

УДК 537.226:678.01

А. Е. Сергеева\*, В. И. Солошенко\*\*, С. Н. Федосов\*

\*Одесская государственная академия пищевых технологий

\*\*Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА П(ВДФ-ТФЭ), ЭЛЕКТРИЗОВАННЫХ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

Рекомендовано до друку науковим семінаром  
кафедри фізики твердого тіла та твердотільної електроніки ОНУ 31.08.2000

З використанням короткозамкнутої та розімкнутої модифікацій методу термостимульованої деполізації, виміряні релаксаційні струми в діапазоні температур 10-120 °С в плівках сополімера П(ВДФ-ТФЕ), які були електризовані в коронному розряді та витримані протягом або 1-ї 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. Отримано експериментальне підтвердження наявності двох видів компенсуючих зарядів в сегнетоелектричних полімерах.

С использованием короткозамкнутой и разомкнутой модификаций метода термостимулированной деполаризации измерены релаксационные токи в диапазоне температур 10-120 °С в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ), электризованных в коронном разряде и выдержанных либо 1 сутки, либо 16 месяцев после электризации. Установлено, что разделение пиков на термограммах в процессе выдержки образцов связано с релаксацией электретной и сегнетоэлектрической компонент остаточной поляризации. Получено экспериментальное подтверждение наличия двух видов компенсирующих зарядов в сегнетоэлектрических полимерах.

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 1 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 the current peaks with time was caused by relaxation of two components of the remanent polarization, namely the electret and the ferroelectric ones. Experimental evidence has been obtained for the presence of two kinds of the compensating charges.

**Введение.** Метод термостимулированной токовой деполаризации (ТСД), как известно, является мощным инструментом для изучения релаксационных процессов в полимерных электретах [1]. Хотя его теория была развита главным образом для термически замороженной дипольной поляризации, он широко использовался для изучения молекулярной подвижности и релаксационных процессов в сегнетоэлектрических полимерах подобных ПВДФ и его сополимерам [2-6]. Два пика ТСД в этих материалах являются наиболее важными. Один из них, связанный со стеклованием в аморфной фазе, наблюдается при температуре порядка -45 °С [5,6]. Природа другого пика, находящегося в диапазоне 50-80 °С, до конца не выяснена, хотя ясно, что несколько процессов могут вносить вклад в его формирование, такие как реориентация выстроенных диполей в аморфной стадии, релаксация сегнетоэлектрической поляризации, миграция объемного заряда, межфазные и приэлектродные процессы [4].

Сегнетоэлектрические полимеры, кроме их сегнетоэлектричества, вызванного самопроизвольной переключаемой поляризацией в кристаллической фазе, обладают свойствами обычных полярных электретов. Поэтому можно ожидать существование двух компонент остаточной поляризации - одной, связанной с сегнетоэлектричеством в кристаллической фазе, и другой, имеющей отношение к упорядочению диполей в аморфной фазе, хотя в настоящее время нет никакого прямого экспериментального доказательства этого. Кроме того, было показано, что инжектированный реальный

заряд оказывает большое влияние на поведение сегнетоэлектрических полимеров [7-9].

Таким образом, ожидается, что три деполяризационных тока участвуют в формировании наблюдаемых пиков ТСД в сегнетоэлектрических полимерах, два из них вызваны релаксацией электретных и сегнетоэлектрических компонентов остаточной поляризации и один связан с объемным зарядом. В настоящей работе мы разделяем эти три процесса, анализируя короткозамкнутые и разомкнутые токи ТСД в электризованных коронным разрядом пленках П(ВДФ-ТФЭ). П(ВДФ-ТФЭ) был выбран как типичный, но наименее изученный, сегнетоэлектрический полимер.

