

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена»

На правах рукописи

Сотова Юлия Ильинична

«Коронозелектретное состояние и его влияние на пьезоэлектрические свойства в
сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен»

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-
математические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор
Ю.А. Гороховатский

Санкт-Петербург
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Электрофизические свойства полимеров на основе поливинилиденфторида.....	11
1.1. Молекулярная структура и основные свойства поливинилиденфторида и сополимеров на его основе.....	11
1.2. Применение полимерных пленок на основе поливинилиденфторида	17
1.3. Исследование пьезоэлектрических свойств поливинилиденфторида и сополимеров на его основе.....	20
Глава 2. Экспериментальные методы исследования электрофизических свойств полимеров.....	29
2.1. Инфракрасная спектроскопия.....	29
2.1.1. Основы ИК-спектроскопии.....	29
2.1.2. ИК-Фурье-спектроскопия	34
2.1.3. Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения	36
2.2. Метод термостимулированных токов короткого замыкания	38
2.2.1. Основы теории термостимулированных токов короткого замыкания....	40
2.2.2. Способы обработки экспериментальных кривых термостимулированных токов короткого замыкания.	45
2.2.3. Установка для исследования термостимулированных токов короткого замыкания	48
2.3. Метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала	49
2.3.1. Теоретические основы метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала.....	49
2.3.2. Установка для исследования термостимулированной релаксации поверхностного потенциала.....	53

2.4. Определение пьезоэлектрических характеристик кристаллов и полимеров	55
2.4.1. Пьезоэлектрический эффект в кристаллах и полимерах	55
2.4.2. Методы измерения пьезоэлектрического модуля	58
Глава 3. Результаты экспериментального исследования релаксационных процессов в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен	62
3.1. Образцы исследования	62
3.2. Исследование связи между короноэлектретным и пьезоэлектрическим состояниями в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных в поле коронного разряда при повышенной температуре	64
3.2.1. Термостимулированные токи короткого замыкания в короноэлектретированных при повышенной температуре пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилена	64
3.2.2. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, короноэлектретированных при повышенной температуре	78
3.2.3. Измерение пьезомодуля d_{33} в короноэлектретированных при повышенной температуре пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен	81
3.3. Исследование связи между короноэлектретным и пьезоэлектрическим состояниями в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда	86
3.3.1. Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда	86
3.3.2. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда	91

3.3.3. Измерение пьезомодуля d_{33} в пленках сополимера винилиденфторида-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда.....	93
3.4. Исследование влияния реологических параметров на формирование электретного и пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен	97
3.4.1. Влияние скорости вытяжки на пьезоэлектрические свойства сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен	98
3.4.2. Исследование структуры сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен с различными скоростями вытяжки с помощью ИК-спектроскопии.....	99
3.4.3. Влияние скорости вытяжки на электретное состояние в сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полимерные материалы на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) привлекают внимание исследователей по причине наличия у данного полимера пьезоэлектрических свойств. Пьезоактивный ПВДФ обладает рядом преимуществ по сравнению с пьезоэлектрическими кристаллами: гибкостью, прочностью и возможностью использования в виде тонких пленок. Поэтому ПВДФ нашел свое широкое применение в электроакустических преобразователях (в частности, в гидрофонах).

Известно, что добавление в полимерную цепь ПВДФ мономеров трифтоэтилена (П(ВДФ-ТрФЭ)) и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)) улучшает пьезоэлектрические свойства данного полимера. Однако если пьезоэлектрические свойства П(ВДФ-ТрФЭ) были широко изучены (как правило, зарубежными коллегами, например, в работах [1-3]), о сополимере П(ВДФ-ТФЭ) известно намного меньше, хотя он также обладает пьезоэлектрическими свойствами. Стоит отметить, что у исследователей до сих пор нет единого мнения касательно природы пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе.

Поскольку для того, чтобы ПВДФ обладал пьезоэлектрическими свойствами, необходима предварительная поляризация полимерных пленок (как правило, в поле коронного разряда), зачастую, помимо пьезоэлектрического состояния, в ПВДФ формируется и короноэлектрическое состояние. При этом продолжаются попытки улучшения пьезоэлектрических характеристик ПВДФ и сополимеров на его основе путем изменения условий поляризации либо условий изготовления полимерных пленок.

В связи со всем вышесказанным, представляется **актуальным** изучение короноэлектрического состояния и его влияние на пьезоэлектрические свойства в сополимере П(ВДФ-ТФЭ).

Цель работы состояла в изучении взаимосвязи процессов формирования электрического и пьезоэлектрического состояния в полимерных пленках П(ВДФ-

ТФЭ) для уточнения модели релаксации заряда, а также в выявлении факторов, улучшающих пьезоэлектрические характеристики исследуемого материала.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи исследования**:

1. Провести обзор и анализ литературных данных, описывающих молекулярную структуру и основные электрофизические свойства полимерных пленок на основе ПВДФ и его сополимеров с ТрФЭ и ТФЭ, а также изучить ранее проведенные исследования, посвященные особенностям релаксационных процессов и способов улучшения пьезоэлектрических свойств данных полимеров (монографическая литература и периодические издания).

2. Подобрать экспериментальные методы исследования, позволяющие установить процессы, определяющие релаксацию короноэлектретного состояния в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ).

3. С помощью подобранных методов исследования провести серию экспериментов, выявляющих механизмы накопления и релаксации заряда в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ).

4. На основе полученных экспериментальных результатов построить модель, описывающую механизмы формирования и релаксации короноэлектретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ), а также определить роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в исследуемых образцах.

5. Предложить модифицированную технологию создания пьезоэлектрического состояния в полимерных пленках на основе ПВДФ, которая бы позволяла снизить вероятность электрического пробоя выбранного объекта при сохранении либо возможном улучшении его ключевых свойств.

6. Определить оптимальные условия поляризации и реологические характеристики исследуемых образцов, позволяющих добиться наилучших пьезоэлектрических и электретных свойств полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ).

Научная новизна результатов диссертационного исследования заключается в следующем:

1. В отличие от ранее опубликованных исследований, где основное внимание уделялось зависимости пьезоэлектрических характеристик ПВДФ и сополимеров на его основе от содержания пьезоэлектрической β -фазы и условий поляризации полимерных пленок, в настоящей работе проведено комплексное исследование электрофизических свойств П(ВДФ-ТФЭ), а также предложена модель релаксации короноэлектрического состояния и роль электрретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ).

2. Определены параметры (энергия активации и частотный фактор) полярных структур, имеющих в составе β -фазы П(ВДФ-ТФЭ), а также параметры глубоких ловушек для носителей заряда, инжектированного в процессе поляризации в поле коронного разряда.

3. Установлено, что формирование электрретного и пьезоэлектрического состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) взаимосвязано. Создание электрретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ) необходимо для появления и удержания пьезоэлектрических свойств.

4. Предложен способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) путем поляризации во внутреннем поле гомозаряда, значительно снижающий вероятность электрического пробоя и позволяющий добиться значений пьезомодуля d_{33} , которые не уступают по своему уровню и температурной стабильности пьезомодулю d_{33} , полученному при поляризации П(ВДФ-ТФЭ) традиционным способом.

5. Обнаружено влияние скорости предварительной ориентационной вытяжки полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) на величину пьезоэлектрического модуля d_{33} .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При поляризации П(ВДФ-ТФЭ) в поле коронного разряда при повышенной температуре происходит ориентация полярных структур,

обеспечивающих пьезоэлектрические свойства, и захват гомозаряда глубокими приповерхностными ловушками. Наличие электрического поля гомозаряда обеспечивает стабильность пьезоэлектрических свойств.

2. Для снижения вероятности катастрофических отказов в процессе формирования пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ) в работе предложено проводить поляризацию в поле коронного разряда при комнатной температуре, а затем осуществлять нагрев образца (без приложенного поля, с разомкнутыми электродами) до температуры 80-90°C и охлаждение до исходной температуры. При этом полученный пьезомодуль d_{33} по своей величине и стабильности не уступает пьезомодулю, полученному традиционным методом.

3. Увеличение скорости предварительной ориентационной вытяжки в П(ВДФ-ТФЭ) ведет к росту концентрации глубоких приповерхностных ловушек, что, в свою очередь, приводит к увеличению значения пьезомодуля d_{33} .

Теоретическая значимость полученных результатов. Предложена физическая модель, описывающая механизмы формирования и релаксации короноэлектрического состояния и его влияния на пьезоэлектрические свойства в П(ВДФ-ТФЭ), что вносит вклад в развитие физики пьезоэлектрического состояния в полимерных материалах.

Практическая значимость полученных результатов состоит в определении условий поляризации и реологических параметров полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), позволяющих получить высокие пьезоэлектрические и электретные характеристики полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ).

Предложен способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) во внутреннем поле гомозаряда, который значительно снижает вероятность электрического пробоя (и, как следствие, механических повреждений) образцов и позволяет добиться в пленках П(ВДФ-ТФЭ) формирования стабильного пьезоэлектрического состояния с высоким значением пьезомодуля d_{33} (порядка 25 пКл/Н).

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертационного исследования обеспечиваются применением комплекса современных методов исследования (методы термоактивационной и инфракрасной спектроскопии, квазистационарный метод измерения пьезомодуля) и высокоточного экспериментального оборудования (в частности, установка TSC II фирмы Setaram, а также прибора D33 Meter фирмы SinoCera), высокой воспроизводимостью экспериментально полученных результатов, согласованностью полученных результатов с данными, полученными другими исследователями, непротиворечивостью полученных результатов современным представлениям физики конденсированного состояния вещества.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были доложены на следующих семинарах и конференциях:

1. XIV Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2017) (г. Санкт-Петербург, май 2017 г.).
2. 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech-2018) (г. Санкт-Петербург, октябрь 2018 г.).
3. Международная научно-техническая конференция "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения" (INTERMATIC - 2018) (г. Москва, ноябрь 2018 г.).
4. XV Международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики – 2020) (г. Санкт-Петербург, октябрь 2020 г.).
5. Научные семинары НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена (г. Санкт-Петербург, март 2019 г., май 2020 г., март 2021 г., июнь 2022 г.).

Диссертационное исследование проводилось при поддержке Государственного задания Министерства Просвещения России (проект № FSZN-2020-0026) и РФФИ (грант № 19-32-90161).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы, из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве

науки и высшего образования РФ, 3 работы входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 44 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 134 источников.

Глава 1. Электрофизические свойства полимеров на основе поливинилиденфторида

1.1. Молекулярная структура и основные свойства поливинилиденфторида и сополимеров на его основе

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является простейшим фторуглеродным полимером с химической формулой $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2 -)_n$. Молекулярная структура ПВДФ изображена на рисунке 1.

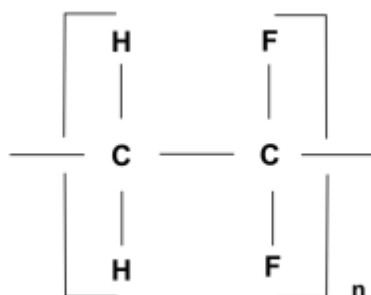


Рисунок 1 – Молекулярная структура ПВДФ

Дипольный момент мономера ПВДФ, рассчитанный путем векторного сложения дипольных моментов связей С–Н и С–F, составляет 7.0×10^{-30} Кл·м [4]. ПВДФ по своей природе является полукристаллическим полимером, в аморфную область полимерной матрицы встроены ламеллярные (пластинчатые) кристаллы. На рисунке 2 изображена схематическая диаграмма сферолитовой структуры в ПВДФ, показывающая радиальный рост пластинчатых кристаллов из центра и расположение некристаллических компонентов между кристаллическими пластинчатыми областями.

Пластинчатые кристаллы растут из центра (ядра) сферолита и расположены таким образом, что создают аморфные и кристаллические области. Некристаллическая фаза расположена между слоями кристаллических ламелей.



Рисунок 2 – Схематическое изображение сферолитовой структуры в полукристаллическом полимере ПВДФ [5]

ПВДФ обладает степенью кристалличности в диапазоне 50-70 %, при этом кристаллические области состоят из нескольких различных кристаллических структур. Это связано с тем, что ПВДФ проявляет полиморфизм и существует в пяти различных кристаллических модификациях, которые обозначаются как α -, β -, γ -, δ - и ϵ -фазы [6]. Наиболее распространенными являются α - и β -фазы.

α -фаза – наиболее термически стабильная фаза при комнатной температуре и давлении, и данная фаза является основной в ПВДФ [7, 8]. В этой фазе цепь полимера имеет конформацию TGTG' (Т-транс, G-гош⁺, G'-гош⁻ конформации), и цепи упакованы в элементарную ячейку таким образом, что молекулярные диполи расположены антипараллельно (рисунок 3, 1). В результате в α -фазе наблюдаются неполярные кристаллические структуры.

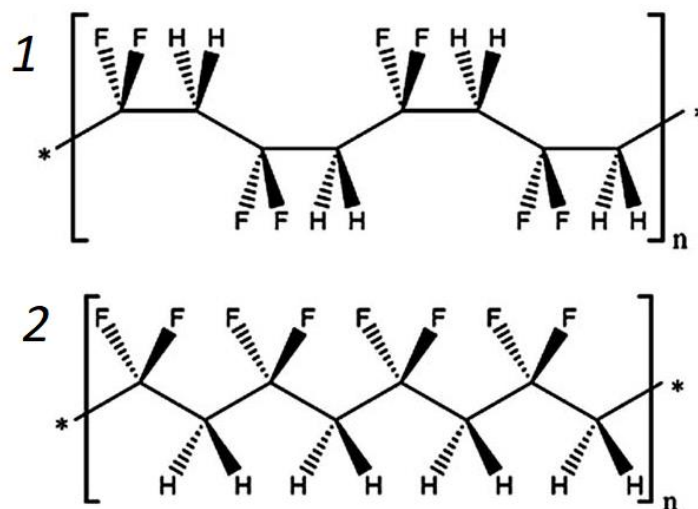


Рисунок 3 – Схематическое изображение структуры α -фазы (1) и β -фазы (2) ПВДФ [8]

β -фаза, которая кинетически стабильна при комнатной температуре и давлении, обладает выдающимися пьезо- и пироэлектрическими свойствами. Она имеет конформацию ТТТТ, а молекулярные цепи полимера перпендикулярны вектору общего дипольного момента, при этом отдельные диполи вдоль полимерной цепи параллельны суммарному кристаллическому диполю (рисунок 3, 2). Эти дипольные моменты отдельных участков цепи могут накладываться друг на друга, вызывая большую спонтанную поляризацию, так что после поляризации при определенных условиях β -фаза ПВДФ приобретает хорошие пьезоэлектрические свойства [9].

γ -фаза имеет конфигурацию цепи ТТТГТТТГ' в орторомбической ячейке [10]. В δ -фазе две полимерные цепи в элементарной ячейке расположены таким образом, что их чистые дипольные моменты ориентированы в одном направлении (в отличие от α -фазы). Таким образом, δ -фаза – это полярный аналог α -фазы, полученный с помощью электрического поля [11]. δ -фаза проявляет пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства. ε -фаза является антиполярным аналогом γ -фазы [12].

В ПВДФ возможны переходы между всеми кристаллическими фазами при определенных физико-химических условиях (рисунок 4).

α -фазу (ее еще называют формой II) обычно получают непосредственно из расплава путем кристаллизации при атмосферном давлении [13]. Форма II, которая, как было сказано выше, является неполярной, может быть преобразована в полярную форму II (полярная α -фаза) путем контактной поляризации [14].

β -фаза (другое название – форма I) достигается путем растяжения образца, состоящего из α -фазы, при температуре 50°C. Также форму I можно получить, растягивая форму II при более высокой температуре (285°C) и более высоком давлении (400 атм) [15]. При определенных условиях можно создать образцы с обеими формами I и II (α - и β -фазами) в составе.

γ -фаза (форма III) образуется в результате кристаллизации расплава при высоком давлении [16], а также после специальной термообработки формы II при температуре 285°C [17]. γ -фаза также была обнаружена в пленках ПВДФ,

кристаллизованных из растворов диметилсульфоксида, диметилацетамида и диметилформамида [18, 19].

δ -фазу (форма IV) можно получить из α -фазы, приложив сильное электрическое поле [20].

Есть сообщения о фазе V, обозначенной как ε -фаза, образующейся при отжиге ПВДФ [21]. Образование ε -фазы было обнаружено с помощью рентгенодифракционных методов исследования.

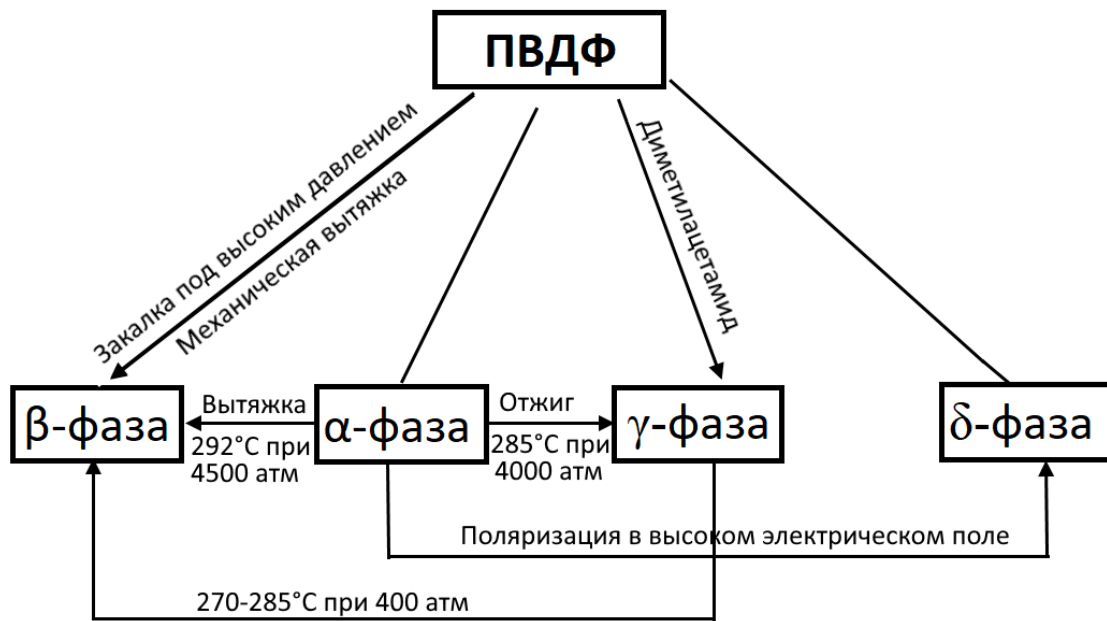


Рисунок 4 – Схема переходов между различными кристаллическими фазами ПВДФ с помощью физико-химических методов

Поскольку видно, что температура играет важную роль в процессе получения ПВДФ с содержанием той или иной кристаллической фазы, в таблице 1 приведены основные температурные характеристики ПВДФ. Как правило, перед эксплуатацией полимерные пленки ПВДФ подвергаются воздействию высоких температур (отжигу), поэтому для дальнейшего практического применения ПВДФ важной характеристикой является температура стабильности [22].

В таблице 2 приведено сравнение электрофизических свойств гомополимера ПВДФ и общепринятых пьезоэлектрических материалов (титанат бария BaTiO_3 и цирконат-титанат свинца ЦТС).

Таблица 1 – Основные температурные характеристики ПВДФ [23]

Характеристика	Значение
Температура стеклования, °С	Ниже -35
Температура плавления, °С	175
Температура стабильности, °С	80-100
Коэффициент теплового расширения, 10^{-6} К^{-1}	120-145

Таблица 2 – Сравнение электрофизических свойств ПВДФ, ВаТiО₃ и ЦТС [5, 24-28]

Свойство \ Материал	ПВДФ (β-фаза)	Титанат бария (ВаТiО ₃)	Цирконат-титанат свинца (ЦТС)
Плотность, г/см ³	1,78	6	7,5
Диэлектрическая проницаемость (при 1 кГц-1 МГц)	6-13	1700	1300
Пьезомодуль d_{31} , пКл/Н	20-30	80	100-300
Пьезомодуль d_{33} , пКл/Н	33	90-290	500
Модуль Юнга, ГПа	1-3	110	80

Сополимеризация ВДФ с другими фторуглеродами, такими как трифторэтилен (ТрФЭ) и тетрафторэтилен (ТФЭ), приводит к увеличению количества атомов фтора в полимерной цепи. Такие сополимеры содержат от 50 до 80 мол. % ВДФ [29, 30], и их электрические свойства можно варьировать в широком диапазоне, меняя объемное соотношение мономеров ВДФ и ТрФЭ/ТФЭ. Поэтому сополимеры привлекают больше внимания исследователей, поскольку позволяют установить взаимосвязь между структурой и свойствами материала. Еще одним преимуществом сополимеров на основе ПВДФ является то, что они кристаллизуются в плоскую зигзагообразную конформацию (состоящую полностью из транс-конформаций), аналогичную β-фазе ПВДФ [31]. Это происходит из-за повышенного содержания фтора. Объемные дополнительные атомы фтора в сополимере создают стерические препятствия, которые не позволяют молекулярным цепям принять TGTG'-конформацию, подобную α-фазе

ПВДФ. Таким образом, без применения каких-либо дополнительных физических методов (таких как растяжение, отжиг или закалка), эти сополимеры сразу формируются со структурой, имеющей более протяженную транс-конформацию [32]. Таким образом, сополимеризация ВДФ с другими фторуглеродными мономерами позволяет получить такую кристаллическую модификацию, которая проявляет необходимые пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства. Сополимеры П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТФЭ) также проявляют полиморфизм, характерный для ПВДФ. На рисунке 5 схематично изображены молекулярные структуры сополимеров П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТФЭ).

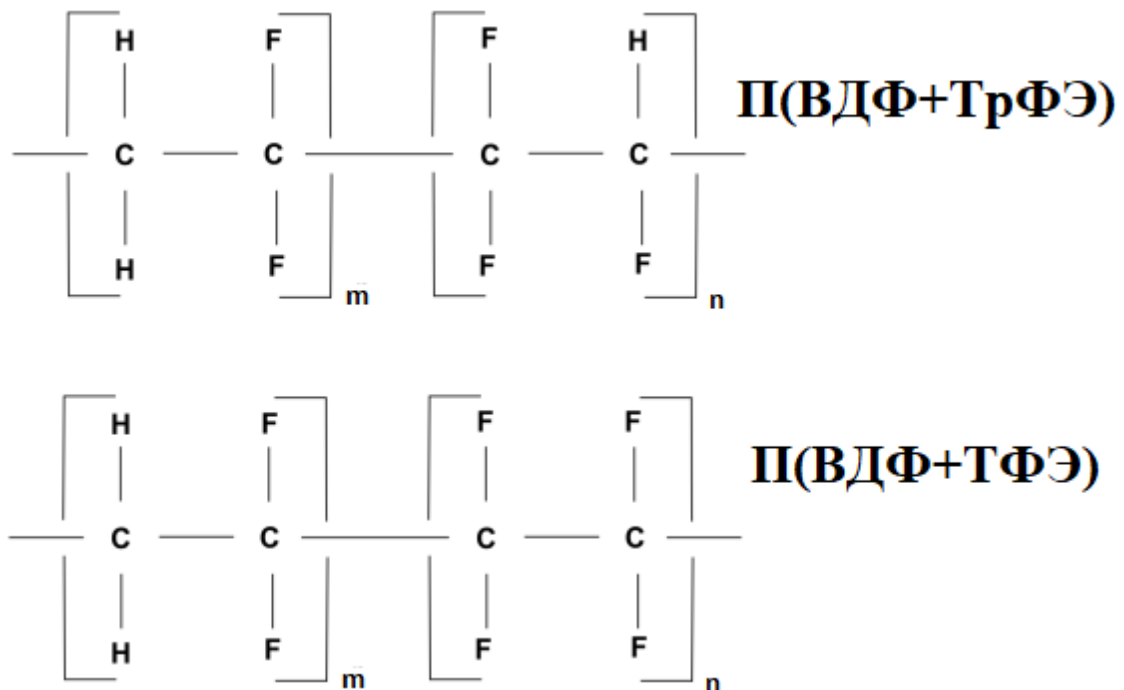


Рисунок 5 – Молекулярная структура сополимеров П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТФЭ)

Сополимер П(ВДФ-ТФЭ) обладает следующим преимуществом по сравнению с П(ВДФ-ТрФЭ): поскольку мономер ТФЭ состоит только из групп CF_2 (которые присутствуют и в мономере ВДФ), никаких новых видов химических соединений в цепь сополимера не вводится, тогда как в случае П(ВДФ-ТрФЭ) в цепь сополимера вводится соединение CFH [33]. Сополимер П(ВДФ-ТФЭ) можно рассматривать как цепи ПВДФ с повышенным содержанием так называемых «голова-к-голове» дефектов [34]. Сополимер П(ВДФ-ТФЭ), содержащий не менее

7 мол. % ТФЭ, имеет кристаллическую структуру, состоящую из сегнетоэлектрической β -фазы ПВДФ [35].

Наиболее распространенными методами получения гомополимеров и сополимеров ПВДФ являются суспензионная и эмульсионная полимеризация. При суспензионной полимеризации в качестве инициаторов используются органические пероксиды, часто используются коллоидные диспергаторы (например, производные целлюлозы, поливиниловый спирт). Результирующий продукт представляет собой суспензию взвешенных частиц, которые извлекаются с помощью фильтрования. В эмульсионной полимеризации происходит полимеризация мономера в дисперсионной среде, в качестве инициаторов выступают органические пероксиды, а эмульгаторами являются фторированные соединения. Полимеризацию обычно проводят при температуре 70-150°C и давлении до 7-10 Мпа [36].

1.2. Применение полимерных пленок на основе поливинилиденфторида

ПВДФ и сополимеры на его основе благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам нашли широкое применение в различных областях жизни: в электроакустических преобразователях, аккумуляторах, датчиках, магнитоэлектрических устройствах, фильтрах и в качестве защиты от химического оружия.

В последние годы большое внимание к себе привлекли так называемые актуаторы (actuators) – устройства, предназначенные для переноса усилия с управляющего или регулирующего механизма на исполнительный. Одним из преимуществ датчика на основе ПВДФ является то, что он может преобразовывать механическую переменную величину в измеримую электрическую величину. В связи с этим ПВДФ широко применяется в актуаторах [37]. Актуаторы на основе

ПВДФ применяются в управляемых дисплеях, роботах и искусственных мышцах [38-40].

Полимерные пленки ПВДФ нашли свое применение в датчиках давления: ПВДФ выступает в качестве чувствительного элемента давления – пьезоэлектрической мембраны [41]. Схематическое изображение конструкции такого датчика давления представлено на рисунке 6. Он состоит из пьезоэлектрической пленки ПВДФ с электродами, нанесенными с обеих сторон (ПВДФ-фольга), электрических контактов, прикрепленных к электродам, корпуса из ПВДФ, ограничителя прогиба, защищающего пленку ПВДФ от избыточного давления и опоры, линеаризирующей характеристическую кривую датчика.

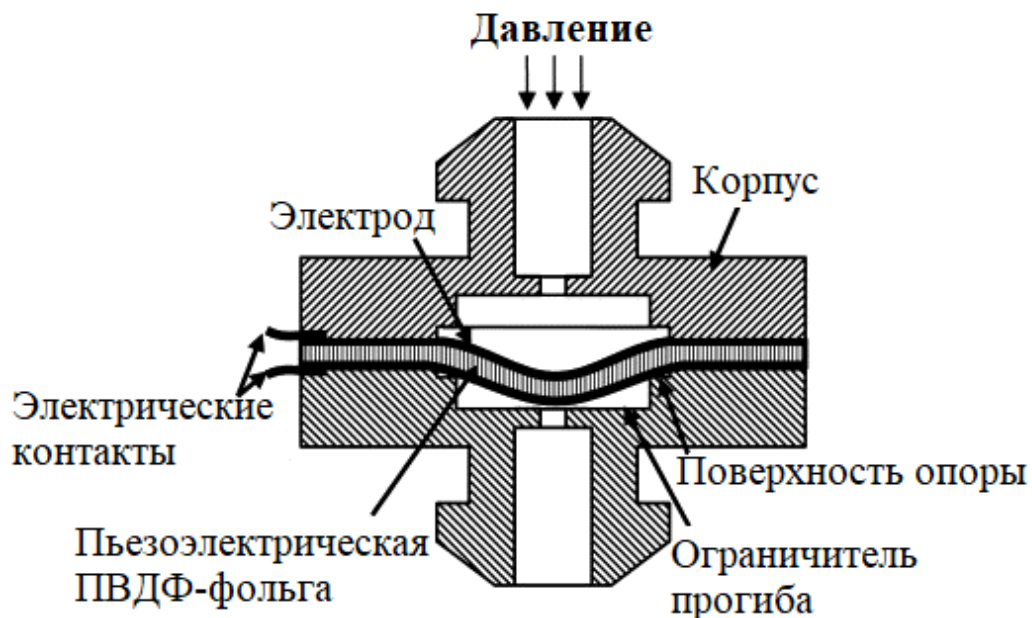


Рисунок 6 – Схематическое изображение (в поперечном разрезе) датчика давления на основе ПВДФ [41]

Когда к датчику прикладывается изменение давления, ПВДФ-пленка растягивается, и благодаря своим пьезоэлектрическим свойствам на электродах генерируется электрический заряд и напряжение. Этот электрический сигнал измеряется с помощью простой электрической цепи.

В 1967 году группа ученых обнаружили пьезоэлектрические свойства в живых биологических тканях [42]. Пьезоэлектрическими свойствами обладают

различные ткани человеческого тела, например, кости и связки [43-45]. В связи с этим ПВДФ привлек внимание медицинских исследователей в области тканевой инженерии.

ПВДФ и сополимер на его основе имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными сегнетоэлектриками, в частности, хорошую термическую стабильность, большую сохраняющую способность и короткое время переключения [46]. По этой причине ПВДФ широко использовался многими исследователями для изготовления перезаписываемых и энергонезависимых запоминающих устройств. Принцип работы устройств памяти основан на гистерезисе: состояния поляризации комбинируются таким образом, чтобы сформировать основу для большинства логических схем. Сегнетоэлектрический ПВДФ также использовался для разработки устройств магнитосопротивления, которые могут работать при низких температурах [47]. Есть исследования сегнетоэлектрического наноконденсатора на основе ПВДФ, который показывает асимметричные петли гистерезиса, что приводит к различным значениям остаточной поляризации [48]. Это изобретение может открыть возможности для применения сегнетоэлектрического ПВДФ в диодах.

ПВДФ также широко применяется в гидрофонах. Данные устройства представляют собой морской эквивалент микрофона, преобразующий подводные звуковые сигналы в электрические сигналы. Обычно гидрофоны используются для приема сейсмических эхо-сигналов от взрывных устройств или других низкочастотных акустических сигналов. Также они используются в гидроакустических устройствах и в некоторых видах подводного оружия. Это же устройство можно использовать для генерирования звука, преобразования электрической энергии в механическую энергию движения: в таком случае он называется прожектором [49]. Главным преимуществом ПВДФ в качестве чувствительного элемента гидрофона по сравнению с пьезокерамикой является его достаточно высокая чувствительность, а также возможность создания гидрофонов простой конструкции, больших размеров и необычной геометрии [50].

1.3. Исследование пьезоэлектрических свойств поливинилиденфторида и сополимеров на его основе

Первым пьезоэлектрические свойства в ПВДФ в 1969 году обнаружил Хейджи Каваи [51]. Каваи в своей работе отмечал, что пьезоэлектрические свойства у пленок ПВДФ проявляются только после их предварительной подготовки: вытяжки в несколько раз (по сравнению с первоначальной длиной) при температуре 100-150°C. После этого к пленкам прикладывалось постоянное электрическое поле напряженностью 300 кВ/см перпендикулярно плоскости пленки, и образцы подвергались нагреву от комнатной температуры до 90°C с дальнейшим медленным охлаждением. Стабильная поляризация наблюдалась при температуре не менее 60°C, а наилучшие значения поляризации наблюдались при 90°C. Максимальное значение пьезомодуля d_{31} , которое получил Каваи в ПВДФ, составило около 7 пКл/Н, что являлось неплохим результатом (для сравнения, у титаната бария $d_{31}=40-90$ пКл/Н [52]). Каваи также обнаружил пьезоэлектрический эффект в поливинилфториде (ПВФ) и поливинилхлориде (ПВХ), однако в них пьезоэлектрический отклик оказался значительно слабее, чем в ПВДФ (d_{31} составил около 1 пКл/Н и 0,5 пКл/Н для ПВФ и ПВХ соответственно).

В работе [53] пленки ПВДФ вытягивали в 4 раза по сравнению с первоначальной длиной и нагревали до 102°C с приложенным полем 820 кВ/см в течение 40 минут, а затем охлаждали до комнатной температуры в течение 10 минут. В результате в подготовленных таким образом пленках ПВДФ наблюдалась петля гистерезиса. Поскольку полученная петля гистерезиса наблюдалась именно в вытянутых пленках (а предварительная вытяжка привела к увеличению доли β -фазы), это навело авторов работы на мысль, что именно β -фаза является сегнетоэлектрической. Также авторы определили величину коэрцитивного поля, которая превысила аналогичное значение для сегнетоэлектрических кристаллов более чем на два порядка. Авторы выдвинули несколько предположений касательно причины возникновения пьезоэлектричества в ПВДФ: это может быть

связано как с электрострикцией, возникающей под воздействием остаточной поляризации, так и с ориентацией полярной β -фазы под действием поляризующего поля, либо же с совместным проявлением перечисленных эффектов.

Наохиро Мураямо в своей работе [54] рассуждает о пьезоэффекте в ПВДФ в терминах гомо- и гетерозарядов. По Мураямо гомозаряд в ПВДФ возникает из-за захваченных ловушками носителей заряда. Гетерозаряд может быть появляться из-за электронных или ионных диполей, вызванных миграцией зарядов на микроскопические расстояния. Причем сами по себе ни гомо-, ни гетерозаряд не являются источниками пьезоэлектричества. Пьезоэффект возникает из-за поляризации, которая принимает участие в индукции гетерозаряда. Согласно исследованию Мураямо, пьезоэлектричество в ПВДФ связано не со спонтанной поляризацией кристаллической β -фазы, а с ловушками в β -форме и/или поверхностью кристаллитов. Эти ловушки образуются под воздействием электрического поля (500 кВ/см) и являются чрезвычайно стабильными.

В другой работе Мураямо совместно с другими авторами [55] получили результат, что пьезоэлектричество в ПВДФ линейно зависит от напряженности поляризующего поля. Важным результатом этого исследования является вывод о том, что пьезоэффект в ПВДФ качественно зависит от содержания β -фазы, а также показано, что сополимеры ПВДФ, имеющие в своем составе β -фазу, тоже показывают большой пьезоэлектрический отклик. Этот результат оказался определяющим, поскольку стало доподлинно известно, что на основе ПВДФ можно получить сополимеры, обладающие выдающимися пьезоэлектрическими характеристиками.

