

04,06,14

Влияние скорости ориентационной вытяжки на пьезоэлектрические свойства в короноэлектретах на основе сополимера винилиденфторид–тетрафторэтилен

© Ю.А. Гороховатский, Д.Э. Темнов, Ю.И. Сотова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: juliasotova1992@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 3 октября 2022 г.

Принята к публикации 3 октября 2022 г.

Исследовано влияние скорости ориентационной вытяжки на пьезоэлектрические свойства и структуру сополимера винилиденфторид–тетрафторэтилен П(ВДФ-ТФЭ). Установлена связь в формировании электретного и пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ). Рассчитаны параметры электрически активных дефектов, участвующих в процессе поляризации и определяющих стабильность электретного, и, как следствие, пьезоэлектрического состояний в П(ВДФ-ТФЭ).

Ключевые слова: электретное состояние, поливинилиденфторид, тетрафторэтилен, пьезоэффект, термоактивационная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53929.482

1. Введение

Полимерные пленки на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) известны, в первую очередь, за счет своих сегнетоэлектрических свойств. В 1969 г. у данного полимера были обнаружены пиро- и пьезоэлектрические свойства [1]. Это открыло широкие возможности для применения данного материала в электроакустических преобразователях, в частности, в гидрофонах [2–3].

ПВДФ — полукристаллический полимер со степенью кристалличности 50–70%, который проявляет полиморфизм: его кристаллическая фаза имеет пять конформаций: α -, β -, γ -, δ - и ε -фазы [4]. Однако есть определенные трудности изготовления пьезоактивной пленки из гомополимера ПВДФ, связанные с высоким коэрцитивным полем порядка 10^8 V/m [5]. Поэтому в дальнейшем внимание исследователей переключилось на сополимеры ПВДФ с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) и тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТФЭ), обладающие более низкой величиной коэрцитивного поля [6–8].

Одним из самых распространенных способов создания пьезоэлектрического состояния в пленках на основе ПВДФ является поляризация пленки в поле коронного разряда при повышенной температуре. Популярность данного метода обусловлена тем, что при коронной поляризации достигаются большие значения полей (по сравнению с контактной поляризацией) [9–11]. При этом в ПВДФ наравне с пьезоэлектрическим состоянием формируется также электретное состояние [12–13].

Известно, что для формирования пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе обязательным условием является предварительная ориентационная вытяжка полимерных пленок (чаще всего

при повышенной температуре) [14–15]. Это обусловлено тем, что при ориентационной вытяжке пленок неполярная α -фаза способна переходить в полярную β -фазу, которая обладает пьезоэлектрическими свойствами. Как правило, полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) вытягивают со степенью вытяжки $n = 3–5$ [16–17]. При этом обычно скорости вытяжки полимерных пленок не уделяют особого внимания.

В этой связи целью настоящей работы являлось исследование влияния скорости предварительной ориентационной вытяжки полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) на их электретные и пьезоэлектрические свойства.

2. Образцы и методы исследования

В работе исследовались полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) торговой марки Ф2МЭ (Пластполимер, Россия) с соотношением мономерных звеньев 70:30 (ВДФ/ТФЭ), вытянутые при температуре 115°C с различной скоростью вытяжки: $v = 5, 30, 50, 100$ и $200\%/min$ (% показывает величину вытяжки по сравнению с первоначальной длиной). Дальнейшее увеличение скорости вытяжки приводит к механическим повреждениям полимерных пленок. Степень вытяжки для всех образцов была одинаковой и составляла $n = 3.5$. Толщина всех исследуемых пленок составляла $100\ \mu\text{m}$.

Измерение пьезомодуля d_{33} осуществлялось квазистатическим методом с помощью прибора D33 Meter (фирма SinoCera). Исследование структуры полимерных пленок проводилось с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 1202 с применением метода нарушенного полного внутреннего отражения. Для исследования процес-

сов накопления и релаксации зарядов, происходящих в П(ВДФ-ТФЭ) при поляризации, применялись методы термоактивационной спектроскопии (метод термостимулированных токов короткого замыкания (ТСТ КЗ)), а также непосредственное измерение поверхностного потенциала. Измерения ТСТ КЗ проводились на установке TSC II фирмы Setaram, поверхностный потенциал измерялся с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Измерение пьезомодуля d_{33}

В образцах создавалось электретное (и пьезоэлектрическое) состояние под действием поля коронного разряда. Образец помещали в поле коронного разряда при температуре 80°C, выдерживали 10 мин (поддерживая постоянную температуру), а затем в поле охлаждали до комнатной температуры. Для достижения лучших электретных характеристик поляризация образцов проводилась в поле отрицательного коронного разряда [18]. После поляризации проводилось измерение пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ). На рис. 1 показана зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ) от скорости вытяжки. Несмотря на одинаковый коэффициент вытяжки у всех образцов, с ростом скорости вытяжки наблюдалось значительное (в несколько раз) увеличение значения пьезомодуля d_{33} . Среди исследуемых образцов наилучшие пьезоэлектрические характеристики показали полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ), предварительно ориентационно вытянутые со скоростью $\nu = 200\%/min$.

