. 2. Зависимость составляющих постоянного тока зарядки при $A=19,2$ и параметре B , равном 1 (1), 3 (2) и 5 (3), от безразмерного времени.

верхности пленки, что аналогично росту домена при переключении сегнетоэлектриков [4].

С учетом особенностей рассматриваемой модели получены следующие выражения (в безразмерных относительных величинах) для расчета кинетики электретного потенциала $U_\tau = U/x_0 E_k$ поляризации

$P(\tau) = 1/(x_0 P_s) \int_0^{x_0} P(x, t) dx$ и составляющих постоянного тока зарядки $i_c(\tau) = i_c/i_0$, $i_p(\tau) = i_p/i_0$, $i_g(\tau) = i_g/i_0$:

$$U(\tau) = \left(\exp B - \frac{1}{2} \right) \exp \{ (1-A) [1 - \exp(-\tau)] \} - (1-A) \times [1 - \exp(-\tau)] - B \quad (1)$$

$$P(\tau) = \frac{1 - \exp B}{B} \exp \{ (1-A) [1 - \exp(-\tau)] \} + 1 \quad (2)$$

$$i_c(\tau) = \frac{A-1}{A} \left(1 - \left(\exp B - \frac{1}{2} \right) \exp \{ (1-A) \times [1 - \exp(-\tau)] \} \right) \exp(-\tau) \quad (3)$$

$$i_p(\tau) = \frac{(1-A)(1 - \exp B)}{A} \exp \{ (1-A) [1 - \exp(-\tau)] - \tau \} \quad (4)$$

$$i_g(\tau) = 1 - i_c(\tau) - i_p(\tau) \quad (5)$$

Выражения (1)–(5) справедливы при $\tau \geq \tau_0$, где $\tau = g_a t / \epsilon_0 \epsilon$ — безразмерное время, $\tau_0 = \ln[(A-1)/(A-B-1)]$ — время пролета, $A = i_0 / (g_a E_k)$; $B = P_s / (\epsilon_0 \epsilon E_k)$; g_a — проводимость аморфной фазы. Кривые, построенные по формуле (1), при разных значениях безразмерных параметров A и B , почти аналогичны экспериментально построенной кривой зависимости поверхностного потенциала от времени зарядки постоянным током. По наилучшему совпадению этих кривых определены коэрцитивное поле ($E_k = 40$ МВ/м) и поляризация насыщения ($P_s = 14$ мКл/м²). Формула (2) имеет важное практическое значение, так как характеризует кинетику установления поляризации. В зависимости от соотношения параметров A и B кривая $P(\tau)$ почти достигает

максимума при $\tau = 0,5 - 1,0$, т. е. при исходных начальных параметрах по графику $P(\tau)$ можно определить оптимальное время зарядки постоянным током.

Анализ графиков составляющих полного тока, который в процессе зарядки остается постоянным, построенных по формулам (3) — (5), показал, что после достижения максимального значения поляризационного тока скорость поляризации монотонно снижается (рис. 2). Одновременно ток проводимости после уменьшения до минимума быстро растет (см. рис. 2). Следовательно, продолжение зарядки после снижения поляризационного тока до 10—20% от максимального значения может привести к пробое пленки из-за роста тока проводимости и электретного потенциала. Следует отметить, что поляризационный ток подобен току переключения в сегнетоэлектриках.

Сегнетоэлектрическая природа ПВДФ-пленок подтверждается наличием диэлектрического гистерезиса и шумами Баркгаузена [5], появление которых не противоречит предложенной модели. При частичной поляризации в отрицательном коронном разряде также наблюдается неустойчивость тока при постоянном напряжении. Возникновение инфранизкочастотных (0,1—0,3 Гц) колебаний, вероятно, связано с периодическим захватом и выбросом зарядов на границе сильнополяризованной области, примыкающей к положительному электроду.

Таким образом, предложенная модель зарождения и роста поляризации в ПВДФ-пленках при их зарядке постоянным током позволила объяснить рост электретного потенциала, выделить составляющие полного тока зарядки и получить важные для практики данные о коэрцитивном поле, поляризации насыщения и оптимальном времени электризации пленок.