Во всех вышеуказанных работах пленки ПВДФ подвергались вытяжке с воздействием внешнего электростатического поля и нагревом. Однако в работе [56] пленки ПВДФ одновременно с вытяжкой подвергались воздействию поля коронного разряда. В этой работе была исследована зависимость пьезоэлектрических свойств (а точнее, величины d_{31}) ПВДФ от величины поляризующего поля, температуры поляризации и степени вытяжки. И если в случае зависимости d_{31} от поляризующего поля наблюдалась уже ранее описанный

результат (d_{31} с увеличением поля растет, выходя на некоторое «насыщение» при значении 550 кВ/см), то для температуры поляризации и степени вытяжки получились интересные результаты. В обоих случаях значение d_{31} сначала растет с увеличением температуры поляризации либо степени вытяжки, и, преодолевая максимум, начинает снижаться. Таким образом, в своей работе авторы получили набор оптимальных значений для получения пленок ПВДФ с наибольшим пьезомодулем d_{31} : поляризующее поле коронного разряда 550 кВ/см, температура поляризации 80°C и степень вытяжки 4,5X, где X – первоначальная длина пленки. Также авторам путем подбора этих оптимальных параметров удалось получить ранее недостижимое значение $d_{31}=60$ пКл/Н, что превышает полученную Каваи в 1969 году величину почти в 10 раз.

Есть определенные трудности изготовления пьезопленки из ПВДФ, связанные с высоким коэрцитивным полем порядка 10^8 В/м (это на два порядка выше, чем у пьезокерамики) [57]. По этой причине были разработаны пьезоэлектрические полимеры с более низкой величиной коэрцитивного поля на основе сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) и винилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТФЭ). Еще одна из причин, по которой исследователи обратили свой взор на сополимеры ВДФ, это то, что первоначально ПВДФ кристаллизуется в неполярную α -фазу, которую затем путем совместной вытяжки и поляризации частично переводят в необходимую для пьезоэлектрического отклика β -фазу, в то время как сополимер П(ВДФ-ТрФЭ) кристаллизуется из раствора напрямую в β -фазу (при условии содержания молекулярной доли ВДФ в диапазоне от 50 до 80%) [58].

Интерес исследователей к изучению пьезоэлектрических и в целом сегнетоэлектрических свойств сополимеров П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТФЭ) также связан с тем, что в отличие от ПВДФ, у которого температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик (температура Кюри) находится выше температуры плавления (ряд авторов предполагают, что температура Кюри ПВДФ находится вблизи температуры плавления [59, 60]), в сополимерах эта точка может располагаться ниже температуры плавления, что позволяет более детально изучить

данный фазовый переход. В работе [61] Такеши Ямада с коллегами как раз исследовал переход сегнетоэлектрик-параэлектрик для П(ВДФ-ТрФЭ). Для этого пленки поляризовали при температуре 80°C в поле 400 кВ/см в течение 1 часа, затем охлаждали до комнатной температуры, после чего поле убрали и оставили пленки лежать при комнатной температуре в течение 2 дней для стабилизации пьезоэлектричества. При исследовании было обнаружено, что пьезоэлектрические свойства в П(ВДФ-ТрФЭ) пропадают при температуре выше 70°C, что говорит о том, что образцы находились в сегнетоэлектрическом состоянии до температуры 70°C и в параэлектрическом состоянии при температуре выше 70°C. Полученная петля гистерезиса дала значение коэрцитивного поля порядка 10^7 В/м. При этом интересным результатом было то, что петля гистерезиса имела вид двойной петли, что в общем случае может быть вызвано дефектами в кристаллической фазе и/или суперпозицией двух разных петель с различными коэрцитивными полями. Максимальное полученное значение пьезоэлектрической константы для П(ВДФ-ТрФЭ) составило 29 пКл/Н.

В работах Хирожи Охигаши [62, 63] было обнаружено еще одно преимущество сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) перед ПВДФ. Для пьезоэлементов одной из важнейших характеристик является коэффициент электромеханической связи k , который в общем случае, аналогично пьезомодулю, является тензором и описывает способность пьезоэлемента преобразовывать электрическую энергию в механическую и наоборот. Для ПВДФ максимально достигнутое значение составляет $k_{31}=0,205$, тогда как для П(ВДФ-ТрФЭ) $k_{31}=0,300$ (для сравнения, у титаната бария $k_{31}=0,192$ [64]).

Хикс, Джонс и Логан одними из первых исследовали П(ВДФ-ТрФЭ) [65]. Авторы получили петлю гистерезиса для П(ВДФ-ТрФЭ) и сравнили ее с петлей гистерезиса для ПВДФ (рисунок 7). Сегнетоэлектрические параметры гистерезиса для П(ВДФ-ТрФЭ) составили: максимальное электрическое поле 825 кВ/см, коэрцитивное поле $E_C=365$ кВ/см, спонтанная поляризация $P_S=2,4$ мкКл/см², остаточная поляризация $P_r=2,1$ мкКл/см²; для гомополимера ПВДФ: максимальное

электрическое поле 1200 кВ/см, коэрцитивное поле $E_C=345$ кВ/см, спонтанная поляризация $P_S=3,4$ мкКл/см², остаточная поляризация $P_r=2,4$ мкКл/см².

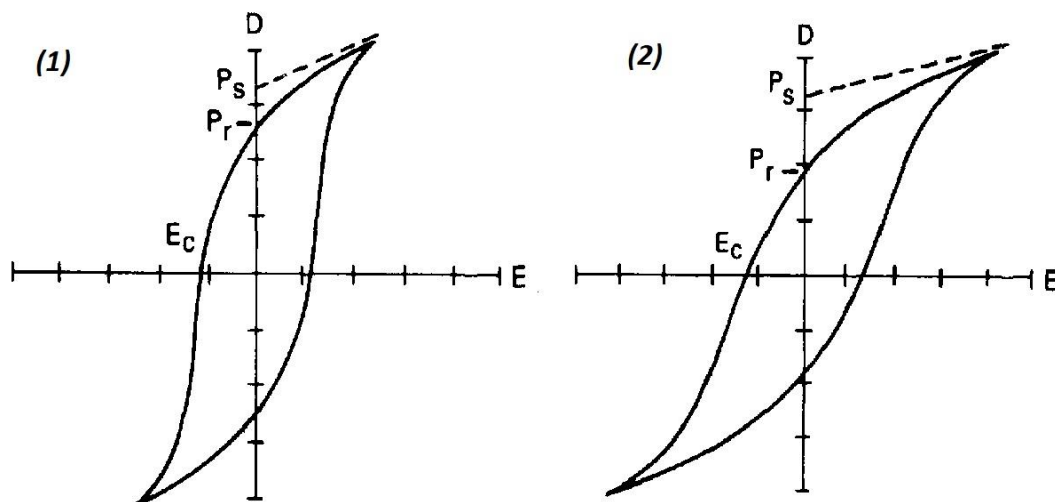


Рисунок 7 – Петля гистерезиса для сополимера П(ВДФ-ТФЭ) (1) и для гомополимера ПВДФ (2) [65]

Петля гистерезиса для сополимера получилась «жестче», чем для чистого полимера. Полученные результаты подтвердили данные работы Мураямо [55] о том, что именно β -фаза в ПВДФ и сополимерах на его основе обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Авторы также исследовали зависимость коэффициента пьезоэлектрического напряжения g_{31} от величины поляризующего поля и толщины пленок (поле менялось от 10 до 70 кВ/см, толщина пленок составляла 100, 175 и 250 мкм), температура поляризации была выше температуры плавления и составляла 130°C. С увеличением поляризующего поля коэффициент пьезоэлектрического напряжения закономерно растет, достигая некоего насыщения при поле выше 50 кВ/см, при этом толщины пленок особого влияния на коэффициент g_{31} не оказывают. В конечном итоге наибольшее значение $g_{31}=40 \times 10^{-3}$ (В·м)/Н (это соответствует пьезоэлектрическому коэффициенту $d_{31}=2$ пКл/Н), что является не особо впечатляющей величиной по сравнению с полученными ранее значениями для ПВДФ, однако целью авторов статьи было не получение наилучших пьезоэлектрических характеристик сополимера ВДФ, а проверка идеи наличия сегнетоэлектричества (и пьезоэлектричества) в сополимерах ВДФ как таковых. Сравним значения параметров, полученных из экспериментальных петель

гистерезиса, с аналогичными параметрами, рассчитанными теоретически согласно дипольной модели, авторы пришли к выводу, что причиной сегнетоэлектричества является дипольный момент каждого звена мономера ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$).

Тасака и Мийята в своей работе [66] исследовали влияние степени кристалличности в П(ВДФ-ТФЭ) на пьезоэлектрические свойства: с ростом степени кристалличности пьезоэлектрическая константа растет.

В работе [67] проводилось комплексное исследование влияния различных условий изготовления (температуры вытяжки) и поляризации (в частности, времени поляризации и температуры поляризации) на пьезоэлектрические свойства сополимера П(ВДФ-ТФЭ). Было установлено, что время поляризации (при контактной поляризации полем напряжённостью 50-650 МВ/м) не должно превышать 30-40 минут, поскольку при дальнейшем увеличении времени поляризации значение пьезомодуля d_{31} выходит на насыщение (порядка 26 пКл/Н). Также был получен результат, что увеличение температуры поляризации приводит к уменьшению значения напряженности электрического поля, при котором происходит тепловой пробой: при температуре поляризации 22°C пробой наступает при напряженности электрического поля выше 650 МВ/м, а при температуре поляризации 80°C – при напряженности электрического поля выше 120 МВ/м. Авторы делают вывод, что применение температуры поляризации выше 80-90°C нецелесообразно, поскольку значение пьезомодуля d_{31} в этом случае опять же выходит на насыщение. Также исследование показало, что с повышением температуры вытяжки пьезомодуль d_{31} пленок снижается.

Охигаши и Хаттори в своей совместной работе [68] предлагают увеличить пьезоэлектрических свойств гомополимера ПВДФ и сополимеров П(ВДФ-ТрФЭ) и П(ВДФ-ТФЭ) путем использования метода кристаллизации при высоких давлениях. Авторы показали, что кристаллизация при высоком давлении является кратчайшим путем для получения кардинально улучшенных пьезоэлектрических свойств полимерных пленок: кристаллизованный при высоком давлении ПВДФ имеет значение коэффициента электромеханической связи $k=0,27$ и сохраняет свою пьезоактивность до температуры 200°C.

Группа ученых из Канады исследовала ПВДФ, поляризованный в поле коронного разряда (после его предварительной вытяжки), на предмет зависимости пьезоэлектрических свойств от условий поляризации [69]. Чтобы обеспечить равномерное распределение заряженных ионов, образующихся в ходе ионизации воздуха вокруг коронирующих электродов (игл), и контролировать потенциал на поверхности пленки, над ПВДФ была закреплена проводящая сетка, на которой поддерживалось постоянное напряжение. После поляризации при различных значениях времени поляризации (от 0 до 60 мин) и напряжения сетки (от 0 до 6 кВ) измерялся пьезомодуль d_{33} . Также проводилось исследование полученных пленок методами ИК-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей для изучения перехода α -фазы в β -фазу при вытяжке. В результате было обнаружено, что время поляризации и величина напряжения на сетке не влияют на характер перехода α -фазы в β -фазу. Пьезомодуль d_{33} растет с увеличением времени поляризации и достигает максимального значения (34 пКл/Н) при времени поляризации 45 мин. Дальнейшее увеличение времени поляризации не оказывает особого влияния на значение пьезомодуля d_{33} . Аналогичная ситуация и с напряжением, подаваемым на сетку: с увеличением напряжения сетки от 0 до 2 кВ пьезомодуль d_{33} растет и достигает максимального значения при напряжении сетки 2 кВ. По мере увеличения напряжения сетки ионы легче проходят через нее, и в результате большее количество ионов достигает образца, что приводит к более высоким значениям пьезомодуля. Однако при более высоком напряжении сетки (больше 3 кВ) сетка сама способна создавать «паразитный» коронный разряд [70], который может привести к слабой ионной бомбардировке сетки и, как следствие, к уменьшению общей поляризации и снижению пьезомодуля d_{33} .

В работе [71] исследовалось электретное состояние в сополимере винилиденфторида с гексафторпропиленом (П(ВДФ-ГФП)). Полимерные пленки П(ВДФ-ГФП) поляризовали в поле коронного разряда в различных температурно-временных режимах. В результате было обнаружено, что оптимальным режимом поляризации является поляризация при температуре 55°C в течение 1 часа (увеличение температуры поляризации приводит к снижению термостабильности

электретного состояния). Также авторы приходят к выводу, что процесс формирования электретного эффекта в ПВДФ обусловлен не только аморфной и кристаллической фазами как таковыми, но и их взаимодействием, проявляющемся в ходе поляризации в поле коронного разряда.

В работе [72] исследовали релаксацию короноэлектретного состояния в П(ВДФ-ГФП). В результате было обнаружено, что в данном материале наблюдается не один, а несколько релаксационных процессов. Это привело авторов к выводу, что в П(ВДФ-ГФП) имеется достаточно широкое распределение диполей по времени релаксации.

Для улучшения механических и электрических свойств в полимерную матрицу П(ВДФ-ТрФЭ) внедряют углеродные нанотрубки (УНТ). Образовавшиеся композиционные материалы П(ВДФ-ТрФЭ)+УНТ обладают более высокой электропроводностью по сравнению с чистым сополимером П(ВДФ-ТрФЭ) за счет проводимости свободных носителей заряда УНТ [73].

Есть исследования влияния одноосной скорости вытяжки на переход α -фазы в β -фазы в ПВДФ [74]. Было показано, что вытяжка с малой скоростью сохраняет присутствие α -фазы, тогда как вытяжка с большой скоростью приводит к получению пленки ПВДФ с почти чистой β -фазой. Между тем быстрое растяжение приводит к образованию более мелких кристаллитов β -фазы.

В работе [75] показано влияние температуры вытяжки на кристаллическую структуру П(ВДФ-ТФЭ). Невытянутые пленки содержат как α -, так и β -фазы. Вытяжка пленок приводит к увеличению доли β -фазы. При этом, несмотря на то что повышение температуры вытяжки не оказывает существенного влияния на количество сегнетоэлектрической β -фазы, стабильность данной сегнетоэлектрической фазы улучшается.

Во всех ранее описанных работах исследовались «гладкие» пленки ПВДФ и сополимеров на его основе. Однако существует сложность получения пленок с токопроводящими электродными слоями по причине слабой адгезии этих пленок к электродным материалам [76]. Поэтому имеются исследования пористых пленок ПВДФ, сформованные с помощью экструзии расплава полимера с последующими

стадиями отжига, одноосного растяжения и термофиксации [77]. Согласно полученным результатам, при увеличении коэффициента одноосной вытяжки ПВДФ растет концентрация образующихся пор и уменьшается содержание β -фазы, т.е. сосуществуют два конкурентных процесса: порообразование и переход α -фазы в β -фазу. При этом уникальное сочетание пористой структуры ПВДФ с высоким содержанием пьезоактивной β -фазы делает такие пленки перспективным материалом, поскольку в них удалось добиться значения пьезомодуля $d_{31}=25$ пКл/Н [78].

Анализ описанных в данном параграфе основных работ, посвященных исследованию пьезоэлектрических и электретных свойств полимерных пленок ПВДФ и сополимеров на его основе, позволяет сделать вывод, что можно добиться достаточно высоких пьезоэлектрических характеристик, которые позволяют применять данные материалы в различных преобразующих устройствах. Однако у исследователей до сих пор нет единого мнения касательно природы возникновения пьезоэлектрического состояния в данных материалах. В связи с этим исследования электрофизических свойств ПВДФ продолжают и не теряют своей актуальности.

Выводы к главе 1.

1. Поливинилиденфторид ПВДФ и его сополимер с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТФЭ) обладают пьезоэлектрическими свойствами, которые проявляются после предварительной вытяжки и поляризации во внешнем электрическом поле.

2. ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) нашли свое широкое применения в различных электроакустических преобразователях (в особенности, в гидрофонах), датчиках, медицине, фильтрах.

3. Исследователи до сих пор не пришли к единому мнению о природе формирования пьезоэлектрического состояния в ПВДФ сополимерах на его основе.

Глава 2. Экспериментальные методы исследования электрофизических свойств полимеров

2.1. Инфракрасная спектроскопия

Метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) является одним из наиболее важных и широко используемых аналитических методов, доступных ученым, работающим в целом ряде областей. ИК-спектроскопия является универсальным методом исследования и может быть использована для получения важной информации обо всем – от хрупких биологических образцов до твердых минералов.

Одним из преимуществ ИК-спектроскопии является возможность применения его для исследования достаточно широкого спектра состояний образцов: жидкости, растворы, пасты, порошки, пленки, волокна, газы (с использованием специальных газовых кювет) и поверхности [79-83].

2.1.1. Основы ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия – метод, в основе которого лежат процессы колебания атомов и молекул. Результирующий спектр обычно получают путем пропускания инфракрасного излучения через образец, после чего определяется поглощенная доля излучения (при определенной энергии). Энергия, при которой появляется любой пик в спектре поглощения, соответствует частоте колебаний части молекулы образца.

Чтобы молекула поглощала инфракрасное излучение, она должна обладать электрическим дипольным моментом, изменяющимся при колебании. Это так называемое «правило отбора» для ИК-спектроскопии. На рисунке 8 показан пример «инфракрасно-активной» молекулы – гетероядерной двухатомной

молекулы. Дипольный момент такой молекулы изменяется по мере расширения и сжатия межатомной связи. В качестве примера «инфракрасно-неактивной» молекулы можно привести гомоядерную двухатомную молекулу, поскольку ее дипольный момент остается нулевым независимо от длины межатомной связи [84].

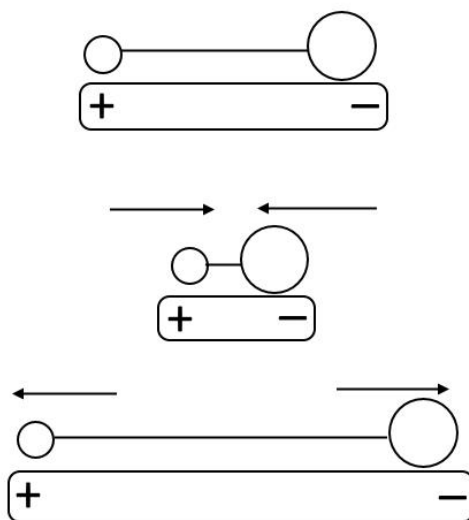


Рисунок 8 – Изменение дипольного момента гетероядерной двухатомной молекулы

Известно, что молекула, которая состоит из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы. В линейной молекуле в общее число степеней свободы суммируется из трех поступательных (молекулы как целой) и двух вращательных (вокруг главных осей) степеней свободы. Оставшиеся $3N-5$ степеней свободы, представляющие собой независимые повторяющиеся движения молекулы, называются нормальными (фундаментальными) колебаниями (модами). Соответственно, в нелинейной молекуле имеется $3N-6$ нормальных колебаний (с учетом трех поступательных и трех вращательных степеней свободы) [84, 85].

Нормальные колебания могут проявляться в изменении длины связи вдоль ее оси (валентные колебания, ν , рисунок 9, а, б) или изменении угла между связями (деформационные колебания, δ , рисунок 9, в). Валентные колебания делятся на симметричные (рисунок 9, а) и асимметричные колебания (рисунок 9, в) [86].

Поглощение молекулой инфракрасного излучения возможно только в том случае, когда данное излучение имеет ту же частоту, что и одно из нормальных колебаний молекулы. В этом случае колебательное движение небольшой части

молекулы увеличивается, в то время как остальная часть молекулы остается неизменной. Таким образом, на ИК-спектрах, в зависимости от строения молекулы, проявляются либо все нормальные колебания, либо их часть [87, 88].

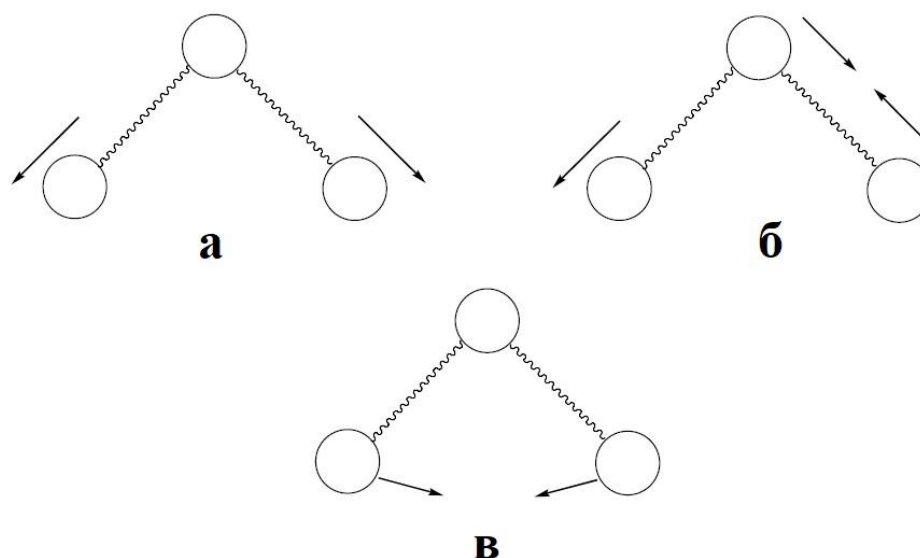


Рисунок 9 – Типы нормальных колебаний: валентные симметричные (а), валентные асимметричные (б) и деформационные (в)

Как было отмечено выше, для того чтобы произошло поглощение ИК-излучения, нормальное колебание должно вызывать изменение дипольного момента молекулы. Чем больше это изменение, тем интенсивнее на спектре будет полоса поглощения.

Даже для довольно простых молекул существует много различных характерных колебаний. Поскольку бóльшая часть колебаний в молекуле связаны между собой (так называемые скелетные колебания – одновременное изменение длин связи или углов между связями), итоговый ИК-спектр получается довольно сложным. Полосы, связанные со скелетными колебаниями, чаще всего соответствуют структуре молекулы в целом, а не конкретной группе внутри молекулы [84].

Существует ряд дополнительных факторов, которые могут усложнить интерпретацию инфракрасных спектров. Эти факторы следует учитывать при изучении спектров, поскольку они могут привести к важным изменениям в спектрах и к неправильной интерпретации полос [84, 85, 87-89]:

1. Обертоны и комбинационные полосы. Полосы обертонов в инфракрасном спектре аналогичны и кратны основной частоте поглощения. Энергетические уровни обертонов инфракрасных мод показаны на рисунке 10. Энергия, необходимая для первого обертона, в два раза больше основной, при условии равномерного распределения энергетических уровней.

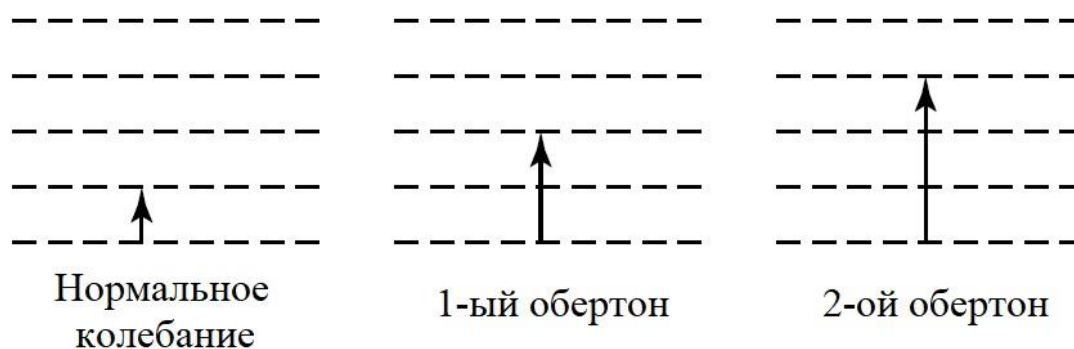


Рисунок 10 – Энергетические уровни для нормального и обертонового инфракрасных диапазонов

Комбинационные (составные) полосы возникают, когда две полосы нормальных колебаний, соответствующие поглощению энергии при частотах ν_1 и ν_2 , поглощают эту энергию одновременно. Результирующая полоса появится при частоте $(\nu_1 + \nu_2)$. Как правило, на ИК-спектрах интенсивность обертонов и комбинационных полос в 10-100 раз ниже, чем интенсивность полос нормальных колебаний [89].

2. Резонанс Ферми. В случаях, когда обертон или комбинационная полоса имеет ту же частоту (или схожую), что и основная частота, на ИК-спектрах появляются две полосы по обе стороны от ожидаемого значения, имеющие примерно одинаковую интенсивность, называемые дублетом Ферми [90]. Описанный эффект максимален при совпадении частот, но он также присутствует при несоответствии в несколько десятков волновых чисел.

3. Скелетные колебания, как было уже сказано, не ограничиваются одной или двумя связями, а затрагивают большую часть углеродного скелета органического соединения. Энергетические уровни смешиваются, что приводит к одинаковому количеству колебательных мод, но с разными частотами, и полосы перестают быть

четко идентифицируемыми. Такая ситуация очень распространена в случаях, когда соседние связи имеют одинаковые частоты. В качестве примера можно привести связи C–C (валентное колебание, растяжение), C–O (валентное колебание, растяжение), C–N (валентное колебание, растяжение), C–H (деформационное маятниковое колебание) и C–H (деформационное веерное колебание) [84].

4. Вращательно-колебательные полосы. При анализе ИК-спектров гетероядерных молекул в газообразном состоянии наблюдается ряд близко расположенных полос. Такая структура ИК-спектра обусловлена возбуждением вращательного движения при колебательном переходе и получила название колебательно-вращательный спектр [91]. Разделение линий, появляющихся в колебательно-вращательном спектре, можно использовать для определения длины связи исследуемой молекулы.

Как правило, в ИК-спектроскопии органических соединений выделяют три области [87]:

1. 4000-2500 см^{-1} – область валентных колебаний простых связей типа X–H: O–H, N–H, C–H, S–H.

2. 2500-1500 см^{-1} . Область валентных колебаний кратных связей типа X=Y и X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N.

3. 1500-500 см^{-1} . Область валентных колебаний простых связей X–Y: C–C, C–N, C–O и деформационных колебаний простых связей X–H: C–H, O–H, N–H.

Помимо исследования структуры материалов, ИК-спектроскопия имеет и другие полезные применения. В случае полимеров метод ИК-спектроскопии позволяет оценить степень кристалличности исследуемых материалов. При переходе полимера из аморфной фазы в кристаллическую на ИК-спектре либо появляются новые полосы поглощения, либо происходит расщепление полос, присутствующих в спектре аморфного материала. Поскольку симметрия молекулы, находящейся в кристаллическом фазе, обычно ниже симметрии такой же свободной молекулы, определенные типы колебаний, неактивные в аморфном полимере, могут быть активными в элементарной ячейке трехмерного или одномерного кристалла [92]. Сравнительный анализ полос поглощения,

относящихся к аморфной и кристаллической фазе полимера, позволяет определить степень кристалличности данного полимера.

2.1.2. ИК-Фурье-спектроскопия

В настоящее время в ИК-спектроскопии преимущественно используют инфракрасные спектрометры с преобразованием Фурье (Фурье-спектрометры), которые значительно улучшили получение инфракрасных спектров. Метода Фурье-спектроскопия основан на интерференции двух лучей с получением интерферограммы (сигнал, создаваемый в зависимости от изменения длины пути между двумя лучами). Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр.

Основные составные части Фурье-спектрометра схематически показаны на рисунке 11. Излучение, выходящее из источника, проходит через интерферометр и образец, после чего регистрируется детектором. После усиления сигнала, при котором фильтром удаляются высокочастотные компоненты, данные преобразуются в цифровой формат аналого-цифровым преобразователем и передаются в компьютер для преобразования Фурье.



Рисунок 11 – Основные составные части Фурье-спектрометра

Наиболее распространенным интерферометром, используемым в Фурье-спектроскопии, является интерферометр Майкельсона, который состоит из двух перпендикулярно расположенных плоских зеркал, одно из которых стационарно, а другое может перемещаться в направлении, перпендикулярном его фронтальной плоскости (рисунок 12). Полупрозрачное зеркало (светоделитель) делит плоскости

двух зеркал пополам. Материал светоделителя выбирается в зависимости от исследуемой области ИК-диапазона. Для среднего или ближнего ИК-излучения светоделитель делают из германия или оксида железа, нанесенных на подложку из бромида калия или йодида цезия [93]. Для дальнего ИК-излучения светоделитель состоит из тонких органических пленок (например, из полиэтилентерефталата) [83].

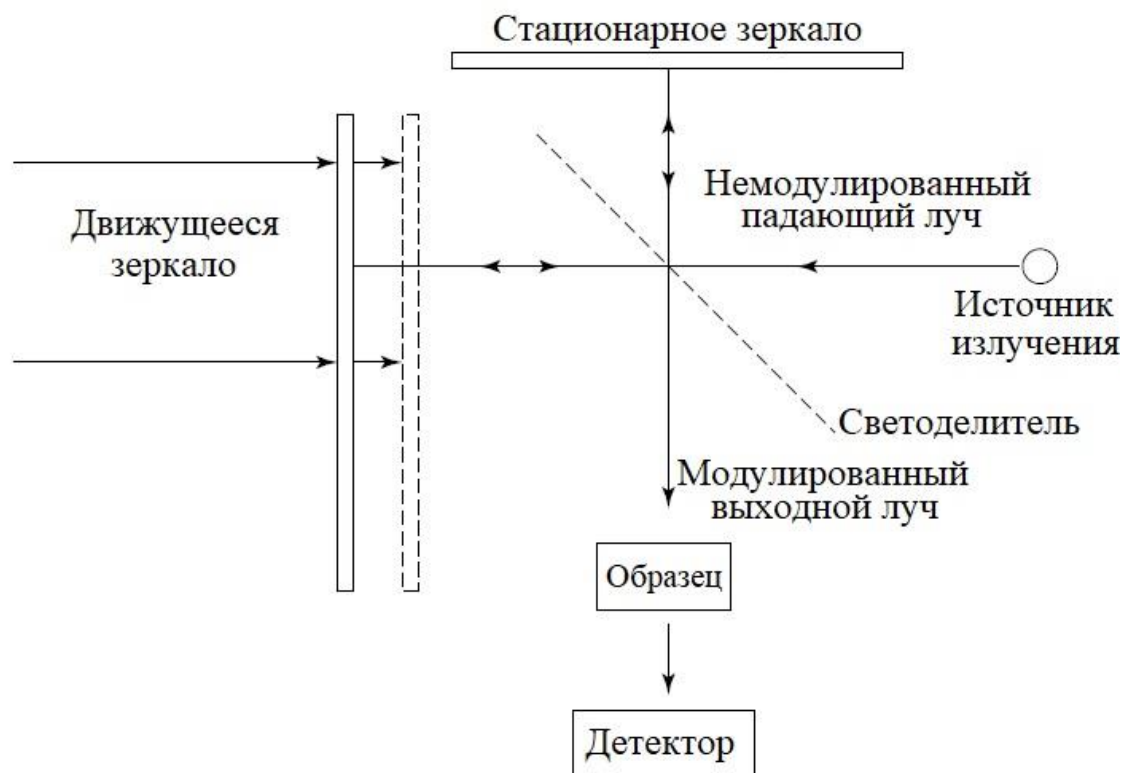


Рисунок 12 – Схема интерферометра Майкельсона

Если коллимированный пучок монохроматического излучения направить через идеальный светоделитель, то 50% падающего излучения отразится на одно из зеркал, а 50% пройдет на другое зеркало. После два луча отражаются от этих зеркал и возвращаются к светоделителю, где они рекомбинируют и интерферируют. 50% луча, отраженного от стационарного зеркала, проходит через светоделитель, а 50 % отражается обратно в направлении источника. Луч, выходящий из интерферометра под углом 90° к падающему лучу, фокусируется на образце и поступает на детектор излучения.

Движущееся зеркало создает разность оптических путей между двумя плечами интерферометра. Результирующая интерференционная картина для

источника монохроматического излучения представляет собой простую функцию косинуса, для источника полихроматического излучения имеет более сложную форму, поскольку содержит всю спектральную информацию о падающем на детектор излучении.

Основные уравнения преобразования Фурье, связывающие интенсивность излучения $I(\delta)$, падающего на детектор, и спектральную плотность мощности $B(\bar{\nu})$ при конкретном волновом числе $\bar{\nu}$, имеют вид [84]:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}, \quad (1)$$

что является одной половиной пары косинус-преобразования Фурье, а другой половиной является:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2)$$

Эти два уравнения взаимопреобразуемы и известны как пара преобразований Фурье. Выражение (1) показывает изменение спектральной плотности мощности в зависимости от разности хода, что является интерференционной картиной. Второе выражение (2) показывает изменение интенсивности в зависимости от волнового числа.

Для получения ИК-спектров использовался Фурье-спектрометр ФСМ 1202. Основные характеристики Фурье-спектрометр ФСМ 1202:

1. спектральный диапазон: 400-7800 см^{-1} ;
2. спектральное разрешение: 0,5 см^{-1} ;
3. отклонение линии 100% пропускания от номинального значения (1950-2050 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1}) не более 0,5 %.

2.1.3. Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

Есть сложности при исследовании методом пропускания некоторых материалов, поскольку они рассеивают любой падающий на них свет. В подобных

случаях используется метод, известный как спектроскопия нарушенного (ослабленного) полного внутреннего отражения (НПВО). Основным преимуществом НПВО-спектроскопии являются возможность исследования спектров сильно поглощающих материалов и тонких пленок.

В НПВО-спектроскопии используется явление полного внутреннего отражения (рисунок 13). Пучок излучения, попадающий в кристалл, испытывает полное внутреннее отражение, когда угол падения на границе между образцом и кристаллом θ больше критического угла θ_0 (который зависит от показателей преломления двух поверхностей: $\sin \theta_0 = n_2/n_1$). Луч проникает на долю длины волны через поверхность образца (порядка 1-10 мкм), и когда образец находится в тесном контакте с отражающей поверхностью, луч теряет энергию на той длине волны, на которой материал поглощает. Таким образом, внутреннее отражение получается ослабленным (нарушенным), поэтому метод и получил свое такое название. Результирующее ослабленное излучение измеряется и отображается спектрометром как функция длины волны, что дает спектральные характеристики поглощения образца.

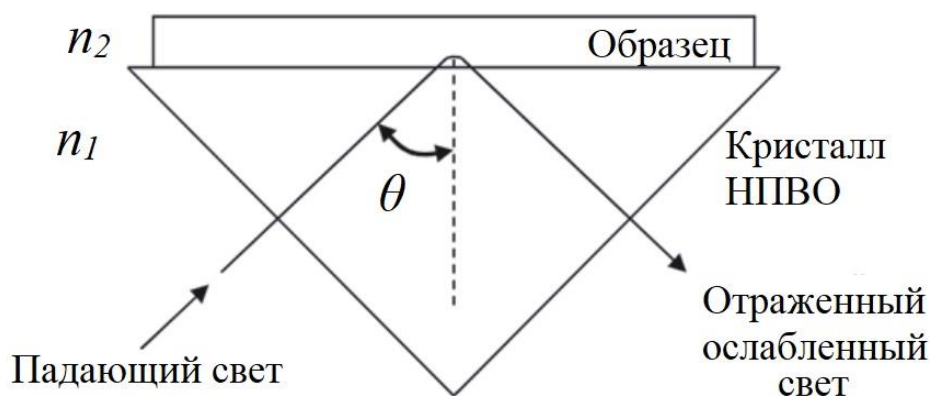


Рисунок 13 – Схема явления НПВО

Глубина проникновения $d_{\text{пр}}$ излучения в НПВО-спектроскопии зависит от длины волны λ , относительного показателя преломления и угла падающего излучения θ [94]:

$$d_{\text{пр}} = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (3)$$

Приближенное выражение для интенсивности I отраженного излучения имеет вид:

$$I = I_0 \exp(-\alpha C d_{\text{эфф}}), \quad (4)$$

где α -показатель поглощения, C – концентрация поглощающих частиц, $d_{\text{эфф}}$ – эффективная толщина поглощающей среды.