**1. Эксперимент.** Исследование выполнено на экструдированных и одноосно ориентированных пленках сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 20 мкм, состоящих из 95% ВДФ и 5% ТФЭ. Кристаллическая часть полимера содержала приблизительно 90% сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазы согласно данным инфракрасной спектроскопии. На все пленки были нанесены электроды с одной стороны испарением алюминия в вакууме, после чего пленки поляризовали в коронно разрядом триоде [7,8] при постоянном напряжении на сетке -4 кВ. Образцы охлаждали от 85 °С до комнатной температуры без выключения электрического поля. Поляризованные образцы были подвергнуты линейному нагреванию со скоростью 4 К/мин либо в режиме короткого замыкания (КЗ), или в разомкнутом (РАЗ) режиме [1]. В режиме КЗ образцы были замкнуты накоротко между двумя электродами, в то время как в режиме РАЗ пленка ФЭП-тефлона толщиной 25 мкм использовалась в качестве диэлектрического зазора между свободной поверхностью образца и одним из электродов. Время выдержки между поляризацией и измерением составляло либо один день, либо 16 месяцев. Образцы были названы соответственно «свежими» и «состаренными».

**2. Результаты.** Аналогично данным, сообщенным в других работах, посвященных ПВДФ и сополимеру П(ВДФ-ТрФЭ) [3-10], мы наблюдали один широкий пик в режиме КЗ на свежих образцах П(ВДФ-ТФЭ), как показано на рис. 1. Направление

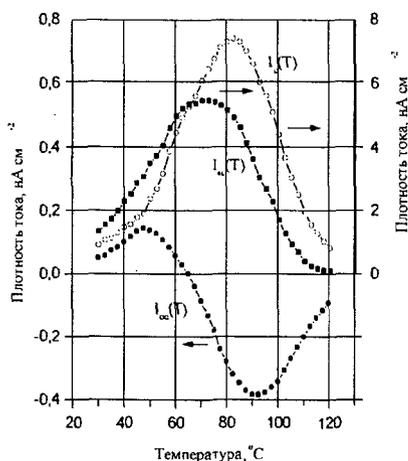


Рис. 1. Токи ТСД  $I_{sc}(T)$  и  $I_{oc}(T)$ , измеренные на свежих поляризованных образцах в короткозамкнутом и разомкнутом режимах. Кривая  $I_c(T)$  соответствует объемно-зарядовому току, рассчитанному по уравнению (1)

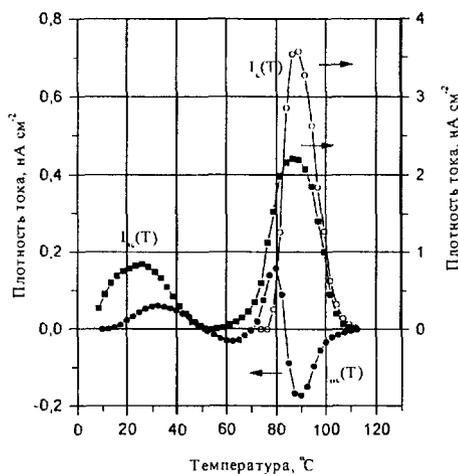


Рис. 2. Токи ТСД  $I_{sc}(T)$  и  $I_{oc}(T)$ , измеренные на поляризованных образцах в короткозамкнутом и разомкнутом режимах после выдержки в течение 16 месяцев. Кривая  $I_c(T)$  соответствует объемно-зарядовому току, рассчитанному по уравнению (1)

тока в этом пике соответствует релаксации остаточной поляризации. Так как кристалличность П(ВДФ-ТФЭ) составляет приблизительно 50%, и большинство молекулярных диполей в кристаллических областях находятся в сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазе, то вклады электретной и сегнетоэлектрической компонент в формирование этого пика в свежих образцах, кажутся сопоставимыми. Что касается объемно зарядовой компоненты, известно, что она или не дает никакого вклада в измеренный ток ТСД в режиме КЗ, или его направление совпадает с направлением тока деполяризационной компоненты [1].

Сравнивая токи ТСД, полученные на свежих и состаренных поляризованных образцах, мы наблюдали новое явление, а именно, один широкий пик ТСД в режиме КЗ разделялся при старении на два узких и полностью отделенных друг от друга пика. В то же время две пары противоположно направленных пиков появились в состаренных образцах вместо только одной пары, типичной для свежих образцов, как это показано на рис. 2. Эта особенность, по всей вероятности, является общей для всех сегнетоэлектрических полимеров и не зависит от условий поляризации, потому что мы получили подобные результаты также на пленках П(ВДФ-ТФЭ) и ПВДФ, поляризованных через известковое стекло при напряжении 7 кВ, а также на образцах, поляризованных расфокусированным электронным лучом при ускоряющем напряжении 20 кВ.

