

Ю. А. Гороховатский, Л. Б. Анискина, Б. А. Тазенков,
Д. Э. Темнов, Н. А. Чепурная, О. В. Чистякова

ТРЕХСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Работа выполнена при поддержке РФФИ
(грант № 04-02-81034-Бел2004_а)

Проведено комплексное систематическое исследование формирования и релаксации электретоного состояния в пленках гомополимера поливинилиденфторида (ПВДФ) и сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (5 мол.% ТФЭ) методами ИК-спектроскопии, термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП), фотопроводимости. Установлено, что ориентированная пленка на основе ВДФ может быть промоделирована в виде трехслойной структуры с поверхностными слоями, имеющими нестехиометрический состав. Это позволило уточнить механизмы формирования и релаксации электретоного состояния в исследуемых пленках.

Фторполимерные пленки на основе ВДФ — ПВДФ, П(ВДФ/ТФЭ), П(ВДФ/ТрФЭ) (трифторэтилен) (далее — ФП) — являются уникальными модельными материалами для проведения исследований с целью уточнения физических механизмов, лежащих в основе диэлектрических, электрических, сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, оптических и других свойств полимеров, имеющих важное прикладное значение.

К настоящему времени накоплена информация практически по всему комплексу упомянутых свойств ФП и о прогнозируемых возможностях их применений. И все же эта информация не является достаточной для широкой реализации этих возможностей на практике. Еще в работах [1–3] было указано, что основным препятствием в этом направлении являлось отсутствие достаточно ясной, обоснованной физической модели сегнетоэлектриков на основе ВДФ как на феноменологическом, так и на молекулярном уровнях. Необходимость проведения исследований в этих направлениях констатируется и в более поздних обзорах (см. работы [4], [5]). Дискуссионной остается сама природа пьезо- и пироактивности ФП.

В ряде работ с использованием методик PPS и LIMM экспериментально установлено, что в поляризованных ФП имеет место неоднородная поляризация по толщине. При $E \approx (0,5 \dots 2) \cdot 10^8$ В/м возможно получение однородной поляризации по толщине, однако в приэлектродных областях толщиной 1...3 мкм пленка остается практически неполяризованной [4, 6–8]. Аналогичные результаты получены другими методами [9]. Кроме того, установлено, что процесс поляризации ФП в сильном электрическом поле включает две временные стадии — «быструю» и «медленную» (запаздывающую) [4]. Эти особенности поляризации ФП послужили основой широкого обсуждения альтернативной

«вторичной» модели поляризации ФП, в которой постулируется двойная инжекция (электронов и дырок) из электродов (в том числе из газоразрядных и жидких) в ФП как необходимое условие реализации высокой активности ФП [4].

Известно, однако, что металлические электроды, в том числе напыленные в вакууме (Al, Au, Cr, Ni и др.), в случае электретных пленок ПТФЭ, ФЭП и ПЭ являются блокирующими в вышеуказанных полях [1], блокирующими являются и ионные контакты [10]. Кроме того, в ряде работ времяпролетными методами экспериментально установлено, что в полимерных электретных пленках подвижными являются носители только одного знака. Например, в ПТФЭ, ФЭП и ПЭ $\mu_p \approx 10^{-9} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а $\mu_n < 10^{-17} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [1].

Электронные процессы в приповерхностных слоях толщиной 1...3 мкм подтверждены экспериментально в работах [11–13], посвященных исследованию термолюминесценции, термостимулированной деполяризации (ТСД) и термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) в пленках ПВДФ и П(ВДФ/ТрФЭ), определены энергии активации (0,92 эВ) и частотный фактор (10^{12} с^{-1}).

Вышеизложенное позволяет предположить, что реальные ФП имеют трехслойную структуру, включающую относительно тонкие (1...3 мкм) приповерхностные слои с повышенной электронной (не ионной) проводимостью и основной (объемный) слой, ответственный за процессы дипольной поляризации, которая является особенностью самих ФП и не связана с типом применяемых электродов.