Материалы, используемые в призмах НПВО, должны быть прозрачными в ИК-области и обладать очень высоким коэффициентом преломления. К таким материалам относятся селенид цинка ZnSe ($n=2,4$), германий Ge ($n=4,0$), кремний Si ($n=3,4$) и алмаз ($n=2,4$) [95, 96].

2.2. Метод термостимулированных токов короткого замыкания

Метод термостимулированных токов короткого замыкания (ТСТ КЗ) относится к методам термоактивационной спектроскопии. Термоактивационная спектроскопия основана на исследовании перехода вещества из термодинамически неравновесного состояния в равновесное при изменении температуры объекта по определенному закону. В случае метода ТСТ КЗ такой переход проявляется возникновением во внешней цепи электрического тока [97].

Для исследования объекта (диэлектрика) методом ТСТ КЗ в нем предварительно необходимо создать поляризованное (электретное) состояние. Одним из способов создания электретного состояния является поляризация во внешнем электрическом поле при повышенной температуре с выдержкой в течение определенного времени. Затем объект охлаждают, при этом внешнее электрическое поле остается. Таким образом, поляризованное состояние в диэлектрике как бы «замораживается» [97, 98]. Заполяризованные данным способом электреты называют термоэлектретами.

Еще один вариант создания электретного состояния в диэлектрике – это инжекция заряда в объект с помощью поля коронного разряда (так называемое короноэлектретное состояние). Данный метод широко используется при

поляризации полимерных пленок ПВДФ и его сополимеров, поскольку позволяет поляризовать пленки большой площади, что полезно для дальнейшего применения в промышленных областях [99-101].

При описании электретного состояния диэлектриков часто используют термины «гетерозаряд» и «гомозаряд». Гетерозарядом называют возникающий на поверхности электрета заряд, противоположный по знаку полярности поляризующего электрода. В случае, когда знак образовавшегося на поверхности диэлектрика заряда совпадает с полярностью поляризующего электрода, говорят о гомозаряде [102, 103].

Таким образом, в случае формирования термоэлектретного состояния на поверхности диэлектрика образуется гетерозаряд. В случае же создания короноэлектретного состояния на поверхности объекта возникает гомозаряд, поскольку инжектируемый заряд, как правило, захватывается ловушками на поверхности диэлектрика, и обладает зарядом того же знака, что и коронирующий электрод.

Заполяризованный тем или иным способом диэлектрик помещают между двумя электродами (т.е. закорачивают) и подвергают нагреву по определенному закону (как правило, линейному). При нагреве происходит явление термостимулированной деполяризации: с увеличением температуры носители заряда получают дополнительную энергию и меняют свое положение в пространстве, вследствие чего во внешней цепи протекает деполяризационный ток.

Итоговый результат исследования диэлектрика методом ТСТ КЗ представляет собой график зависимости тока деполяризации от температуры. На графике наблюдается набор пиков, форма и положение которых дают информацию о механизмах электрической релаксации и параметрах электрически активных дефектов (ЭАД) в объекте. Основными искомыми параметрами являются энергия активации W (потенциальный барьер, который преодолевает частица) и частотный фактор ω (частота попыток частицы покинуть потенциальную яму).

2.2.1. Основы теории термостимулированных токов короткого замыкания

Временная зависимость плотности тока деполяризации в однородном заряженном диэлектрике (для одномерного случая) может быть описана следующим выражением [97, 105]:

$$j(t) = \lambda(t)E(x, t) + q\mu n(x, t)E(x, t) - qD \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t}, \quad (5)$$

где $\lambda(t)$ – объемная равновесная проводимость диэлектрика; $E(x, t)$ – напряженность электрического поля внутри диэлектрика (на расстоянии x от первого электрода) в момент времени t ; q , μ , n – соответственно заряд, подвижность и концентрация свободных носителей избыточного (стороннего) заряда; D – коэффициент диффузии; ε – высокочастотная диэлектрическая проницаемость диэлектрика без учета влияния полярных молекул; ε_0 – электрическая постоянная; $P(t)$ – дипольная поляризация диэлектрика.

В выражении (5) первый член описывает ток, обусловленный равновесной объемной проводимостью диэлектрика; второй – ток проводимости, обусловленный дрейфом во внутреннем поле неравновесных носителей заряда, возникающих в процессе разрядки диэлектрика; третий член – ток проводимости, обусловленный диффузией неравновесных носителей заряда; четвертый – ток смещения, обусловленный изменением внутреннего электрического поля (без учета влияния ориентации диполей); пятый – ток смещения, обусловленный разориентацией диполей [105].

Последний член выражения (5) следует учитывать только в случае, если в составе диэлектрика имеются структурные элементы, обладающие дипольным моментом. Тогда, в приближении не очень сильных полей (т.е. $pE_p \ll kT_p$, где p – дипольный момент, E_p – поляризующее поле, k – постоянная Больцмана, T_p – температура поляризации) выражение для температурной зависимости тока деполяризации, обусловленного разориентацией диполей, принимает вид [97]:

$$j(T) = -\omega_d P_0 \exp \left[-\frac{W_d}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp \left(-\frac{W_d}{kT'} \right) dT' \right], \quad (6)$$

где ω_d – частотный фактор разориентации диполей, P_0 – начальная поляризация диэлектрика, W_d – энергия активации разориентации диполей, β – скорость линейного нагрева (в случае изменения температуры по линейному закону $T(t) = T_0 + \beta t$, где T_0 – начальная температура диэлектрика).

Если в исследуемом диэлектрике полярные структуры отсутствуют (т.е. $P = 0$), то можно применить ряд приближений:

1. Дрейфовое приближение. Интегрируя выражение (5) по координате от 0 до L (толщина диэлектрика) и учитывая условие короткого замыкания цепи ($\int_0^L E(x, t) dx = 0$), можно получить итоговое выражение для тока деполяризации [104]:

$$j(T) = \frac{q\mu}{L} \int_0^L n(x, t) E(x, t) dx - \frac{qD}{L} [n(0, t) - n(L, t)]. \quad (7)$$

Получается, что в однородном диэлектрике равновесная объемная проводимость вклад в ток короткого замыкания не дает. Первое слагаемое в выражении (7) соответствует усредненному значению дрейфовой компоненты неравновесного тока проводимости [104]:

$$\langle j_{dr} \rangle = \frac{q\mu}{L} \int_0^L n(x, t) E(x, t) dx, \quad (8)$$

а второе слагаемое в выражении (7) определяет усредненное значение диффузионной компоненты неравновесного тока проводимости [104]:

$$\langle j_{dif} \rangle = -\frac{qD}{L} [n(0, t) - n(L, t)]. \quad (8)$$

Поскольку $E \sim n$, то $\langle j_{dr} \rangle \sim n^2$, тогда как $\langle j_{dif} \rangle \sim n$, то с увеличением концентрации стороннего заряда вклад дрейфовой компоненты в ток деполяризации растет. Дрейфовое приближение заключается в том, что

диффузионной компонентой неравновесного тока проводимости для практически важных случаев можно пренебречь, т.е. $j \cong \langle j_{dr} \rangle$ [98].

2. Приближение прямоугольного неоднородного пространственного распределения стороннего заряда (рисунок 14).

3. Квазистационарное приближение:

$$n \ll n_t; \frac{dn}{dt} \ll \frac{dn_t}{dt}, \quad (9)$$

где n – концентрация свободных носителей стороннего заряда, n_t – концентрация носителей заряда, захваченных на ловушки.

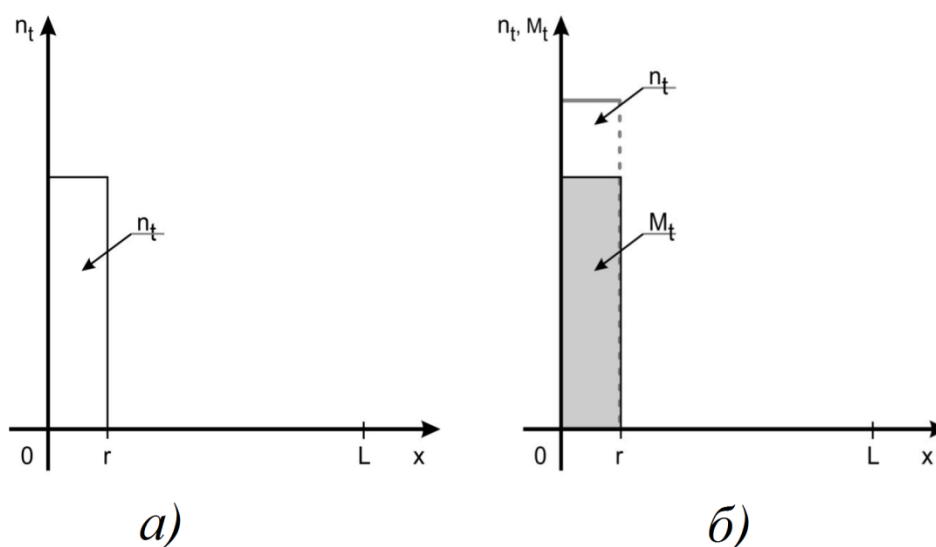


Рисунок 14 – Модель прямоугольного пространственного распределения локализованного стороннего заряда: а) в диэлектрике имеются только опустошающиеся в процессе деполяризации ловушки для носителей заряда (концентрация носителей заряда на ловушках n_t); б) в диэлектрике помимо опустошающихся ловушек (концентрация носителей заряда на этих ловушках n_t) имеются и более глубокие ловушки, неопустошаемые в процессе деполяризации (фиксированный заряд с концентрацией $M_t = \text{const}$). r – толщина области локализации стороннего заряда, L – толщина диэлектрика [105]

Рассматривая случай кинетики релаксации первого порядка (т.е. $\frac{dn_t}{dt} \sim n_t$) и применяя все три вышеуказанных приближения, выражение для температурной зависимости деполяризационного тока принимает вид:

$$j(T) = j_0 \exp \left[-\frac{W_t}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_e}{\beta} \exp \left(-\frac{W_t}{kT'} \right) dT' \right], \quad (10)$$

где W_t – энергия активации ловушек, захвативших носители заряда, ω_e – эффективный частотный фактор, захвативших носители заряда, а коэффициент j_0 выражается следующим образом:

$$j_0 = \frac{qr^2}{2L} \left(1 - \frac{r}{L} \right) \omega_e n_{t_0}, \quad (11)$$

где r – толщина области локализации стороннего заряда, n_{t_0} – концентрация носителей заряда на ловушках в начальный момент времени.

Когда реализуется слабый перезахват (количество освобождающихся из ловушек носителей заряда намного превышает число носителей заряда, захватываемых на ловушки), в выражениях (10) и (11) присутствует просто частотный фактор ловушек ω_i : $\omega_e = \omega_t$. В случае сильного перезахвата (когда практически все освобождающиеся носители заряда вновь захватываются на ловушки) выражение для эффективного частотного фактора имеет вид [98]:

$$\omega_e = \omega_t \frac{\tau_t}{\tau_{f_0}}, \quad (12)$$

где τ_t – время захвата носителей заряда на ловушки, τ_{f_0} – время пролета сторонних носителей заряда во внутреннем поле в начальный момент времени.

Если сравнить выражения тока деполяризации для дипольной поляризации (6) и тока, обусловленного захватом сторонних носителей заряда ловушками (10), видно, что они идентичны. Соответственно, может возникнуть трудность интерпретации полученных экспериментальных данных.

Чтобы интерпретировать корректно полученные экспериментальные данные, можно исследовать влияние условий поляризации (времени поляризации τ_p , напряженности поляризующего поля E_p и температуры поляризации T_p) на

величину пика тока деполяризации (j_m). В таблице 2.1 приведены наблюдаемые зависимости величины пика ТСТ КЗ от различных вариаций изменения условий поляризации в случае дипольной поляризации и объемно-зарядовой (т. е. захвата носителей заряда ловушками).

Данные, представленные в таблице 3, позволяют путем изменения условий поляризации определять, какой именно механизм поляризации осуществлялся в процессе подготовки электретоного состояния диэлектрика – дипольная поляризация или же объемно-зарядовая (захват носителей заряда ловушками).

Таблица 3 – Характерные зависимости величины максимума пика ТСТ КЗ при различных вариациях условий поляризации для дипольной и объемно-зарядовой поляризаций, ✓ – экспериментально наблюдаемая зависимость [98]

№ вариации	Варьируемый параметр поляризации	τ_p		E_p		T_p		
		$I_m \sim \tau_p$	$I_m \cong \text{const}$	$I_m \sim E_p$	$I_m \sim E_p^2$	$I_m \sim \exp\left(-\frac{W}{kT_p}\right)$	$I_m \cong \text{const}$	$I_m \sim T_p^{-1}$
1	Дипольная поляризация	✓		✓		✓		
2			✓	✓				✓
3	Объемно-зарядовая поляризация (захват носителей заряда ловушками)	✓			✓	✓		
4			✓	✓			✓	

2.2.2. Способы обработки экспериментальных кривых термостимулированных токов короткого замыкания.

Существует ряд методов, позволяющих определить параметры ЭАД (в частности, энергию активации W и частотный фактор ω) по кривым ТСТ КЗ в режиме линейного нагрева.

1. Исторически одним из первых способов вычисления энергии активации ЭАД является способ температурного положения пика. Было обнаружено, что энергия активации прямо пропорциональна температуре максимума пика тока деполяризации:

$$W = AkT_m. \quad (13)$$

Одна из первых оценок дала значение параметра $A \approx 25$ [99]. Однако дальнейшие исследования показали, что коэффициент A зависит от значений эффективного частотного фактора и скорости нагрева, поэтому величина коэффициента может сильно варьироваться в интервале 15-30 [98]. Погрешность способа температурного положения пика может достигать 100%. Таким образом, данный способ обработки экспериментальной кривой ТСТ КЗ может быть применен лишь для грубой оценки величины энергии активации ЭАД.

2. Еще один из способов вычисления энергии активации ЭАД – метод начального подъема (способ Гарлика-Гибсона), заключающийся в построении начального участка максимума ТСТ КЗ в координатах Аррениуса: $\ln I = f(1/kT)$. В области $I(T) \leq 0,3I_m$ температурная зависимость ТСТ КЗ, построенная в координатах Аррениуса, линеаризуется, и наклон прямой позволяет дать значение энергии активации (со знаком «минус») [105]. Преимущество метода начального подъема заключается в том, что погрешность данного метода обычно не превышает 2-3% [98]. Однако на результат может сильно влиять фоновый ток.

3. В основе метода варьирования скорости нагрева лежит зависимость положения максимума ТСТ КЗ от скорости нагрева: чем больше скорость, тем выше температура максимума пика тока. Тогда, зная температурные положения

максимума тока ТСТ КЗ T_1 и T_2 при различных скоростях нагрева β_1 и β_2 соответственно, можно рассчитать значение энергии активации [98]:

$$W = \frac{kT_1T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \left(\frac{\beta_1 T_2^2}{\beta_2 T_1^2} \right), \quad (14)$$

а значение частотного фактора:

$$\omega = \frac{W\beta_1}{kT_1^2} \exp \left(\frac{W}{kT_1} \right) = \frac{W\beta_2}{kT_2^2} \exp \left(\frac{W}{kT_2} \right). \quad (15)$$

Погрешность определения энергии активации ЭАД методом варьирования скорости нагрева составляет около 5%.

4. Стоит отметить, что все три описанных выше метода определения параметров ЭАД хорошо применимы в случае, когда в исследуемом объекте имеется один сорт дефектов. Однако реальные объекты исследования часто имеют набор различных дефектов, что на кривых ТСТ КЗ проявляется в виде суперпозиции пиков. Если пики сильно перекрываются, применение описанных методов для нахождения параметров ЭАД приводит к большим ошибкам или вовсе невозможно.

В общем случае температурную зависимость $j(T)$ можно описать следующим образом [105]:

$$j(T) = \int_0^{\infty} G(W) \exp \left[-\frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{\omega_e}{\beta} \exp \left(-\frac{W}{kT'} \right) dT' \right] dW, \quad (16)$$

где $G(W)$ – функция распределения ЭАД по энергии активации. По экспериментальной температурной зависимости ТСТ КЗ необходимо восстановить функцию $G(W)$. Уравнение (16) относится к неоднородным интегральным уравнениям Фредгольма первого рода. Для таких уравнений характерна некорректность по Адамару, которая проявляется в том, что даже малым отклонениям измеряемой функции $j(T)$ может соответствовать большое отклонение искомой функции $G(W)$ [98].

В операторной форме уравнение (16) можно записать в виде [98]:

$$\hat{L}G = j, \quad (17)$$

где \hat{L} – линейный интегральный оператор, G – искомая функция распределения ЭАД по энергии активации, j – экспериментально измеренный ток деполяризации.

В таком случае параметры ЭАД находят с помощью численного метода слабой регуляризации Тихонова [108]. Вместо уравнения (17) предлагается решать уравнение следующего вида [98]:

$$\hat{L}G^\alpha + \alpha G^\alpha = j, \quad (18)$$

Здесь α – параметр регуляризации, G^α – отрегулированное решение.

Параметр α подбирается в процессе отладки программы: сначала задается тестовая функция распределения ЭАД G , для которой решается прямая задача (находится температурная зависимость ТСТ КЗ). По рассчитанной температурной зависимости ТСТ КЗ решается обратная задача – находится функция распределения G^α . Параметр α выбирается таким образом, чтобы найденная функция распределения G^α максимально совпадала с первоначальной заданной функцией G . По восстановленной функции G^α рассчитывается температурная зависимость тока j^α [98].

Восстановление функции распределения по энергии активации $G(W)$ возможно только в случае заранее известного значения частотного фактора. Поскольку заранее частотный фактор не известен, выбирают некоторое значение частотного фактора и сопоставляют численно восстановленные энергетические спектры для двух различных скоростей нагрева одного и того же образца (при прочих равных условиях). В случае корректно выбранного значения частотного фактора энергетические спектры не должны различаться для разных скоростей нагревания. Различие восстановленных энергетических спектров говорит о необходимости подобрать иное значение частотного фактора. Погрешность энергии активации ЭАД, вычисленной методом слабой регуляризации Тихонова, не превышает 5% [105]. Таким образом, с помощью данного метода можно с большой степенью вероятности определить параметры ЭАД, имеющих сложное энергетическое распределение.

2.2.3. Установка для исследования термостимулированных токов короткого замыкания

Измерения ТСТ КЗ проводились на установке TSC II фирмы Setaram. Схема установки представлена на рисунке 15.

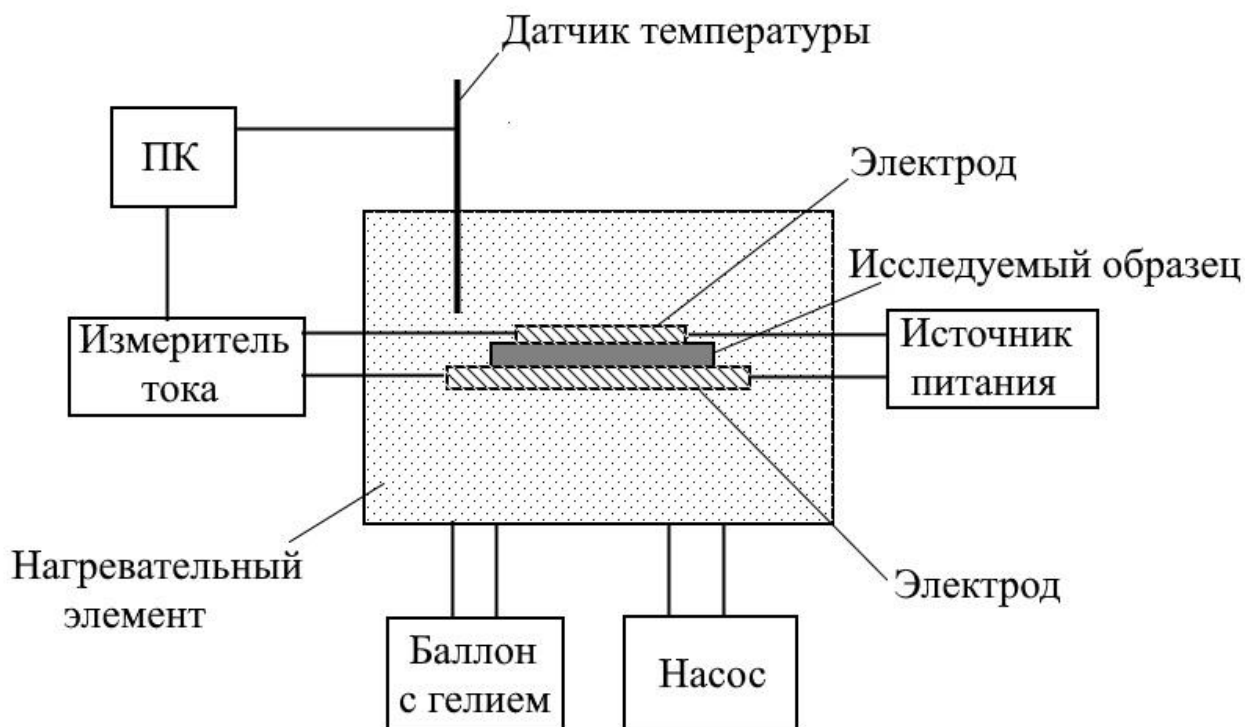


Рисунок 15 – Схема установки для измерения ТСТ КЗ

Образец, подвергшийся предварительной поляризации в поле коронного разряда, помещают между двух электродов и подвергают линейному нагреву с помощью нагревательного элемента. Температура контролируется с помощью датчика температуры. Термостимулированный ток короткого замыкания измеряется с помощью электрометра Keithley 6517E (инструментальная погрешность 1%). Все измерения проводятся в атмосфере газообразного гелия.

Основные технические характеристики установки TSC II:

1. диапазон изменения температур: $-150 \div 400$ °С;
2. точность измерения температуры: 0,1%;
3. диапазон измерения токов: $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ А \div $\pm 1 \cdot 10^{-16}$ А;

4. разрешающая способность: $1 \cdot 10^{-17}$ А;
5. диапазон скорости нагревания (охлаждения): $0,1 \div 20$ °С/мин.

2.3. Метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала

Метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) также, как и метод ТСТ КЗ, относится к группе методов термоактивационной спектроскопии. Однако, в отличие от метода ТСТ КЗ, в ТСРПП измерения проводятся в режиме разомкнутой цепи (т.е. $j = 0$) [108]. В методе ТСРПП измеряется изменение поверхностного потенциала предварительно заполяризованного образца при его нагреве (в линейном режиме). Итоговый результат исследования диэлектрика методом ТСРПП представляет собой график зависимости поверхностного потенциала от температуры. Как правило, предварительная поляризация диэлектрика осуществляется с помощью поля коронного разряда.

2.3.1. Теоретические основы метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала

Вернемся к уравнению (5) для плотности тока в однородном заряженном диэлектрике. Принимая, что суммарный ток и потенциал одной из поверхностей диэлектрика равны нулю ($j = 0$, $V(0) = 0$), а также учитывая соотношение между разностью потенциалов и напряженностью электрического поля:

$$\Delta V = - \int_0^L E(x, t) dx, \quad (19)$$

можно преобразовать уравнение (5) к следующему виду:

$$\frac{d(CV)}{dT} + \frac{V}{R} = S(\langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle) + S \frac{dP}{dT}, \quad (20)$$

где $C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L}$ – емкость образца (без учета вклада дипольной поляризации); $R = \frac{L}{\lambda S}$ – сопротивление образца, обусловленное равновесной объемной проводимостью; S – площадь образца, $\langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle$ – усредненная плотность неравновесного тока проводимости, обусловленного опустошением ловушек; $\frac{dP}{dT}$ – плотность тока смещения, обусловленного разориентацией полярных структур в диэлектрике [108].

Рассмотрим далее три частных случая решения уравнения (20):

1. Предположим, что в исследуемом диэлектрике отсутствуют структурные группы, обладающие дипольным моментом, т. е. $P = 0$. При этом сторонний заряд захвачен на такие глубокие ловушки, что вкладом неравновесного тока проводимости можно пренебречь, поскольку ловушки, захватившие сторонний заряд, в процессе нагрева практически не опустошаются (в пределах рассматриваемого диапазона температур). Тогда $\langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle \approx 0$. В этом случае уравнение (20) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{d(CV)}{dt} + \frac{V}{R} = 0. \quad (21)$$

При условии, что в процессе измерения ТСРПП емкость образца практически не изменяется, а нагрев происходит по линейному закону ($T(t) = T_0 + \beta t$, где T_0 – начальная температура образца, β – скорость нагрева), решение уравнения (21) имеет вид:

$$V(T) = V_0 \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{\omega_\mu}{\beta} \exp \left(- \frac{W_\lambda}{kT'} \right) dT' \right]. \quad (22)$$

Здесь $\omega_\mu = \frac{\lambda_0}{\varepsilon\varepsilon_0}$ – частотный фактор диффузионно-дрейфовой релаксации; W_λ – энергия активации объемной равновесной проводимости.

Итак, выражение (22) описывает температурную зависимость поверхностного потенциала, обусловленную нейтрализацией заряда, захваченного глубокими ловушками, за счет равновесной проводимости диэлектрика. На

рисунке 16, а приведен вид кривой спада поверхностного потенциала для данного случая: на начальном участке температур поверхностный потенциал практически не меняется, а около некоторой температуры $T_{кр}$ происходит его спад. При этом спад потенциала происходит не зависит от того, заряд какого знака был внесен в диэлектрик в процессе поляризации.

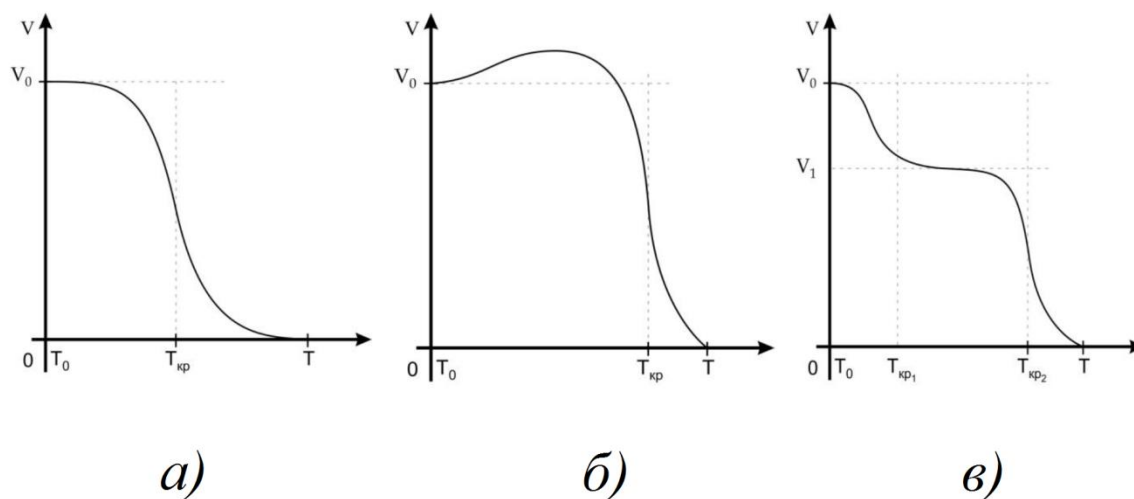


Рисунок 16 – Температурные зависимости ТСРПП: а) спад потенциала обусловлен нейтрализацией заряда, захваченного глубокими ловушками, за счет равновесной проводимости диэлектрика ($C \approx \text{const}$); б) возрастание потенциала на начальном участке обусловлено уменьшением емкости образца при нагревании ($C \neq \text{const}$); в) низкотемпературный участок спада потенциала обусловлен ориентацией полярных образований в диэлектрике во внутреннем поле стороннего заряда [105]

Если же в начальном диапазоне температур (ниже $T_{кр}$) в исследуемом диэлектрике происходят изменения структуры или какие-либо другие превращения, приводящие к изменению емкости образца, это также может сказаться на изменении поверхностного потенциала. При достаточно большом значении $T_{кр}$ и при уменьшении емкости ($\frac{dC}{dT} < 0$) возможно увеличение значения поверхностного потенциала с ростом температуры (рисунок 16, б) [108].

2. Рассмотрим случай, когда в диэлектрике, как и в первом случае, есть носители заряда, захваченные на такие глубокие ловушки, что они не опустошаются в рассматриваемом диапазоне температур (т.е. $\langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle \approx 0$).

Однако в исследуемом диэлектрике, в отличие от первого случая, имеются также полярные группы и может происходить дипольная поляризация, т.е. $P \neq 0$. Тогда изначальное уравнение (20) (с учетом $C \approx \text{const}$ и режима линейного нагрева) примет следующий вид [108]:

$$\frac{dV}{dT} + \frac{V}{\beta\tau_\mu} = \frac{S}{C} \frac{dP}{dT}, \quad (23)$$

где $\tau_\mu = RC = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\lambda}$ – время максвелловской релаксации.

С учетом ряда допущений, решение уравнения (23) можно получить в виде [108]:

$$V(T) = \frac{S}{C} (\sigma_0 - P_0) \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{\omega_\mu}{\beta} \exp \left(- \frac{W_\lambda}{kT'} \right) dT' \right] + \frac{S}{C} P_0 \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{\omega_d}{\beta} \exp \left(- \frac{W_d}{kT'} \right) dT' \right]. \quad (24)$$

В выражении (24) P_0 ($P_0 \leq \sigma_0$) определяет количество полярных структур, ориентированных во внутреннем поле стороннего заряда. Если концентрация полярных структур достаточно велика (т.е. $P_0 = \sigma_0$), то их ориентация во внутреннем поле стороннего заряда полностью экранирует это поле, и потенциал спадает до нуля в районе критической температуры. Если же концентрация диполей не очень велика ($P_0 < \sigma_0$), спад потенциала имеет двухступенчатый характер (рисунок 16, в): в районе $T_{кр1}$ происходит уменьшение потенциала за счет доориентации диполей во внутреннем поле стороннего заряда, а в районе $T_{кр2}$ происходит нейтрализация оставшегося электрического поля за счет объемной равновесной проводимости. При этом характер спада поверхностного потенциала не зависит от полярности коронирующего электрода (при поляризации диэлектрика).

3. Теперь рассмотрим случай, когда в диэлектрике отсутствует дипольная поляризация ($P = 0$), а в процессе нагревания происходит освобождение

захваченного заряда из ловушек. Тогда общее уравнения ТСРПП (20) будет иметь вид:

$$\frac{dV}{dT} + \frac{V}{\beta\tau_\mu} = \frac{S}{\beta C} (\langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle). \quad (25)$$

Если время максвелловской релаксации τ_μ достаточно велико (т.е. равновесная проводимость мала), уравнение (25) преобразуется:

$$\frac{dV}{dT} \approx \frac{S}{\beta C} (\langle j_{dr} \rangle + \langle j_{dif} \rangle). \quad (26)$$

В таком случае производная по температуре ТСРПП по своей форме будет повторять ход температурной зависимости ТСТ КЗ [108]. Однако при измерении ТСТ КЗ (в режиме короткого замыкания) заряд, освободившийся из ловушек, преимущественно дрейфует к ближайшему электроду и уходит в него. При измерении ТСРПП (в режиме разомкнутой цепи) заряд, наоборот, мигрирует вглубь диэлектрика [98]. Следовательно, данные ТСТ КЗ дают информацию о ловушках, расположенных в приповерхностной области, а данные ТСРПП – о ловушках, находящихся в объеме диэлектрика.

Поскольку ловушки для отрицательных и положительных носителей заряда могут иметь разные параметры (энергию активации и частотный фактор), то характер спада поверхностного потенциала (и, соответственно, температурное положение пиков ТСТ КЗ) в таком случае может быть различным в зависимости от полярности коронирующего электрода.

2.3.2. Установка для исследования термостимулированной релаксации поверхностного потенциала

Схематическое изображение установки по измерению ТСРПП представлено на рисунке 17.

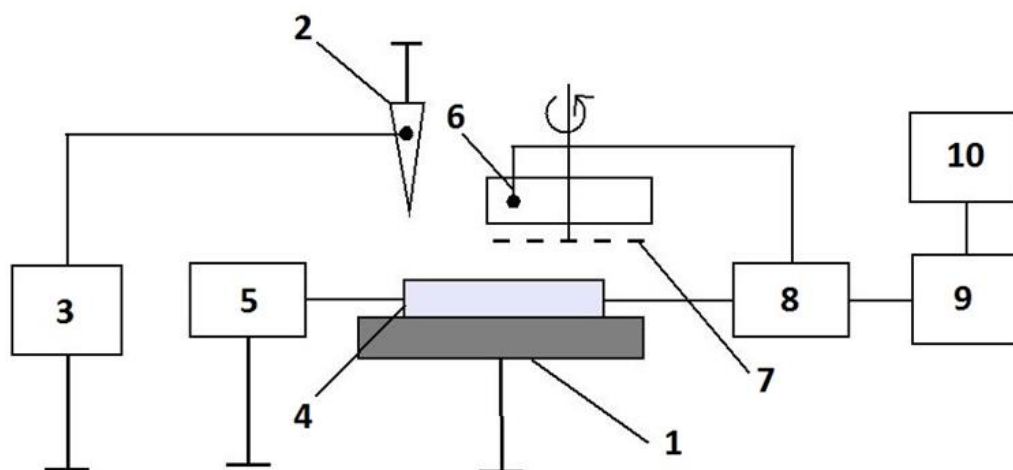


Рисунок 17 – Схема установки для поляризации образцов и измерения ТСРП: 1 – столик, 2 – коротрон, 3 – источник постоянного напряжения, 4 – электрическая печь, 5 – источник питания для нагревания электрической печи, 6 – бесконтактный измеритель потенциала, 7 – вращающийся диск с отверстиями, 8 – цифровой вольтметр, 9 – аналогово-цифровой преобразователь, 10 - ПК

Поляризация образца происходит в поле коронного разряда с помощью коротрона в форме иглы, подключённого к источнику постоянного напряжения, в поле положительного и отрицательного коронного разряда. Температура печи контролируется с помощью термопары хромель-копель (относительная погрешность составляет 3%). С помощью бесконтактного измерителя потенциала фиксируется значение поверхностного потенциала образца (относительная погрешность составляет 5%). Диск с отверстиями во время измерения потенциала вращается параллельно плоскости поверхности столика. Это позволяет учесть в измеренном значении потенциала составляющую потенциала окружающей среды.

