04,12

Электрофизические свойства облученных тяжелыми ионами пленок поливинилиденфторида и трековых мембран на их основе

© Е.А. Волгина[1], Н.С. Кирилкин[3], А.Н. Нечаев[3], Ю.И. Сотова[2], Д.Э. Темнов[1]

[1] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
[2] Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, Россия
[3] Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: volgina.elena.1999@mail.ru, detem@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 25 ноября 2025 г.
Принята к публикации 1 декабря 2025 г.

В работе исследованы релаксационные и пьезоэлектрические свойства пленок поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированных облучением тяжелыми ионами Ne, Xe и Bi и подвергнутых последующему химическому травлению. Установлено, что облучение ионами различной массы приводит к изменению интенсивности и температурного положения релаксационных пиков, что свидетельствует о влиянии ионного воздействия на сегментальную подвижность макромолекул. После химического травления обнаружен дополнительный релаксационный процесс в области около $-10\,^{\circ}$C, связанный с формированием нового типа релаксаторов. Показано, что воздействие пучка тяжелых ионов вызывает появление пьезоэлектрического отклика, величина которого возрастает с увеличением заряда и флюенса налетающих ионов. Дополнительная поляризация в поле отрицательного коронного разряда способствует усилению пьезоэлектрического отклика, тогда как химическое травление приводит к снижению значений модуля d_{33}. Полученные результаты демонстрируют существенное влияние параметров ионного облучения и последующей химической обработки на релаксационные и функциональные свойства пленок ПВДФ.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, трековые мембраны, ионное облучение, химическое травление, термостимулированный ток деполяризации, пьезоэлектрический модуль d_{33}.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62415.314-25

1. Введение

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — частично кристаллический полимер, сочетающий химическую стойкость, механическую прочность и выраженные пьезо-, сегнето- и пироэлектрические свойства [1–4]. Благодаря этим характеристикам ПВДФ широко применяется в гибкой электронике, сенсорных устройствах, имплантируемых медицинских приборах, микроэлектромеханических системах (MEMS) и системах фильтрации [5]. Электроактивные свойства материала связаны с его способностью к кристаллизации в различных полиморфных модификациях, среди которых ключевую роль играют α- и β-фазы. Неполярная α-фаза, стабильная при обычных условиях, может трансформироваться в полярную β-фазу под действием механического растяжения, поляризации или облучения [6–8].

Одним из эффективных методов модификации структуры и свойств ПВДФ является облучение быстрыми тяжелыми ионами (swift heavy ions, SHI). При этом в материале формируются узкие цилиндрические области с разрушенной макромолекулярной структурой — латентные треки [9]. В этих областях происходят необратимые структурные изменения: разрывы химических связей, образование активных радикалов и аморфизация, сопровождающаяся снижением степени кристалличности полимера [10–14]. Процесс химического травления сопровождается диффузией молекул реагента в область латентного трека и избирательным разрушением ослабленных химических связей в полимерной матрице [15]. При этом наряду с расширением центральной части трека происходят структурные изменения в прилегающих зонах, что может способствовать формированию новых релаксационных процессов.

Известно, что поливинилиденфторид занимает промежуточное положение между полимерами, склонными преимущественно к сшиванию, и материалами, в которых под действием излучения доминируют деструктивные процессы. Характер протекающих превращений существенно зависит от условий облучения, в частности от энергии ионов и удельных потерь энергии на ионизацию.

Одним из ключевых параметров, характеризующих радиационно-индуцированное сшивание, является гель-доза D_g — минимальная доза, при которой в материале начинает формироваться нерастворимая фракция. Ниже этого значения плотность сшивок оказывается недостаточной для образования непрерывной трехмерной сетки, и полимер остается полностью растворимым.

Для β-фазы ПВДФ переход к гель-точке при облучении ионами криптона (6.2 MeV/nucleon) наблюдает-

ся в широком диапазоне доз — от 9.9 до 35.1 kGy. Такой разброс подчеркивает значимое влияние ионизационных потерь энергии на механизм формирования радиационно-индуцированной сетки и свидетельствует о сложной природе конкурирующих процессов сшивки и деструкции в ПВДФ.

Релаксационные процессы в необлученных пленках на основе ПВДФ ранее подробно изучались различными методами — механической спектроскопией, диэлектрической спектроскопией [16,17]. Установлено наличие нескольких характерных релаксационных процессов. Так, релаксация вблизи $-40\,^{\circ}$C (α-процесс) соответствует стеклованию и связана с дипольной релаксацией в аморфной фазе. Другой процесс — α_c-релаксация [18] — наблюдается в диапазоне $0 - 40\,^{\circ}$C и обусловлен кооперативной дипольно-сегментальной подвижностью макромолекул в межфазной области между аморфными и кристаллическими участками.

В полимерных диэлектриках накопление и релаксация заряда определяются несколькими механизмами диэлектрической релаксации: ориентационной, межфазной и объемной (пространственный заряд), проявляющимися при достаточно высоких поляризующих полях. Одним из наиболее информативных методов исследования таких процессов является метод термостимулированной деполяризации (ТСД), позволяющий выявить механизмы накопления и релаксации заряда и определить ключевые энергетические параметры — энергию активации и времена релаксации.

Настоящая работа посвящена исследованию релаксационных процессов и пьезоэлектрических свойств пленок ПВДФ методом термостимулированной деполяризации до и после облучения тяжелыми ионами Ne, Xe и Bi. Особое внимание уделено влиянию природы ионов и последующего химического травления треков на параметры релаксации и пьезоэлектрические свойства. Полученные результаты позволяют уточнить механизмы диэлектрической релаксации и параметров релаксаторов в облученных пленках ПВДФ, а также определить оптимальные условия для получения пьезоактивных трековых мембран с улучшенными функциональными свойствами.

2. Методы и материалы

2.1. Материалы

В работе использовалась гомополимерная пленка поливинилиденфторида (степень кристалличности около 40 %) толщиной 9 мкм коммерческой марки Kureha (Япония). Пленки ПВДФ облучались в циклотронах ИЦ-100 и У-400 Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флёрова Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия). Облучение ионами $22Ne^{+4}$ (24 MeV), $132Xe^{+26}$ (158 MeV) и $209Bi^{+51}$ (670 MeV) проводили в вакууме при комнатной температуре. Флюенс (n) для ионов $22Ne^{+4}$ и $209Bi^{+51}$ оставался постоянным порядка $10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$, и варьировался от 10^5 до $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ для $132Xe^{+26}$. При указанных энергиях пробеги ионов $22Ne^{+4}$, $132Xe^{+26}$ и $209Bi^{+51}$ для ПВДФ составляют соответственно 13, 19 и 42 μm.

Дозы, поглощенные 9 μm пленки ПВДФ, при облучении ионами Ne (1.2 MeV/nucleon), Xe (1.2 MeV/nucleon) и Bi (3.2 MeV/nucleon) с плотностью потока $n = 10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$, составили 3.9; 10.4 и 186.8 kGy соответственно.

Пленки ПВДФ, облученные тяжелыми ионами Xe^{26+} с флюенсом $10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$ и $10^8\,\mathrm{cm}^{-2}$, подвергались травлению в водном растворе 10 M KOH и 0.1 м $KMnO_4$ при 65 °C. Затем протравленные мембраны промывали раствором $Na_2S_2O_5$ (7.5 % по массе) с последующей тщательной промывкой в деионизированной воде. При варьировании времени травления были получены поры различного диаметра.

Размеры пор определялись методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа HITACHI SU8020.

2.2. Метод термостимулированных токов деполяризации

Измерения термостимулированного тока деполяризации (ТСД) проводились в атмосфере гелия с использованием установки TSC II (Setaram, Франция). Ток деполяризации регистрировался высокочувствительным электрометром Keithley с разрешением до 10^{-16} A, что обеспечивало высокую точность при измерении слабых токов.