Предварительные исследования показали, что полученное в образцах значение пьезомодуля d_{33} слабо меняется в течение нескольких месяцев (при условии хранения полимерных пленок при комнатной температуре). В дальнейшем планируется дополнительное

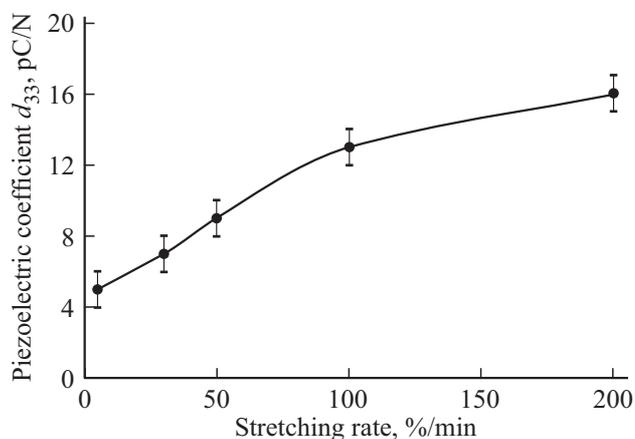


Рис. 1. Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} сополимера П(ВДФ-ТФЭ) от скорости его предварительной вытяжки.

исследование временной и температурной стабильности пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ).

Скорость вытяжки П(ВДФ-ТФЭ) ν , %/min	Толщина пленки П(ВДФ-ТФЭ), μm	Степень кристалличности, %
5	102 ± 1	49 ± 1
30	103 ± 1	51 ± 1
50	100 ± 1	52 ± 1
100	101 ± 1	54 ± 1
200	100 ± 1	57 ± 1

исследование временной и температурной стабильности пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ).

3.2. Данные ИК-спектроскопии

Поскольку ориентационная вытяжка приводит к переходу неполярной α -фазы в полярную β -фазу, структура всех образцов была исследована методом ИК-Фурье-спектроскопии. На рис. 2 приведено сравнение ИК-спектров П(ВДФ-ТФЭ) при различной скорости вытяжки ($\nu = 5, 50$ и $200\%/min$).

Данные ИК-спектроскопии показали, что качественные спектры для всех скоростей вытяжки идентичны, т.е. скорость ориентационной вытяжки не влияет на молекулярный состав исследуемых образцов. При этом на спектрах для всех скоростей вытяжки не наблюдается характерных полос, соответствующих кристаллической α -фазе (1278 cm^{-1}) [19], а имеются только полосы, соответствующие β -фазе (842 cm^{-1}) [20–21]. Таким образом, во всех исследуемых образцах кристаллическая доля состоит только из β -фазы. При этом с ростом скорости вытяжки степень кристалличности растет от 49 до 57% (таблица), что может частично объяснить увеличение пьезомодуля d_{33} с ростом скорости ориентационной вытяжки. Однако полученное значительное изменение пьезомодуля d_{33} (более чем в 3 раза) не может быть определено лишь изменением степени кристалличности.

3.3. Данные термоактивационной спектроскопии

Для объяснения полученной зависимости пьезоэлектрических характеристик П(ВДФ-ТФЭ) от скорости ориентационной вытяжки была использована предложенная ранее модель механизма поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре [22]. Согласно модели при поляризации происходит захват глубокими приповерхностными ловушками гомозаряда, во внутреннем электрическом поле которого происходит ориентация и удержание ориентированного состояния полярных структур, имеющих в составе β -фазы. При этом сам по себе гомозаряд вклад в пьезоэлектрическое состояние не