Таким образом, экспериментальные данные представляют собой зависимость поверхностного потенциала от температуры, а также зависимость температуры от времени (с целью контроля линейного режима нагрева).

2.4. Определение пьезоэлектрических характеристик кристаллов и полимеров

2.4.1. Пьезоэлектрический эффект в кристаллах и полимерах

Явление пьезоэффекта заключается в наличии в диэлектрике взаимосвязи между электрической поляризацией и упругой деформации. Различают прямой и обратный пьезоэффект. При прямом пьезоэффекте в диэлектрике возникает электрическая поляризация под действием приложенных механических упругих напряжений, а при обратном пьезоэффекте в диэлектрике под действием электрического поля возникает упругая деформация [109]. Диэлектрики, в которых наблюдается прямой пьезоэффект, всегда обладают и обратным пьезоэффектом.

Впервые прямой пьезоэффект был обнаружен в 1880 году братьями Кюри в монокристаллах кварца и турмалина [110]. Для наличия в нем пьезоэффекта кристалл должен отвечать следующему требованию: в кристалле должен отсутствовать центр симметрии [109]. Материалы, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, называют пьезоэлектриками.

Рассмотрим явление пьезоэффекта на примере кварца SiO_2 (α -кварц). В элементарной гексагональной ячейке кварца чередуются отрицательные и положительные ионы.

В условиях отсутствия внешних механических напряжений дипольный момент ячейки является нулевым (рисунок 18, а). Под действием внешнего механического воздействия ячейка растягивается (рисунок 18, б) или сжимается (рисунок 18, в). Возникающий при этом дипольный момент P равен (в одномерном случае) [109]:

$$P = \pm q \cdot \Delta a, \quad (27)$$

где q – заряд ионов, Δa – растяжение (знак «+») либо сжатие (знак «-») ячейки. Изменение линейных размеров Δa приводит к возникновению на противоположных гранях кристалла электрического заряд разных знаков.

Пьезоэффект является анизотропным явлением, поскольку возникающая деформация по разным направлениям внутри кристалла может приводить к различным значениям поляризации [109]. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в общем случае электромеханические свойства пьезоэлектриков являются тензорными величинами.

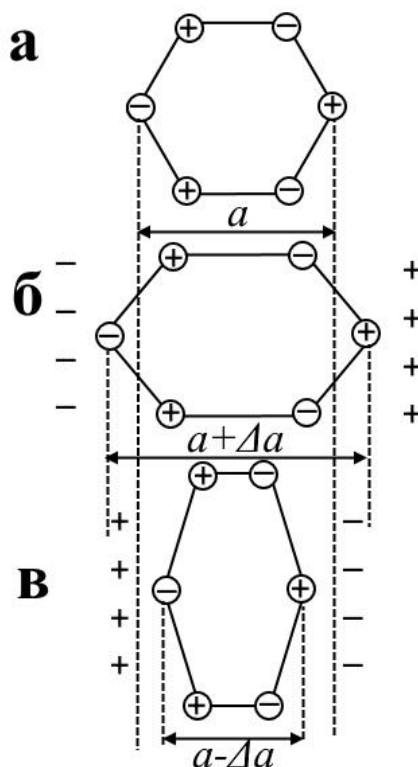


Рисунок 18 – Схематическое изображение гексагональной ячейки кварца SiO_2 :

а – исходная ячейка, б – растяжение ячейки, в – сжатие ячейки

В диэлектрике, обладающем центром симметрии, сжатие или растяжение ячейки не приводит к возникновению поляризации, поскольку образующиеся электрические моменты положительных и отрицательных ионов компенсируются вследствие их симметричности относительно центра.

Количественными характеристиками пьезоэффекта являются пьезоконстанты – коэффициенты пропорциональности между электрическими величинами (напряженностью электрического поля E и поляризацией P) и механическим напряжением σ . Пьезоконстанты также являются анизотропными (и, следовательно, тензорными) величинами [109].

Линейная связь между компонентами тензора напряжений и поляризации для нецентросимметричного кристалла (в случае произвольно приложенного напряжения) имеет вид [109]:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}, \quad (28)$$

где P_i ($i=1, 2, 3$) – компоненты вектора поляризации \vec{P} , d_{ijk} – пьезомодуль, который в общем случае является тензором третьего ранга. Максимальное число компонент тензора пьезомодуля составляет 18, поскольку тензор механического напряжения имеет в своем составе 6 компонент, а вектор электрического – 3 компоненты. Однако в реальности в тензоре пьезомодулей сохраняются лишь некоторые компоненты, а остальные обращаются в нуль. Общий вид тензора для пьезомодулей имеет вид:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (29)$$

Чаще всего для дальнейшего применения пьезоэлементов используют пьезомодуль d_{33} и d_{31} . Пьезомодуль d_{33} возникает, когда деформация пьезоэлемента направлена вдоль его оси поляризации. Пьезомодуль d_{31} возникает при приложении механического воздействия под прямым углом к оси поляризации, при этом заряд возникает на электродах.

Еще один параметр, используемый для оценки пьезоэлементов – коэффициент электромеханической связи k , показывающий эффективность преобразования механической энергии в электрическую (и наоборот). Данный коэффициент обычно принимает значение из диапазона от 0,01 до 0,3, однако есть современные исследования, в которых достигнуты более значительные величины [111-113].

Вышеописанные пьезоэлектрические характеристики относятся не только к пьезоэлектрическим кристаллам, но и к пьезоактивным полимерам. Тензор пьезомодуля для полимеров описывается пятью пьезоэлектрическими коэффициентами: продольными пьезоэлектрическими коэффициентами d_{31} и d_{32} ,

поперечным пьезоэлектрическим коэффициентом d_{33} и коэффициентами сдвига d_{15} и d_{24} [114]:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

Сравнение типичных значения пьезоэлектрических коэффициентов и максимальной температуры эксплуатации в качестве пьезоэлемента для гомополимера ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение значений пьезоэлектрических коэффициентов для гомополимера ПВДФ и сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) [114]

	ПВДФ	П(ВДФ-ТрФЭ)
d_{31} , пКл/Н	16-25	7
d_{32} , пКл/Н	3-5	7
d_{33} , пКл/Н	20-25	24-30
максимальная температура эксплуатации (в качестве пьезоэлемента), °С	75-80	110

2.4.2. Методы измерения пьезоэлектрического модуля

Существует несколько методов измерения пьезоэлектрического модуля в пьезоэлектриках [115]:

1. частотный метод;
2. метод лазерной интерферометрии;
3. квазистатический метод (метод Берлинкорта).

Частотный метод применяют в тех случаях, когда необходимо знать полную матрицу пьезоэлектрических коэффициентов материала [116]. Под действием электрического поля переменного тока исследуемый пьезоэлектрический элемент периодически меняет свои размеры с частотой приложенного поля. Частота, при которой объект исследования наиболее легко вибрирует и наиболее эффективно

преобразует входную электрическую энергию в механическую, называется резонансной частотой. Полученные частотным методом значения пьезоэлектрических коэффициентов сильно зависят от точности чтения резонансных частот и других величин, необходимых для расчета всех констант (емкости, плотности и размеров). В связи с этим в данном методе измерения обычно используется анализатор импеданса, обеспечивающий высокую точность измерения [117]. Наибольшим недостатком частотного метода является необходимость изготовления полного комплекта образцов, состоящего из диска, пластины и цилиндра из пьезоэлектрического материала одного ранга [115].

Метод лазерной интерферометрии основан явлении обратного пьезоэффекта: после подачи напряжения на электроды измеряемого образца измеряется прогиб поверхности образца. Важнейшим условием является высокое разрешение интерферометра, которое должно быть в пределах единиц нанометров. Метод лазерной интерферометрии применяется для измерения пьезоэлектрических коэффициентов d_{31} и d_{33} [118-120]. Высокая чувствительность данного метода является одновременно и его недостатком, поскольку любые небольшие неровности или вибрации при измерении пьезомодуля существенно влияют на точность получаемых значений [115].

Квазистатический метод (метод Берлинкорта) основан на явлении прямого пьезоэффекта. На пьезоэлектрический образец, зажатый между верхним и нижним электродами, равномерно воздействуют низкочастотной силой F . При изменении величины силы, действующей на электроды пьезоэлектрического образца, на поверхности образца генерируется заряд Q . Пьезомодуль рассчитывается по приложенной силе F и возникшему заряду Q :

$$d_{33} = \frac{Q}{F} \quad (31)$$

Для получения постоянной пьезоэлектрического заряда необходимо сравнить испытуемый образец с эталонным образцом с известным пьезоэлектрическим коэффициентом.

Частота прикладываемой к образцу силы ограничена диапазоном примерно от 10 Гц до 1 кГц. Нижний предел частоты связан со стабильностью заряда в течение периода измерения. Верхний предел частоты приложенной силы подобран таким образом, чтобы не было резонансного пика, нарушающего диапазон измерений. Таким образом, измерения проводятся в частотно-независимой области. Проблемы с тепловым дрейфом и рассеиванием заряда в окружающей среде являются одной из причин того, что измерения не выполняются при постоянном токе (статическом) [121].

Преимуществами данного метода являются его простота и прямота измерения пьезомодуля. К недостаткам можно отнести тот факт, что сжатый участок поверхности образца сильно удерживается ненагруженными соседними областями образца, так что в отклике участвует поперечный эффект [122].

Квазистатический метод часто называют методом Берликорта по имени ученого Дона Берликорта, который работал в компании Channel Products во время разработки одной из первых коммерческих систем измерения d_{33} .

Измерения пьезомодуля d_{33} проводились квазистатическим методом с помощью прибора D33 Meter (фирма SinoCera). Основные технические характеристики прибора D33 Meter:

1. диапазон измерения пьезомодуля d_{33} : 10 ÷ 2000 пКл/Н (диапазон измерений 1) и 1 ÷ 200 пКл/Н (диапазон измерений 2);
2. инструментальная погрешность определения пьезомодуля d_{33} : ±2% в диапазоне от 100 до 2000 пКл/Н и ±5% в диапазоне от 10 до 200 пКл/Н (для диапазона измерений 1); ±2% в диапазоне от 10 до 200 пКл/Н и ±5% в диапазоне от 1 до 20 пКл/Н (для диапазона измерений 2);
3. частота механического напряжения: 110 Гц;
4. амплитуда механического напряжения: 0,25 Н.

Выводы к главе 2.

Применение экспериментальных методов, описанных в данной работе, для исследования релаксационных процессов в полимерных пленках, позволяет

определить природу данных процессов, а также определить ключевые параметры этих процессов:

1. Методы термоактивационной спектроскопии (термостимулированные токи короткого замыкания и термостимулированная релаксация поверхностного потенциала) позволяют исследовать и определить механизмы релаксации электретного состояния. Комплексное применение традиционных и численных методов обработки экспериментальных данных позволяет рассчитать значения энергии активации и частотного фактора электрически активных дефектов.

2. С помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии можно исследовать молекулярную структуру полимерного материала, а также рассчитать степень кристалличности полукристаллического полимера.

3. Квазистационарный метод измерения пьезомодуля d_{33} позволяет исследовать взаимосвязь между формированием электретного и пьезоэлектрического состояний в полимерных пленках.

Глава 3. Результаты экспериментального исследования релаксационных процессов в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен

3.1. Образцы исследования

В настоящей работе исследовались полимерные пленки сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)) марки Ф2МЭ, изготовленные путем экструзии расплава полимера.

Экструзия представляет собой непрерывный процесс, который включает в себя формирование продукта в двух измерениях, определяющих форму поперечного сечения итогового полимера.

Процесс экструзии заключается в нагреве термопласта выше его температуры плавления и проталкивании его через специальную форму (головку). Устройство для нагрева и создания давления, называемое экструдером, состоит из одного или несколько шнеков, вращающихся в цилиндре. Функция экструдера состоит в том, чтобы нагревать пластиковый материал до однородного расплава и прокачивать его через головку с постоянной скоростью. После головки полимер калибруется, охлаждается и упаковывается с помощью множества вспомогательных устройств: вакуумные калибраторы, камера воздушного охлаждения, резервуары с водой, охлаждающие валики, тянущие устройства, отрезные станки и мотальные машины [123].

Экструдеры различают по количеству используемых шнеков. Одношнековый экструдер является наиболее распространенным вариантом. Двухшнековый экструдер может иметь параллельные или конические шнеки, вращающиеся в одном или противоположных направлениях. Фторполимеры обычно экструдируют на одношнековых устройствах.

Одношнековый экструдер состоит из шнека, который вращается в фиксированном осевом положении в плотно прилегающем отверстии цилиндра

(рисунок 19). Цилиндр снабжен нагревательными и охлаждающими устройствами, а его выходной конец снабжен формой, определяющей поперечное сечение экструдированного продукта. В бункер загрузки вводят пластмассовый материал (обычно в виде гранул). Во время прохождения по спиральному витку шнека пластмассовый материал нагревается. Производительность экструдера зависит от скорости вращения шнека, его геометрии и вязкости расплава. Давление экструзии обычно составляет менее 35 Мпа [123].

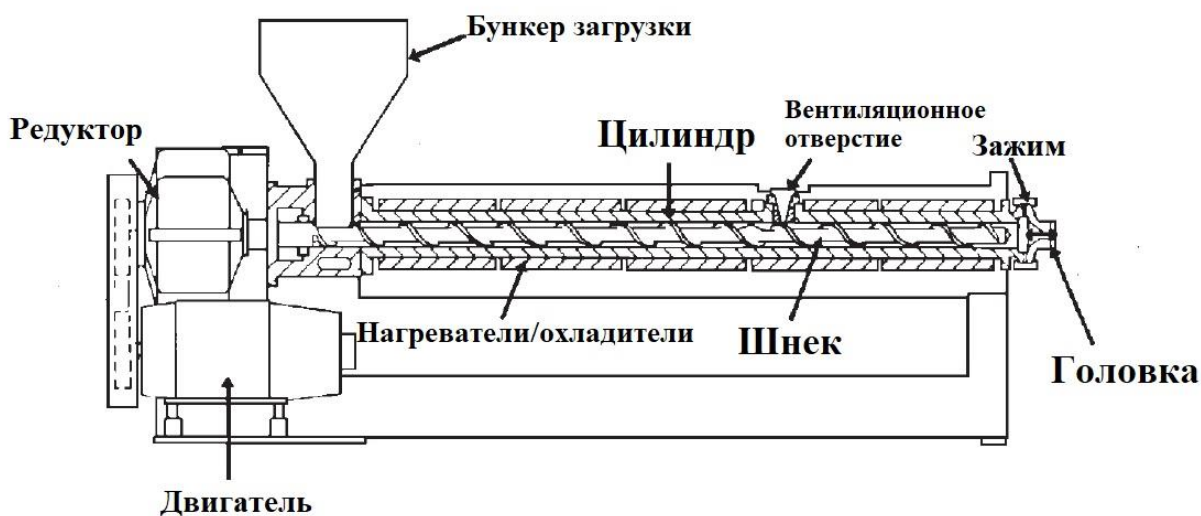


Рисунок 19 – Схематическое изображение одношнекового экструдера [123]

В случае изготовления полимерных пленок ПВДФ температуры экструзии обычно варьируются от 230°C до 290°C [124].

Как было уже сказано ранее в главе 1, необходимым условием для возникновения в полимерных пленках ПВДФ и сополимерах на его основе пьезоэлектрических свойств является ориентационная вытяжка пленок (при повышенной температуре).

Процессы механизма накопления и релаксации заряда исследовались на тонкой полимерной пленке П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 20 мкм и степенью вытяжки 3 (т.е. вытянутые в 3 раза от первоначальной длины).

Для изучения влияния скорости вытяжки на электретные и пьезоэлектрические свойства исследования проводили на пленках П(ВДФ-ТФЭ) толщиной 100 мкм, имеющим одну и ту же степень вытяжки (3,4), но различные скорости вытяжки.

Значения скорости вытяжки составляли 5, 30, 50, 100 и 200 %/мин (скорость вытяжки означает процентное увеличение длины по сравнению с первоначальной).

3.2. Исследование связи между коронозелктретным и пьезоэлектрическим состояниями в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных в поле коронного разряда при повышенной температуре

Для исследования взаимосвязи между пьезоэлектрическим и элктретным состояниями в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ) проводилось исследование элктретного состояния (полученного при различных условиях поляризации) с помощью методов термоактивационной спектроскопии, а также прямое измерение пьезомодуля d_{33} полученных коронозелктретов на основе П(ВДФ-ТФЭ).

3.2.1. Термостимулированные токи короткого замыкания в коронозелктретированных при повышенной температуре пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилена

Процедура создания поляризованного состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) с помощью поля коронного разряда заключалась в следующем: образец помещался в указанное поле при повышенной температуре (температура поляризации), выдерживался в нем 10 мин (с поддержанием постоянной температуры), а затем охлаждался до комнатной температуры в этом же поле. Такая процедура создания пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе является традиционной и широко распространенной. Температура поляризации П(ВДФ-ТФЭ) варьировалась и составляла 50, 60, 70 и 80°C. Величина напряженности электрического поля, необходимого для формирования в П(ВДФ-ТФЭ) пьезоэлектрического состояния, составляла около 1,2 МВ/см. Поляризация

проводилась при положительной и отрицательной полярностях коронирующего электрода.

После поляризации в образцах измерялись термостимулированные токи короткого замыкания (ТСТ КЗ) в режиме линейного нагрева со скоростями нагрева β 6 и 9 °С/мин до температуры 90°С (нагрев до большей температуры приводил к деструкции полимера).

На рисунке 20 приведены кривые ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного и положительного коронного разряда (температура поляризации составляла в обоих случаях 70°С, скорость нагрева 6°С/мин).

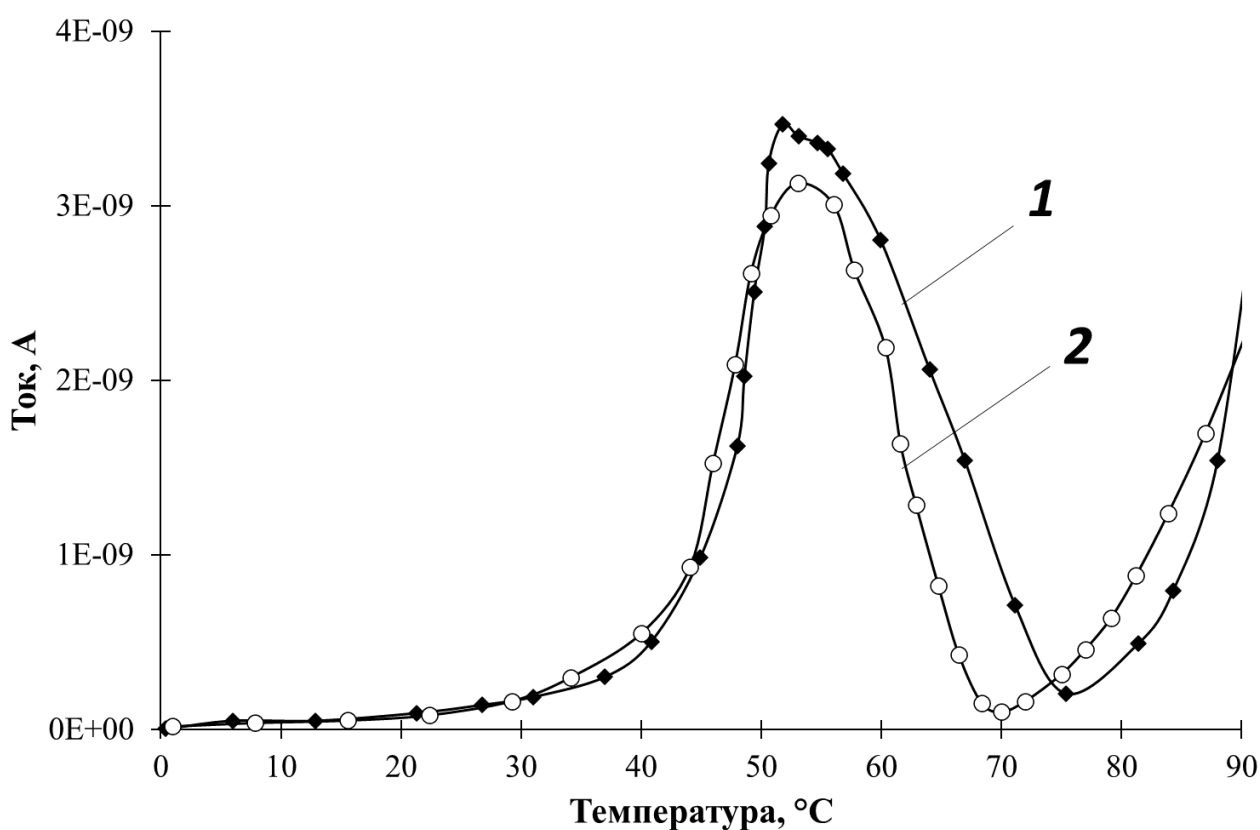


Рисунок 20 – Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле коронного разряда (температура поляризации 70°С, скорость линейного нагрева 6°С/мин):
 1 – отрицательная полярность коронирующего электрода;
 2 – положительная полярность коронирующего электрода

Из полученных данных видно, что для случая обеих полярностей коронирующего электрода наблюдается пик, температурное положение которого не зависит от полярности коронирующего электрода (максимум пика в районе 50°C). Однако начало и характер процесса нарастания тока выше 70°C сильно зависит от полярности коронирующего электрода: для положительной полярности нарастание начинается раньше и имеет менее «крутую» форму», чем для отрицательной полярности.

Такая зависимость кривых токов от полярности коронирующего электрода позволяет сделать предположение, что при поляризации пленок в поле коронного разряда происходит инжекция и захват гомозаряда (положительного или отрицательного) глубокими приповерхностными ловушками. Этот гомозаряд создает внутреннее электрическое поле, в котором происходит ориентация и поддержка ориентированного состояния полярных структур (имеющихся в составе пьезоэлектрической β -фазы ПВДФ), что является существенным для формирования и поддержания пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ). Тогда при нагреве полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) происходит сначала разориентация полярных структур, что проявляется на кривых ТСТ КЗ в виде пика в районе 50°C (поэтому его температурное положение не зависит от полярности коронирующего электрода), а при дальнейшем нагреве – высвобождение гомозаряда из глубоких приповерхностных ловушек, что проявляется нарастанием тока выше 70°C в случае положительной полярности коронирующего электрода и выше 75°C в случае отрицательной полярности коронирующего электрода.

Стоит отметить, что несмотря на наличие гомозаряда в приповерхностных ловушках, метод ТСТ КЗ позволяет увидеть релаксационные процессы, связанные с разориентацией полярных структур (хотя они явно обладают меньшей энергией активации, чем выброс гомозаряда из ловушек). Причина этого заключена в том, что измерения ТСТ КЗ происходят в закороченном состоянии. При закорачивании исследуемого образца между двух электродов внутреннее поле гомозаряда экранируется, и полярные структуры при нагреве оказываются способны развернуться, что мы и наблюдаем на кривых токов.

Можно предположить, что глубина ловушек для положительных и отрицательных носителей заряда различна. Поскольку на кривых ТСТ КЗ мы можем наблюдать лишь начало процесса высвобождения гомозаряда (по всей видимости, деструкция полимерной пленки наступает раньше высвобождения гомозаряда), единственный доступный в данном случае способ оценки глубины ловушек – метод начального подъема [97]. На рисунке 21 приведены зависимости $\ln I$ от $1/kT$ для случая отрицательной и положительной полярностей коронирующего электрода при температуре выше 70°C .

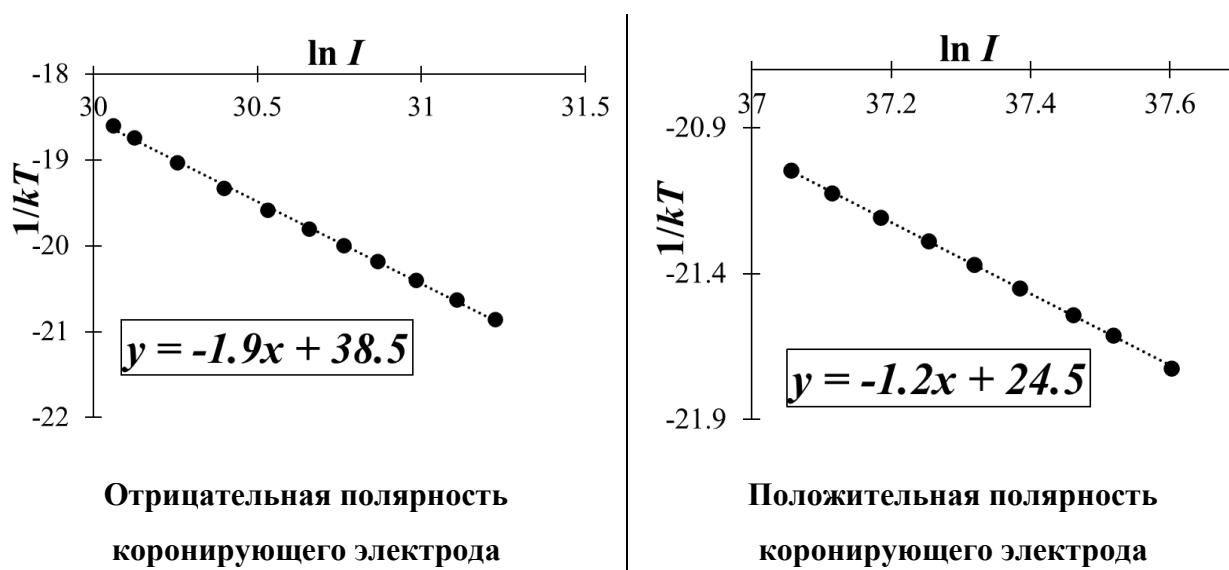


Рисунок 21 – Зависимости $\ln I$ от $1/kT$ для расчета энергии активации (глубины) ловушек в П(ВДФ-ТФЭ) при различных полярностях коронирующего электрода (температура поляризации составляла 70°C)

Из полученных прямых на рисунке 21 можно найти энергию активации (угловой коэффициент со знаком «минус»). Значение энергии активации (глубины ловушек) составляет $W=1,90\pm 0,09$ эВ для отрицательных носителей заряда и $W=1,20\pm 0,06$ эВ для положительных носителей заряда. Это говорит о том, что глубина ловушек для отрицательного гомозаряда больше, чем для положительного, и для достижения лучших электретных (а также пьезоэлектрических) свойств П(ВДФ-ТФЭ) поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного разряда. В дальнейшем все исследования проводились для полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда.

Теперь посмотрим на влияние температуры поляризации на электретное состояние в П(ВДФ-ТФЭ). На рисунке 22 представлены кривые ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда, при различной температуре поляризации.

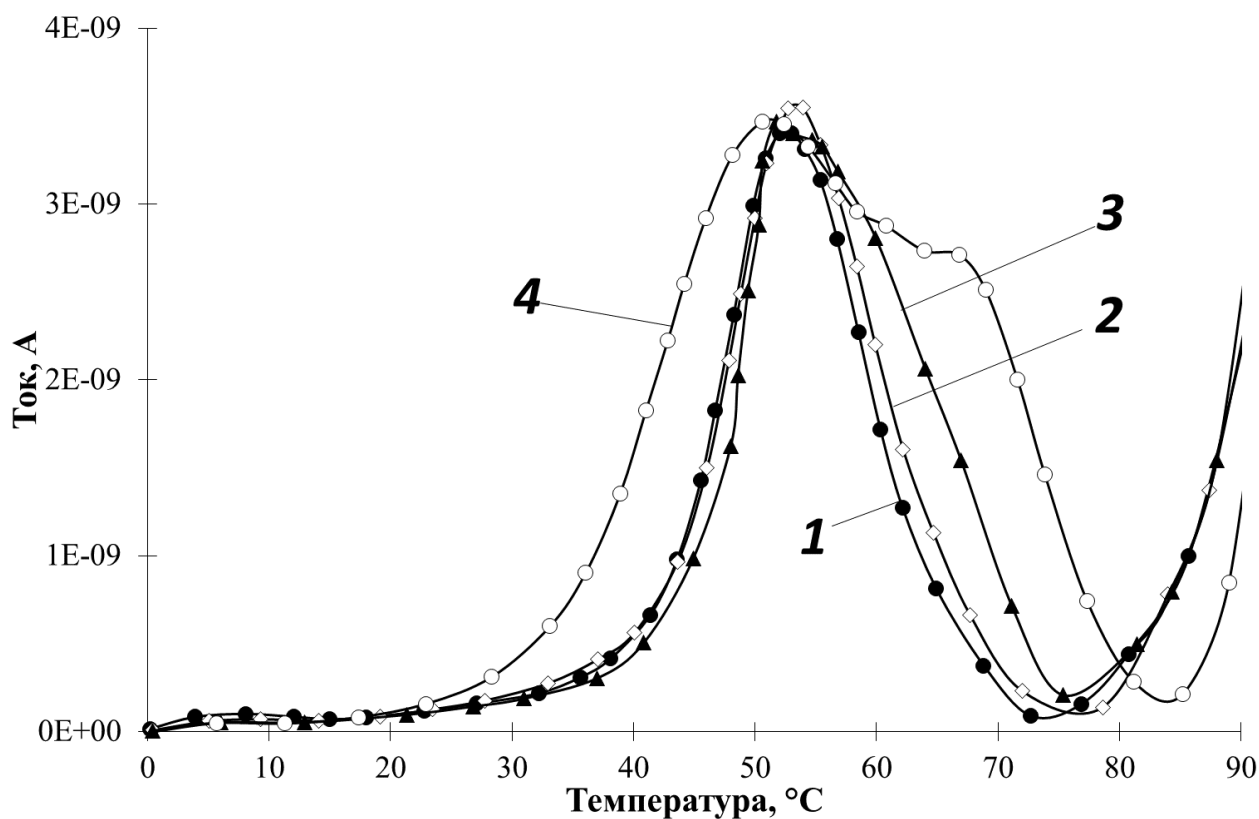


Рисунок 22 – Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда при различной температуре поляризации (скорость линейного нагрева 6°С/мин):

- 1 – температура поляризации 50°С;
- 2 – температура поляризации 60°С;
- 3 – температура поляризации 70°С;
- 4 – температура поляризации 80°С

Из графика 22 видно, что при невысокой температуре поляризации (50-60°С) на кривых ТСТ наблюдается один пик с максимумом около 50°С, а с увеличением температуры поляризации (70 и 80°С) на кривых появляются два сильно перекрывающихся пика (в районе 40-70°С). По всей видимости, в П(ВДФ-ТФЭ) имеется два сорта полярных структур с различными энергиями активации. При поляризации в поле коронного разряда при температуре 50-60°С во внутреннем

электрическом поле гомозаряда ориентируются полярные структуры только одного сорта (с меньшей энергией активации, пик тока в районе 50°C), а увеличении температуры поляризации до $70\text{-}80^{\circ}\text{C}$ приводит к ориентации обоих сортов полярных структур, что проявляется в появлении двух сильно перекрывающихся пиков на кривых ТСД (в районе температур $40\text{-}70^{\circ}\text{C}$). Особенно это заметно при температуре поляризации 80°C .

Рассмотрим влияние скорости нагрева на температурные зависимости ТСТ КЗ в случае температуры поляризации, при которой происходит ориентация полярных структур лишь одного сорта (с меньшей энергией активации). На рисунке 23 представлена зависимость тока от температуры для П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного при температуре 50°C , при различных скоростях нагрева.

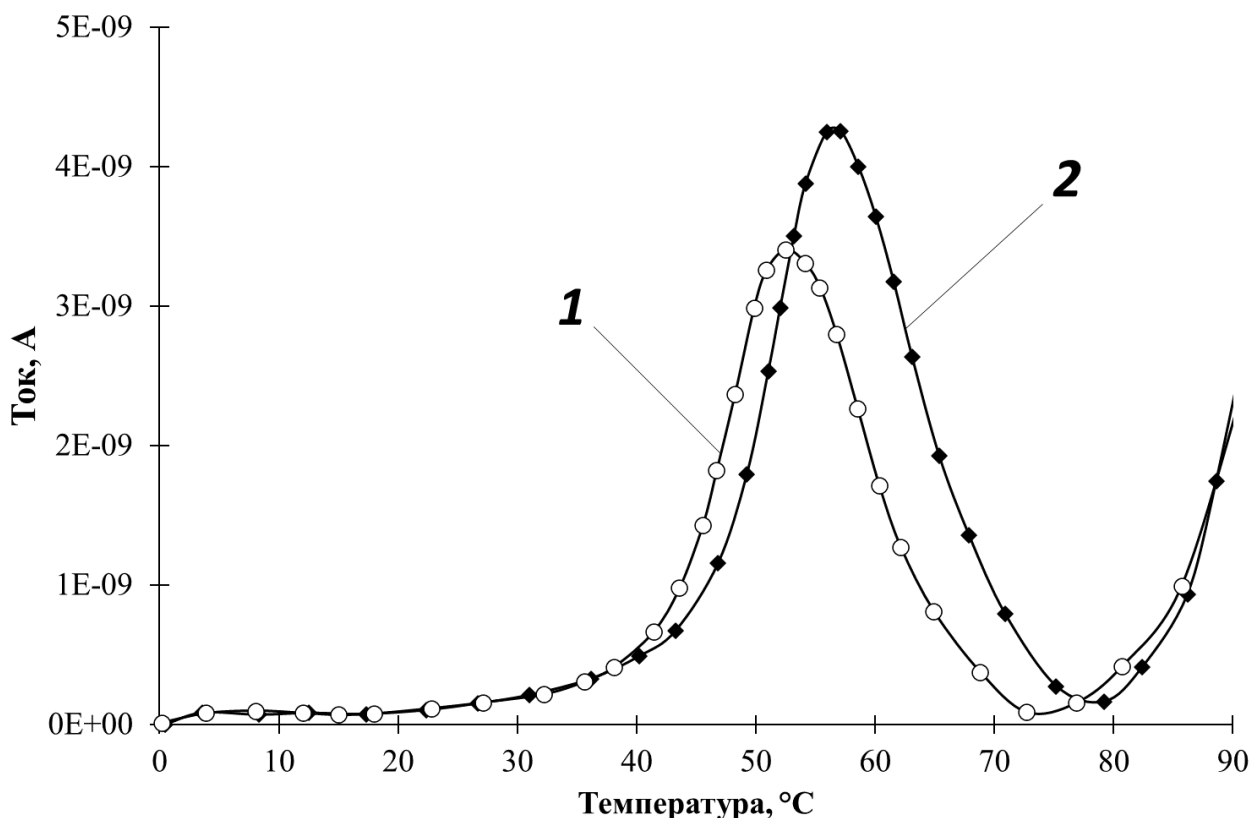


Рисунок 23 – Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда при различной скорости линейного нагрева (температура поляризации 50°C):

1 – скорость линейного нагрева $6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;

2 – скорость линейного нагрева $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

На полученных кривых наблюдается традиционная для термоактивационной спектроскопии картина: с увеличением скорости нагрева пик тока растет по своей величине и сдвигается в область больших температур. Для температуры поляризации 60°C наблюдается аналогичная картина: с увеличением скорости нагрева единственный пик тока смещается в область больших температур и увеличивается по своей амплитуде. В данном случае для расчетов значений энергии активации и частотного фактора полярных структур можно воспользоваться методом варьирования скорости нагрева [98] (формулы (14) и (15)). Значения частотного фактора (с точностью до половины декады) и энергии активации полярных структур первого сорта (с меньшей энергией активации), рассчитанные методом варьирования скорости нагрева, приведены в таблице 5. Там же для сравнения приведены значения энергии активации, рассчитанные методом начального подъема.