На первом этапе измерений образцы ПВДФ поляризовались контактным методом при температуре 20 °C или 70 °C в электрическом поле напряженностью 10 kV/mm в течение 2 минут. После поляризации образцы охлаждали при сохранении приложенного электрического поля. На втором этапе поляризованный образец нагревали с постоянной скоростью до температуры 70 °C. При этом ток деполяризации регистрировался в непрерывном режиме.

Для количественного анализа релаксационных процессов использовались различные методы обработки экспериментальных результатов, такие как метод варьирования скоростей нагревания [19], метод активированных состояний Эйринга [20] и метод оптимизации, или численного моделирования данных термодеполяризационного анализа [21]. В последнем случае для теоретического расчета ТСД использовалось уравнение:

$$j(T) \sim \sum_i \left(S_i \int_0^{\omega_m} \int_0^{W_m} G_i(W, \omega) \right.$$

$$\left. \times \exp\left[-\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^{T} \frac{\omega}{\beta} \exp\left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right] dW\, d\omega \right) \quad (1)$$

где G_i — двумерная функция распределения релаксаторов, участвующих в i-м релаксационном процессе, а

S_i — весовой коэффициент данного релаксационного процесса. Критерием корректности определения параметров релаксационных процессов является наиболее полное совпадение экспериментальных данных и зависимостей $I(T)$, рассчитанных по формуле (1), β — скорость нагревания.

2.3. Метод измерения пьезоэлектрических констант

Измерение пьезоэлектрического модуля d_{33} проводилось квазистатическим методом с использованием прибора D33 Meter (SinoCera). Исследование выполнено для двух групп образцов: (1) пленок ПВДФ, облученных тяжелыми ионами без последующей поляризации, и (2) пленок, подвергнутых после облучения поляризации в поле отрицательного коронного разряда. Поляризацию осуществляли при комнатной температуре в электрическом поле напряженностью 1 MV/cm в течение 10 min.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Облученные пленки ПВДФ

На рис. 1 и 2 представлены спектры токов термостимулированной деполяризации для пленок, поляризованных при температуре 20 °C и 70 °C.

При температуре поляризации 20 °C наблюдается 2 релаксационных процесса — при −40 °C — известный из литературных данных как процесс стеклования ПВДФ и около 25 °C — α_c — релаксация. При повышении температуры поляризации до 70 °C в температурной области от 0 до 70 °C наблюдается 3 релаксационных процесса — в области 10 °C, 25 °C и 50 °C.

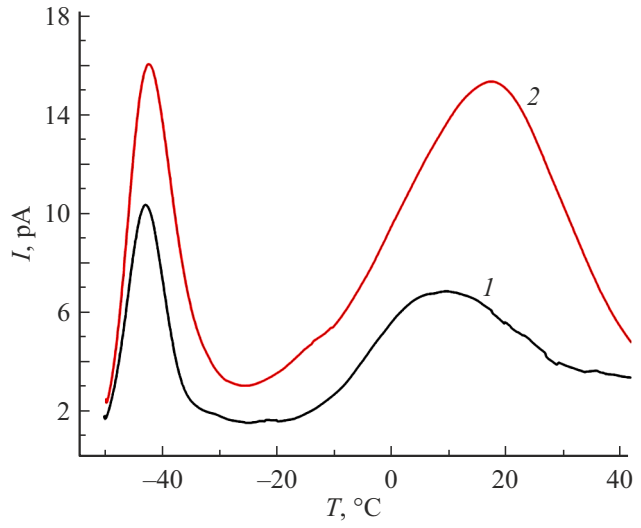

Рис. 1. Спектры ТСД на скорости нагрева $\beta = 6$ °C/min (*1*) и 9 °C/min (*2*) для необлученного ПВДФ, поляризованного при $T_p = 20$ °C при $E = 10$ kV/mm

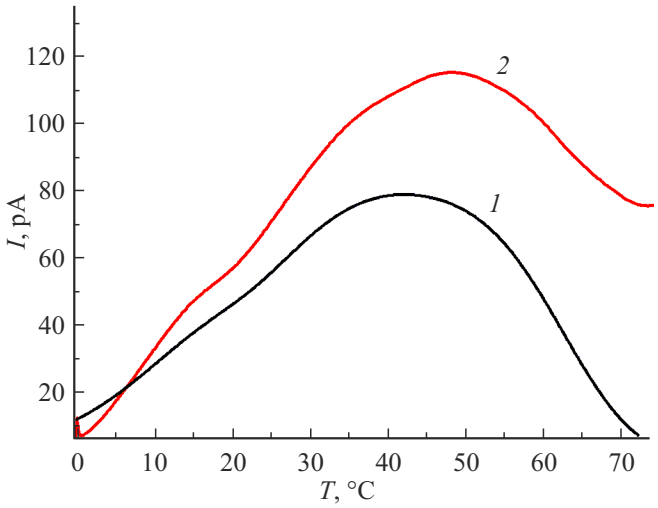

Рис. 2. Спектры ТСД на скорости нагрева $\beta = 6$ °C/min (*1*) и 9 °C/min (*2*) для необлученного ПВДФ, поляризованного при $T_p = 70$ °C при $E = 10$ kV/mm

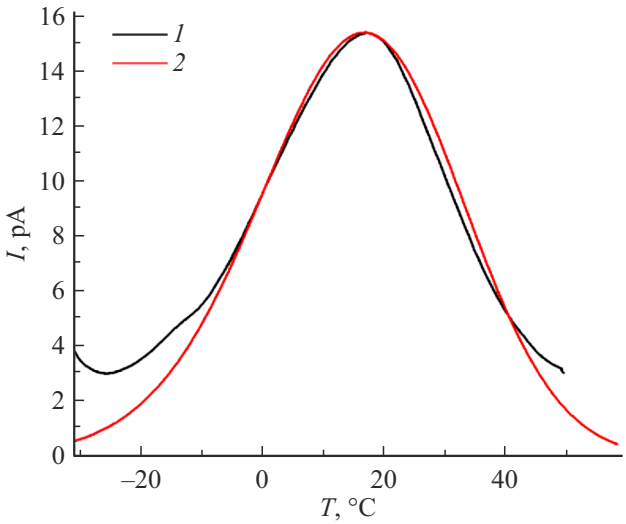

Рис. 3. Экспериментальная (*1*) и теоретически рассчитанная (*2*) кривая для необлученного образца ($T_p = 20$ °C).

Из-за сильно перекрывающихся релаксационных процессов использование стандартных методов обработки пиков термостимулированных токов становится невозможным. Для определения параметров E_a и α использовался метод численного моделирования (метод оптимизации).

На рис. 3 показано совпадение между экспериментальной и теоретически рассчитанной кривой для пленок, поляризованных при 20 °C, на рис. 4 показано разложение на 3 составляющие, а также на вставке совпадение экспериментальной и теоретически рассчитанной по формуле (1) кривой с подобранными параметрами релаксаторов.

Энергия активации α_c-релаксации (в области ~ 25 °C) составляет 0.64 eV, соответствующий частотный фактор

Таблица 1. Значения параметров релаксации в пленках ПВДФ поляризованных при температуре 70 °C.