Такая структура недавно установлена в тонких (~1 мкм) пленках П(ВДФ/ТрФЭ) (75/25 мол.%) [14–15]. В этой структуре диэлектрическая проницаемость сополимера вблизи поверхностей ϵ_s на порядок меньше, чем в объеме ϵ_b . В указанных работах нет данных о соотношении удельной электропроводности материала у поверхности (σ_s) и в объеме (σ_b). Эти данные ранее были получены в работе [16], где установлено, что электретные пленки ПЭТФ имеют трехслойную структуру, в которой $\sigma_s \gg \sigma_b$.

В опубликованных работах нет, однако, информации о трехслойной структуре ФП с обычно применяемыми толщинами (10...40 мкм). Выше отмечалось, что в этих пленках толщины приповерхностных неактивных областей оценены в несколько микрон. Заметим, что эти оценки толщин приповерхностных областей связаны с разрешающей способностью методик PPS (метод импульса давлений) и LIMM (метод лазерной индуцированной модуляции) [17–19], и истинная толщина, видимо, несколько меньше. В этой связи очевидна целесообразность определения толщины приповерхностных слоев с применением прямого, наиболее точного метода многолучевой интерференции света в прозрачных слоистых структурах в среднем ИК-диапазоне спектра. Действительно, в области спектра 4000...1200 см^{-1} , где ФП имеют высокую прозрачность, присутствует лишь одна слабая узкая полоса [ν_a и ν_s (CH_2)], и многолучевая интерференция проявляется в достаточной мере.

Целью работы являлось уточнение трехслойной структуры исходных (без напыленных электродов) ФП и ее связи с процессами поляризации и релаксации электретов:

1. Определение толщины и оптического показателя преломления приповерхностных слоев;
2. Уточнение механизма поляризации и релаксации потенциала электретов с учетом трехслойной структуры ФП.

1. Эксперимент

Материалы. Исследовались промышленные (ОНПО «Пластполимер») фторполимерные пленки гомополимера ПВДФ (Ф-2Б) и сополимера П(ВДФ/ТФЭ) ($\approx 5\%$, мол.) (Ф-2МЭ), одноосноориентированные (коэффициент вытяжки 3,8), толщиной 10 и 20 мкм [20–24]. В табл.1 приведена информация о физических свойствах пленок по данным изготовителя. Здесь используется общепринятая прямоугольная система координат: ось x — ось вытяжки пленки, ось y расположена в плоскости пленки, ось z — перпендикулярна плоскости пленки.

В работе выполнено комплексное исследование ФП разными методами. Измерялись ИК-спектры пропускания ($4200 \dots 400 \text{ см}^{-1}$) исходных пленок и пленок, поляризованных в электретенном режиме при температурах $20 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$. Особенностью экспериментальной методики являлось то, что все измерения в необходимых случаях проводились на одном и том же образце. Для обеспечения такой возможности измерения проводились на неметаллизированных пленках. При поляризации использовались ионные, неинжектирующие контакты (этиловый спирт — нижний электрод) и постоянный коронный разряд в воздухе (верхний контакт) [10].

Таблица 1

Свойства	Ф-2Б	Ф-2МЭ
Плотность, г/см ³	1,78–1,79	1,80–1,81
Кристалличность, общая, %	55–60	35–40
Температура плавления кристаллитов, $^\circ\text{C}$	170–175	152–155
Диэлектрическая проницаемость при 10^3 Гц и $20 \text{ }^\circ\text{C}$	10	10
Пьезоэлектрический модуль d_{31} , пКл/Н, при $20 \text{ }^\circ\text{C}$	20	15
Удельная объемная электропроводность σ (Ом·м) ⁻¹	10^{-12}	10^{-13}