**Обсуждение.** Ток деполяризации в режиме РАЗ остается неизменным, в то время как ток объемного заряда изменяет направление. Поэтому, два пика в режиме РАЗ, показанном на рис. 1, можно объяснить как результат двух частично перекрывающихся и противоположно направленных тока, возникающих в результате релаксации поляризации и объемного заряда.

Для того чтобы отделить ток деполяризации  $I_p(T)$  от тока объемного заряда  $I_c(T)$ , разумно предположить, что поляризация является однородной в направлении толщины. Поскольку компенсирующие заряды, захваченные вблизи поверхности, не создают никакого тока в режиме КЗ [1], то  $I_{КЗ}(T) = I_p(T)$  где  $I_{КЗ}(T)$  - экспериментально измеренный ток ТСД в режиме КЗ  $I_c(T)$  может быть рассчитан из экспериментальных кривых  $I_{КЗ}(T)$  and  $I_{РАЗ}(T)$ , показанных на рис. 1.

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

где  $\epsilon_1$ ,  $x_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $x_2$  - диэлектрическая проницаемость и толщина образца и диэлектрического зазора соответственно. В наших вычислениях мы использовали  $\epsilon_1 = 12$ ,  $\epsilon_2 = 2.1$ ,  $x_1 = 20$  мкм,  $x_2 = 25$  мкм. Примечательно, пик  $I_c(T)$  находится при более высокой температуре, чем пик деполяризации, указывая на то, что захваченный заряд является более устойчивым, чем остаточная поляризация.

Менее термостойкий пик ТСД в режиме КЗ может быть приписан релаксации электретной компоненты поляризации, в то время как более стабильный пик имеет, очевидно, сегнетоэлектрическую природу. Инверсия тока РАЗ в высокотемпературной области, вероятно, вызвана релаксацией объемного заряда. Пик  $I_c(T)$ , рассчитанный согласно уравнению (1), показан на рис. 2 вместе с измеренными токами ТСД. Из положения этого пика ясно, что объемный заряд более устойчив, чем сегнетоэлектрическая поляризация.

Полученные результаты можно качественно объяснять, учитывая различную природу трех компонент тока ТСД. Электретная поляризация, составляя почти 50 % остаточной поляризации в свежих образцах, распадается со временем быстрее, чем сегнетоэлектрическая компонента. Именно поэтому два перекрывающихся пика в свежих образцах становятся полностью разделенными в состаренных пленках, как будто происходит медленное перераспределение остаточной поляризации в течение длительного времени после завершения электризации.

Наблюдаемые и рассчитанные пики трудно обработать количественно, поскольку не существует теории токов ТСД в сегнетоэлектрических полимерах. Однако, как видно из формы пиков, все три релаксационных процесса в П(ВДФ-ТФЭ) значительно отличаются от идеального Дебаевского случая, соответствующего отсутствию взаимосвязи между релаксирующими диполями. Эту особенность можно учесть, считая, что поляризация релаксирует со временем согласно закону растянутой экспоненты

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

где  $\tau$  - постоянная времени,  $P_0$  - начальная поляризация. Если образец линейно нагревается со скоростью  $\beta = dT/dt$ , тогда

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

где  $T_0$  - начальная температура. Разумно предположить, что температурная зависимость  $\tau$  подчиняется закону Аррениуса

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

где  $A$  - энергия активации,  $k$  - константа Больцмана,  $\tau_0$  - характеристическое время. Выражение для плотности тока ТСД получается из уравнений (2)-(4)

$$i(T) = -\left(\frac{\alpha P_0}{\tau_0}\right) \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) [s(T)]^{\alpha-1} \exp\left\{-[s(T)]^\alpha\right\}, \quad (5)$$

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

**Таблица 1.** Параметры релаксационных процессов, полученные подгонкой ТСД пиков, показанных на рис. 1 и 2, в уравнение (5).