Тип иона	1 релаксационный процесс (α_1) (около 10 °C)		2 релаксационный процесс (α_2) (около 25 °C)		3 релаксационный процесс (α_3) (около 50 °C)	
Параметр релаксационного процесса	W_a, eV	ω, s^{-1}	W_a, eV	ω, s^{-1}	W_a, eV	ω, s^{-1}
Необлученный	0.91	$1.3 \cdot 10^{14}$	0.66	$7.5 \cdot 10^{8}$	0.67	$2 \cdot 10^{8}$

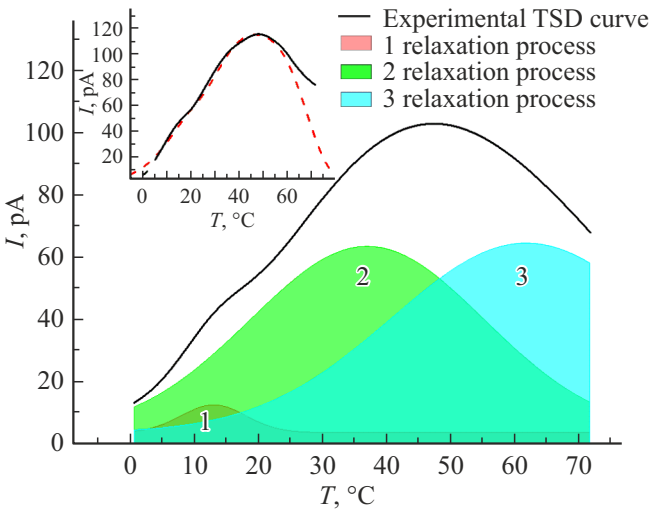

Рис. 4. Разложение термостимулированного тока на составляющие, ответственных за три релаксационных процесса для необлученного образца ($T_p = 70$ °C). На врезке показано соответствие между экспериментальными кривыми ТСД (сплошная линия) и теоретически рассчитанными (пунктирная линия).

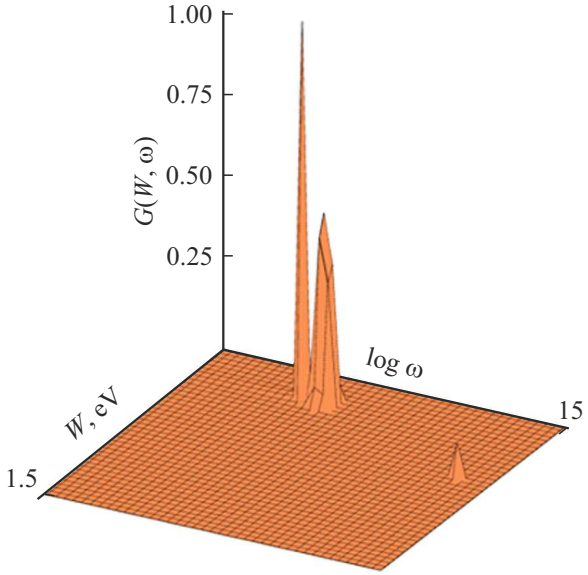

Рис. 6. Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в пленках ПВДФ, поляризованных при 70 °C

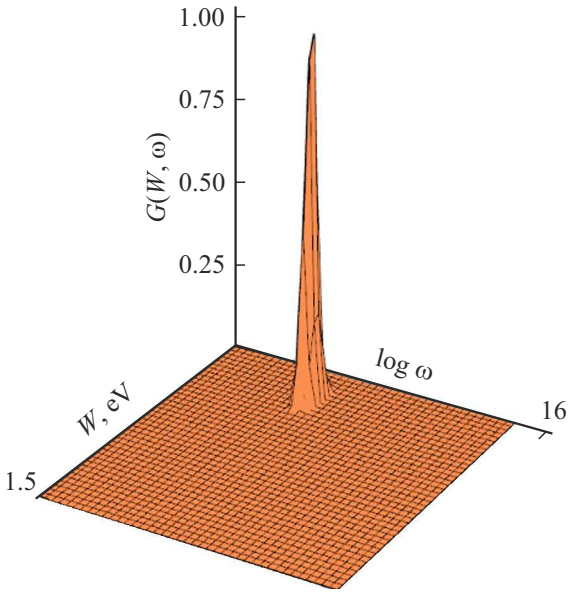

Рис. 5. Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в пленках ПВДФ, поляризованных при 20 °C

порядка 10^8 s^{-1}. В случае поляризации при повышенной температуре результаты представлены в табл. 1.

На рис. 5 и 6 представлены итоговые двумерные функции распределения релаксаторов для процессов, наблюдающихся в облученных пленках ПВДФ

Влияние облучения ионами Ne, Xe и Bi на релаксационный процесс, наблюдаемый в области около 25 °C, при фиксированной плотности ионного потока 10^9 cm^{-2} для пленок ПВДФ представлено на рис. 7.

Видно, что увеличение атомной массы бомбардирующих ионов приводит к смещению соответствующего релаксационного пика в область более высоких температур. При этом для образцов, облученных ионами Bi, по сравнению с необлученным полимером и пленками, подвергнутыми облучению ионами Ne и Xe, наблюдается уменьшение интенсивности данного пика ТСД.

Снижение амплитуды тока деполяризации указывает на уменьшение числа активных релаксаторов и ограничение их подвижности, что может свидетельствовать о формировании более жесткой и структурно упорядочен-

ной фазы ПВДФ под действием облучения тяжелыми ионами.

Зависимость энергии активации, рассчитанная методом варьирования скорости нагрева, от массы налетающего иона представлена на рис. 8. Частотный фактор увеличивается на порядок по мере изменения типа иона, что может указывать на изменение массы и/или момента инерции релаксаторов.

При относительно низких дозах облучения ПВДФ, преобладает деструкция цепей, сопровождающаяся увеличением числа структурных дефектов. Формирование таких дефектов способствует увеличению интенсивности тока деполяризации. По мере увеличения дозы до значений, сопоставимых с D_g, наблюдается переход к преобладанию процессов сшивания, что приводит

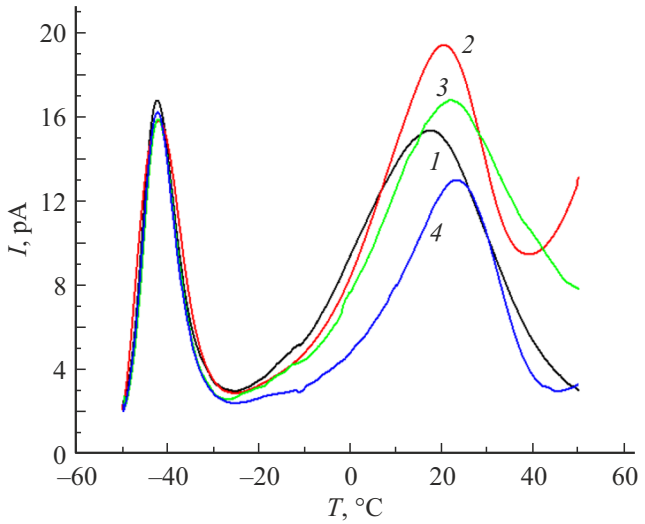

Рис. 7. Спектры ТСД для пленки ПВДФ до (*1*) и после облучения Ne (*2*), Xe (*3*) и Bi (*4*). Параметры эксперимента: $E = 10$ kV/mm, $T_p = 20\,^\circ$C и $\beta = 9\,^\circ$C/min.

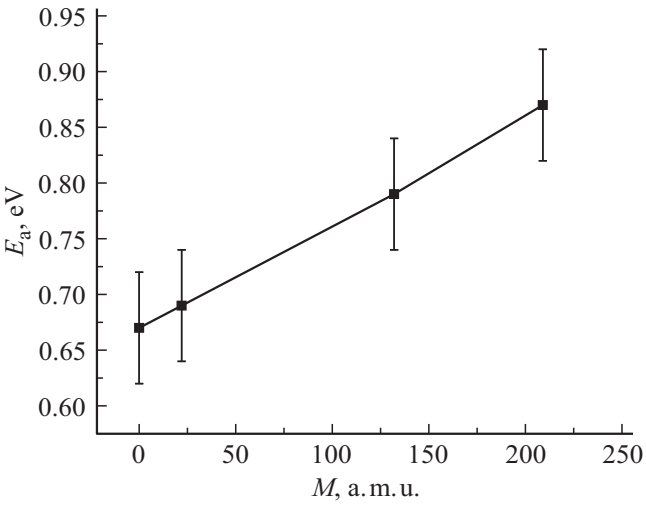

Рис. 8. Зависимость энергии активации от атомной массы налетающих ионов.