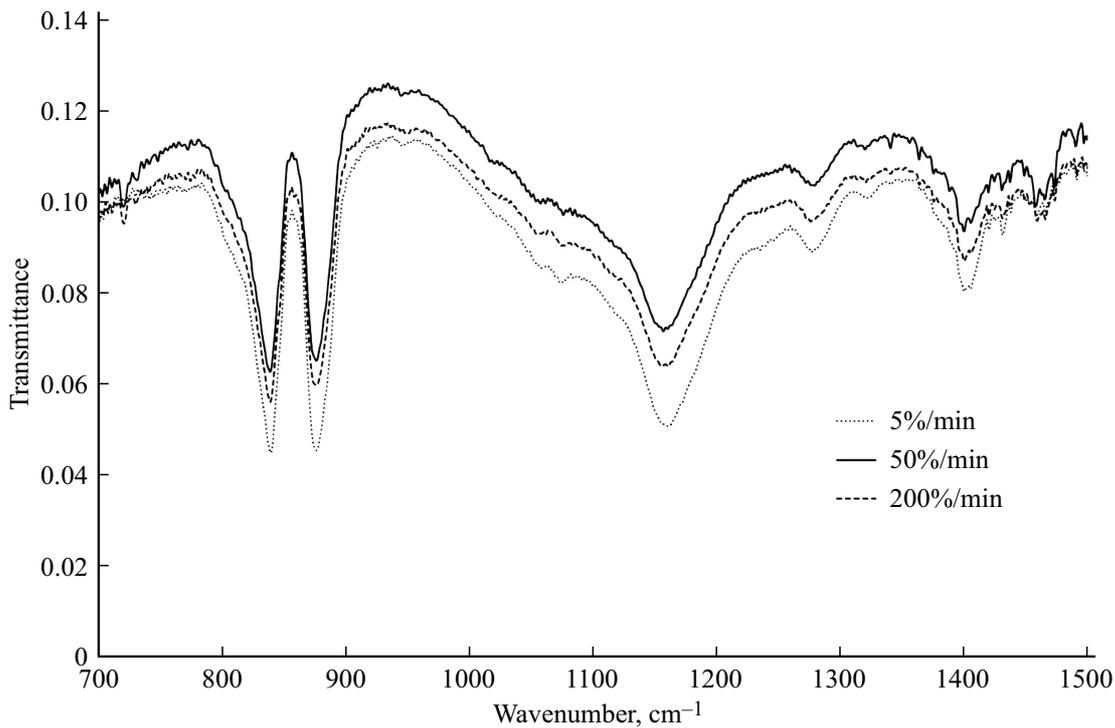


Рис. 2. ИК-спектры пропускания П(ВДФ-ТФЭ) со скоростями вытяжки $\nu = 5, 50$ и $200\%/min$ в диапазоне волновых чисел от 500 до 1700 cm^{-1} .

вносит. Пьезоэлектрическое состояние формируется за счет ориентации и удержания ориентированного состояния полярных структур в поле данного заряда.

Результаты исследования ТСТ КЗ в П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной вытяжки приведены на рис. 3.

На рис. 3 видно, что при наименьшей скорости вытяжки ($\nu = 5\%/min$) наблюдался только один низкотемпературный пик в районе 55°C . Ранее в [22] было экспериментально показано, что в П(ВДФ-ТФЭ) имеется два сорта полярных структур с различными энергиями активации. При поляризации полимерных пленок со скоростью предварительной вытяжки $\nu = 5\%/min$ происходит ориентация лишь малого количества полярных структур с меньшей энергией активации. Рассчитанные параметры данных полярных структур составляют: энергия активации $E_{act} = 0.83 \pm 0.04\text{ eV}$, частотный фактор 10^{10} s^{-1} (с точностью до половины декады).

При увеличении скорости вытяжки от $\nu = 30$ до $\nu = 200\%/min$ на кривых токов наблюдались два близкорасположенных пика, величина и площадь которых с ростом скорости вытяжки увеличиваются. При этом температурное положение обоих пиков от скорости вытяжки не зависит. Таким образом, увеличение скорости вытяжки приводит к ориентации полярных структур обоих сортов; и с увеличением скорости вытяжки количество ориентированных полярных структур растет. Параметры полярных структур с большей энергией активации составляют: $E_{act} = 0.90 \pm 0.04\text{ eV}$, частотный

фактор 10^{11} s^{-1} (с точностью до половины декады). Таким образом, полярные структуры различаются не только значением E_{act} , но и значением частотного фактора.