Образцы представляли собой неметаллизированные пленки, запрессованные в дуралюминиевые пяльцы с внешним диаметром 40 мм и внутренним — 34 мм. Оптические измерения в необходимых случаях проводились и на свободных (незапрессованных) пленках. При оптических измерениях ось вытяжки x располагалась параллельно (\parallel) или перпендикулярно (\perp) входной щели спектрофотометра. В оптических измерениях использовались двухлучевые спектрофотометры ИКС-29 и «Спекорд». Известно, что в спектрофотометрах с дифракционными решетками имеет место сильная поляризация света [33]. В случае измерений спектров пропускания при повышенных температурах образец устанавливался в термостат с открытыми входным и выходным окнами. Температура задавалась воздушным потоком калорифера с точностью $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для уточнения взаимосвязи поляризации и релаксации потенциала электретов с изменениями в их ИК-спектрах на тех же пленках измеряли пьезомодуль d_{33} . При измерениях пьезомодуля d_{33} по обе стороны пленки кратковременно (в течение времени $\Delta t \approx 1 \text{ с}$) создавался перепад атмосферного давления $\Delta p = (1 \dots 2)10^4 \text{ Па}$ и бесконтактно измерялась разность потенциалов (сигнал ΔU). Пьезомодуль вычислялся по формуле:

$$d_{33} = \frac{\Delta U}{z} \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \frac{1}{\Delta}, \quad \text{где } \Delta = a \Delta p, \quad a = \frac{S_1}{S_2} = \frac{\pi R^2}{2\pi R z} = \frac{R}{2z},$$

R — внутренний радиус пялец (17 мм), z — толщина пленки.

Например, при $z = 20$ мкм и $\Delta U = 50$ В $d_{33} \approx 30 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Для устранения погрешностей, связанных с ложным сигналом, возникающим при перемещении заряженной пленки или нейтральной (или «закороченной») пленки, при наличии поданного на нижний электрод потенциала измерения проводились при двух знаках потенциала смещения. На исходных (неполяризованных) пленках всегда имели $\Delta U = 0$. На поляризованных пленках величина ΔU зависела от предыстории образца и находилась в пределах от 15 до 50 В. Относительная погрешность при определении сигнала для больших сигналов составляла около 10% и для малых — около 30%.

Для выяснения природы длительного сохранения поляризации в диэлектриках широко используются различные термоактивационные методы (ТСТ, ТСД и др.). Наибольшую трудность при определении параметров локальных состояний по данным ТСД вызывает выбор модели, так как не существует надежных критериев для ее определения по форме самих экспериментальных кривых. Кроме того, вследствие зависимости времени жизни τ и подвижности носителей μ от температуры эти величины могут существенно меняться в пределах пика ТСД и тем самым влиять на форму пика кривой термостимулированного тока. Метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) в этом смысле обладает некоторыми преимуществами, так как исследования ТСРПП проводятся бесконтактным способом. Таким образом, исключается влияние электродов, что особенно важно при исследовании ФП в электрентном режиме.

На рис. 1 представлена функциональная схема установки для исследования материалов методом ТСРПП.

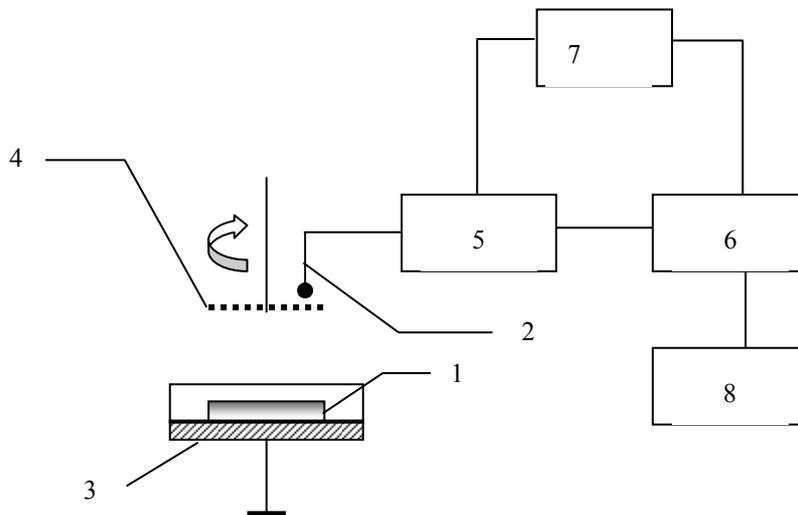


Рис. 1. Установка для измерения ТСРПП:

- 1 — образец, 2 — бесконтактный измеритель потенциала,
 3 — держатель образца с нагревателем нижнего электрода,
 4 — вращающийся диск с отверстиями, 5 — истоковый повторитель,
 6 — резонансный усилитель, 7 — электронный стабилизатор, 8 — блок регистрации

После зарядки в поле коронного разряда до заданного потенциала образец 1 помещался под бесконтактный измеритель потенциала 2 и закреплялся на столике с нагревателем нижнего электрода 3. Нагревание образца с посто-

янной скоростью поддерживалось регулятором температуры. Температура контролировалась термопарой хромель-копель с относительной погрешностью не более 3%. Величина поверхностного потенциала измерялась динамическим электрометром, описанным в работе [32]. При измерении вращающийся диск с отверстиями 4 мог перемещаться параллельно поверхности диэлектрической пленки. Сигнал с измерительного электрода 2 датчика поступал на блок компенсационного измерителя поверхностного потенциала, состоящего из истокового повторителя 5, резонансного усилителя 6, электронного стабилизатора 7, и на блок регистрации 8.

Установка позволяла измерять потенциал поверхности в термостимулированном режиме с относительной погрешностью, не превышающей 1%.

С учетом известных данных о существовании электронных процессов в приповерхностных слоях ФП при поляризации и релаксации потенциала [11–13] было выполнено также исследование темновой и фотопроводимости исходных и поляризованных пленок в планарной структуре. С этой целью на одну и ту же поверхность пленки вакуумным напылением наносились два алюминиевых электрода размерами $4 \times 2 \text{ мм}^2$ на расстоянии 0,2 мм. Измерения проводились в режиме постоянного тока при напряжении 49 В. Регистрация кинетики фототока и спектров фотопроводимости проводилась с использованием электрометра В7-30 и комплекса КСВУ-23, включающего в себя монохроматор МДР-23, торрель с набором светофильтров, а также устройство управления монохроматором и торрелью, сопряженное с компьютером IBM PC AT-386, в качестве источника УФ-излучения (в диапазоне 200–400 нм) служила дейтериевая лампа ДДС-30 (для измерения спектральной чувствительности фототока) и ртутная лампа от стандартного набора Spexol (для регистрации кинетики фототока).

2. Результаты

Многолучевая интерференция в трехслойной структуре фторполимерной пленки

При использовании ИК-спектрофотометра измеряемой величиной является оптическая прозрачность T . На спектрах пропускания пленок ПВДФ на фоне обычной (частой) интерференционной картины проявляются широкие минимумы T в спектральной области $2900 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\min} \cong 1770 \text{ см}^{-1}$) и максимум T в области $4200 \dots 3100 \text{ см}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\max} \cong 3540 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 2 приведен спектр пропускания ФП. На спектре проявляются две интерференции: интерференция на пленке 2 и интерференция на слоях 1 и 3 (см. рис. 3). Этот результат можно объяснить различием показателя преломления пленки в объеме n_0 и вблизи поверхностей $n_n > n_0$.

Средняя прозрачность однородной пленки (средняя линия интерференционной картины), с учетом многократного отражения определяется выражением [26]:

$$\langle T \rangle = \frac{(1 - R_\phi)^2 \left(1 + \frac{k^2}{n^2} \right)}{\exp(az) - R_\phi^2 \exp(-az)}, \quad (1)$$

где n и k — действительная и мнимая компоненты комплексного показателя преломления $N = n - ik$; α — коэффициент поглощения, $\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} = 4\pi k \tilde{\nu}$; λ — длина волны в вакууме; $\tilde{\nu}$ — волновое число;

$$R_{\phi} = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (1a)$$

— френелевский коэффициент отражения.