Таблица 5 – Значения энергии активации и частотного фактора полярных структур с меньшей энергией активации в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных при температурах 50 и 60°C (значения частотного фактора определены с точностью до половины декады)

	Энергия активации W , эВ		Частотный фактор ω , с ⁻¹ , метод варьирования скорости нагрева
	Метод начального подъема	Метод варьирования скорости нагрева	
Температура поляризации 50°C	0,82±0,04	0,84±0,03	10 ¹⁰
Температура поляризации 60°C	0,82±0,04	0,83±0,03	10 ¹⁰

Рассмотрим влияние скорости нагрева на температурную зависимость тока короткого замыкания в случае температуры поляризации 80°C , при которой происходит ориентация полярных структур обоих сортов (рисунок 24).

Здесь уже наблюдается иная картина. С увеличением скорости нагрева амплитуда максимумов токов растет (и низкотемпературного, и высокотемпературного пиков), однако сдвига в область больших температур не наблюдается. По всей видимости, это связано с сильным перекрытием двух близко расположенных пиков.

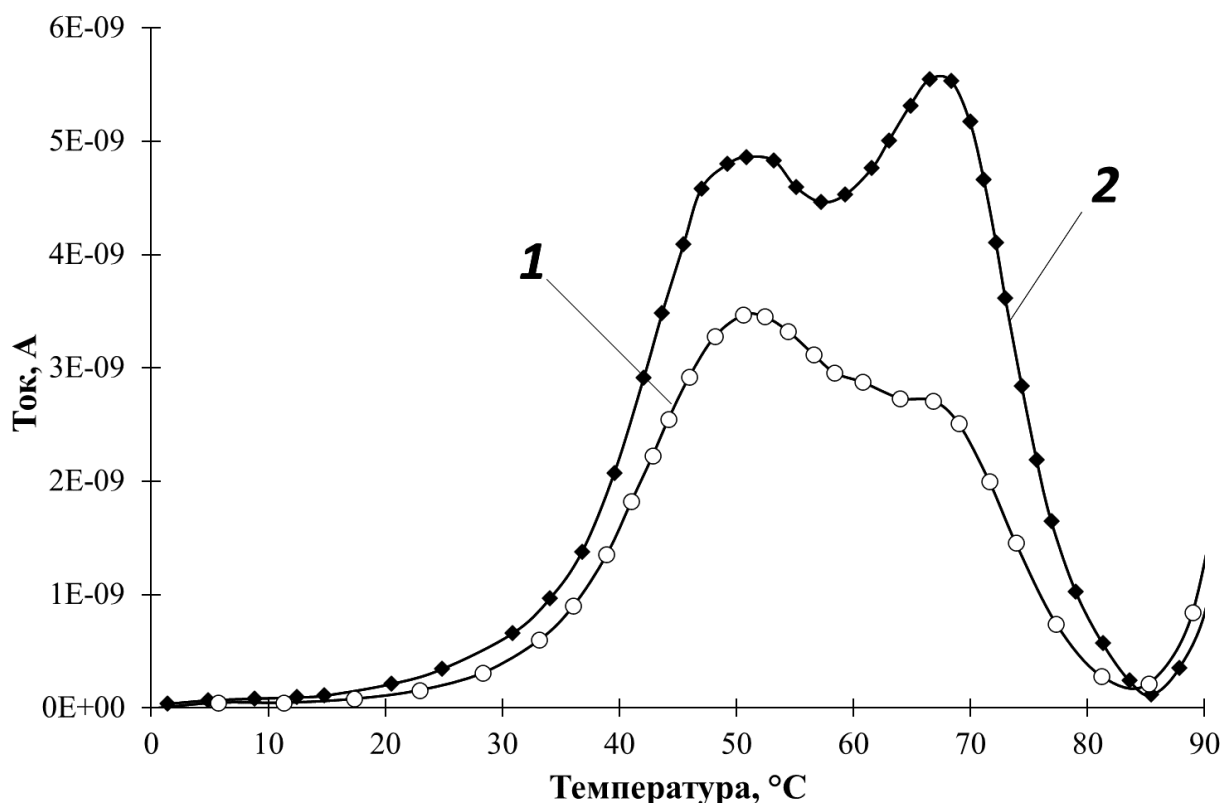


Рисунок 24 – Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда при различной скорости линейного нагрева (температура поляризации 80°C):

1 – скорость линейного нагрева $6^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;

2 – скорость линейного нагрева $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Энергию активации полярных структур с меньшей энергией активации (которым соответствует низкотемпературный пик) можно рассчитать с помощью метода начального подъема. Результат расчетов приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Значения энергии активации полярных структур с меньшей энергией активации в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных при температуре 80°C

	Энергия активации W , эВ
Скорость нагрева $\beta=6^\circ\text{C}/\text{мин}$	$0,83\pm 0,04$
Скорость нагрева $\beta=9^\circ\text{C}/\text{мин}$	$0,82\pm 0,04$

Полученные значения энергии активации хорошо согласуются со значениями энергии активации полярных структур в случае температуры поляризации 50 и 60°C, что подтверждает, что это один и тот же сорт полярных структур.

Для определения энергии активации и частотного фактора полярных структур с большей энергией активации можно попробовать разложить два близко расположенных пика на отдельные пики с помощью функций Гаусса. Разложение пиков представлено на рисунке 25 (для скоростей нагрева 6°C/мин и 9°C/мин).

Если обработать начальный участок полученных высокотемпературных пиков методом начального подъема, получается абсурдно большое значение энергии активации (порядка 4 эВ). Понятно, что не имеет смысла применять метод начального подъема для кривых, не полученных экспериментально, а смоделированных математически.

Из рисунка 25 видно, что даже после разложения двух сильно пересекающихся пиков на два отдельных пика значительного изменения температурного положения высокотемпературного пика с увеличением скорости нагрева не наблюдается. Расчет энергии активации и частотного фактора методом варьирования скорости дает абсурдные значения $W=2,5$ эВ, $\omega=10^{33}$ с⁻¹.

Таким образом, применение традиционных методов обработки кривых ТСТ КЗ для определения параметров полярных структур с большей энергией активации невозможно. В данном случае имеет смысл применить численный метод слабой регуляризации Тихонова [107]. Поскольку на экспериментальных кривых ТСТ КЗ имеется два близко расположенных пика (рисунок 24), можно ожидать, что на восстановленных функциях распределения по энергии активации $G(W)$ будет также

два близко расположенных пика (для двух сортов полярных структур, близких по значениям энергии активации) (рисунок 26 и 27).

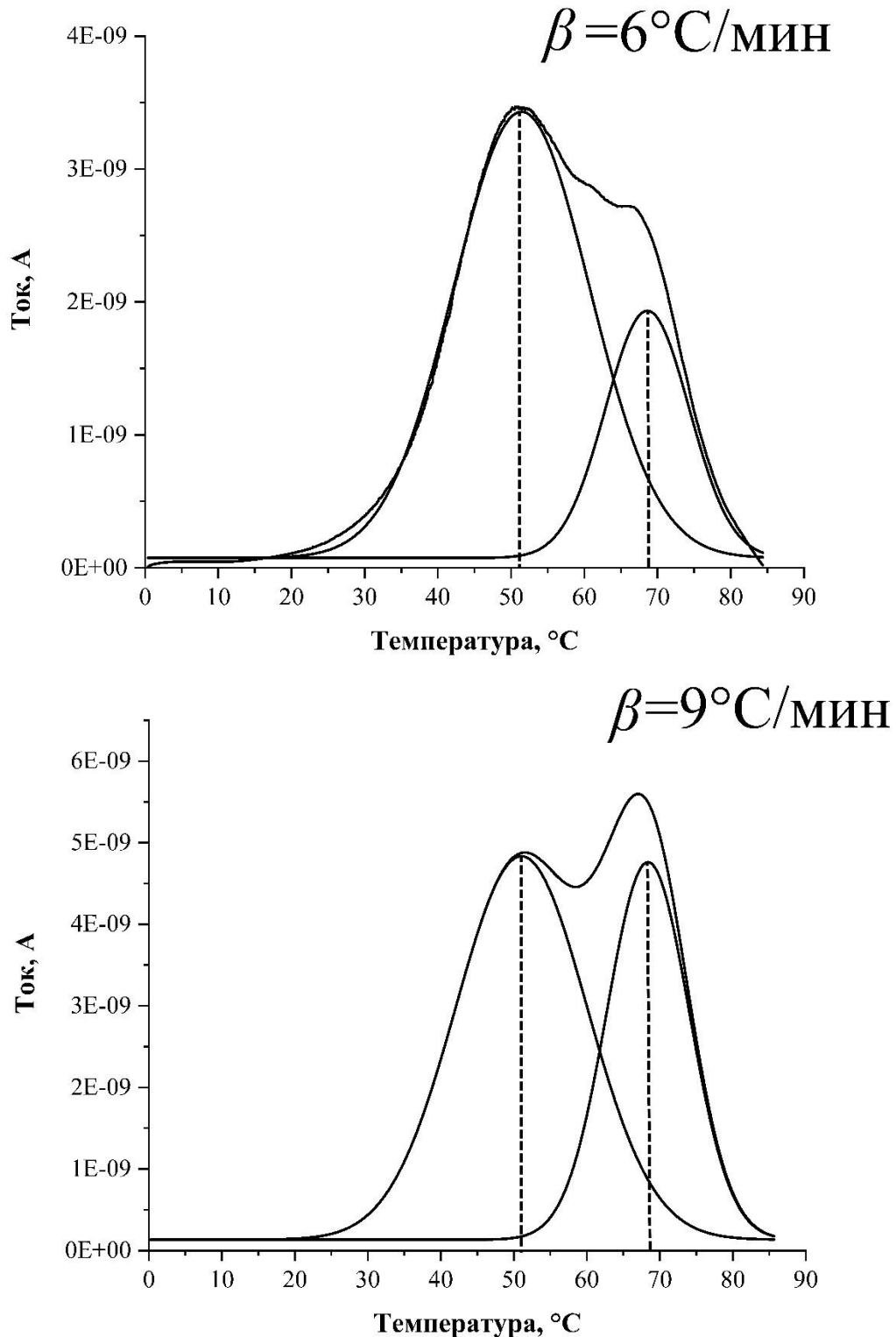


Рисунок 25 – Математическое разложение двух близко расположенных пиков ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда при различной скорости линейного нагрева β (температура поляризации 80°C)

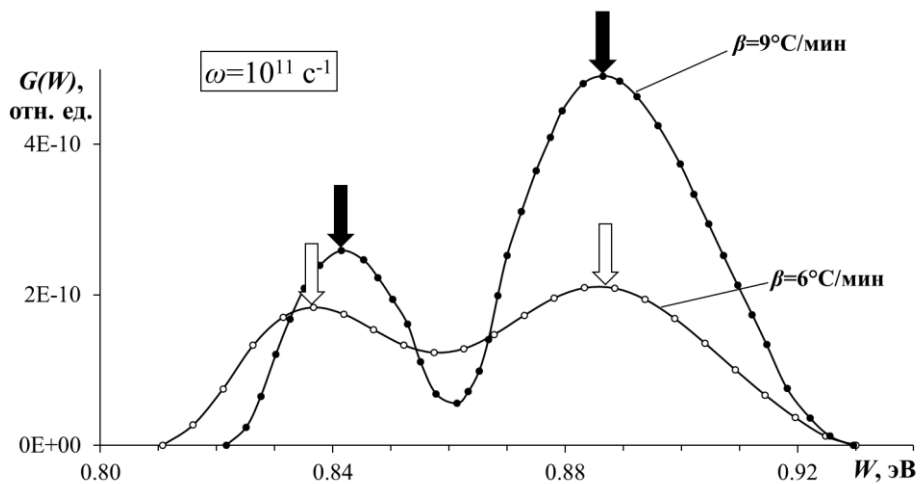
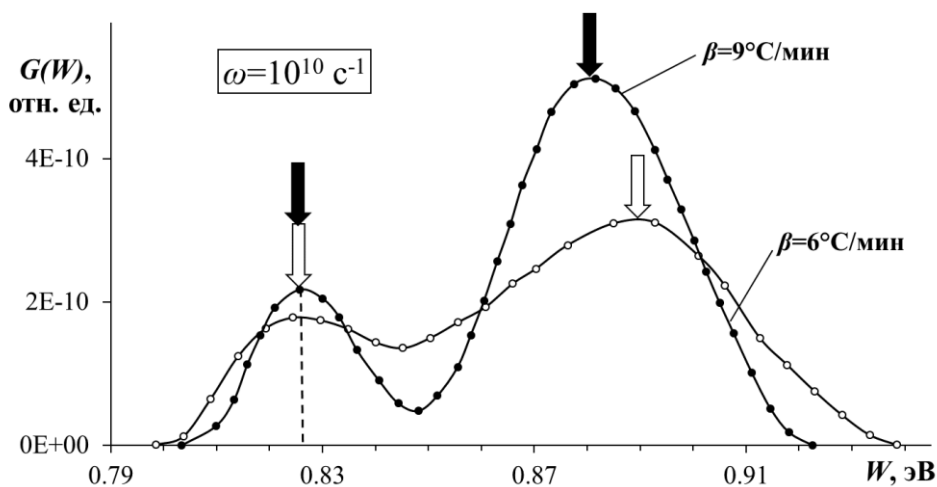
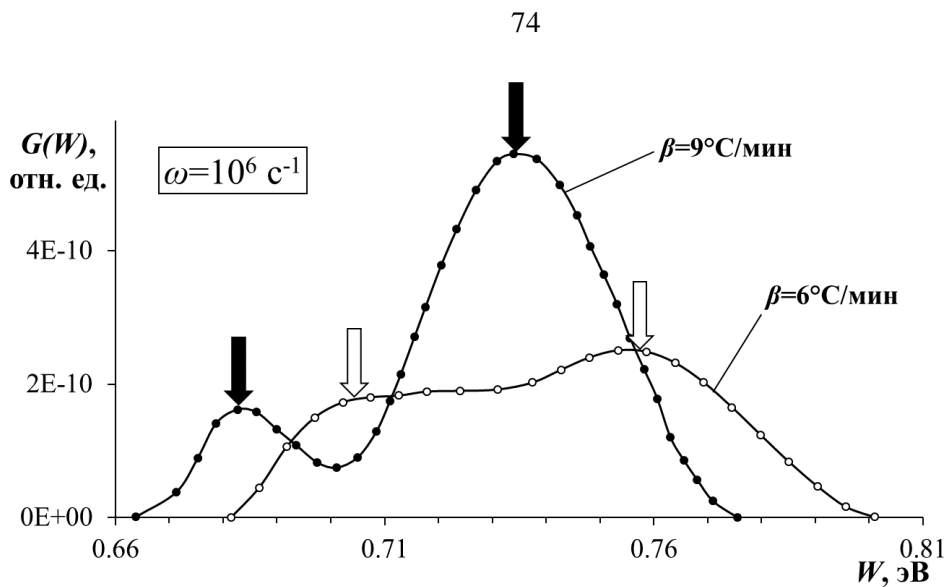


Рисунок 26 – Версии функций распределения по энергии активации $G(W)$ для сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного при температуре 80°C в поле отрицательного коронного разряда, для различной скорости линейного нагрева. Расчет энергии активации и частотного фактора для полярных структур с меньшей энергией активации

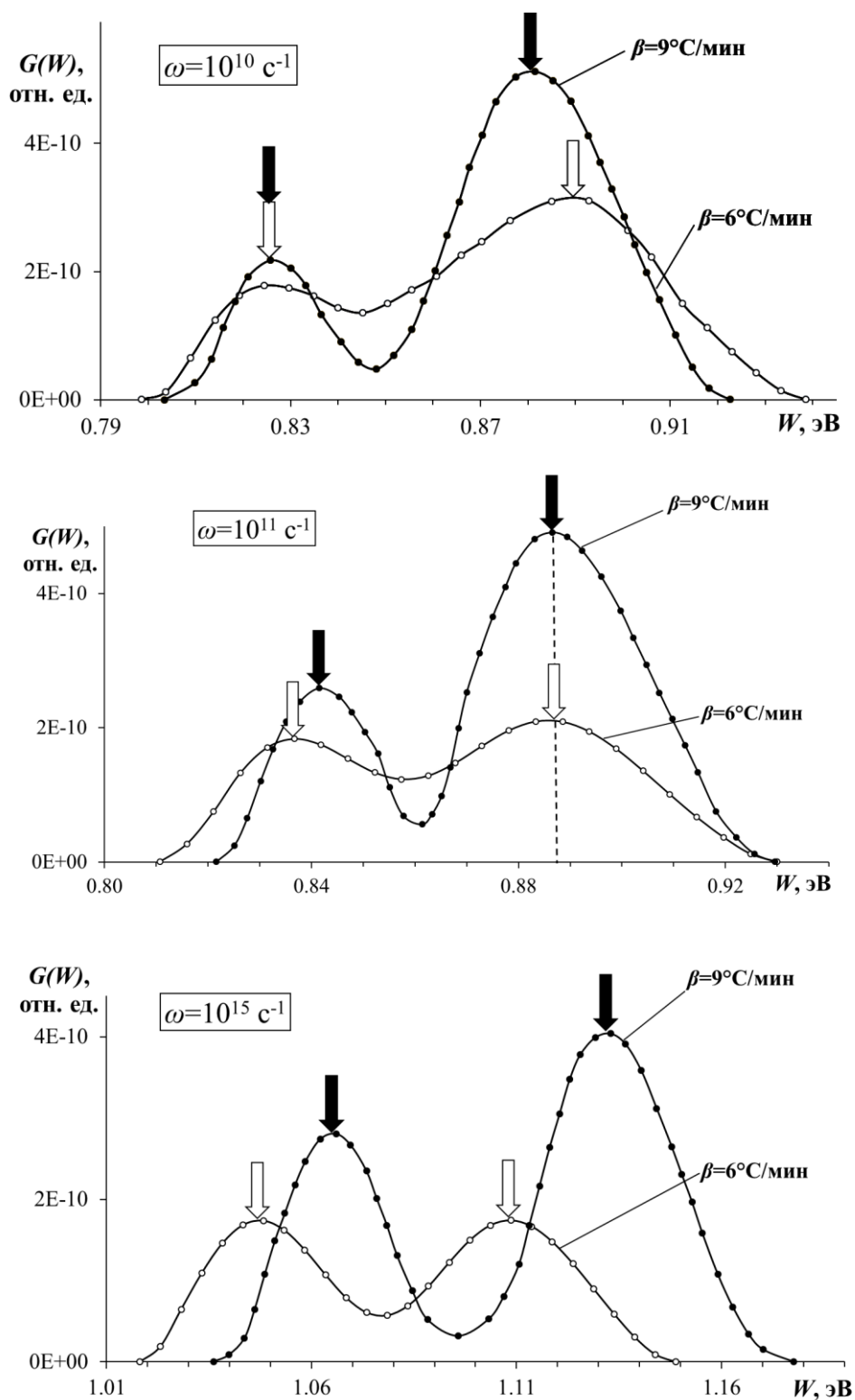


Рисунок 27 – Версии функций распределения по энергии активации $G(W)$ для сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного при температуре 80°C в поле отрицательного коронного разряда, для различной скорости линейного нагрева. Расчет энергии активации и частотного фактора для полярных структур с большей энергией активации

Из рисунка 26 видно, что, согласно методу слабой регуляризации Тихонова, параметры полярных структур первого сорта (с меньшей энергией активации) определяются как $W=0,83\pm 0,04$ эВ, $\omega=10^{10}$ с⁻¹ (с точностью до половины декады). Данный результат хорошо согласуется с ранее полученными с помощью методов начального подъема и варьирования скорости нагрева результатами.

Важным результатом является то, что метод слабой регуляризации Тихонова позволил определить параметры полярных структур второго сорта (с бóльшей энергией активации), тогда как традиционные способы обработки пиков ТСТ КЗ (метод начального подъема, метод варьирования скорости нагрева) применить в данном случае не получилось. Согласно рисунку 27, параметры полярных структур второго сорта (с бóльшей энергией активации) имеют следующие значения: $W=0,89\pm 0,04$ эВ, $\omega=10^{11}$ с⁻¹ (с точностью до половины декады).

Стоит отметить, что полярные структуры в П(ВДФ-ТФЭ) отличаются не только величиной энергии активации, но и значением частотного фактора. Рисунок 28 изображает двумерную функцию распределения полярных структур по энергии активации $G(W)$ для двух сортов полярных структур, имеющих в П(ВДФ-ТФЭ) (с учетом различия в значении частотного фактора).

Таким образом, комплексное применение традиционных методов обработки пиков токов ТСД и численного метода слабой регуляризации Тихонова позволило найти параметры полярных структур обоих сортов, имеющих в составе П(ВДФ-ТФЭ). В таблице 7 представлены итоговые параметры релаксационных процессов, происходящих в П(ВДФ-ТФЭ), поляризованном при температуре 80°С в поле отрицательного коронного разряда.

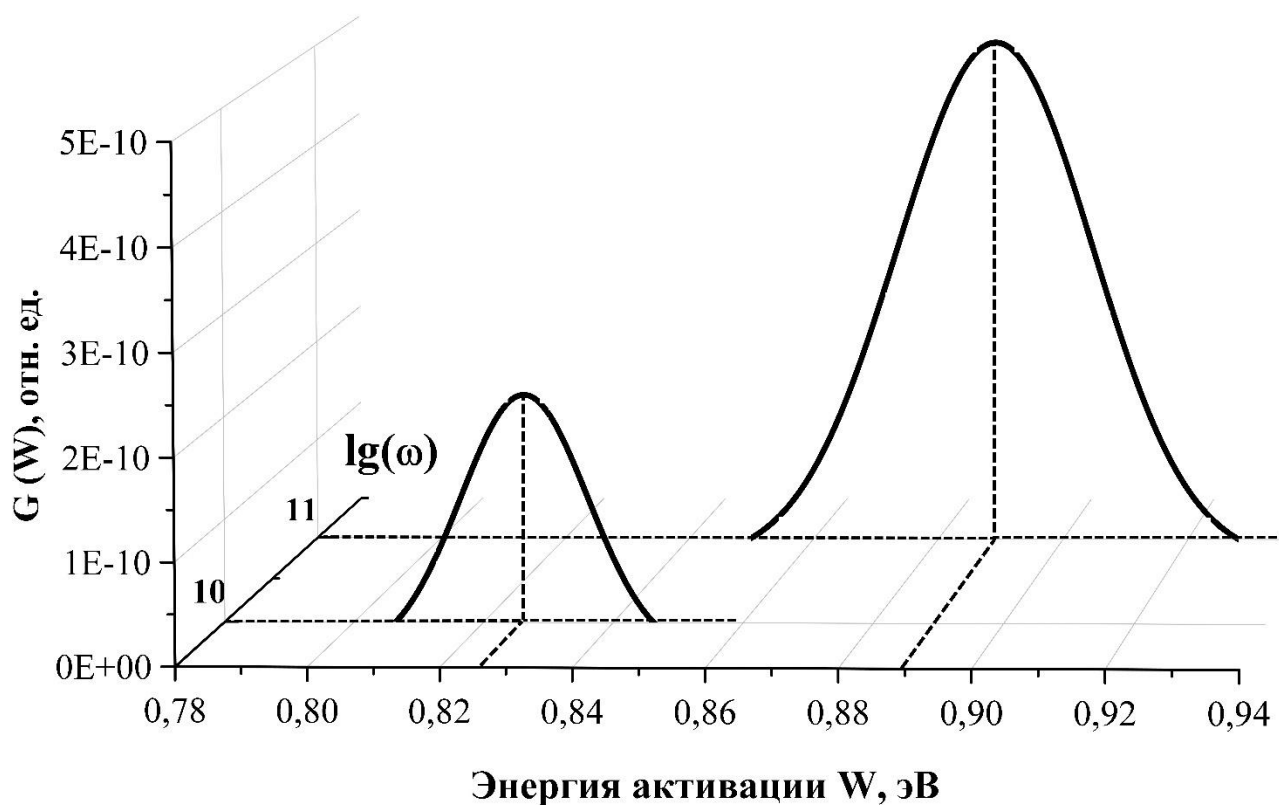


Рисунок 28 – Вид функции распределения полярных структур в П(ВДФ-ТФЭ) $G(W)$ по энергии активации для двух сортов полярных структур (с учетом различия в значении частотного фактора)

Таблица 7 – Значения параметров релаксационных процессов в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных при температуре 80°C в поле отрицательного коронного разряда

Релаксационный процесс	Энергия активации W , эВ	Частотный фактор ω , c^{-1}
Разориентация полярных структур первого сорта	$0,83 \pm 0,04$	10^{10}
Разориентация полярных структур второго сорта	$0,89 \pm 0,04$	10^{11}
Высвобождение гомозаряда из глубоких приповерхностных ловушек	$1,90 \pm 0,09$	—

3.2.2. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, коронозэлектретированных при повышенной температуре

Как было указано выше, данные ТСТ КЗ позволяют исследовать релаксационные процессы, связанные с разориентацией полярных структур, несмотря на наличие гомозаряда, обладающего большей энергией активации по сравнению с энергией активации разориентации полярных структур (обоих сортов). Это объясняется тем, что в случае ТСТ КЗ образец расположен между двумя электродами (т.е. находится в закороченном состоянии), и поле гомозаряда экранируется. Однако при измерении термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) образец находится в незакороченном состоянии, поэтому экранирования поля гомозаряда быть не должно (в идеальной системе). Таким образом, исследование ТСРПП должно показать исключительно релаксацию гомозаряда. На рисунке 29 приведены результаты измерения ТСРПП в П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного в поле положительного и отрицательного коронного разряда (температура поляризации 80°C). Скорость линейного нагрева при измерении ТСРПП составляла 5°C/мин. Значения поверхностного потенциала для удобства сравнения характера его спада нормированы на единицу.

На полученных кривых ТСРПП видно, что процесс спада положительного гомозаряда начинается раньше (около 45-50°C), чем спад отрицательного гомозаряда (при 65-70°C). Это является прямым подтверждением того, что стабильность отрицательного гомозаряда выше, чем положительного, т. е. глубина ловушек для положительных носителей заряда меньше, чем для отрицательных.

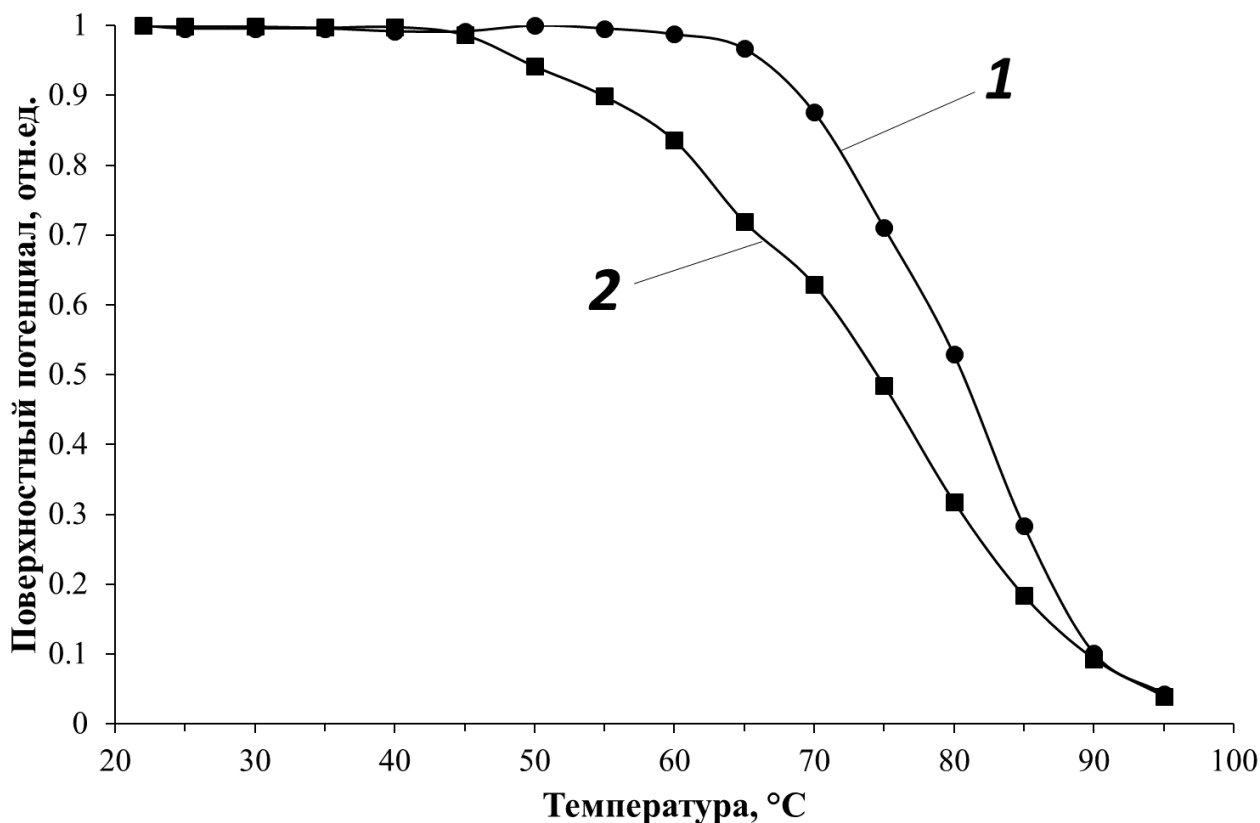


Рисунок 29 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в относительных единицах пленок П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле коронного разряда (температура поляризации 80°C, скорость линейного нагрева 5°C/мин):

1 – отрицательная полярность коронирующего электрода;

2 – положительная полярность коронирующего электрода

На рисунке 29 значения поверхностного потенциала для случая обеих полярностей коронирующих электродов нормированы на единицу (для удобства сравнения характера спада). Однако логичный интерес вызывает исследование релаксации поверхностного потенциала не только в относительном, но и в абсолютном значении (рисунок 30).

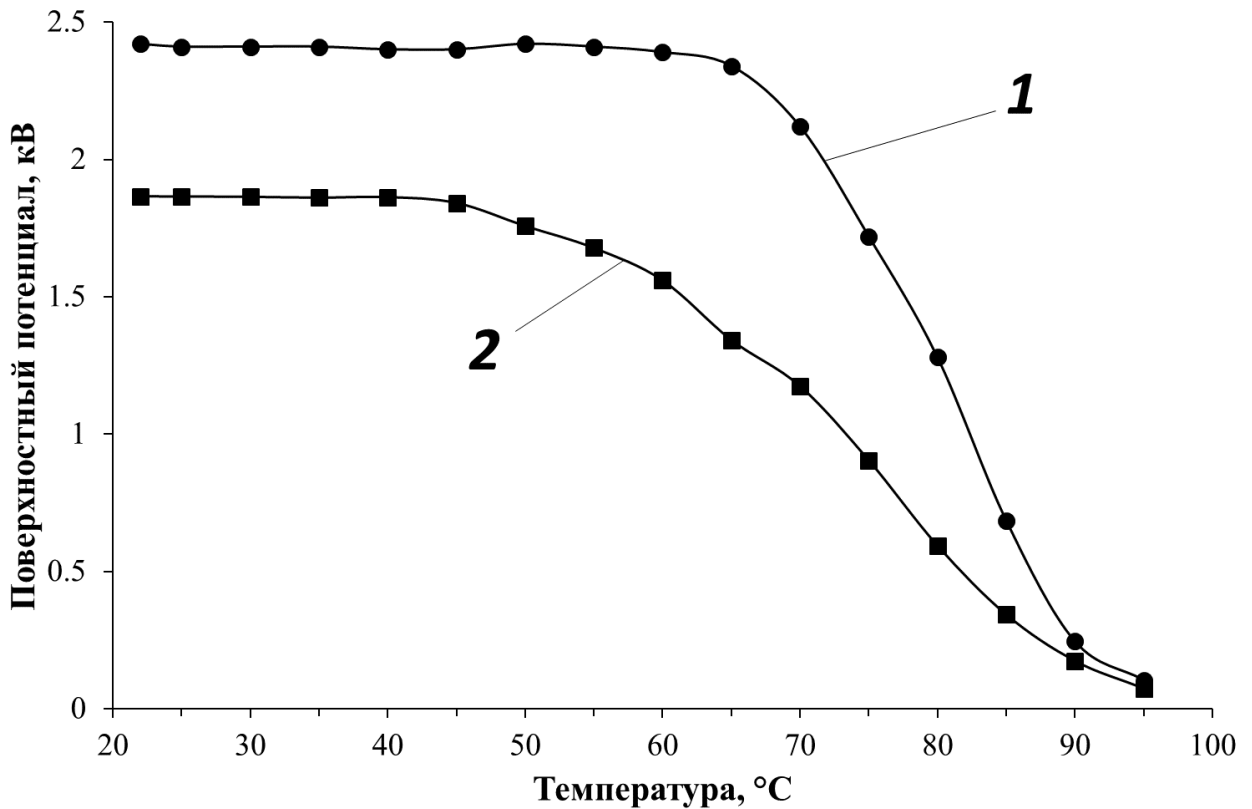


Рисунок 30 – Термостимулированная релаксация абсолютного значения поверхностного потенциала пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле коронного разряда (температура поляризации 80°C, скорость линейного нагрева 5°C/мин):

1 – отрицательная полярность коронирующего электрода;

2 – положительная полярность коронирующего электрода

Данные ТСРПП показали, что при отрицательной полярности коронирующего электрода поверхностный потенциал не только стабильнее, но и выше по своему значению ($2,40 \pm 0,1$ кВ), чем при положительной полярности коронирующего электрода ($1,84 \pm 0,1$ кВ). Это говорит о том, что глубокие приповерхностные ловушки для положительных и отрицательных носителей заряда различаются не только глубиной, но и концентрацией: количество ловушек для отрицательных носителей заряда превышает количество ловушек для положительных носителей заряда.

Таким образом, данные ТСРПП не только подтверждают, но и дополняют полученные методом ТСТ КЗ результаты, в частности, сделанный ранее вывод о том, что для получения улучшенных электретных (и, как ожидается,

пьезоэлектрических) свойств поляризацию П(ВДФ-ТФЭ) необходимо проводить в отрицательном поле коронного разряда.

3.2.3. Измерение пьезомодуля d_{33} в коронозлектретированных при повышенной температуре пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен

Результаты измерения пьезомодуля d_{33} в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ), в которых создавалось поляризованное состояние с помощью поля отрицательного коронного разряда, в зависимости от температуры поляризации, приведены на рисунке 31. Измерения пьезомодуля проводились непосредственно после поляризации. Из полученных результатов видно, что в данном случае пьезомодуль d_{33} сильно от температуры поляризации не зависит и имеет значение порядка 24-26 пКл/Н, что является высоким значением для ПВДФ и сополимеров на его основе [69, 118]. Однако стоит отметить, что важной характеристикой пьезоэлектрических свойств является не только величина пьезомодуля, но и его температурная стабильность.