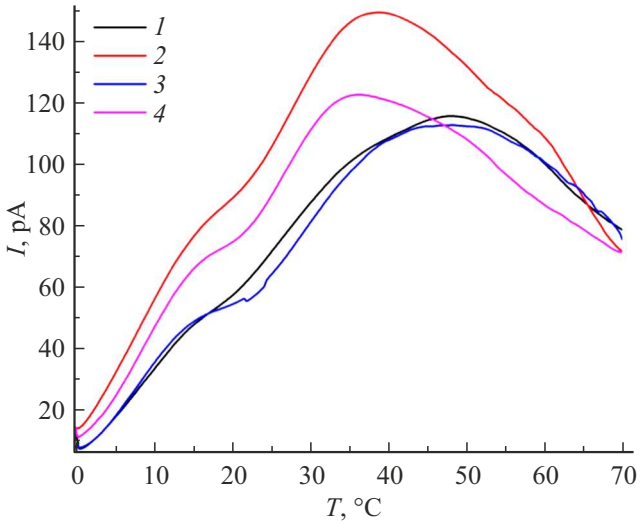

Рис. 9. Кривые ТСД для пленок ПВДФ: *1* — необлученных, и облученных *2* — $22Ne^{4+}$, *3* — $132Xe^{26+}$ и *4* — $209Bi^{51+}$. Условия поляризации: $T_p = 70\,^\circ$C, $E_p = 10$ kV/mm и $\beta = 9\,^\circ$C/min.

к затруднению подвижности молекулярных сегментов, как следствие, к увеличению энергии активации и уменьшению интенсивности релаксационных процессов, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Увеличение температуры поляризации до 70 °C позволяет для облученных пленок выделить в температурном интервале от 0 до 70 также три релаксационных процесса вблизи 10 °C, 25 °C и 50 °C (рис. 9).

На рис. 10 представлено разложение на 3 составляющие экспериментальных кривых ТСД для пленок, облученных разными ионами, а также на вставке совпадение экспериментальной и теоретически рассчитанной по формуле (1) кривой с подобранными параметрами релаксаторов.

В табл. 2 представлены параметры найденных функций распределения, а на рис. 11 представлены рассчитанные по ним двумерные функции распределения.

Наиболее низкотемпературный релаксационный процесс (α_1), наблюдаемый в области около 10 °C, демонстрирует существенные изменения интенсивности при переходе от необлученного к облученному полимеру. Как видно из рис. 10, с увеличением массы и заряда ионов интенсивность данного процесса заметно возрастает. Это может указывать на развитие в ПВДФ радиационно-индуцированных процессов.

Релаксационный процесс, наблюдаемый в области около 25 °C (α_2), также демонстрирует закономерные изменения под воздействием облучения. С ростом массы иона наблюдается увеличение энергии активации, что согласуется с ранее полученными результатами, выявленными ранее. Как показано на рис. 12, одновременно возрастает и частотный фактор, что, вероятно, связано с образованием все большего числа низкомолекулярных

Таблица 2. Значения параметров релаксации для облученных тяжелыми ионами пленок ПВДФ поляризованных при температуре 70 °C

Тип иона	1 релаксационный процесс (α_1) (около 10 °C)		2 релаксационный процесс (α_2) (около 25 °C)		3 релаксационный процесс (α_3) (около 50 °C)	
Параметр релаксационного процесса	W_a, eV	ω, s^{-1}	W_a, eV	ω, s^{-1}	W_a, eV	ω, s^{-1}
$22Ne^{4+}$	0.91	$1.3 \cdot 10^{14}$	0.69	$2.8 \cdot 10^{9}$	0.67	$2 \cdot 10^{8}$
$132Xe^{26+}$	0.90	$1.3 \cdot 10^{14}$	0.78	$7.5 \cdot 10^{10}$	0.67	$2.1 \cdot 10^{8}$
$209Bi^{51+}$	0.91	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.84	$8.5 \cdot 10^{11}$	0.67	$2 \cdot 10^{8}$

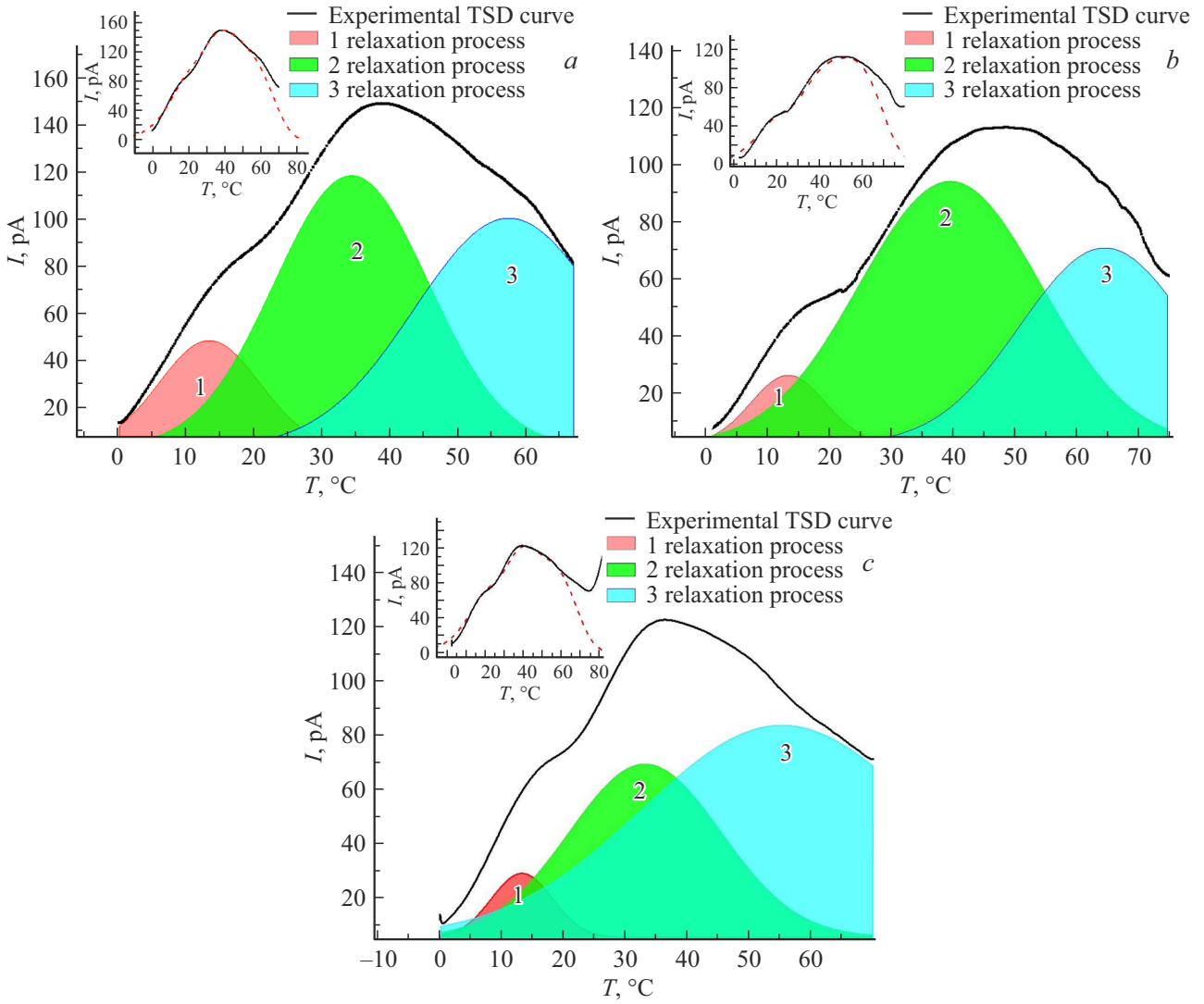

Рис. 10. Разложение термостимулированного тока на составляющие, ответственных за три релаксационных процесса для: *a* — облученный ионами Ne, *b* — облученный ионами Xe, *c* — облученный ионами Bi. На врезке показано соответствие между экспериментальными кривыми ТСД (сплошная линия) и теоретически рассчитанными (пунктирная линия).