Природа пика ТСД	$\alpha$	$A$ (eV)	$\tau_0$ (s)	$T_{max}$ ( $^{\circ}C$ )
Сегнетоэлектрическая и электретная поляризация*	0.24	2.13	$1.1 \times 10^{-29}$	71.2
Объемный заряд*	0.28	2.2	$1.0 \times 10^{-29}$	82.8
Сегнетоэлектрическая поляризация**	0.52	2.7	$3.4 \times 10^{-36}$	90.4
Объемный заряд**	0.55	3.0	$2.1 \times 10^{-40}$	90.5

\* свежеполученные образцы, \*\* после длительной выдержки

Результаты компьютерной подгонки экспериментально наблюдаемых и расчетных пиков ТСД в уравнение (5) подтвердили наши заключения о природе и термической стабильности релаксационных процессов. Они показали, что пик деполяризации в свежих образцах, где электретные и сегнетоэлектрические компоненты смешиваются, является широким ( $\alpha=0.24$  как видно из таблицы 1), потому что два релаксационных процесса, ответственных за его формирование, очень различны. Сегнетоэлектри-

ческая поляризация довольно стабильна ( $A=2,7$  эВ), а пик ТСД, вызванный его релаксацией, относительно узкий ( $\alpha=0,52$ ). Параметры пиков объемного заряда в свежих и состаренных образцах совершенно разные, как будто там существуют два вида объемных зарядов, один предположительно связанный с сегнетоэлектрической поляризацией, а другой - с электретной компонентой. Вероятно также, что небольшой пик, возникающий рядом с пиком электретной деполяризации в разомкнутом режиме (рис. 2) обусловлен только электретной компонентой объемного заряда. Так как температура стеклования в П(ВДФ-ТФЭ) приблизительно  $-45$  °С [6] упорядочение диполей в аморфной фазе термически не заморожено, как в обычных полярных электретах. Преимущественная ориентация диполей в этих условиях может поддерживаться полем захваченных зарядов.

**Заключение.** Таким образом показано, что существуют две компоненты поляризации в коронно заряженных пленках П(ВДФ-ТФЭ), как, вероятно, и в других сегнетоэлектрических полимерах, причем обе компоненты сопровождаются соответствующими объемными зарядами. Электретная компонента, являясь термодинамически неустойчивой, спадает до тех пор пока широкий пик ТСД, наблюдаемый в свежих поляризованных образцах, не преобразуется в два полностью разделенных узких пика. Нестабильная электретная компонента остаточной поляризации может быть удалена путем нагревания поляризованного образца до определенной температуры (приблизительно  $60$  °С в случае П(ВДФ-ТФЭ)). По-видимому, объемный заряд, или поверхностный заряд, как в случае однородного распределения остаточной поляризации, всегда сопровождают дипольную поляризацию независимо от ее природы.

1. Turnhout van J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets.- Amsterdam: Elsevier, 1995.- 327 p.
2. Eliasson S. // Thermally stimulated currents in PVDF // J. Phys. D: Appl. Phys.- 1996.- V.29, N.2.- P.275-284.
3. Hughes S.T., Piercy A.R. // Reversible and irreversible currents in PVDF // J. Phys. D: Appl. Phys.- 1997.- V.30, N4.- P.1175-1182.
4. Faria R.M., Jorge A., Oliveira Jr. O.N. Corona poling of PVDF // J. Phys. D: Appl. Phys.- 1993.- V.23, N7.- P.2027-2034.
5. Teyssedre G., Bernes A., Lacabanne C. Application of compensation law to TSD currents in PVDF and its copolymers // J. Polym. Sci. B.- 1995.- V.31, N8.- P.2027-2036.
6. Teyssedre G., Lacabanne C. Thermally stimulated depolarization currents in P(VDF-TrFE) // Polymer.- 1998.- V.36, N11.- P.3641-3649.
7. Fedosov S.N. Polarization and space charge phenomena in ferroelectric polymers // Molec. Cryst. Liq. Cryst.- 1993.- V.230, N3.- P.553-558.
8. Fedosov S.N., Sergeeva A.E. Model of polarization buildup in ferroelectric polymers // J. Electrostatics.- 1993.- V.30, N1.- P.39-48.
9. Lines M.E. and Glass A.M. Principles and Application of Ferroelectrics.- Oxford: Clarendon, 1997.- P.433.