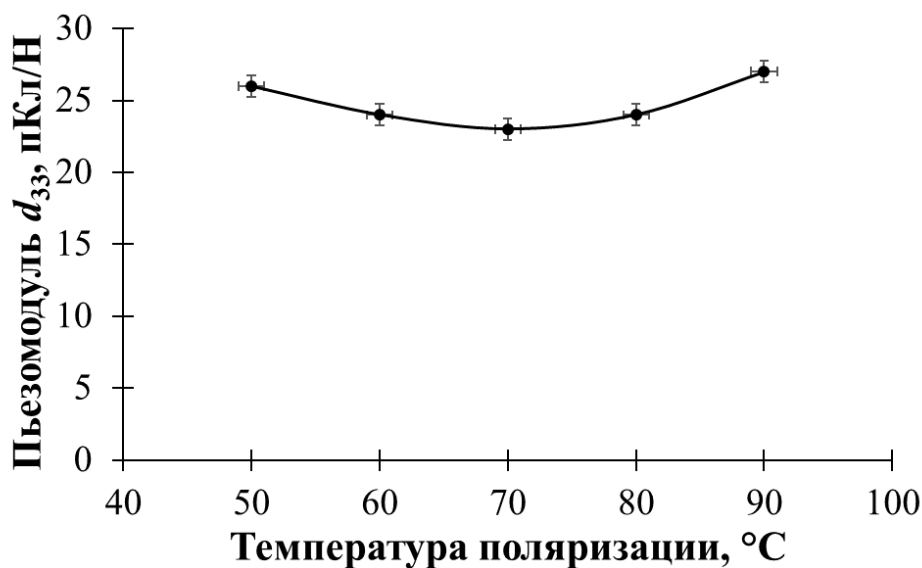


Рисунок 31 – Зависимость пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ) от температуры поляризации

Для исследования температурной стабильности пьезомодуля d_{33} пленки П(ВДФ-ТФЭ), поляризованные при различной температуре поляризации, подвергались выдержке в термостате при температуре 70°C в течение 2,5 часов. В таблице 8 приведено сравнение значений пьезомодуля d_{33} , измеренного сразу после поляризации и после выдержки в течение 2,5 часов в термостате, в зависимости от температуры поляризации.

Таблица 8 – Значения пьезомодуля d_{33} в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных при различной температуре в поле отрицательного коронного разряда. Пьезомодуль измерялся сразу после поляризации и после выдержки в термостате при 70°C в течение 2,5 часов

Температура поляризации, $^{\circ}\text{C}$	Пьезомодуль d_{33} , измеренный сразу после поляризации, пКл/Н	Пьезомодуль d_{33} , измеренный после выдержки в термостате при 70°C в течение 2,5 часов, пКл/Н
50	26 ± 1	5 ± 1
60	24 ± 1	7 ± 1
70	23 ± 1	11 ± 1
80	24 ± 1	22 ± 1
90	27 ± 1	26 ± 1

На рисунке 32 приведено сравнение зависимости пьезомодуля d_{33} , измеренного сразу после поляризации и после выдержки в термостате, от температуры поляризации.

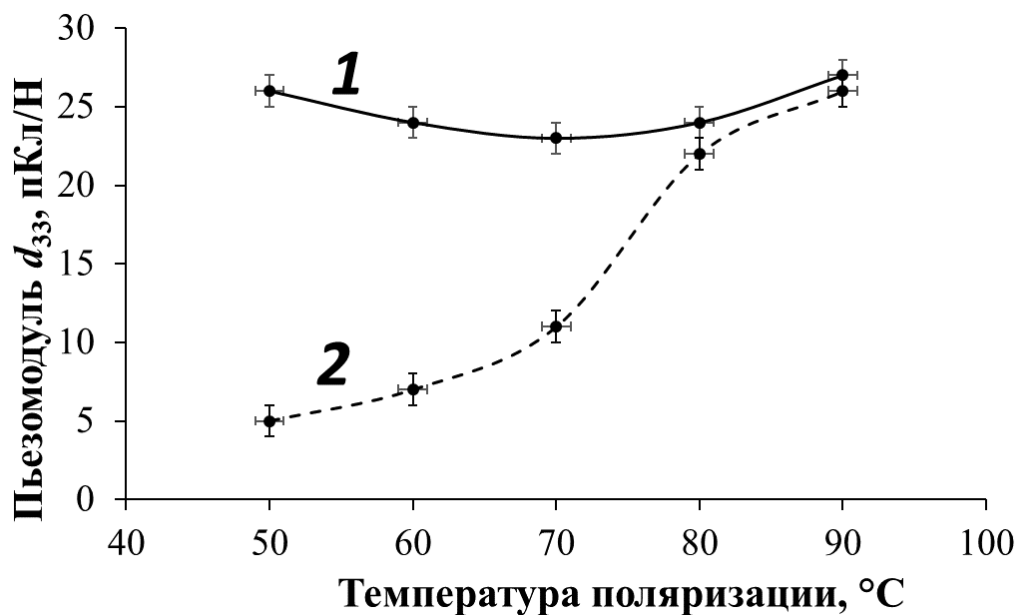


Рисунок 32 – Зависимость пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ) от температуры поляризации: измерение сразу после поляризации (1) и после отжига при температуре 70°C в течение двух с половиной часов (2)

Из полученных результатов можно увидеть, что пьезомодуль в пленках П(ВДФ-ТФЭ), заполяризованных при невысокой температуре поляризации ($50-70^{\circ}\text{C}$), после выдержки в термостате значительно уменьшился (рисунок 32, кривая 2). Получается, что пьезомодуль, полученный при температуре поляризации ниже 70°C , проявляет нестабильность.

Уменьшение величины пьезомодуля d_{33} после выдержки в термостате может быть объяснено уменьшением поля гомозаряда. Это подтверждается прямыми измерениями начального значения поверхностного потенциала (т.е. при комнатной температуре). На рисунке 33 приведена зависимость значения начального поверхностного потенциала пленок П(ВДФ-ТФЭ) от температуры поляризации. Измерение проводилось до выдержки (кривая 1) и после выдержки (кривая 2) в термостате при 70°C в течение 2,5 часов.

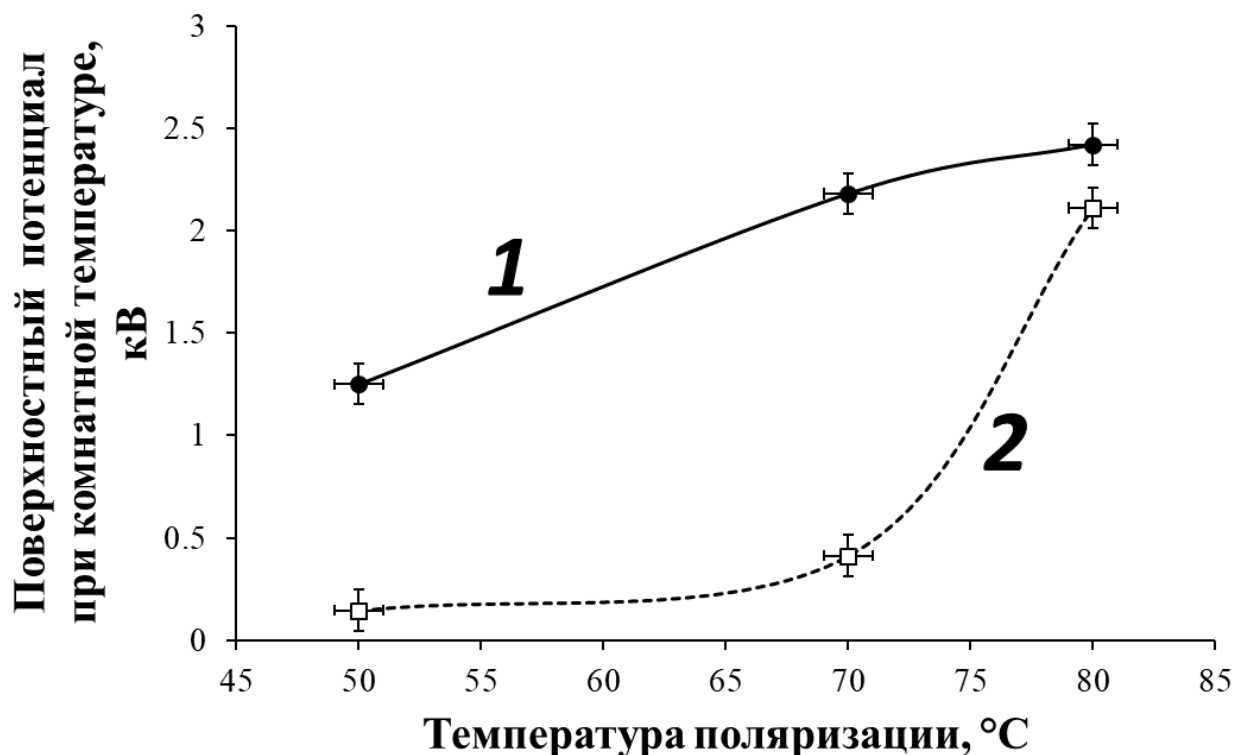


Рисунок 33 – Зависимость начального поверхностного потенциала П(ВДФ-ТФЭ) от температуры поляризации: измерение сразу после поляризации (1) и после отжига при температуре 70°C в течение двух с половиной часов (2)

Видно, что при температуре поляризации ниже 70°C после выдержки в термостате поверхностный потенциал уменьшился более чем в 4 раза, т.е. поле гомозаряда сильно уменьшилось и оказалось недостаточным для формирования большого значения пьезомодуля d_{33} .

При температуре поляризации 80°C поле гомозаряда после выдержки в термостате немного уменьшилось, однако его величина все равно оказывается достаточной для формирования высокого пьезомодуля d_{33} . Таким образом, можно сделать вывод, что для получения стабильного и высокого пьезомодуля d_{33} поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного разряда при температуре 80-90°C.

Полученные в данном параграфе результаты исследования электретных и пьезоэлектрических свойств позволяют утверждать, что формирование электретного и пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ) взаимосвязаны.

Создание электретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ) необходимо для появления и удержания пьезоэлектрических свойств [125].

Выводы к параграфу 3.2.

1. Предложено объяснение механизма поляризации в полимерных пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ): при поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре происходит захват глубокими приповерхностными ловушками гомозаряда, который сам по себе вклад в величину пьезомодуля не вносит. Однако во внутреннем электрическом поле гомозаряда происходит ориентация и удержание ориентированного состояния полярных структур.

2. Определено, что глубина и количество ловушек для положительных и отрицательных носителей заряда различны. Значение энергии активации (глубины ловушек) составляет $W=1,90\pm 0,09$ эВ для отрицательных носителей заряда и $W=1,20\pm 0,06$ эВ для положительных носителей заряда.

3. Установлено, что в П(ВДФ-ТФЭ) имеется два сорта полярных структур. Увеличение температуры поляризации увеличивает вклад полярных структур с большей энергией активации.

4. С помощью комплексного применения традиционных и численных методов обработки пиков ТСТ КЗ рассчитаны параметры полярных структур обоих сортов: энергия активации составляет $W=0,83\pm 0,03$ эВ и $W=0,89\pm 0,04$ эВ, частотный фактор 10^{10} с^{-1} и 10^{11} с^{-1} (с точностью до половины декады).

5. Установлено, что формирование электретного и пьезоэлектрического состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) взаимосвязано. Создание электретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ) необходимо для появления и удержания пьезоэлектрических свойств.

6. Определено, что для получения высокого и стабильного пьезомодуля d_{33} поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного заряда и при температуре поляризации выше 80°C .

3.3. Исследование связи между коронозлектретным и пьезоэлектрическим состояниями в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда

В параграфе 3.2 использовался традиционный способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) – поляризация пленки в поле коронного разряда при повышенной температуре. Однако существуют определенные сложности, связанные с данным способом – в ходе поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре происходит электрическое старение полимерных пленок, поскольку с увеличением температуры поляризации возрастает вероятность электрического пробоя, что приводит к механическим повреждениям полимерных пленок.

Для решения данной проблемы было предложено изменить методику получения пьезоэлектрического состояния с помощью поляризации во внутреннем поле гомозаряда в полимерных пленках на основе ПВДФ.

3.3.1. Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда

Процедура создания поляризованного состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) в данном случае заключалась в следующем: полимерные пленки сначала подвергались поляризации при комнатной температуре в поле отрицательного коронного разряда в течение 10 минут (напряженность электрического поля составляла 1,2 МВ/см), далее прогревались (образец находился в разомкнутом состоянии, без приложенного внешнего электрического поля) до различной температуры, а затем охлаждались до комнатной температуры. При поляризации в

поле коронного разряда при комнатной температуре вероятность электрического пробоя становится намного меньше.

Температура прогрева после поляризации при комнатной температуре варьировалась и составляла 50, 60, 70 и 80°C. На рисунке 34 приведены результаты измерения ТСТ КЗ в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных при комнатной температуре в поле отрицательного коронного разряда, в зависимости от температуры последующего прогрева. Скорость линейного нагрева составляла 6 °С/мин.

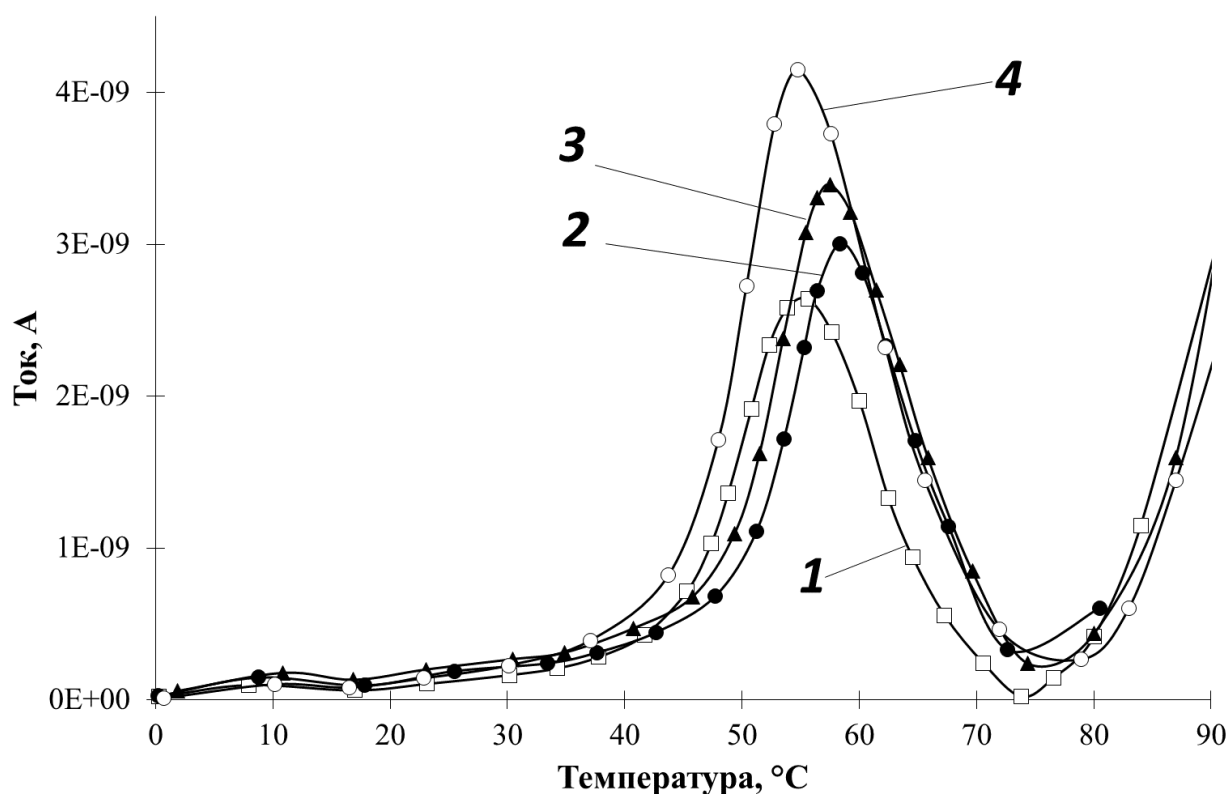


Рисунок 34 – Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле отрицательного гомозаряда при различных температурах прогрева (скорость линейного нагрева 6°С/мин):

1 – температура прогрева 50°С;

2 – температура прогрева 60°С;

3 – температура прогрева 70°С;

4 – температура прогрева 80°С

На кривых ТСТ КЗ наблюдается один пик, который по своему температурному положению и величине аналогичен низкотемпературному пику на рисунке 22. Поскольку ранее был сделан вывод, что низкотемпературный пик на рисунке 22 обусловлен разориентацией полярных структур с меньшей энергией активации (полярные структуры первого сорта), то можно предположить, что и в данном случае пик, изображенный на рисунке 34, обусловлен тем же самым процессом.

Так как наличие и глубина приповерхностных ловушек не зависят от температуры поляризации и определяются структурой материала, то при поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре гомозаряд должен также захватываться этими ловушками. На рисунке 34 это проявляется нарастанием тока выше 75°C . Расчет энергии активации методом начального подъема дает значение $W=1,88\pm 0,09$ эВ, что совпадает со значениями, полученными в случае традиционного способа поляризации.

Для расчета параметров полярных структур (энергии активации и частотного фактора) были измерены ТСТ КЗ при различных скоростях линейного нагрева (рисунок 35).

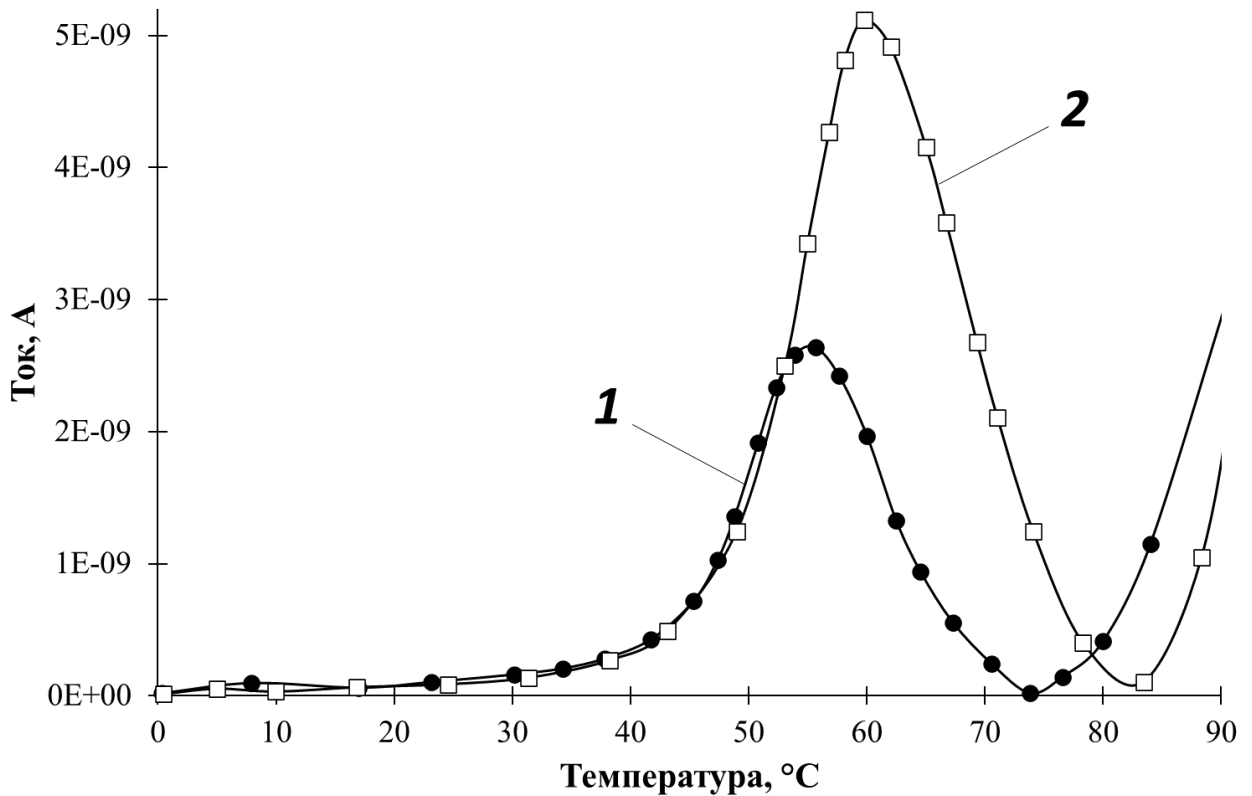


Рисунок 35 – Термостимулированные токи короткого замыкания в пленках сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле отрицательного гомозаряда, в зависимости от линейной скорости нагрева (температура прогрева 50°C):

1 – скорость линейного нагрева 6°C/мин;

2 – скорость линейного нагрева 9°C/мин

На рисунке 35 видно, что зависимость кривых ТСТ КЗ от скорости нагрева данном случае имеет традиционный вид: с увеличением скорости нагрева температурное положение и максимум пика тока растут. При прогреве до больших температур (60, 70 и 80°C) наблюдается аналогичная картина: с увеличением скорости нагрева максимум пика тока также увеличивается и сдвигается в область больших температур. В таблице 9 приведены значения энергии активации полярных структур и частотного фактора (с точностью до половины декады), рассчитанные с помощью метода варьирования скорости нагрева и метода начального подъема.

Таблица 9 – Значения энергии активации и частотного фактора полярных структур в пленках П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле отрицательного гомозаряда, для различных температур прогрева (значения частотного фактора определены с точностью до половины декады)

	Энергия активации W , эВ		Частотный фактор ω , с ⁻¹ , метод варьирования скорости нагрева
	Метод начального подъема	Метод варьирования скорости нагрева	
Температура прогрева 50°C	0,82±0,04	0,83±0,03	10 ¹⁰
Температура прогрева 60°C	0,81±0,04	0,82±0,03	10 ¹⁰
Температура прогрева 70°C	0,83±0,04	0,84±0,03	10 ¹⁰
Температура прогрева 80°C	0,82±0,04	0,82±0,03	10 ¹⁰

Полученные значения энергии активации и частотного фактора хорошо согласуются с результатами, рассчитанными в случае традиционного способа поляризации (при температурах поляризации 50-60°C (таблица 5). Это является подтверждением того, что и при традиционном способе поляризации, и при поляризации во внутреннем поле гомозаряда происходит ориентация и удержание ориентированного состояния полярных структур с меньшей энергией активации.

Таким образом, при поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре происходит захват гомозаряда глубокими поверхностными ловушками, а последующий прогрев в разомкнутом состоянии без приложенного поля приводит к ориентации полярных структур (с меньшей энергией активации) в образовавшемся внутреннем поле гомозаряда. С увеличением температуры прогрева увеличивается подвижность полярных структур, следовательно, большее количество полярных структур способны сориентироваться, что приводит к

увеличению величины и площади под пиком на рисунке 34. Охлаждение после прогрева до комнатной температуры приводит к «замораживанию» ориентированного состояния.

3.3.2. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда

При поляризации П(ВДФ-ТФЭ) традиционным способом при высокой температуре поляризации (70-80°C) в поле гомозаряда происходила ориентация полярных структур обоих сортов (что проявлялось в виде двух близко расположенных пиков на рисунке 22), тогда как при поляризации предложенным в данном параграфе способе на кривых ТСТ КЗ наблюдается лишь один пик (низкотемпературный), а высокотемпературного пика нет, т.е. ориентации полярных структур с большей энергией активации не происходит (либо доля ориентированных данных полярных структур очень мала). По всей видимости, в данном случае поле гомозаряда оказывается недостаточным для ориентации полярных структур с большей энергией активации.

Для проверки данного предположения было проведено измерение величины и температурной релаксации результирующего поля гомозаряда с помощью метода ТСРПП. Полимерная пленка П(ВДФ-ТФЭ) выдерживалась в поле отрицательного либо положительного коронного разряда при комнатной температуре в течение 10 минут, а затем подвергалась нагреву до 80°C и охлаждению до комнатной температуры (без приложенного поля). Результат измерения ТСРПП приведен на рисунке 36 (скорость линейного нагрева составляла 5°C/мин).

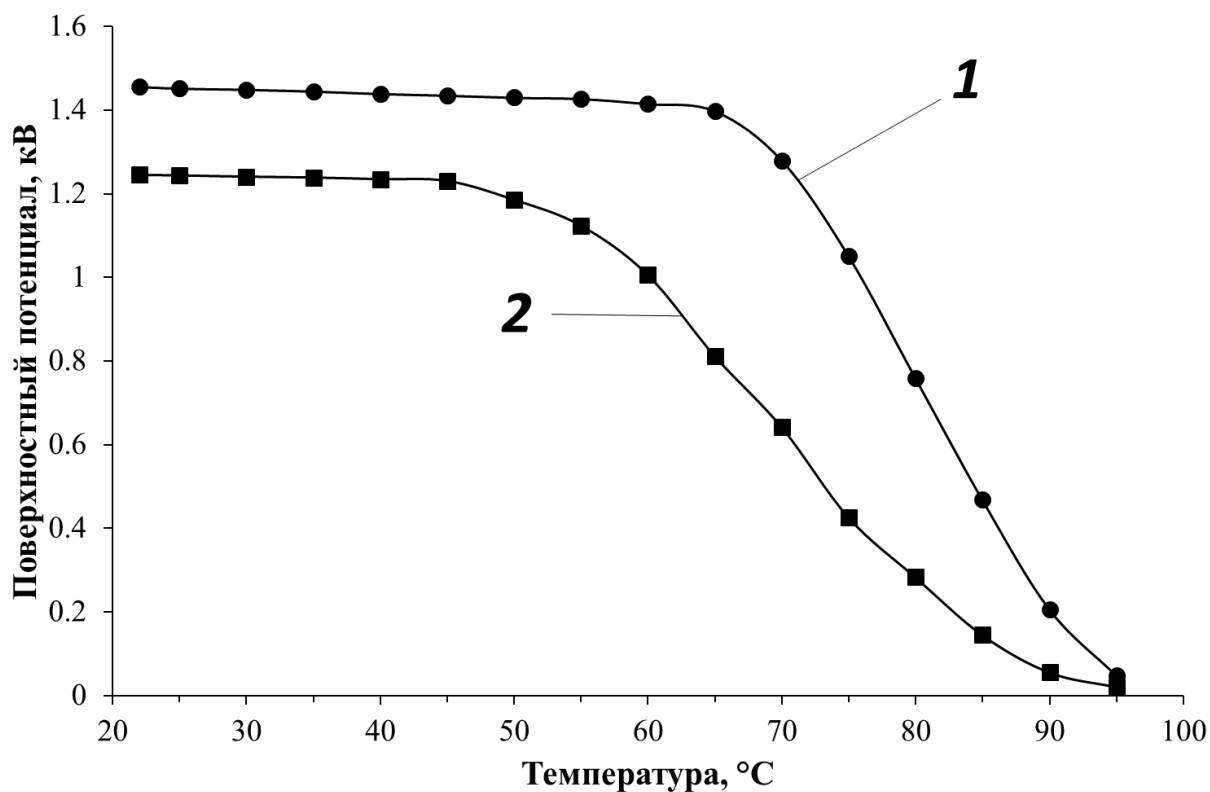


Рисунок 36 – Термостимулированная релаксация абсолютного значения поверхностного потенциала пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле гомозаряда (температура прогрева 80°С, скорость линейного нагрева 5°С/мин):

- 1 – отрицательная полярность коронирующего электрода;
- 2 – положительная полярность коронирующего электрода

Из полученных результатов на рисунке 36 видно, что в данном случае и для положительной, и для отрицательной полярности коронирующего электрода результирующее значение поверхностного потенциала полимерной пленки П(ВДФ-ТФЭ) меньше, чем в случае поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре (рисунок 30).

По всей видимости, это связано с тем, что в процессе поляризации при прогреве образца сначала происходит ориентация полярных структур с меньшей энергией активации, образовавшееся электрическое поле которых частично экранирует поле гомозаряда, тем самым уменьшая его. Поэтому максимальный поверхностный потенциал в данном случае меньше ($1,45 \pm 0,01$ кВ для отрицательной и $1,24 \pm 0,01$ кВ для положительной короны), чем в случае

поляризации при 80°C ($2,42 \pm 0,01$ кВ и $1,87 \pm 0,01$ кВ для отрицательной и положительной короны соответственно).

Таким образом, данные ТСРПП подтверждают высказанную идею о том, что результирующее поле гомозаряда оказывается недостаточным для ориентации полярных структур с большей энергией активации (либо количество сориентированных данных полярных структур незначительно), что приводит к отсутствию высокотемпературного пика на кривых ТСТ КЗ на рисунке 34.

Стоит отметить, что в случае метода поляризации во внутреннем поле гомозаряда на кривых ТСРПП также наблюдается различие в величине и по характеру спада поверхностного потенциала в зависимости от полярности коронирующего электрода. Это является логичным результатом, который соотносится с данными, полученными в случае поляризации традиционным способом (в поле коронного разряда при повышенной температуре).

3.3.3. Измерение пьезомодуля d_{33} в пленках сополимера винилиденфторида-тетрафторэтилен, поляризованных во внутреннем поле гомозаряда

При поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных во внутреннем поле отрицательного гомозаряда, происходит ориентация полярных структур лишь с меньшей энергией активации. Тогда интересно исследовать, какие значения пьезомодуля d_{33} образуются в данном случае. В таблице 10 приведены значения пьезомодуля d_{33} , измеренного непосредственно сразу после поляризации и спустя 2,5 часа выдержки в термостате при температуре 70°C. График зависимости пьезомодуля d_{33} приведен на рисунке 37.

Таблица 10 – Значения пьезомодуля d_{33} в пленках П(ВДФ-ТФЭ), заряженных методом поляризации во внутреннем поле отрицательного гомозаряда, в зависимости от температуры прогрева. Пьезомодуль измерялся сразу после поляризации и после выдержки в термостате при 70°C в течение 2,5 часов

Температура прогрева, $^{\circ}\text{C}$	Пьезомодуль d_{33} , измеренный сразу после поляризации, пКл/Н	Пьезомодуль d_{33} , измеренный после выдержки в термостате при 70°C в течение 2,5 часов, пКл/Н
50	14 ± 1	6 ± 1
60	17 ± 1	8 ± 1
70	21 ± 1	12 ± 1
80	23 ± 1	22 ± 1
90	26 ± 1	25 ± 1

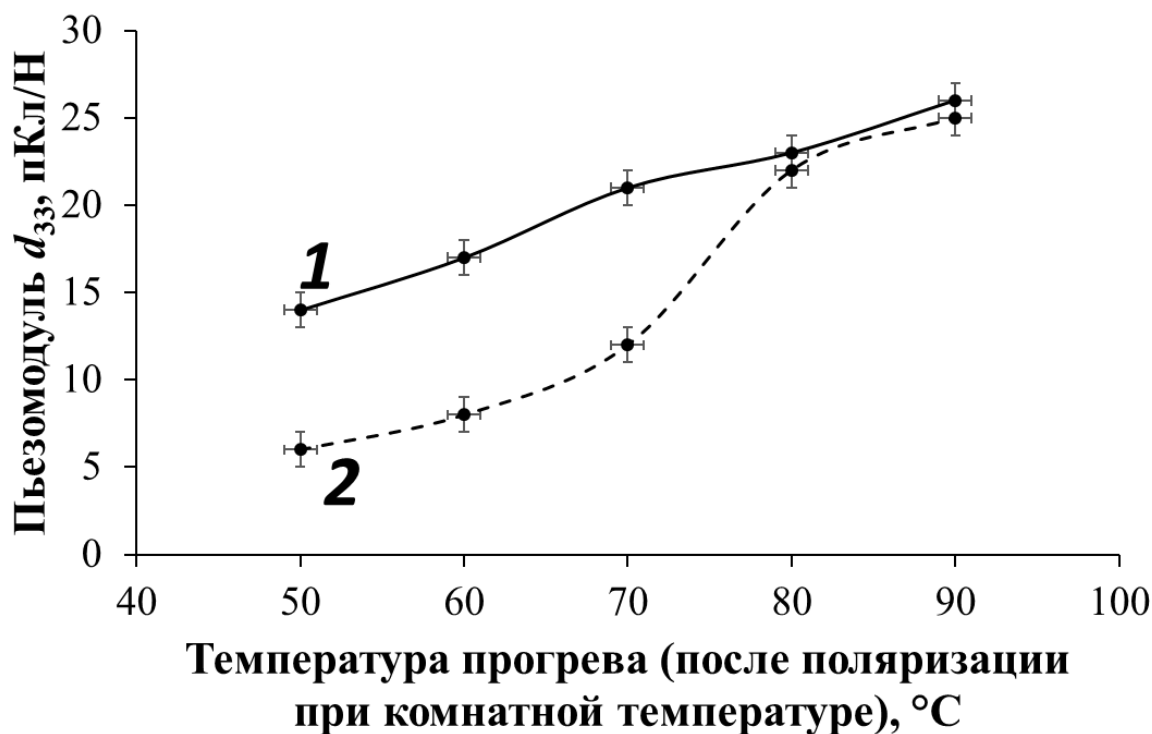


Рисунок 37 – Зависимость пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ), поляризованного в поле отрицательного коронного разряда при комнатной температуре, в зависимости от температуры последующего прогрева: измерение сразу после поляризации (1) и после отжига при температуре 70°C в течение двух с половиной часов (2)

Из полученных результатов видно, что с увеличением температуры прогрева значение пьезомодуля d_{33} монотонно растет. Однако выдержка в термостате понижает значение пьезомодуля в 2 раза в случае температуры прогрева 50-70°C. При прогреве же до температуры 80-90°C пьезомодуль показывает хорошую стабильность и практически не меняется по сравнению со значением, измеренным сразу после поляризации.

Сравнение значений пьезомодуля d_{33} , полученного способом поляризации во внутреннем поле гомозаряда, со значением пьезомодуля, полученным традиционным методом поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре (таблица 8), показывает, что предложенный метод создания пьезоэлектрического состояния позволяет добиться в П(ВДФ-ТФЭ) значения пьезомодуля, соизмеримого с пьезомодулем, получаемым традиционным способом, при этом вероятность электрического пробоя (и механического повреждения образца) значительно уменьшается [125]. Также можно сделать вывод, что для создания стабильного пьезоэлектрического состояния достаточно ориентации полярных структур с меньшей энергией активации. Ориентация полярных структур с большей энергией активации лишь немного повышает значение пьезомодуля d_{33} и никак не отражается на его стабильности.

Выводы к параграфу 3.3.

1. Предложен способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) во внутреннем поле гомозаряда, который значительно снижает вероятность электрического пробоя и позволяет добиться в П(ВДФ-ТФЭ) значений пьезомодуля d_{33} , не уступающих по своей величине и температурной стабильности пьезомодулю d_{33} , полученному при поляризации П(ВДФ-ТФЭ) традиционным способом.

2. Установлено, что при поляризации в поле гомозаряда в формировании электретьного и пьезоэлектрического состояния участвуют преимущественно полярные структуры с меньшей энергией активации.