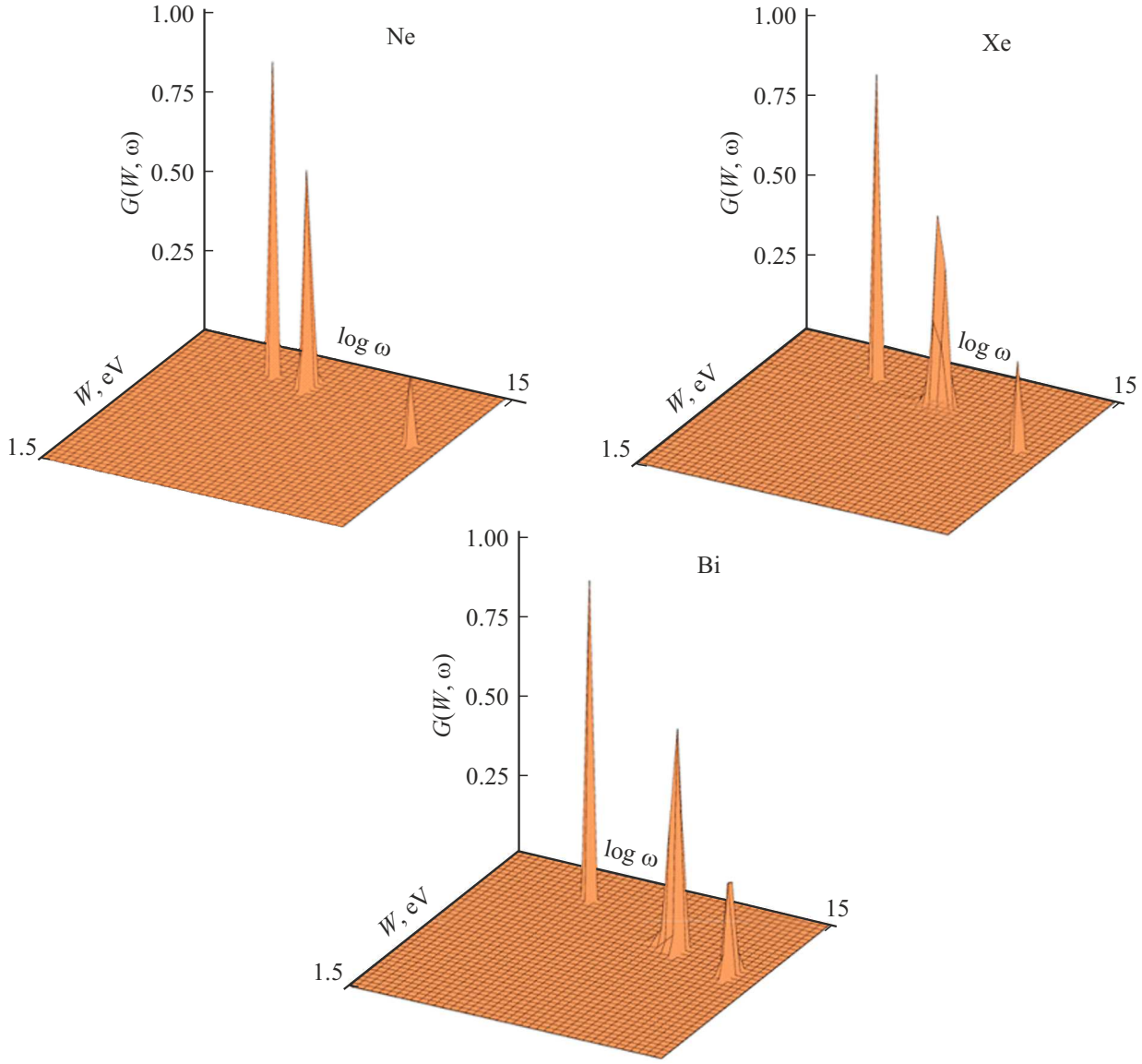

Рис. 11. Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в пленках, облученных ионами Ne, ионами Xe, ионами Bi.

дефектов по мере увеличения заряда и массы ионов, взаимодействующих с полимером.

Для релаксационного процесса α_3, наблюдаемого в области около 50 °C, значения энергии активации и частотного фактора остаются практически неизменными (в пределах экспериментальной погрешности) как для необлученного образца, так и для пленок, облученных ионами Ne, Xe и Bi (см. табл. 2). Данный процесс характеризуется относительно низким значением частотного фактора, что, вероятно, связано с участием в релаксации крупных фрагментов макромолекулярных цепей, размораживающихся при повышенных температурах.

На рис. 13, (*a*) и (*b*) представлены зависимости пьезоэлектрического модуля d_{33} неполяризованных образцов от заряда налетающего иона и флюенса ионного облучения, соответственно.

Наблюдаемый рост значения d_{33} с увеличением заряда налетающего иона и флюенса может быть обусловлен совокупным влиянием кинетических и термических эффектов. П1gовышение передаваемой энергии при увеличении заряда ионного пучка способствует возникновению термических всплесков в объеме материала, сопровождающихся кратковременным локальным повышением температуры вблизи треков ионов. Это, в свою очередь, вызывает временное размягчение полимерных цепей ПВДФ, создавая условия для ориентации молекулярных диполей вдоль направления действия пучка.

Дополнительное воздействие поляризующего электрического поля, созданного отрицательным коронным разрядом, оказывает усиливающее влияние на сформированные дипольные структуры, что иллюстрируется на рис. 14, (*a*) и (*b*). Для всех ионов (Ne, Xe, Bi)

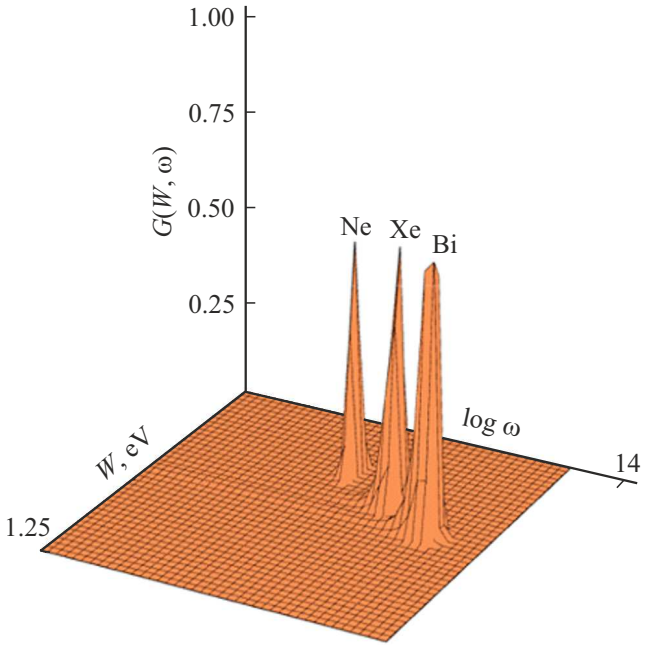

Рис. 12. Трансформация релаксационного процесса, наблюдаемого вблизи 25 °C, при увеличении заряда и массы ионов.

наблюдается взаимно усиливающий эффект воздействия. Таким образом, можно говорить об эффекте синергии между облучением и поляризацией в коронном разряде.