Рост количества ориентированных полярных структур с увеличением скорости вытяжки обусловлен увеличением внутреннего поля гомозаряда. Оценка значения

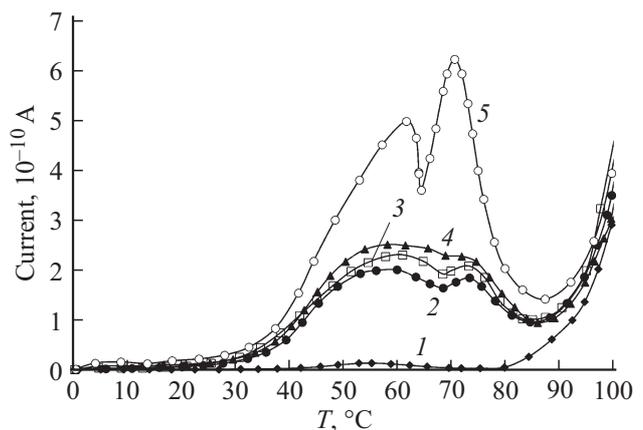


Рис. 3. Термостимулированные токи короткого замыкания электретированных в поле отрицательного коронного разряда полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), имеющих разные скорости предварительной ориентационной вытяжки ν : $5\%/min$ (1); $30\%/min$ (2); $50\%/min$ (3); $100\%/min$ (4); $200\%/min$ (5). (температура поляризации 80°C , скорость линейного нагрева $6^\circ\text{C}/min$).

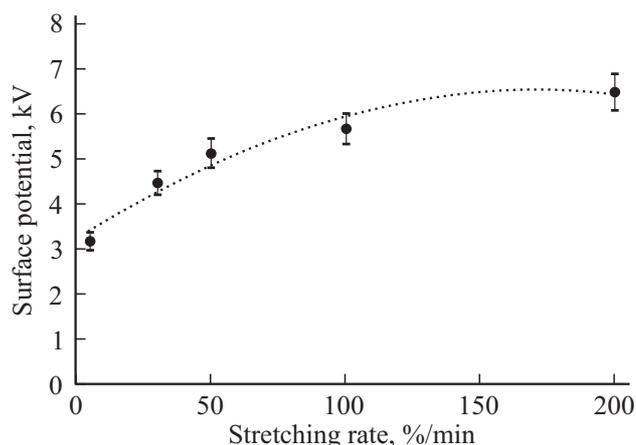


Рис. 4. Значение поверхностного потенциала пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда (температура поляризации 80°C), в зависимости от скорости ориентационной вытяжки.

энергии активации данного процесса (проявляющегося в виде нарастания тока выше 80°C на рис. 3) дает одинаковое значение $E_{\text{act}} = 1.9 \pm 0.09 \text{ eV}$ для всех скоростей вытяжки. В данном случае увеличение внутреннего поля гомозаряда связано с ростом концентрации ловушек, захватывающих гомозаряд. Для проверки данного предположения было измерено значение поверхностного потенциала пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями вытяжки, проведенное непосредственно после поляризации пленок (рис. 4).

Видно, что значение поверхностного потенциала с ростом скорости вытяжки увеличивается, т.е. поле гомозаряда растет. Таким образом, с ростом скорости вытяжки в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ) увеличивается количество ловушек для гомозаряда, способных захватить носители заряда, что, в свою очередь, приводит к увеличению внутреннего поля гомозаряда. При $\nu = 5\%/ \text{min}$ поле гомозаряда невелико, и в нем ориентируется лишь малое количество полярных структур с меньшей энергией активации, а ориентации полярных структур с большей энергией активации вовсе не происходит. При $\nu = 30\%/ \text{min}$ и выше количество образовавшихся дефектов (ловушек) оказывается уже достаточным для формирования поля гомозаряда, в котором происходит ориентация полярных структур обоих сортов. При $\nu = 200\%/ \text{min}$ поле гомозаряда самое большое, и количество ориентированных полярных структур достигает максимума (в исследуемом диапазоне скоростей вытяжки). Важно отметить, что именно наличие составляющей, связанной с ориентацией полярных структур, определяет стабильность электретного состояния, и, соответственно, стабильность пьезоэлектрического состояния. Увеличение скорости вытяжки приводит к увеличению данной составляющей, и, как следствие, к улучшению стабильности электретных и

пьезоэлектрических свойств исследуемого сополимера П(ВДФ-ТФЭ).

4. Заключение

В настоящей работе обнаружено влияние скорости ориентационной вытяжки на пьезоэлектрические свойства П(ВДФ-ТФЭ): с увеличением скорости вытяжки в диапазоне $\nu = 5\text{--}200\%/ \text{min}$ растет значение пьезомодуля d_{33} и достигает значения 16 pC/N при скорости вытяжки $\nu = 200\%/ \text{min}$.