3. Обнаружено, что при формировании электретьного состояния методом поляризации во внутреннем поле гомозаряда ориентации полярных структур с

большой энергией активации не происходит по причине частичного экранирования поля гомозаряда образовавшимся в процессе ориентации полем полярных структур с меньшей энергией активации.

4. Установлено, что стабильность пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ) связана с ориентацией полярных структур с меньшей энергией активации.

5. Определено, что для получения высокого и стабильного пьезомодуля d_{33} методом поляризации во внутреннем поле гомозаряда поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного заряда с температурой последующего прогрева 80°C и выше.

3.4. Исследование влияния реологических параметров на формирование электреретного и пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен

Известно, что для возможности формирования пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и сополимерах на его основе обязательным условием является предварительная ориентационная вытяжка полимерных пленок (чаще всего при повышенной температуре) [126]. 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 3-5 [127]. При этом обычно скорости вытяжки полимерных пленок не уделяют особого внимания. Вместе с тем вызывает логичный интерес изучить возможное влияния скорости вытяжки на электреретные и пьезоэлектрические свойства ПВДФ и сополимеров на его основе.

В качестве образцов исследования на предмет возможной связи между скоростью вытяжки и пьезоэлектрическими свойствами использовались полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) торговой марки Ф2МЭ, вытянутые при температуре 115°C с различной скоростью вытяжки: 5, 30, 50, 100 и 200 %/мин (% означает величину вытяжки по сравнению с первоначальной длиной). Степень вытяжки для всех образцов была одинаковой и составляла 3,4. Стоит отметить, что дальнейшее увеличение скорости вытяжки не имеет смысла, поскольку приводит к механическим повреждениям полимерных пленок. Толщина всех исследуемых пленок составляла порядка 100 мкм.

3.4.1. Влияние скорости вытяжки на пьезоэлектрические свойства сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен

Поляризация пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями ориентационной вытяжки проводилась традиционным способом: полимерная пленка выдерживалась в поле отрицательного коронного разряда при температуре 80°C в течение 10 минут, затем охлаждалась до комнатной температуры (с приложенным полем). Такие условия поляризации были выбраны неслучайно – именно они были определены как оптимальные для достижения наилучших электретных свойств ранее (в параграфе 3.2). После поляризации проводилось измерение пьезомодуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ).

На рисунке 38 показана зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} в П(ВДФ-ТФЭ) от скорости вытяжки. Значения пьезомодуля d_{33} для образцов с различными скоростями вытяжки приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Значения пьезомодуля d_{33} П(ВДФ-ТФЭ) в зависимости от скорости вытяжки

Скорость вытяжки П(ВДФ-ТФЭ), %/мин	Пьезомодуль d_{33} , пКл/Н
5	5±1
30	7±1
50	9±1
100	13±1
200	16±1

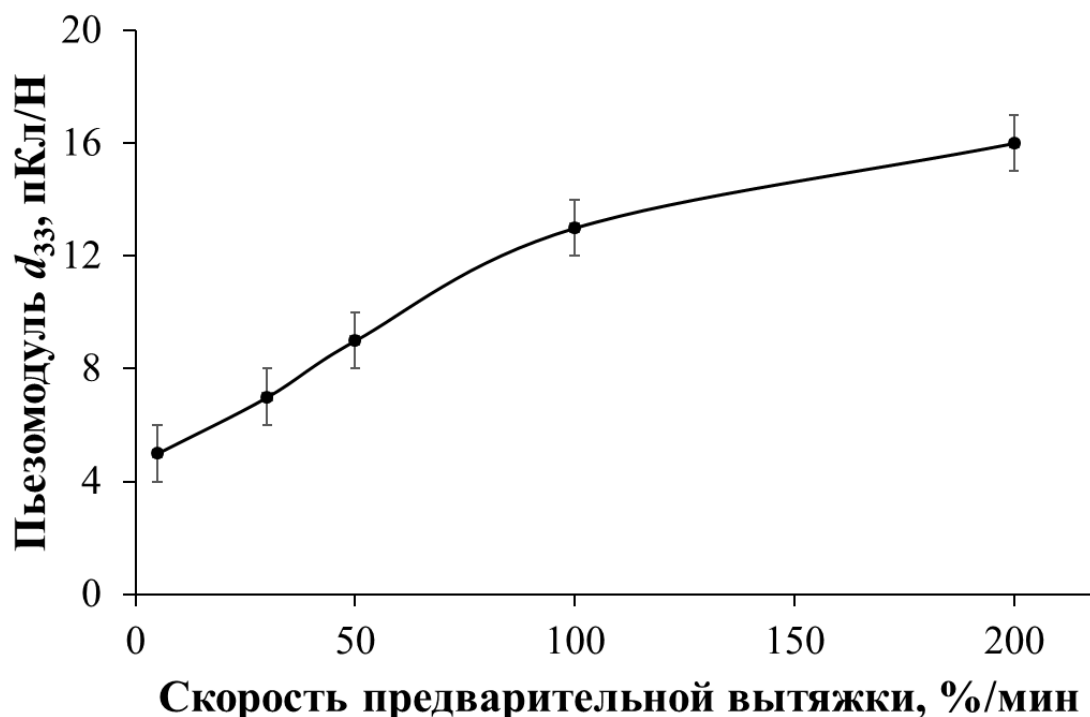


Рисунок 38 – Зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} сополимера П(ВДФ-ТФЭ) от скорости его предварительной вытяжки

Несмотря на то, что коэффициент вытяжки у всех образцов был одинаковым, с ростом скорости вытяжки пьезомодуль d_{33} увеличивается. Среди исследуемых образцов наилучшие пьезоэлектрические характеристики показали полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ), предварительно ориентационно вытянутые со скоростью 200 %/мин.

3.4.2. Исследование структуры сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен с различными скоростями вытяжки с помощью ИК-спектроскопии

Поскольку ориентационная вытяжка приводит к переходу неполярной α -фазы в сегнетоэлектрическую β -фазу, структура всех образцов была исследована методом ИК-спектроскопии с применением метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью Фурье-спектрометра ФСМ 1202. На рисунке 39 представлен ИК-спектр П(ВДФ-ТФЭ) со скоростью вытяжки 5 %/мин

(в диапазоне волновых чисел от 500 см^{-1} до 1700 см^{-1}), на котором видны его характерные полосы.

На ИК-спектрах П(ВДФ-ТФЭ) видны полосы, характеризующие кристаллическую β -фазу ПВДФ (волновые числа 839 см^{-1} , 1163 см^{-1} , 1277 см^{-1} и 1400 см^{-1}), аморфную долю ПВДФ (волновое число 875 см^{-1}), а также полоса, характеризующая валентное колебание группы CF_2 в ПТФЭ (волновое число 1157 см^{-1}). Более подробная информация об основных характерных пиках отражена в таблице 12 [128-130].

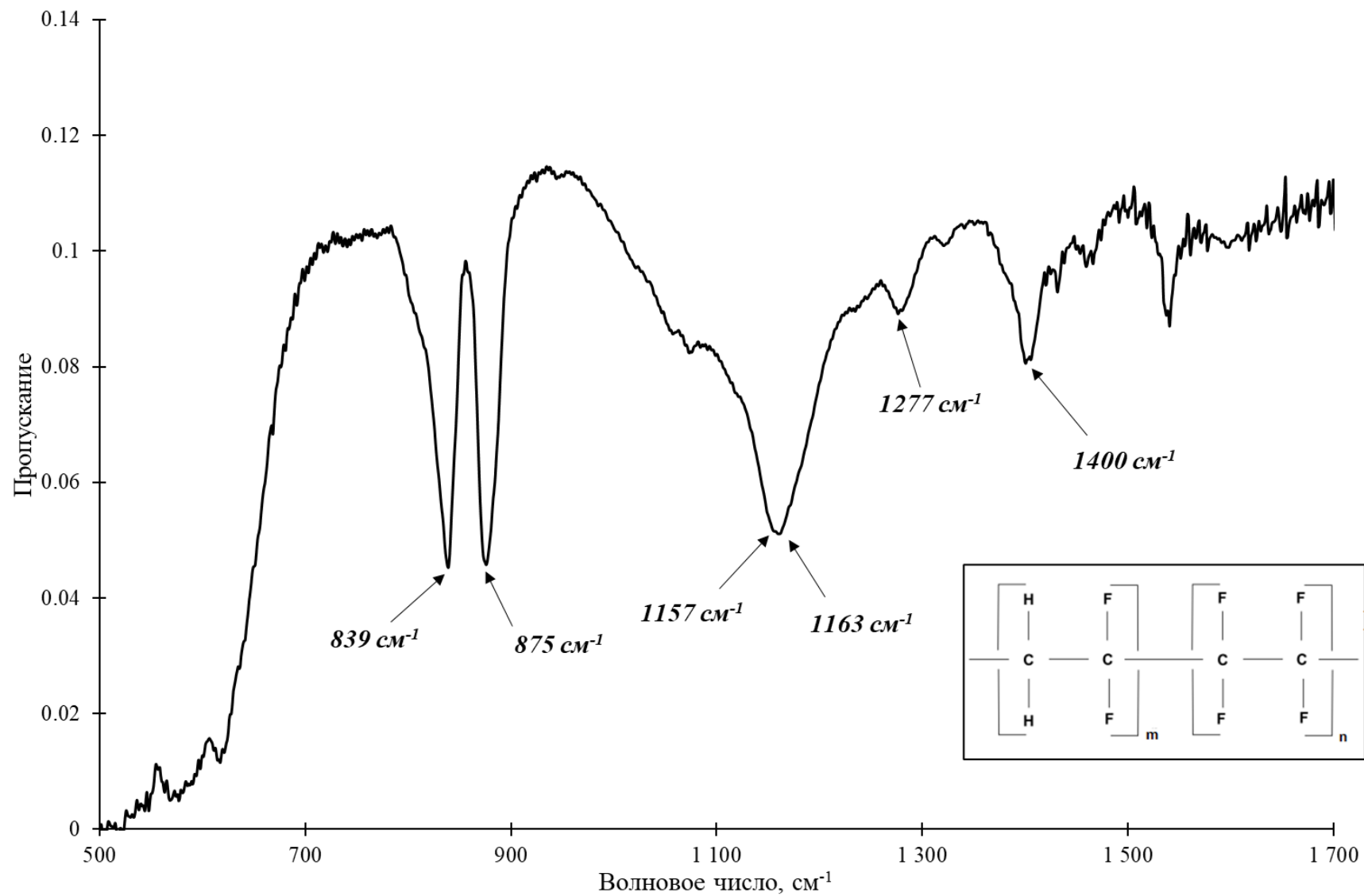


Рисунок 39 – ИК-спектр пропускания П(ВДФ-ТФЭ) со скоростью вытяжки 5 %/мин

Таблица 12 – Характерные полосы П(ВДФ-ТФЭ) [128-130]

Характерные полосы		
Теоретическое значение	Экспериментальное значение	Описание
842 см ⁻¹	839 см ⁻¹	Деформационное (маятниковое колебание) СН ₂ и асимметричное валентное колебание СF ₂ , характеристический пик β-фазы (ПВДФ)
878 см ⁻¹	875 см ⁻¹	Деформационное (веерное) колебание С–Н, характеристический пик аморфной фазы (ПВДФ)
1156 см ⁻¹	1157 см ⁻¹	Валентное колебание СF ₂ (ПТФЭ)
1186 см ⁻¹	1163 см ⁻¹	Асимметричное валентное колебание С–F, характеристический пик β-фазы (ПВДФ)
1278 см ⁻¹	1277 см ⁻¹	Симметричное валентное колебание С–F, характеристический пик β-фазы (ПВДФ)
1403 см ⁻¹	1400 см ⁻¹	Деформационное колебание С–Н, характеристический пик β-фазы (ПВДФ)

На рисунке 40 приведено сравнение ИК-спектров П(ВДФ-ТФЭ) при различной скорости вытяжки (5, 50 и 200 %/мин). Спектры для остальных скоростей вытяжки (30 и 100 %/мин) не приведены, чтобы не загромождать рисунок.

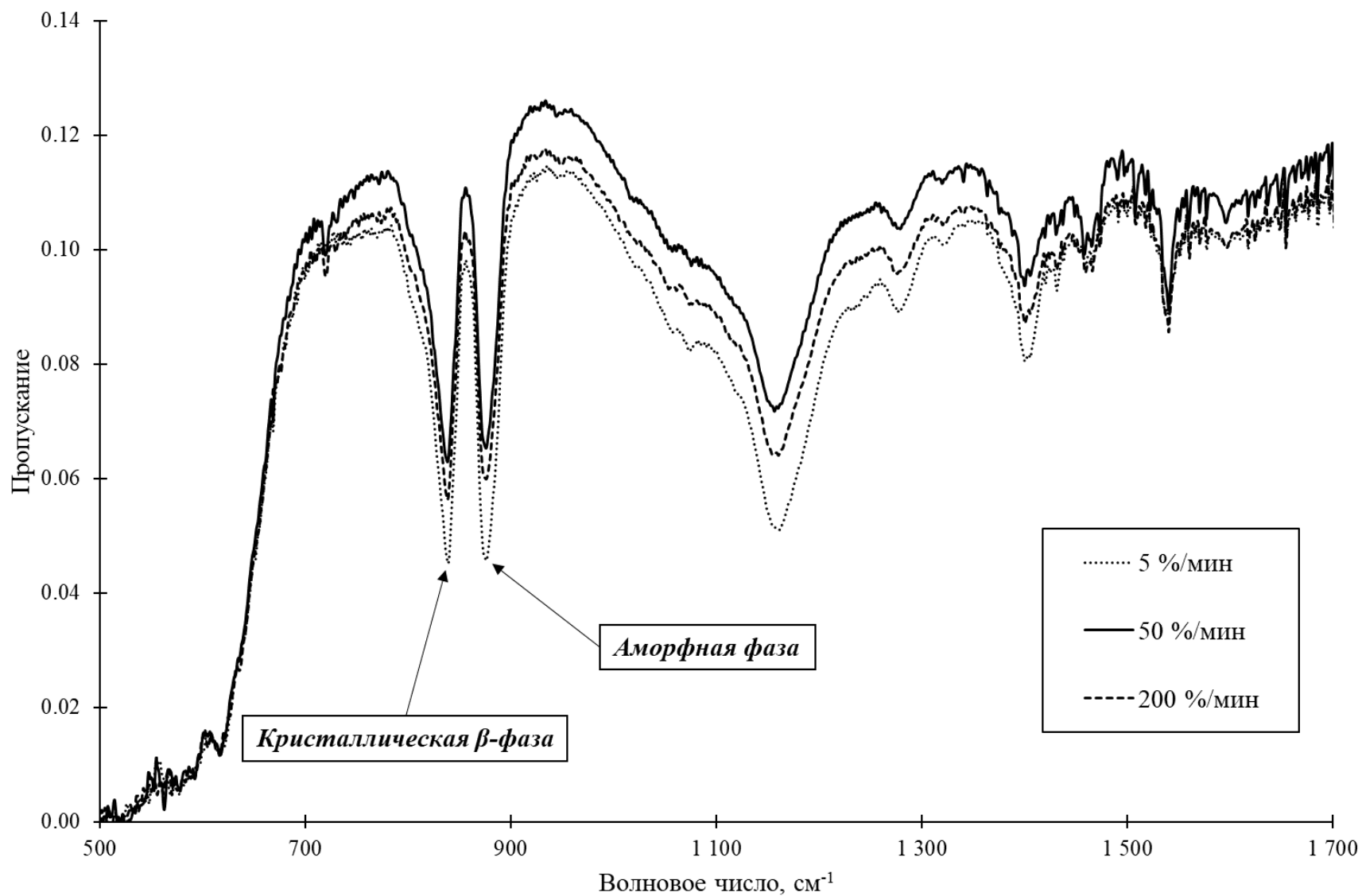


Рисунок 40 – ИК-спектры пропускания П(ВДФ-ТФЭ) со скоростями вытяжки 5, 50 и 200 %/мин

Данные ИК-спектроскопии показали, что качественно 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 см^{-1} [130]), а имеются только полосы, соответствующие β -фазе. Это позволяет сделать вывод, что во всех исследуемых образцах кристаллическая доля состоит только из β -фазы, т.е. ориентационная вытяжка даже с самой малой скоростью вытяжки инициирует переход всей имевшейся α -фазы в β -фазу. Таким образом, в данном случае увеличение скорости ориентационной вытяжки не может привести к увеличению доли β -фазы за счет перехода части α -фазы в β -фазу.

Однако ориентационная вытяжка может оказать влияние на степень кристалличности сополимера П(ВДФ-ТФЭ). Для определения степени кристалличности исследуемых пленок использовалась конформационно зависимая полоса 839 см^{-1} (соответствующая кристаллической β -фазе [131]) и конформационно независимая полоса 875 см^{-1} (соответствующая аморфной фазе [132]). Поскольку вся кристаллическая фаза в исследуемых образцах состоит из β -фазы, соотношение площадей данных полос позволяет рассчитать степень кристалличности полимера (таблица 13).

Таблица 13 – Степень кристалличности П(ВДФ-ТФЭ), рассчитанная с помощью Фурье-спектроскопии, в зависимости от скорости вытяжки

Скорость вытяжки П(ВДФ-ТФЭ), %/мин	Степень кристалличности, %
5	49±1
30	51±1
50	52±1
100	54±1
200	57±1

В результате видно, что с увеличением скорости вытяжки степень кристалличности немного растет. Поскольку вся кристаллическая доля состоит из β -фазы, получается, что увеличение скорости вытяжки приводит к увеличению доли кристаллической β -фазы, ответственной за пьезоэлектрические свойства П(ВДФ-ТФЭ). Это может частично объяснить полученную зависимость пьезомодуля d_{33} от скорости ориентационной вытяжки (рисунок 38). Но стоит отметить, что такое увеличение степени кристалличности (с 49 до 57%) не может быть единственно определяющим значительное изменение значения пьезомодуля d_{33} (более чем в 3 раза) [133].

3.4.3. Влияние скорости вытяжки на электретное состояние в сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен

Однако для объяснения полученной зависимости пьезоэлектрических характеристик П(ВДФ-ТФЭ) от скорости ориентационной вытяжки можно также применить предложенную ранее модель механизма поляризации в поле коронного разряда при повышенной температуре.

С целью изучения возможного влияния скорости вытяжки на электретные свойства полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ) исследовались методами термоактивационной спектроскопии. Результаты исследования ТСТ КЗ в П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной вытяжки приведены на рисунке 41.

На рисунке 41 видно, что при наименьшей скорости вытяжки (5 %/мин) имеется лишь один низкотемпературный пик в районе 55°C. Поскольку ранее был сделан вывод о наличии в П(ВДФ-ТФЭ) полярных структур двух сортов, то, по всей видимости, при поляризации полимерных пленок со скоростью предварительной вытяжки 5 %/мин происходит ориентация лишь малого количества (поскольку площадь под пиком мала) полярных структур с меньшей энергией активации. Это подтверждается совпадением температурного положения

данного пика с температурным положением пика, полученного ранее в тонких пленках П(ВДФ-ТФЭ) (рисунки 22 и 34). Если обработать данный пик методом начального подъема, то полученное значение энергии активации и частотного фактора также совпадают со значениями, полученными ранее, и составляют $0,84 \pm 0,04$ эВ и 10^{10} с^{-1} (с точностью до половины декады) соответственно.

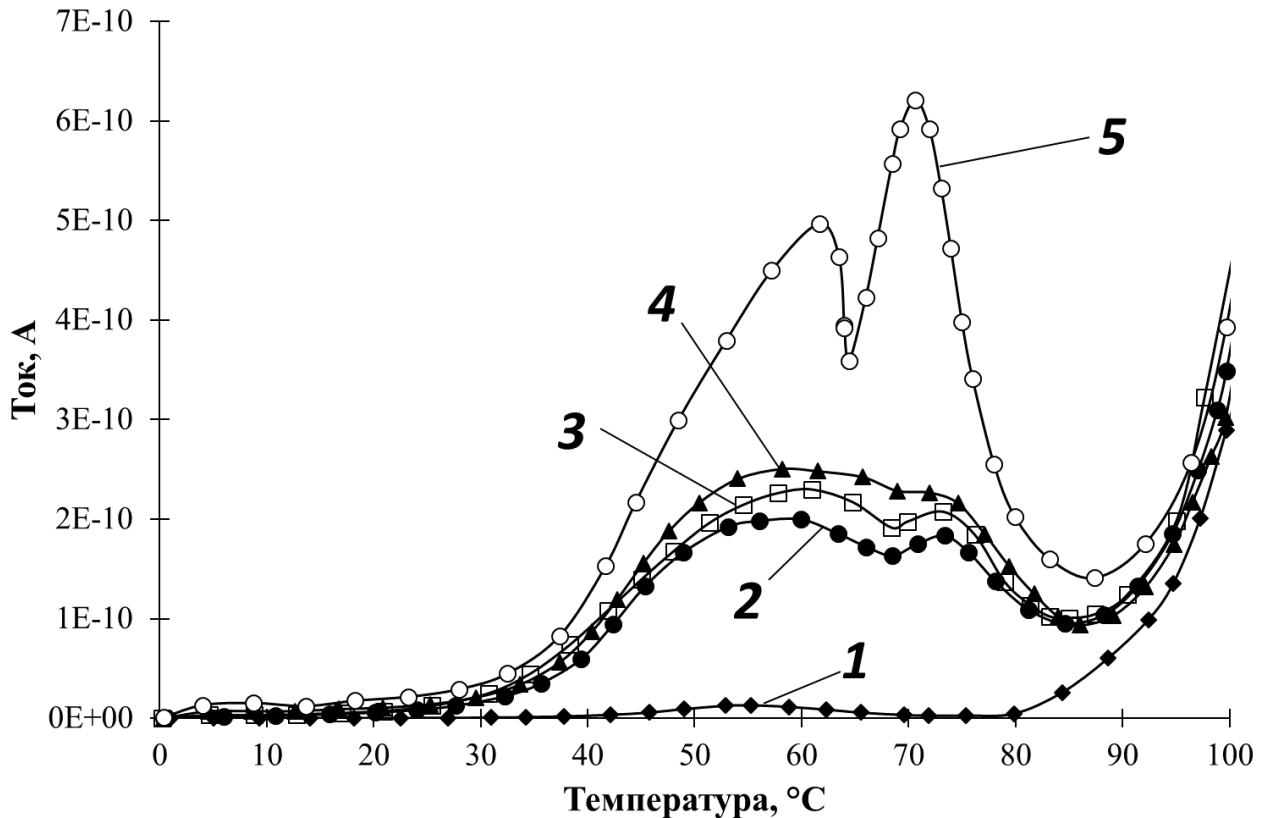


Рисунок 41 – Термостимулированные токи короткого замыкания электретируемых в поле отрицательного коронного разряда полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), имеющих разные скорости предварительной ориентационной вытяжки (температура поляризации 80°C , скорость линейного нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$):

- 1 – скорость вытяжки 5 %/мин;
- 2 – скорость вытяжки 30 %/мин;
- 3 – скорость вытяжки 50 %/мин;
- 4 – скорость вытяжки 100 %/мин;
- 5 – скорость вытяжки 200 %/мин

При увеличении скорости вытяжки от 30 до 200 %/мин на кривых токов наблюдаются два близкорасположенных пика, величина и площадь которых с ростом скорости вытяжки увеличиваются. При этом температурное положение обоих пиков от скорости вытяжки не зависит. На основании этого можно предположить, что увеличение скорости вытяжки приводит к ориентации полярных структур обоих сортов, причем с увеличением скорости вытяжки количество ориентированных полярных структур растет (это проявляется на кривых ТСТ КЗ в виде увеличения площади под пиками).

Интересно отметить, что в случае скорости вытяжки 200 %/мин два пика ТСТ КЗ уже хорошо разделены, и для расчета параметров полярных структур с большей энергией активации успешно применяется метод варьирования скорости нагрева (рисунок 42).

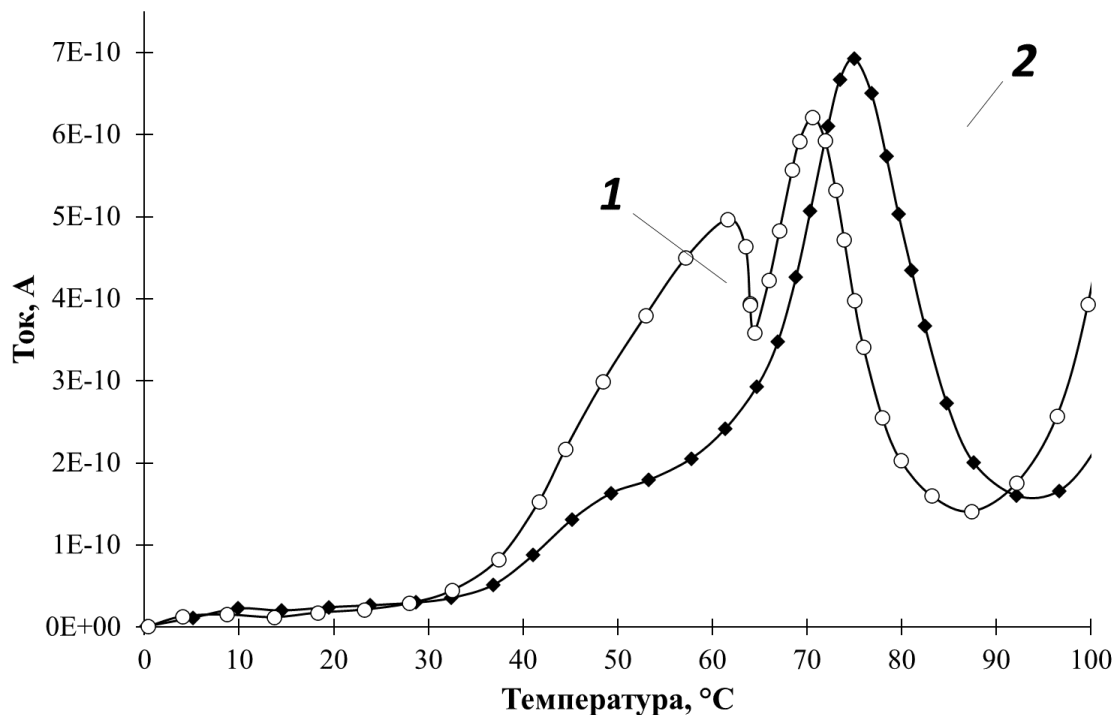


Рисунок 42 – Термостимулированные токи короткого замыкания электретированных в поле отрицательного коронного разряда полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) со скоростью предварительной вытяжки 200 %/мин в зависимости от скорости линейного нагрева (температура поляризации 80°C):

1 – скорость линейного нагрева 6°C/мин;

2 – скорость линейного нагрева 9°C/мин

В данном случае параметры полярных структур с большей энергией активации, рассчитанные с помощью метода варьирования скорости нагрева, составляют $W=0,90\pm0,03$ эВ, $\omega=10^{11}$ с⁻¹ (с точностью до половины декады), что хорошо согласуется с полученным ранее в параграфе 3.2 результатом.

Для расчета параметров полярных структур обоих сортов в случае скорости вытяжки 30-100 %/мин применялся метод слабой регуляризации Тихонова. В таблице 14 представлена сводная информация о значениях параметров (энергии активации и частотного фактора) полярных структур обоих сортов в П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями вытяжки.

Из таблицы 14 видно, что параметры полярных структур в П(ВДФ-ТФЭ) от скорости вытяжки не зависят, и полученные результаты хорошо согласуются со значениями, рассчитанными для тонких пленок П(ВДФ-ТФЭ) (таблица 7). Это является еще одним подтверждением того, что при увеличении скорости предварительной вытяжки растет доля ориентированных полярных структур обоих сортов.

Таблица 14 – Значения параметров полярных структур в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной вытяжки (значения частотного фактора определены с точностью до половины декады)

Скорость вытяжки, %/мин	Полярные структуры с меньшей энергией активации		Полярные структуры с большей энергией активации	
	Энергия активации W , эВ	Частотный фактор ω , с ⁻¹	Энергия активации W , эВ	Частотный фактор ω , с ⁻¹
5	0,84±0,04	10 ¹⁰	—	—
30	0,83±0,04	10 ¹⁰	0,89±0,04	10 ¹¹
50	0,84±0,04	10 ¹⁰	0,90±0,04	10 ¹¹
100	0,82±0,04	10 ¹⁰	0,88±0,04	10 ¹¹
200	0,84±0,04	10 ¹⁰	0,90±0,03	10 ¹¹

Увеличение количества ориентированных полярных структур может быть объяснено тем, что с ростом скорости вытяжки меняется величина поля

гомозаряда, захваченного глубокими приповерхностными ловушками. Поскольку энергия активации ловушек не меняется (что на рисунке 41 проявляется одинаковым нарастанием тока выше 80°C), логично предположить, что изменяется количество ловушек. Для проверки данного предположения было проведено исследование релаксации поверхностного потенциала пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями вытяжки (рисунок 43). На полученных кривых ТСРПП видно, что характер спада поверхностного потенциала от скорости вытяжки пленок не зависит, а вот начальное значение потенциала с ростом скорости вытяжки увеличивается. На рисунке 44 приведена зависимость начального поверхностного потенциала от скорости ориентационной вытяжки в пленках П(ВДФ-ТФЭ).

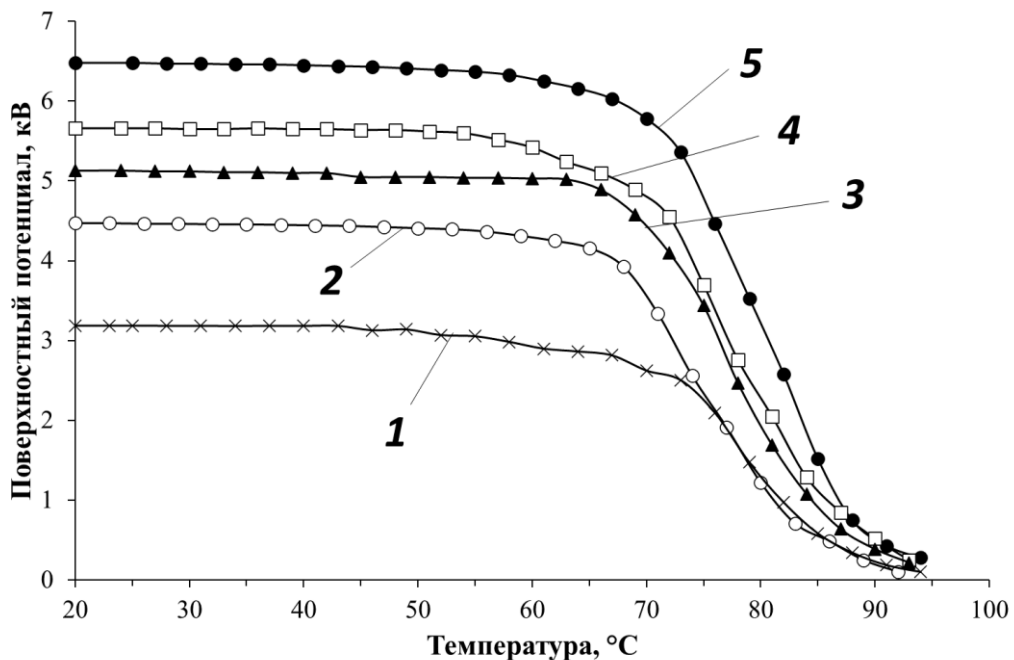


Рисунок 43 – Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной вытяжки, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда (температура поляризации 80°C , скорость линейного нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$):

- 1 – скорость ориентационной вытяжки 5 %/мин;
- 2 – скорость ориентационной вытяжки 30 %/мин;
- 3 – скорость ориентационной вытяжки 50 %/мин;
- 4 – скорость ориентационной вытяжки 100 %/мин;
- 5 – скорость ориентационной вытяжки 200 %/мин

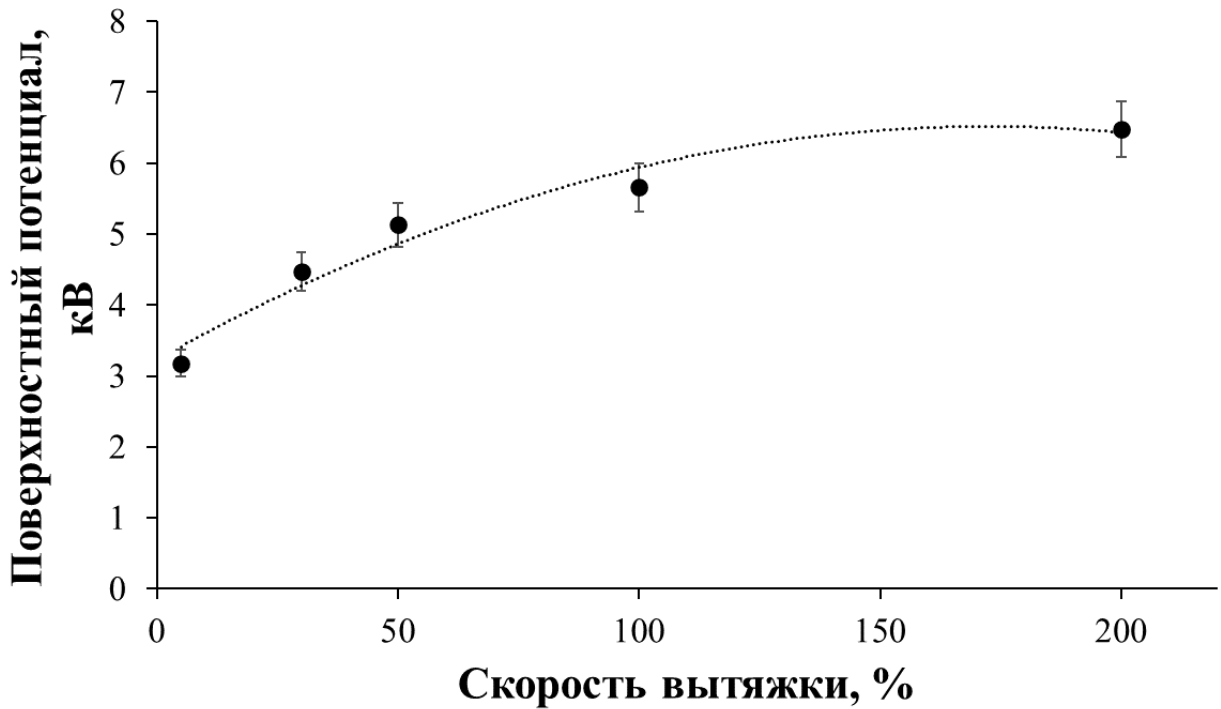


Рисунок 44 – Значение начального поверхностного потенциала пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных в поле отрицательного коронного разряда (температура поляризации 80°C), в зависимости от скорости ориентационной вытяжки

Таким образом, с ростом скорости вытяжки в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ) увеличивается количество ловушек, способных захватить носители заряда, что, в свою очередь, приводит к увеличению внутреннего поля гомозаряда. По всей видимости, в данном случае в роли ловушек выступают структурные дефекты, концентрация которых в пленках П(ВДФ-ТФЭ) с увеличением скорости ориентационной вытяжки растет. Увеличение поля гомозаряда приводит к росту доли ориентированных в данном поле полярных структур обоих. При скорости вытяжки 5 %/мин 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 скорости вытяжки 30 %/мин и выше количество образовавшихся дефектов (ловушек) оказывается уже достаточным для формирования поля гомозаряда, в котором происходит ориентация полярных структур обоих сортов. При скорости вытяжки 200 %/мин поле гомозаряда самое большое, и количество

ориентированных полярных структур достигает максимума (среди исследуемого диапазона 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) [134].