3.2. Электрофизические свойства трековых мембран на основе ПВДФ

Процесс травления включает в себя проникновение небольших молекул травителя в сильно обедненное ядро трека и селективное разрушение химических связей. В ходе травления, по мере роста пор, в области гало трека формируются новые структурные дефекты, которые могут приводить к возникновению дополнительных релаксационных процессов.

На рис. 15 представлены спектры термостимулированного деполяризационного (ТСД) тока для пленок ПВДФ, облученных ионами Xe с флюенсом 10^8 и $10^9\,\mathrm{cm}^{-2}$ и подвергнутых последующему химическому травлению различной продолжительности. Процесс формирования трековых мембран, включающий травление после ионного облучения, сопровождается появлением нового релаксационного процесса, наблюдаемого при температуре около $-10\,^\circ$C. Указанный пик отсутствует в спектрах образцов, облученных ионами Xe, но не подвергнутых травлению, что подтверждает его связь со структурными изменениями, происходящими в процессе вытравливания треков.

Появление данного релаксационного максимума, по-видимому, связано с появлением новых релаксаторов, формирующихся на границе между стенками латентного трека и неповрежденной областью полимера. При этом интенсивность пика увеличивается с ростом времени травления, что указывает на прямую зависимость между числом вновь образованных релаксаторов и увеличением удельной площади поверхности пористой структуры.

Исследования, проведенные на пленках ПВДФ, не подвергавшихся ионному облучению, но травленных в течение 15, 45, 60 и 150 min, также выявили появление слабовыраженного пика в области $-10\,^\circ$C (рис. 16). Однако его интенсивность значительно ниже, чем у облученных и затем травленных образцов. Это свидетельствует о том, что сам процесс травления может вызывать ограниченные структурные модификации поверхности полимера — формирование дефектов на поверхности пленки. Тем не менее, в отсутствие латентных треков эти изменения не сопровождаются значительным увеличением интенсивности тока.

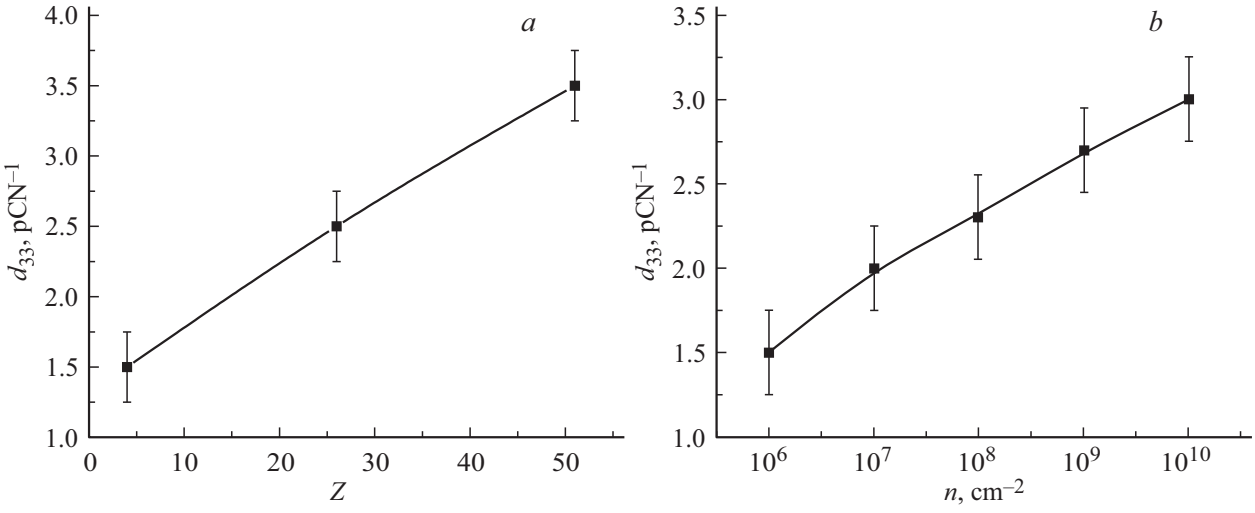

Рис. 13. Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33}: *a* — от заряда налетающего иона; *b* — от флюенса иона Xe.

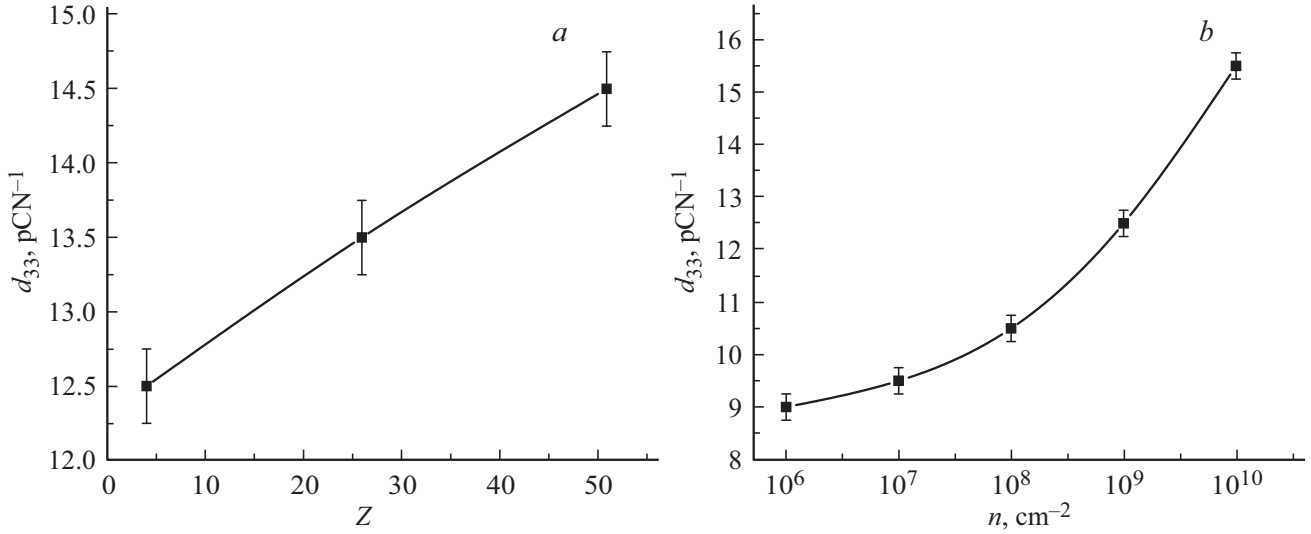

Рис. 14. Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} в пленках, поляризованных в отрицательном коронном разряде: *a* — от заряда налетающего иона; *b* — от флюенса иона Xe.

Таким образом, возникновение выраженного низкотемпературного релаксационного пика при совмещенном воздействии ионного облучения и последующего травления может быть обусловлено формированием в результате облучения областей повышенной дефектности. При последующем травлении эти области трансформируются в межфазные зоны, характеризующиеся повышенной подвижностью сегментов макромолекул и дипольных групп, что приводит к появлению дополнительных релаксационных механизмов.

Для вычисления энергии активации и частотного фактора процесса, возникающего в области $-10\,^{\circ}$C, был использован метод оптимизации. Для определения вероятных параметров использовался метод варьирования скорости нагрева (рис. 17). На рис. 18 представлено совпадение экспериментальной и теоретически рассчитанной кривой для пленок, облученных ионами Xe с флюенсом 10^9 cm^{-2} и размером пор 51 nm.