С помощью результатов, полученных методами термоактивационной спектроскопии, было предложено возможное объяснение зависимости электретных и пьезоэлектрических свойств от скорости предварительной ориентационной вытяжки: с увеличением скорости вытяжки растет количество структурных дефектов, выступающих в роли ловушек для носителей заряда, и, как следствие, растет внутреннее поле гомозаряда, что, в свою очередь, приводит к улучшению электретных и пьезоэлектрических свойств П(ВДФ-ТФЭ).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации (проект № FSZN-2020-0026).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 7, 975 (1969).
- [2] M.S. Martins, C.L. Faria, T. Matos, L.M. Goncalves, A. Silva, S.M. Jesus, N. Cruz. *OCEANS 2019 — Marseille*, 1 (2019).
- [3] D. Kharat, S. Mitra, S. Akhtar, V. Kumar. *Defence Sci. J.* **57**, 1, 7 (2007).
- [4] S. Begum, H. Ullah, A. Kausar, M. Siddiq, M.A. Aleem. *Comp. Sci. Technology* **167**, 497 (2018).
- [5] Г.А. Лушейкин. *ФТТ* **48**, 6, 963 (2006).
- [6] I.L. Kislova, A.I. Zavjalov, A.V. Solnyshkin, A.N. Belov, M.V. Silibin. *Ferroelectrics* **574**, 1, 164 (2021).
- [7] T.R. Venkatesan, A.A. Gulyakova, R. Gerhard. *J. Adv. Dielectrics* **10**, 05, 2050023 (2020).
- [8] J. Belovickis, M. Ivanov, Š. Svirskas, V. Samulionis, J. Banys, A.V. Solnyshkin, S.A. Gavrilov, K.N. Nekludov, V.V. Shvartsman, M.V. Silibin. *Phys. Status Solidi B* **255**, 3, 1700196 (2018).
- [9] S. Sukumaran, S. Chatbouri, D. Rouxel, E. Tisserand, F. Thiebaud, T. Ben Zineb. *J. Intellig. Mater. Systems Structures* **32**, 7, 746 (2021).
- [10] H. Kim, F. Torres, Y. Wu, D. Villagran, Y. Lin, T.-L. Tseng. *Smart Mater. Structures* **26**, 8, 085027 (2017).
- [11] S.K. Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber. *J. Physics D* **46**, 28, 285305 (2013).

- [12] S. Wang, X. Zhao, X. Yin, J. Yu, B. Ding. ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 36, 23985 (2016).
- [13] F. Calavalle, M. Zaccaria, G. Selleri, T. Cramer, D. Fabiani, B. Fraboni. Macromol. Mater. Eng. **305**, 7, 2000162 (2020).
- [14] L. Lu, W. Ding, J. Liu, B. Yang. Nano Energy **78**, 105251 (2020).
- [15] Y. Ting, Y. Suprpto, C.-W. Chiu, H. Gunawan. J. Appl. Polym. Sci. **135**, 36, 46677 (2018).
- [16] V. Sencadas, R. Gregorio Jr., S. Lanceros-Méndez. J. Macromol. Sci. B **48**, 3, 514 (2009).
- [17] M. Mrfík, J. Osička, M. Cvek, M. Ilčíková, P. Srnec, D. Gorgol, P. Tofel. Nanomaterials **11**, 7, 1637 (2021).
- [18] Yu.A. Gorokhovatskiy, D.E. Temnov, Yu.I. Sotova. St. Petersburg State Polytechnical University J.: Phys. Mathem. **13**, 4, 39 (2020).
- [19] K.A.R. Medeiros, E.Q. Rangel, A.R. Sant'Anna, D.R. Louzada, C.H. Barbosa, J.D. d'Almeida. Oil Gas Sci. Technology **73**, 48 (2018).
- [20] N. Jahan, F. Mighri, D. Rodrigue, A. Ajji. J. Appl. Polym. Sci. **134**, 24, 44940 (2017).
- [21] Y. Li, J.-Z. Xu, L. Zhu, H. Xu, M.-W. Pan, G.-J. Zhong, Z.-M. Li. Polymer **55**, 18, 4765 (2014).
- [22] Ю.И. Сотова, Ю.А. Гороховатский, Д.Э. Темнов. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки, **15**, 2, 8 (2022).

Редактор Т.Н. Василевская