Выводы к параграфу 3.4.

1. Экспериментально обнаружено, что среди исследуемых образцов наилучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают полимерные пленки П(ВДФ-ТФЭ), предварительно вытянутые со скоростью 200 %/мин.

2. Определено, что предварительная ориентационная вытяжка даже с самой малой скоростью (5 %/мин) приводит к переходу всей неполярной α -фазы в полярную β -фазу, при этом увеличение скорости ориентационной вытяжки П(ВДФ-ТФЭ) приводит к росту степени кристалличности (и, как следствие, доли β -фазы).

3. 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. С ростом внутреннего поля гомозаряда увеличивается количество полярных структур обоих сортов, ориентированных в этом поле, что приводит к улучшению электретных и пьезоэлектрических свойств П(ВДФ-ТФЭ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено исследование короноэлектретного состояния и его влияния на пьезоэлектрические свойства в полимерных пленках сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен с помощью следующих методов:

1. метод термостимулированных токов короткого замыкания (ТСТ КЗ);
2. метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП);
3. метод инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК-спектроскопия);
4. квазистатический метод измерения пьезомодуля.

Исследование с помощью комплекса методов термоактивационной и инфракрасной спектроскопии, а также квазистатического метода измерения пьезомодуля позволило определить роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ). На основе полученных экспериментальных данных предложена модель, описывающая механизмы формирования и температурной стабильности короноэлектретного состояния и его влияния на пьезоэлектрические свойства в П(ВДФ-ТФЭ). Помимо этого, определены оптимальные условия поляризации и реологических параметров полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), позволяющие получить высокие значения пьезоэлектрических характеристик полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ).

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

1. Предложена модель механизма поляризации полимерных пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ) в поле коронного разряда при повышенной температуре: при поляризации происходит захват глубокими приповерхностными ловушками гомозаряда, во внутреннем электрическом поле которого происходит ориентация и удержание ориентированного состояния полярных структур. При этом сам по себе гомозаряд вклад в пьезоэлектрическое состояние не вносит. Пьезоэлектрическое состояние формируется за счет ориентации и удержания ориентированного состояния полярных структур в поле данного заряда.

2. Определено, что глубина и количество ловушек для положительных и отрицательных носителей заряда различаются. Значение энергии активации (глубины ловушек) составляет $W=1,90\pm 0,09$ эВ для отрицательных носителей заряда и $W=1,20\pm 0,06$ эВ для положительных носителей заряда.

3. Установлено, что в П(ВДФ-ТФЭ) имеется два сорта полярных структур, отличающихся своими характеристиками (энергией активации и частотным фактором). Увеличение температуры поляризации увеличивает вклад полярных структур с большей энергией активации.

4. С помощью комплексного применения традиционных и численных методов обработки пиков ТСТ КЗ рассчитаны параметры полярных структур обоих сортов: для низкоэнергетических полярных структур энергия активации составляет $W=0,83\pm 0,03$ эВ, частотный фактор 10^{10} с^{-1} (с точностью до половины декады); для высокоэнергетических полярных структур энергия активации составляет $W=0,89\pm 0,04$ эВ, частотный фактор 10^{11} с^{-1} (с точностью до половины декады).

5. Установлено, что создание электретного состояния в П(ВДФ-ТФЭ) является необходимым условием для появления и удержания пьезоэлектрических свойств. Таким образом, формирование электретного и пьезоэлектрического состояния в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) взаимосвязано.

6. Определено, что значение и температурная стабильность пьезомодуля d_{33} зависит от полярности коронирующего электрода и температуры поляризации: для получения высокого и стабильного пьезомодуля поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного заряда и при температуре поляризации выше 80°C .

7. Предложена модификация способа поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), заключающаяся в поляризации в поле коронного разряда при комнатной температуре с дальнейшим прогревом до некоторой температуры и охлаждением до комнатной температуры (прогрев и охлаждение осуществляются без приложенного поля). Данный способ, основанный на поляризации во внутреннем поле гомозаряда, значительно снижает вероятность электрического пробоя и позволяет добиться в П(ВДФ-ТФЭ) значений пьезомодуля d_{33} , не

уступающих по своей величине и температурной стабильности пьезомодулю d_{33} , полученному при поляризации П(ВДФ-ТФЭ) традиционным способом (в поле коронного разряда при повышенной температуре).

8. Установлено, что при поляризации во внутреннем поле гомозаряда в формировании электретного и пьезоэлектрического состояния участвуют преимущественно низкоэнергетические полярные структуры. Ориентации высокоэнергетических полярных структур не происходит по причине частичного экранирования поля гомозаряда полем низкоэнергетических полярных структур.

9. Установлено, что стабильность пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ) связана в первую очередь с ориентацией низкоэнергетических полярных структур.

10. Определено, что для получения высокого и стабильного пьезомодуля d_{33} методом поляризации во внутреннем поле гомозаряда поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного заряда с температурой последующего прогрева 80°C и выше.

11. При исследовании полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) с различными скоростями предварительной ориентационной вытяжки с помощью ИК-спектроскопии было обнаружено, что даже вытяжка с самой малой скоростью (5 %/мин) инициирует переход всей имевшейся неполярной α -фазы в полярную β -фазу. При этом степень кристалличности исследуемых полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ) слабо зависит от скорости вытяжки.

12. Экспериментально обнаружено, что увеличение скорости вытяжки от 5 до 200 %/мин приводит к росту пьезоэлектрического модуля d_{33} .

13. 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. С ростом внутреннего поля гомозаряда увеличивается количество полярных структур обоих сортов, ориентированных в

этом поле, что приводит к улучшению электретных и пьезоэлектрических свойств П(ВДФ-ТФЭ).

14. Определены условия поляризации и реологические характеристики полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), позволяющие добиться наилучших пьезоэлектрических и электретных свойств: необходимо поляризовать пленки П(ВДФ-ТФЭ), предварительно вытянутые со скоростью 200 %/мин, в поле отрицательного коронного заряда при температуре поляризации 80°C и выше, либо проводить поляризацию в поле коронного разряда при комнатной температуре с последующим прогревом (без приложенного поля) до температуры 80°C и выше и охлаждением до комнатной температуры.

Основные выводы и результаты данной работы представлены в следующих публикациях:

1. **Sotova Yu. I. Thermally stimulated depolarization data analysis: Simmons method and weak regularization method by Tikhonov / Yu.A. Gorokhovatsky, D.E. Temnov, Yu.I. Sotova, A.A. Rychkov, A.E. Kuznetsov // Университетский научный журнал. – 2018. – № 37. – С. 40-48.**

2. **Sotova Yu. I. Rheological parameters' effect on the electret properties of polyvinylidene fluoride / Yu.A. Gorokhovatsky, D.E. Temnov, Yu.I. Sotova // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 39-46. <https://doi.org/10.18721/JPM.13403>**

3. **Sotova Y. Effect of stretching rate on charge relaxation in PVDF films / Y. Gorokhovatsky, A. Gulyakova, Y. Sotova, D. Temnov, V. Shabanov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2308. – № 1. – P. 030004 (1-4). <https://doi.org/10.1063/5.0033478>**

4. **Сотова Ю.И. Роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом / Сотова Ю.И., Гороховатский Ю.А., Темнов Д.Э. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2022. – Т. 15. – № 2. – С. 8-16. <https://doi.org/10.18721/JPM.15201>**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piezoelectric and ferroelectric properties of P (VDF-TrFE) copolymers and their application to ultrasonic transducers / H. Ohigashi, K. Koga, M. Suzuki, T. Nakanishi, K. Kimura, N. Hashimoto // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 60. – № 1. – P. 263-276.
2. Process influences on the structure, piezoelectric, and gas-barrier properties of PVDF-TrFE copolymer / F. Oliveira, Y. Leterrier, J.-A. Manson, O. Sereda, A. Neels, A. Dommann, D. Damjanovic // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2014. – Vol. 52. – № 7. – P. 496-506.
3. Impact of crystallization on ferro-, piezo- and pyro-electric characteristics in thin film P(VDF-TrFE) / A. Aliane, M. Benwadih, B. Bouthinon, R. Coppard, F. Domingues-Dos Santos, A. Daami // *Organic Electronics*. – 2015. – Vol. 25. – P. 92-98.
4. Kepler R. G. Piezoelectricity, Pyroelectricity, and Ferroelectricity in Organic Materials / R. G. Kepler // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1978. – Vol. 29. – P. 497-518.
5. Nalwa H. S. Recent Developments in Ferroelectric Polymers / H. S. Nalwa // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1991. – Vol. 31. – № 4. – P. 341-432.
6. Fabrication of epoxy functionalized MWCNTs reinforced PVDF nanocomposites with high dielectric permittivity, low dielectric loss and high electrical conductivity / S. Begum, H. Ullah, A. Kausar, M. Siddiq, M. A. Aleem // *Composites Science and Technology*. – 2018. – Vol. 167. – P. 497-506.
7. Chelakara Satyanarayana K. Molecular dynamics simulations of α - to β -poly(vinylidene fluoride) phase change by stretching and poling / K. Chelakara Satyanarayana, K. Bolton // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53. – № 14. – P. 2927–2934.

8. Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching / Li Li, Mingqiu Zhang, Minzhi Rong, Wenhong Ruan // RSC Advances. – 2014. – № 4. – P. 3938-3943.
9. Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) / J. Gomes, J. Serrado Nunes, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez // Smart Materials and Structures. – 2010. – Vol. 19. – № 6. – P. 1-7.
10. Effect of fabrication technique on the crystalline phase and electrical properties of PVDF films / P. K. Mahato, A. Seal, S. Garain, S. Sen // Materials Science-Poland. – 2015. – Vol. 33. – № 1. – P. 157-162.
11. Davies G. R. Evidence for a new crystal phase in conventionally poled samples of poly(vinylidene fluoride) in crystal form II / G. R. Davies, H. Singh // Polymer. – 1979. – Vol. 20. – № 6. – P. 772-774.
12. Structural and dielectric investigation on the nature of the transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol %) / G. T. Davis, T. Furukawa, Andrew J. Lovinger, M. G. Broadhurst // Macromolecules. – 1982. – Vol. 15. – № 2. – P. 329-333.
13. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride) / L. Ruan, X. Yao, Y. Chang, L. Zhou, G. Qin, X. Zhang // Polymers. – 2018. – Vol. 10. - № 3. – Art. 228.
14. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride) / G. S. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 49. – № 10. – P. 4998-5002.
15. Tashiro K. Structure and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) / K. Tashiro, H. Tadokoro, M. Kobayashi // Ferroelectrics. – 1981. – Vol. 32. – № 1. – P. 167-175.
16. Orientation of PVDF α and γ crystals in nanolayered films / K. Jurczuk, A. Galeski, M. Mackey, A. Hiltner, E. Baer // Colloid and Polymer Science. – 2015. – Vol. 293. – № 4. – P. 1289-1297.

17. Structural studies of pressure-crystallized polymers. I. Heat treatment of oriented polymers under high pressure / R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tadokoro, A. Sawaoka, N. Kawai // *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. – 1970. – Vol. 8. – № 7. – P. 1073-1087.
18. Кристаллизация поливинилиденфторида из раствора и ленгмюровские пленки на его основе / В. В. Кочервинский, Б. В. Локшин, С. П. Палто, Г. Н. Андреев, Л. М. Блинов, Н. Н. Петухова // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 1999. – Т. 41. – № 8. – С. 1290-1301.
19. Cortili G. Further infra-red data on polyvinylidene fluoride / G. Cortili, G. Zerbi // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1967. – Vol. 23. – № 7. – P. 2216-2218.
20. Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films / M. Li, H. J. Wondergem, M. J. Spijkman, K. Asadi, I. Katsouras, P. W. Blom, D. M. de Leeuw // *Nature Materials*. – 2013. – Vol. 12. – № 5. – P. 433-438.
21. Lovinger Andrew J. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase / Andrew J. Lovinger // *Macromolecules*. – 1982. – Vol. 15. – № 1. – P. 40-44.
22. Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures / Masahiro Inoue, Yasunori Tada, Katsuaki Suganuma, Hiroshi Ishiguro // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92. – P. 1833–1840.
23. Bae J.-H. PVDF-based ferroelectric polymers and dielectric elastomers for sensor and actuator applications: a review / J.-H. Bae, S.-H. Chang // *Functional Composites and Structures*. – 2019. – Vol. 1. – № 1. – P. 012003.
24. A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics / A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C. Randall, A. Ragulya // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88. – № 11. – P. 3008-3012.
25. Rajala S. PVDF and EMFi sensor materials — A comparative study / S. Rajala, J. Lekkala // *Procedia Engineering*. – 2010. – Vol. 5. – P. 862-865.
26. Исследование состава и свойств тонких пленок PZT, полученных методом магнетронного распыления с помощью растровой электронной

микроскопии / С. В. Сенкевич, А. Г. Канарейкин, Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.А. Герцена. – 2013. – № 157. – С. 101-106.

27. Role of Reversible Phase Transformation for Strong Piezoelectric Performance at the Morphotropic Phase Boundary / Hui Liu, Jun Chen, Houbing Huang, Longlong Fan, Yang Ren, Zhao Pan, Jinxia Deng, Long-Qing Chen, and Xianran Xing // Physical Review Letters. – 2018. – Vol. 120. – № 5. – P. 055501.

28. Wiley-VCH, Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes / Wiley-VCH. – John Wiley & Sons, 2016. – 1934 p.

29. Polarization of thick polyvinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer films / H. L. W. Chan, Z. Zhao, K. W. Kwok, C. L. Choy // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 80. – № 7. – P. 3982-3991.

30. Koizumi N. Dielectric behavior of copolymers of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene / N. Koizumi, J. Hagino, Y. Murata // Ferroelectrics. – 1981. – Vol. 32. – P. 141-147.

31. Infrared spectroscopic studies on crystallization and Curie transition behavior of ultrathin films of P(VDF/TrFE) (72/28) / A. Anand Prabu, Jong Soon Lee, Kap Jin Kim, Han Sup Lee // Vibrational Spectroscopy. – 2006. – Vol. 41. – № 1. – P. 1-13.

32. Takahashi Y. Formation Mechanism of Kink Bands in Modification II of Poly(vinylidene fluoride). Evidence for Flip-Flop Motion between TGTG⁻ and TG⁻TG Conformations / Y. Takahashi, H. Tadokoro // Macromolecules. – 1980. – Vol. 13. – № 5. – P. 1316-1317.

33. Lovinger Andrew J. Ferroelectric transition in a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene / Andrew J. Lovinger // Macromolecules. – 1983. – Vol. 16. – № 9. – P. 1529-1534.

34. Xia W. PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials / W. Xia, Z. Zhang // IET Nanodielectrics. – 2018. – Vol. 1. – № 1. P. 17-31.

35. Confined crystallization of PVDF and a PVDF-TFE copolymer in nanolayered films / M. Mackey, L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2011. – Vol. 49. – № 24. – P. 1750-1761.
36. The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / G. L. Oliveira, C. A. Costa, S. C. S. Teixeira, M. F. Costa // *Polymer Testing*. – 2014. – Vol. 34. – P. 10-16.
37. Piezoelectric Actuators and Motors: Materials, Designs, and Applications / X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, S. Dong // *Advanced Materials Technologies*. – 2020. – Vol. 5. – № 1. – P. 1900716.
38. High actuation response of PVDF/PVP/PSSA based ionic polymer metal composites actuator / V. Panwar, K. Cha, J.-O. Park, S. Park // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Vol. 161. – № 1. – P. 460-470.
39. Numerical and experimental investigation of active vibration control in a cylindrical shell partially covered by a laminated PVDF actuator / Y. Zhang, H. Niu, S. Xie, X. Zhang // *Smart Materials and Structures*. – 2008. – Vol. 17. – № 3. – P. 035024.
40. Chen Z. Integrated IPMC/PVDF sensory actuator and its validation in feedback control / Z. Chen, K.-Y. Kwon, X. Tan // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2008. – Vol. 144. – № 2. – P. 231–241.
41. Shirinov A. V. Pressure sensor from a PVDF film / A. V. Shirinov, W. K. Schomburg // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2006. – Vol. 142. – № 1. – P. 48-55.
42. Shamos M. Piezoelectricity as a Fundamental Property of Biological Tissues / M. Shamos, L. Lavine // *Nature*. – 1967. – Vol. 213. – № 5073. – P. 267-269.
43. Subcutaneous tissue reaction and cytotoxicity of polyvinylidene fluoride and polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene blends associated with natural polymers / L. Marques, L. A. Holgado, R. D. Simões, J. D. Pereira, J. F. Floriano, L. S. Mota, C. F. Graeff, C. J. Constantino, M. A. Rodriguez-Perez, M. Matsumoto, A. Kinoshita // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. – 2013. – Vol. 101. – № 7. – P. 1284-1293.

44. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications / C. Ribeiro, V. Sencadas, D. M. Correia, S. Lanceros-Méndez // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – Vol. 136. – P. 46-55.
45. Potential of nanofiber matrix as tissue-engineering scaffolds / Z. Ma, M. Kotaki, R. Inai, S. Ramakrishna // *Tissue Engineering*. – 2005. – Vol. 11. – № 1-2. – P. 101-109.
46. Organic nonvolatile memory devices based on ferroelectricity / R. C. Naber, K. Asadi, P. W. Blom, D. M. de Leeuw, B. de Boer // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – № 9. – P. 933-945.
47. Room temperature magnetoresistance effects in ferroelectric poly(vinylidene fluoride) spin valves / X. Zhang, J. Tong, H. Zhu, Z. Wang, L. Zhou, S. Wang, T. Miyashita, M. Mitsuishi, G. Qin // *Journal of Material Chemistry C*. – 2017. – № 107. – P. 5055-5062.
48. Asymmetric Ferroelectric Switching Based on an Al/PVDF Langmuir-Blodgett Nanofilm/PEDOT:PSS/Al Device / H. Zhu, S. Yamamoto, J. Matsui, T. Miyashita, M. Mitsuishi // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2015. – Vol. 618. – № 1. – P. 89-94.
49. Polymeric Piezoelectric Transducers for Hydrophone Applications / D. Kharat, S. Mitra, S. Akhtar, V. Kumar // *Defence Science Journal*. – 2007. – Vol. 57. – № 1. – P. 7-22.
50. Performance evaluation of a PVDF hydrophone for deep sea applications / M. S. Martins, C. L. Faria, T. Matos, L. M. Goncalves, A. Silva, S. M. Jesus, N. Cruz // *OCEANS 2019 – Marseille*. – 2019. – P. 1-5.
51. Kawai H. The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride) / H. Kawai // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1969. – Vol. 8. – № 7. – P. 975-983.
52. Preparation of [110] Grain Oriented Barium Titanate Ceramics by Templated Grain Growth Method and Their Piezoelectric Properties / S. Wada, K. Takeda, T. Muraishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi, T. Kimura // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 46. – P. 7039-7043.

53. Piezoelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride) / M. Tamura, K. Ogasawara, N. Ono, S. Hagiwara // *Journal of Applied Physics*. – 1974. – Vol. 45. – № 9. – P. 3768-3771.
54. Murayama N. Persistent Polarization in Poly(vinylidene Fluoride). I. Surface Charges and Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) Thermoelectrets / N. Murayama // *Journal of Polymer Science*. – 1975. – Vol.13. – P. 929-945.
55. Persistent Polarization in Poly(vinylidene Fluoride). II. Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) Thermoelectrets / N. Murayama, T. Oikawa, T. Katto, K. Nakamura // *Journal of Polymer Science*. – 1975. – Vol.13. – P. 1033-1047.
56. Kaura T. Simultaneous stretching and corona poling of PVDF films / T. Kaura, R. Natht, M. M. Perlman // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1991. – Vol. 24. – P. 1848-1852.
57. Луцейкин Г. А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы / Г. А. Луцейкин // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – № 6. – С. 963-964.
58. Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications / J. Nunes-Pereira, S. Ribeiro, C. Ribeiro, C. J. Gombek, F. M. Gama, A. C. Gomes, D. A. Patterson, S. Lanceros-Méndez // *Polymer Testing*. – 2015. – Vol. 44. – P. 234-241.
59. Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content / K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 57. – P. 297-326.
60. Ferroelectric phase transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / T. Furukawa, G. E. Johnson, H. E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chiba, E. Fukada // *Ferroelectrics*. – 1981. – Vol. 32. – P. 61-67.
61. Yamada T. Ferroelectric-to-paraelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer / T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52. – № 2. – P. 948-952.

62. Ohigashi H. Electromechanical properties of polarized polyvinylidene fluoride films as studied by the piezoelectric resonance method / H. Ohigashi // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Vol. 47. – № 3. – P. 949-955.
63. Koga K. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers / K. Koga, H. Ohigashi // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 59. – № 6. – P. 2142-2150.
64. Bond W. L. Elastic and Electromechanical Coupling Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate / W. L. Bond, W. P. Mason, H. J. McSkimin // *Physical Review Journals*. – 1951. – Vol. 82. – P. 442-443.
65. Hicks J. C. Ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) / J. C. Hicks, T. E. Jones, J. C. Logan // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol. 49. – № 12. – P. 6092-6096.
66. Tasaka S. Effects of crystal structure on piezoelectric and ferroelectric properties of copoly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) / S. Tasaka, S. Miyata // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 57. – № 3. – P. 906-910.
67. Исследование стабильности пьезоэлектрических свойств пленки из сополимера ВДФ + ТФЭ / В. Ф. Ромадин, В. Г. Соколов, В. В. Кочервинский, Ю. В. Зеленев // *Пластические массы*. – 1988. – № 6. – С. 21-23.
68. Ohigashi H. Improvement of piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and its copolymers by crystallization under high pressures / H. Ohigashi, T. Hattori // *Ferroelectrics*. – 1995. – Vol. 171. – № 1. – P. 11-32.
69. Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) thin films using corona poling / S. K Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – Vol. 46. – № 28. – P. 285305 (1-7).
70. Effects of the bias-controlled grid on performances of the corona poling system for electro-optic polymers / J. Hong, J. Chen, X. Li, A. Ye // *International Journal of Modern Physics B*. – 2005. – Vol. 19. – № 14. – P. 2205-2211.

71. Бойцов В. Г. Полимерные электреты в инновационных технологиях / В. Г. Бойцов, А. Д. Рычков // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки. – 2002. – № 4. – С. 118-132.
72. Rychkov A. A. Method for determination of polarization decay in polarized polymer films / A. A. Rychkov, Y. A. Gorokhovatsky, D. A. Rychkov // Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (Cat. No.03CH37417). – 2003. – P. 805-807
73. Dielectric response of piezoelectric film structures based on a copolymer of vinylidene fluoride with trifluoroethylene and carbon nanotubes / I. L. Kislova, A. I. Zavjalov, A. V. Solnyshkin, A. N. Belov, M. V. Silibin // Ferroelectrics. – 2021. –Vol. 574. – № 1. – P. 164-169.
74. Wang F. Influence of uniaxial stretching rate and electric poling on crystalline phase transitions in poly(vinylidene fluoride) films / F. Wang, P. Frübing, R. Gerhard // 2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics. – 2010. – P. 1-4.
75. Venkatesan T. R. Influence of film stretching on crystalline phases and dielectric properties of a 70/30 mol% poly (vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) copolymer / T. R. Venkatesan, A. A. Gulyakova, R. Gerhard // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – №. 05. – С. 2050023 (1-10).
76. Структура и пьезоэлектрические свойства микропористых пленок поливинилиденфторида / И. Ю. Дмитриев, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – № 5. – С. 1013-1018.
77. Полимерные пьезоэлементы на основе пористых пленок поливинилиденфторида и контактных электродных слоев полианилина / Г. К. Ельяшевич, И. С. Курындин, Е. Ю. Розова, Н. Н. Сапрыкина // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – № 3. – С. 494-501.
78. Piezoelectric properties of the oriented porous poly(vinylidene) fluoride films / D. Gerasimov, I. Kuryndin, V. Lavrentyev, D. Temnov, G. Elyashevich // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2308. – № 1. – P. 030001 (1-6)

79. Paschoal V. H. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids / V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117. – № 10. – P. 7053-7112.
80. Studies of the Atomic and Crystalline Characteristics of Ceramic Oxide Nano Powders after Bio field Treatment / M. Trivedi, G. Nayak, S. Patil, R. M. Tallapragada, O. Latiyal // *Industrial Engineering & Management*. – 2015. – Vol. 4. – № 3. – P. 1000161 (1-6).
81. Hospodarova V. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials / V. Hospodarova, E. Singovszka, N. Stevulova // *American Journal of Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 9. – № 6. – P. 303-310.
82. Notsu K. Chemical monitoring of volcanic gas using remote FT-IR spectroscopy at several active volcanoes in Japan / K. Notsu, T. Mori // *Applied Geochemistry*. – 2010. – Vol. 25. – № 4. – P. 505-512.
83. Yang C. IR spectroscopy applied to metal oxide surfaces: adsorbate vibrations and beyond / C. Yang, C. Wöll // *Advances in Physics: X*. – 2017. – Vol. 2. – № 2. – P. 373-408.
84. Stuart B. H. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications / Barbara H. Stuart. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 248 p.
85. Theophanides T. Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology / T. Theophanides. – London: Intech Open, 2012. – 526 p.
86. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
87. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие / А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федупина. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.
88. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов / авторы-составители: Н. Б. Егоров, В. В. Шагалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 20 с.

89. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / А. Смит; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под ред. А. А. Мальцева. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
90. Fermi resonance as a means to determine the hydrogen-bonding status of two infrared probes / J. M. Rodgers, R. M. Abaskharon, B. Ding, J. Chen, W. Zhang, F. Gai // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – № 24. – P. 16144-16150.
91. Atkins P. *Physical Chemistry, Eighth Edition* / P. Atkins, J. de Paula. – Oxford: Oxford University Press, 2006. – 1053 p.
92. Mallapragada S.K. / *Infrared Spectroscopy in Analysis of Polymer Crystallinity* / S. K. Mallapragada, B. Narasimhan // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (eds R.A. Meyers and T. Provder). – John Wiley & Sons, 2006. – 2188 p.
93. Photonic materials, structures and devices for Reststrahlen optics / K. Feng, W. Streyer, Y. Zhong, A.J. Hoffman, D. Wasserman // *Optics Express*. – 2015. – Vol. 23. – № 24. – P. A1418-A1433.
94. Страхов С. Ю. Определение чувствительности метода нарушенного полного внутреннего отражения применительно к задаче обнаружения малых количеств веществ на предметах / С. Ю. Страхов, Е. В. Перхина // *Оптический журнал*. – 2010. – Т. 77. – № 4. – С. 55-59.
95. Исследование разновидностей янтаря на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 методом НПВО / Б. Ю. Воротников, А. Г. Булычев, О. И. Карстен, Т. Б. Ежевская // *Лаборатория и производство*. – 2019. – № 2 (6). – С. 105-109.
96. Российские алмазы в ИК-Фурье-спектрометрии / Т.Б. Ежевская, А. В. Бубликов, Ю. Н. Пальянов, А. Ф. Хохряков // *Аналитика*. – 2015. – № 2 (21). – С. 118-123.
97. Гороховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа / Ю. А. Гороховатский. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1981. – 176 с.
98. Гороховатский Ю. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю. А. Гороховатский, Г. А. Бордовский. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991. – 248 с.

99. Ueberschlag P. PVDF piezoelectric polymer / P. Ueberschlag // *Sensor Review*. – 2001. – Vol. 21. – № 2. – P. 118-126.
100. Study of thermally poled and corona charged poly(vinylidene fluoride) films / Y. Jiang, Y. Ye, J. Yu, Z. Wu, W. Li, J. Xu, G. Xie // *Polymer engineering and science*. – 2007. – Vol. 47. – № 9. – P. 1344-1350.
101. Effect of corona poling on structure evolutions of α -phase and β -phase PVDF films / Y. Xi, H. Fan, W. Li, X. Niu // *Proc. SPIE 7658, 5th International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Optoelectronic Materials and Devices for Detector, Imager, Display, and Energy Conversion Technology*. – 2010. – P. 765852 (1-6).
102. Gemant A. Recent Investigations on Electret / A. Gemant // *Philosophical Magazine*. – 1935. – Vol. 20. – № 136. – P. 929-952.
103. Губкин А. Н. Электреты / А. Н. Губкин. – М.: Наука, 1978. – 192 с.
104. Measuring a possible HVDC insulation killer: fast charge pulses / D. Fabiani, G. C. Montanari, L. A. Dissado // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 2015. – Vol. 22. – № 1. – P. 45-51.
105. Способы получения, методы исследования и электрофизические свойства композитных полимерных пленок / М. Ф. Галиханов, Ю. А. Гороховатский, А. А. Гулякова и др.; под общ. ред. проф. Ю. А. Гороховатского. – СПб.: Фора-принт, 2014. – 264 с.
106. Randall J.T. Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions / J. T. Randall, M. H. F. Wilkins // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1945. – Vol. 184. – № 999. – P. 365-389.
107. Thermally stimulated depolarization data analysis: Simmons method and weak regularization method by Tikhonov / Yu. A. Gorokhovatsky, D. E. Temnov, Yu. I. Sotova, A. A. Rychkov, A. E. Kuznetsov // *Университетский научный журнал*. – 2018. – № 37. – С. 40-48.
108. Гороховатский Ю. А. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала и термостимулированные токи короткого замыкания в

предварительно заряженном диэлектрике / Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки. – 2007. – № 8. – С. 24-32.

109. Гуртов В. А. Физика твердого тела для инженеров / В. А. Гуртов, Р. Н. Осауленко. – М.: Техносфера, 2012. – 560 с.

110. Uchino K. *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology* / K. Uchino. – 2nd Edition. – Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. – 848 p.

111. Electromechanical coupling coefficient and acoustic impedance of 1-1-3 piezoelectric composites / X. Mi, L. Qin, Q. Liao, L. Wang // *Ceramics International*. – 2017. – Vol 43. – № 9. – P. 7374-7377.

112. Improvement of electromechanical coupling coefficient in shear-mode of piezoelectric ceramics / L. Qin, J. Jia, M. Choi, K. Uchino // *Ceramics International*. – 2019. – Vol 45. – № 2 (A). – P. 1496-1502.

113. Novel 1–3 (K,Na)NbO₃-based ceramic/epoxy composites with large thickness-mode electromechanical coupling coefficient and good temperature stability / C. Zhou, J. Zhang, D. Liu, Z. Zhang // *Ceramics International*. – 2021. – Vol 47. – № 4. – P. 4643-4647.

114. Heywang W. *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology* / W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing. – Berlin: Springer, 2008. – 580 p.

115. Fialka J. Comparison of Methods for the Measurement of Piezoelectric Coefficients / J. Fialka, P. Beneš // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2013. – Vol. 62. – № 5. – P. 1047-1057.

116. Du X.-H. An accurate method for the determination of complex coefficients of single crystal piezoelectric resonators II: Design of measurement and experiments / X.-H. Du, Q.-M. Wang, K. Uchino // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2004. – Vol. 51. – № 2. – P. 238-248.

117. Transverse piezoelectric coefficient measurement of flexible lead zirconate titanate thin films / T. Dufay, B. Guiffard, J.-C. Thomas, R. Seveno // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 117. – № 20. – P. 204101 (1-8).

118. Piezoelectric coefficient of GaN measured by laser interferometry / C. M. Lueng, H. L. W. Chan, C. Surya, W. K. Fong, C. L. Choy, P. Chow, M. Rosamond // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 254. – № 1-3. – P. 123-127.

119. Concurrent wafer-level measurement of longitudinal and transverse effective piezoelectric coefficients ($d_{33,f}$ and $e_{31,f}$) by double beam laser interferometry / S. Sivaramakrishnan, P. Mardilovich, T. Schmitz-Kempen, S. Tiedke // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – Vol. 123. – № 1. – P. 014103 (1-10).

120. Kanno I. Piezoelectric Pzt Thin Films: Deposition, Evaluation and Their Applications / I. Kanno // 2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII). – 2019. – P. 785-788.

121. Cain M. G. Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films / Markys G. Cain. – Berlin: Springer, 2014. – 280 p.

122. Piezoelectric coefficient measurement of piezoelectric thin films: an overview / J.-M. Liu, B. Pan, H. L. W. Chan, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, Z. G. Liu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol. 75. – № 1-3. – P. 12-18.

123. Ebnesajjad S. Fluoroplastics, Volume 2. Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book / S. Ebnesajjad. – Elsevier Science, 2015. – 766 p.

124. Effects of annealing time on physical and mechanical properties of PVDF microporous membranes by a melt extrusion-stretching process / S. Men, Z. Gao, R. Wen, J. Tang, J. M. Zhang // *Polymers for advanced technologies*. – 2021. – Vol. 32. – № 6. – P. 2397-2408.

125. Сотова Ю. И. Роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в пленках сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом / Сотова Ю. И., Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э. // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2022. – Т. 15. – № 2. – С. 8-16.

126. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators / L. Lu, W. Ding, J. Liu, B. Yang // *Nano Energy*. – 2020. – Vol. 78. – P. 105251 (1-80).

127. Sencadas V. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch / V. Sencadas, R. Gregorio Jr., S. Lanceros-Méndez // *Journal of Macromolecular Science, Part B.* – 2009. – Vol. 48. – № 3. – 514-525.
128. Купцов А. Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
129. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
130. Evaluation of the electromechanical behavior of polyvinylidene fluoride used as a component of risers in the offshore oil industry / K. A. R. Medeiros, E. Q. Rangel, A. R. Sant'Anna, D. R. Louzada, C. H. Barbosa, J. D. d'Almeida // *Oil & Gas Science and Technology.* – 2018. – Vol. 73. – P. 48 (1-8).
131. Enhanced electroactive β phase in three phase PVDF/CaCO₃/nanoclay composites: Effect of micro-CaCO₃ and uniaxial stretching / N. Jahan, F. Mighri, D. Rodrigue, A. Ajji // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2017. – Vol. 134. – № 24. – P. 44940 (1-11).
132. Multiple stage crystallization of gamma phase poly(vinylidene fluoride) induced by ion-dipole interaction as revealed by time-resolved FTIR and two-dimensional correlation analysis / Y. Li, J.-Z. Xu, L. Zhu, H. Xu, M.-W. Pan, G.-J. Zhong, Z.-M. Li // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55. – № 18. – P. 4765-4775.
133. Gorokhovatsky Yu. A. Rheological parameters' effect on the electret properties of polyvinylidene fluoride / Yu. A. Gorokhovatsky, D. E. Temnov, Yu. I. Sotova // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки.* – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 39-46.
134. Effect of stretching rate on charge relaxation in PVDF films / Y. Gorokhovatsky, A. Gulyakova, Y. Sotova, D. Temnov, V. Shabanov // *AIP Conference Proceedings.* – 2020. – Vol. 2308. – № 1. – P. 030004 (1-4).