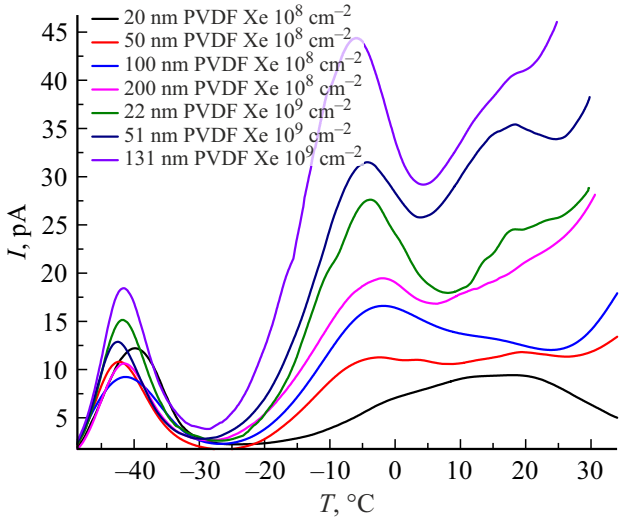

Рис. 15. Спектры ТСД для пленки ПВДФ, облученных ионами Xe с флюенсом 10^9 cm^{-2} и 10^8 cm^{-2} с различными размерами пор. Параметры эксперимента: $E = 10$ kV/mm, $T_p = 20\,^{\circ}$C и $\beta = 6\,^{\circ}$C/min.

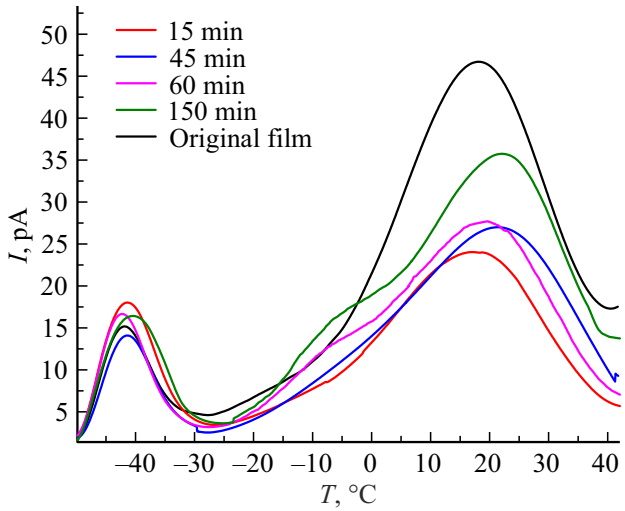

Рис. 16. Спектры ТСД для пленки ПВДФ после травления в течение 15, 45, 60 и 150 min. Параметры эксперимента: $E = 10$ kV/mm, $T_p = 20\,^{\circ}$C и $\beta = 6\,^{\circ}$C/min.

Энергия активации этого процесса составила 0,83 eV, а частотный фактор — $2.5 \cdot 10^{12}\,\mathrm{s}^{-1}$, что указывает на наличие высоко подвижных дефектных структур.Энергия активации данного процесса не зависит от времени травления и остается постоянной.

На рис. 19 представлена двухмерная функция распределения релаксаторов в облученных пленках ПВДФ с последующим травлением.

На рис. 20 (*a, b*) представлены зависимости пьезоэлектрического модуля d_{33} от времени химического травления пленок ПВДФ, облученных ионами Xe при флюенсе $10^9\,cm^{-2}$, без поляризации в поле отрицательного коронного разряда и после нее соответственно. В обоих случаях наблюдается быстрое уменьшение значения d_{33} с увеличением времени травления.

Такое поведение пьезоэлектрической константы свидетельствует о постепенном исчезновении пьезоактивной фазы в процессе химического травления, протекающего при повышенной температуре в неполяризованных образцах. Для пленок, поляризованных в отрицательном коронном разряде, дополнительным фактором снижения d_{33} может являться рост поверхностной проводимости по мере увеличения времени травления, а также уменьшение объема полимерной матрицы вследствие расширения пор.

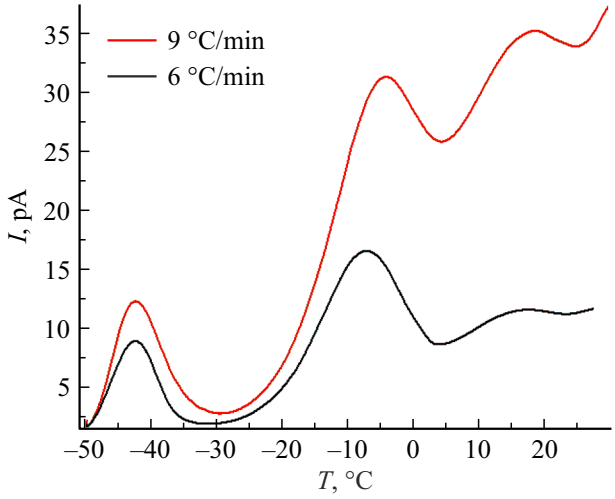

Рис. 17. Спектры ТСД для трековых мембран на основе ПВДФ, облученных ионами Xe с флюенсом $10^9\,cm^{-2}$ (диаметр пор 51 nm). Параметры эксперимента: $E = 10\,kV/mm$, $T_p = 20\,^\circ C$.

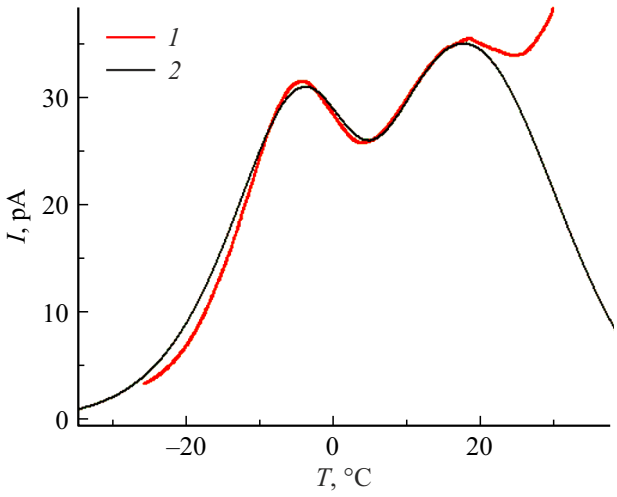

Рис. 18. Спектры ТСД для трековых мембран на основе ПВДФ с диаметром пор 51 nm (*1* — практическая кривая, *2* — теоретически рассчитанная кривая).

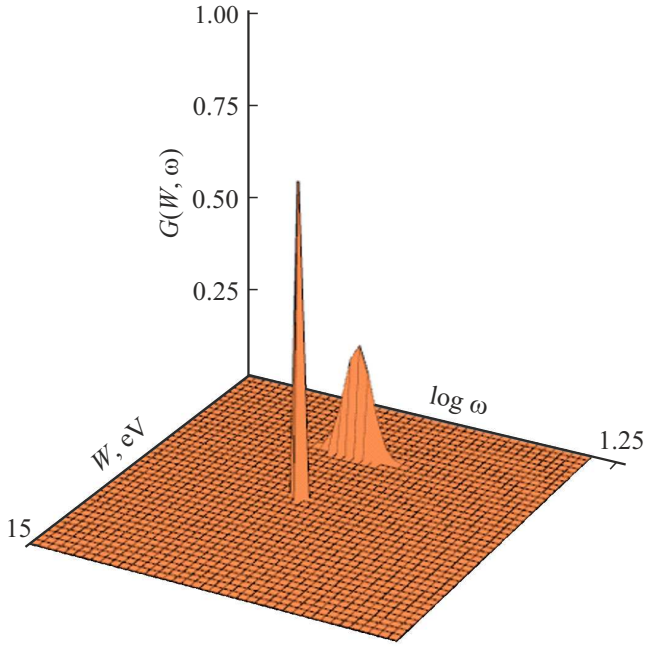

Рис. 19. Двумерные функции распределения для релаксационных процессов в пленках ПВДФ, облученных ионами Xe с последующим травлением.