Литература

1. Gross B. e. a. Annu. Rept. Conf. Elec. Insul. and Diel. Phen., N.-Y., 1981, p. 39.
2. Giacometti J. A. e. a. Phys. Stat. Sol., 1985, v. A88, No 1, p. 297.
3. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Пер. с англ. Под ред. Г. Е. Пикуса. М., Мир, 1984.
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. Под ред. В. В. Леманова и Г. А. Смоленского. М., Мир, 1981.
5. Федосов С. Н., Сергеева А. Е. ЖТФ, 1986, т. 12, № 7, с. 431.

УДК 678.742.3.033:577.228.1

Статическая пьезочувствительность композиции, содержащей крупнозернистый сегнетокерамический наполнитель

И. А. ТРИФОНОВ, П. С. НЕСТЕРЕНКО

Пьезоэлектрические свойства полимерной композиции с наполнителем зависят как от электромеханических свойств ее фаз, так и от типа их связи. По результатам анализа пьезоэффекта в композициях [1—3] в качестве материала для полимерной матрицы был выбран полипропилен марки Д-23. Наполни-

телем служила сегнетоэлектрическая керамика марки ПКР-7М в виде зерен со средним размером, равным расстоянию между электродами образца. Для этой цели сегнетокерамику ПКР-7М, полученную методом горячего прессования [4], дробили и просеивали через сита до размера основной фракции, соответствующего межэлектродному расстоянию готового образца (0,9 мм). Таким образом, фазы исследуемой композиции соединяются в основном связью типа 1—3, причем соотношение модуля Юнга сегнетокерамики ПКР-7М (56 ГПа) и полипропилена (1,1 ГПа), а также соотношение их относительной диэлектрической проницаемости (2,4 и 4000 соответственно) свидетельствуют о достаточно высокой пьезочувствительности композиции.

Загрузку пресс-формы диаметром 20 мм производили таким образом, чтобы обеспечить однородность размещения зерен керамики в объеме изготавливаемого образца. Electroдами служили диски из алюминиевой фольги толщиной 0,12 мм. Стороны диска, обращенные к композиции, предварительно подвергали рифлению, а затем впрессовывали в процессе формовки изделий. Изготовленные образцы обладали плотностью, близкой к расчетной (в пределах 3%), и достаточной адгезионной прочностью электродов. Поляризацию композиций осуществляли в силиконовом масле при температуре 50°C и напряженности поля ~26 кВ·см⁻¹ в течение 0,1 ч с последующим охлаждением под воздействием поля до комнатной температуры в течение 1 ч. Диэлектрическую проницаемость и продольный пьезомодуль d_{33} определяли по ГОСТ 12370—80.

Кривые зависимости пьезозаряда (q), измеряемого в режиме короткого замыкания, от величины механической нагрузки (F) имеют, как правило, два линейных участка с разным углом наклона. Этим участкам соответствуют два разных значения пьезомодуля d_{33} и пьезоконстанты g_{33} . При малых ($F < 10$ Н) и больших нагрузках ($F > 10$ Н) с увеличением содержания наполнителя указанные значения пьезомодуля d_{33} сближаются (рис. 1). Для однородной сегнетокерамики кривая зависимости $q(F)$ имеет линейный характер во всем интервале прилагаемых нагрузок при $d_{33} \approx 850 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.

Композиции, содержащие оптимальное количество наполнителя, обладали достаточно высокой пьезочувствительностью (рис. 2). Максимальное значение g_{33} ($\approx 2,3$ В·м·Н⁻¹) примерно в 100 раз больше, чем керамики ПКР-7М [4].

Существенным недостатком композиции с крупнозернистым наполнителем является повышенный разброс пьезоэлектрических параметров в различных

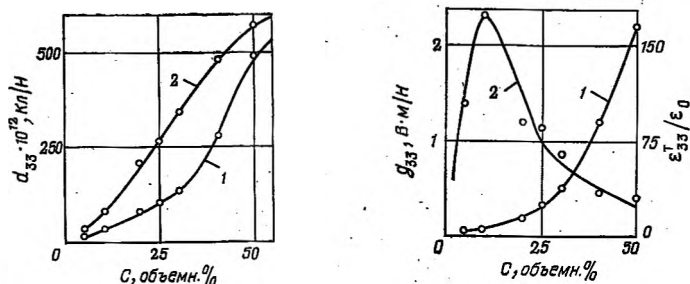


Рис. 1. Зависимость продольного статического пьезомодуля в области малых (1) и больших (2) механических нагрузок от содержания наполнителя.

Рис. 2. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости (1) и пьезоконстанты (2) полипропиленового композиционного материала от содержания крупнозернистого наполнителя ПКР-7М.