Предполагается, что поляризованные β-фазовые области преимущественно локализуются вблизи границ треков и разрушаются на ранних стадиях травления, что приводит к сокращению объема пьезоактивной фазы и, как следствие, к экспоненциальному снижению модуля d_{33}.

4. Выводы

Метод термостимулированной деполяризации позволил выявить в пленках ПВДФ, облученных тяжелыми ионами Ne, Xe и Bi, три кооперативных релаксационных процесса, проявляющихся в диапазоне температур 0 – 70 °C. Низкотемпературный процесс, наблюдаемый около 10 °C, демонстрирует выраженную зависимость интенсивности от массы и заряда налетающих ионов и обусловлен формированием на поверхности и вблизи треков функциональных групп, концентрация которых увеличивается при облучении более тяжелыми ионами. Второй, проявляющийся в области около 25 °C, связан с образованием радиационно-индуцированных дефектов и процессами сшивания макромолекулярных цепей, усиливающихся при приближении к точке гелеобразования. Высокотемпературный релаксационный процесс, наблюдаемый вблизи 50 °C, обусловлен повышенной подвижностью крупных сегментов макромолекул в переходной зоне между аморфными и кристаллическими областями.

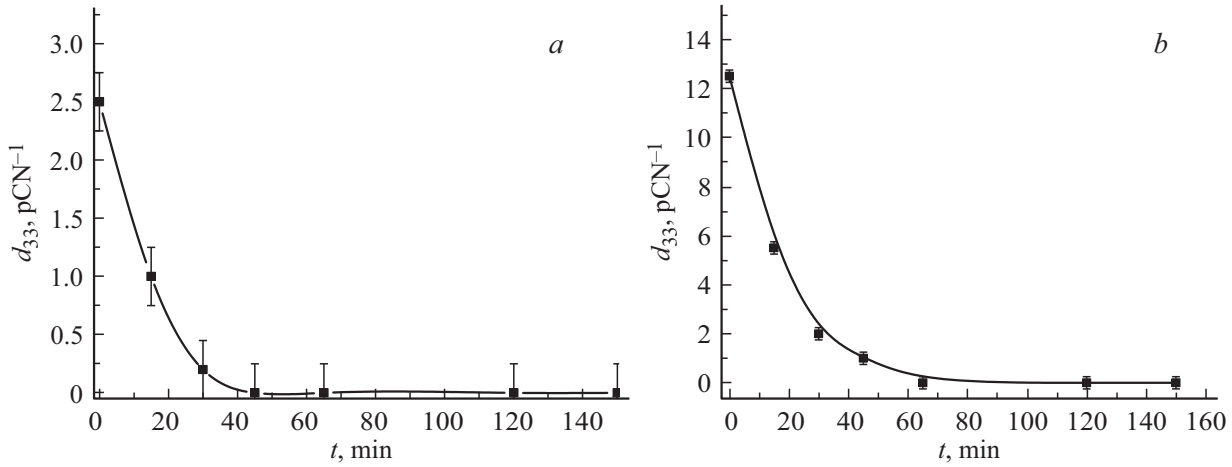

Рис. 20. Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} — *a*) от времени травления пленки, облученной ионами Xe с флюенсом 10^9 cm^{-2}; *b*) от времени травления пленки, поляризованной в поле отрицательного коронного разряда, облученной ионами Xe с флюенсом 10^9 cm^{-2}.

После химического травления в спектрах термостимулированной деполяризации выявлен дополнительный релаксационный пик в области около $-10\,^{\circ}$C, связанный с формированием релаксационных центров на границе пор и вблизи латентных треков. Установлено, что наибольшее число релаксаторов возникает именно в областях латентных треков, где под действием ионного облучения формируются дефектные структуры и локальные неоднородности, способствующие повышенной подвижности сегментов макромолекул. В образцах, не подвергшихся облучению, но прошедших химическое травление, также наблюдается слабый пик в той же температурной области, что подтверждает влияние структурных изменений, вызванных воздействием травителя. Однако значительно более высокая интенсивность данного процесса в облученных образцах свидетельствует о ключевой роли радиационно-индуцированных дефектов в формировании новых типов релаксаторов на ранних стадиях травления.

Измерения пьезоэлектрического модуля d_{33} показали, что воздействие пучка тяжелых ионов вызывает формирование устойчивого пьезоэлектрического отклика, величина которого возрастает с увеличением заряда и флюенса налетающего иона. Дополнительная поляризация в поле отрицательного коронного разряда приводит к дальнейшему росту d_{33}, что связано с усилением ориентации дипольных групп и увеличением остаточной поляризации. В то же время химическое травление сопровождается снижением значений d_{33}, вероятно вследствие частичного разрушения поляризованных областей и изменения проводимости вдоль треков, способствующих утечке зарядов.

Таким образом, установлено, что параметры ионного облучения и последующей химической обработки оказывают влияние на релаксационные и функциональные свойства пленок ПВДФ. Контроль над этими параметрами позволяет целенаправленно изменять структуру и пьезоэлектрические характеристики материала, что открывает перспективы его применения в сенсорных и энергоаккумулирующих устройствах нового поколения.

Финансирование работы

Исследование было поддержано внутренним грантом Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена (проект №87-ВГ)

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez. Prog. Polym. Sci. **39**, *4*, 683 (2014).
[2] L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang. Polymers **10**, *3*, 228 (2018).
[3] G. Kang, Y. Cao. J. Membr. Sci. **463**, 145 (2014).
[4] C. Ribeiro, V. Sencadas, D.M. Correia, S. Lanceros-Mendez. Colloids Surf., B **136**, 46 (2015).
[5] R. Dallaev, T. Pisarenko, D. Sobola, N. Orudzhev, S. Ramazanov, T. Trčka. Polymers **14**, *22*, 4793 (2022).
[6] A.J. Lovinger, D.D. Davis, R.E. Cais, J.M. Kometani. Polymer **28**, *4*, 617 (1987).
[7] J. Scheinbeim, C. Nakafuku, B.A. Newman, K.D. Pae. J. Appl. Phys. **50**, *7*, 4399 (1979).
[8] V.K. Tiwari, D.K. Avasthi, P. Maiti. ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, *5*, 1398 (2011).
[9] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker. Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications. University of California Press, Berkeley (1975). 605 c.
[10] A. Fina, C. Belin, D. Lesueur, G. Mavel. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, **42**, *1*, 69 (1989).

[11] K. Makuuchi, M. Asano, T. Abe. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **14**, *3*, 617 (1976).
[12] L. Torrisi, G. Foti, Radiat. Eff. Defects Solids, **133**, *4*, 247 (1995).
[13] E. Adem. Radiat. Phys. Chem., **54**, *6*, 637 (1999).
[14] A. Le Bouë dec, N. Betz, S. Esnouf, A. Le Moë l. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, **151**, *1–4*, 89 (1999).
[15] P.Y. Apel, D. Fink, in: D. Fink (Ed.), Transport Processes in Ion Irradiated Polymers, Springer, Berlin, c. 147–202 (2004).
[16] Y. Abe, M. Kakizaki, T. Hideshima. Ferroelectrics **57**, *1*, 9 (1984).
[17] K. Nakagawa, Y. Ishida. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **11**, *8*, 1503 (1973)
[18] E. Volgina, U. Pinaeva, D. Temnov, O. Ivanov, S. Mitrofanov, A. Nechaev. Radiat. Phys. Chem. **230**, 112593 (2025).
[19] A.H. Booth. Can. J. Chem. **32**, *2*, 214 (1954).
[20] S.Z.D. Cheng (Ed.). Handbook of thermal analysis and calorimetry: applications to polymers and plastics. Elsevier, Amsterdam (2002). 714 c.
[21] E. Volgina, D. Temnov, N. Kirilkin, A. Nechaev, A. Rossouw. Radiat. Phys. Chem. **113**, 413 (2025).

Редактор В.В. Емцев