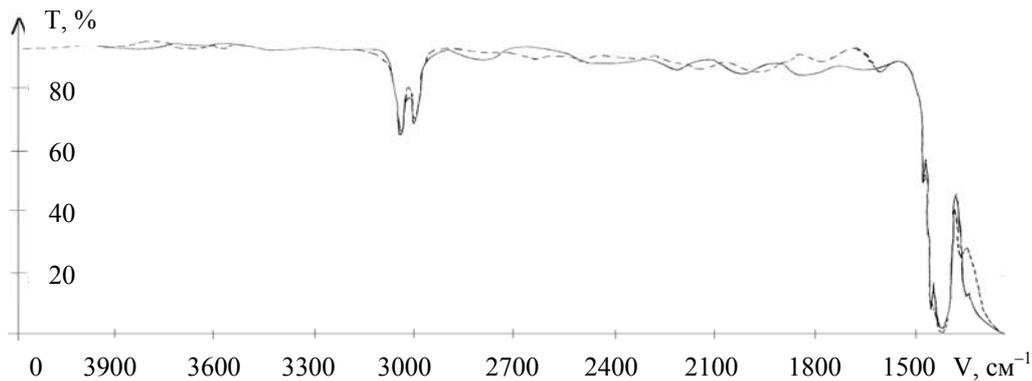


Рис. 2. Спектральная зависимость $T(\nu)$ для пленки П(ВДФ-ТФЭ) (Ф-2МЭ) в спектральном интервале от 4000 до 1400 см^{-1} :

— ось вытяжки, параллельная входной щели монохроматора;
 - - - - - ось вытяжки, перпендикулярная входной щели монохроматора

Задача нахождения оптической прозрачности для трехслойной структуры (рис. 3) ранее не решалась. В работах [25, 27, 28] решена задача для прозрачной системы (рис. 4) — тонкая пленка на толстой подложке, т.е. для случая, когда свет, прошедший из пленки 2 в подложку 3, назад не возвращается.

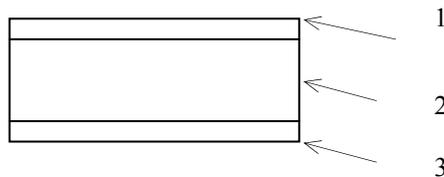


Рис. 3. Слоистая структура полимерной пленки:
 1, 3 — поверхностные слои (n_n),
 2 — объем пленки (n_0)

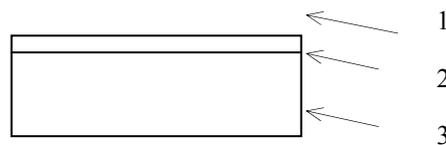


Рис. 4. Тонкая пленка, нанесенная на толстую подложку:
 1 — воздух ($n_1 = 1$),
 2 — тонкая пленка (n_2),
 3 — подложка (n_3)

В этом случае на кривых $T(\tilde{\nu})$ наблюдается интерференционная картина. Для коэффициентов отражения в экстремумах справедливы формулы

$$R'_{13} = \left(\frac{n_2^2 - n_3}{n_2^2 + n_3} \right)^2 \quad (2)$$

и

$$R''_{13} = \left(\frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2, \quad (2a)$$

где R'_{13} и R''_{13} — значения коэффициента отражения в экстремумах, учитывающие многократное отражение в пленке 2 на границах 1–2 и 2–3. Проанализируем эти формулы для «белого света» (длина волны изменяется) при постоянной оптической толщине пленки $n_2 z_2 = \text{const}$. Рассмотрим два случая:

$$1) \ n_2 < n_3 \ \text{и} \ n_2 z_2 = 2m \frac{\lambda}{4}, \ m = 1, 2, 3, \dots \ (\text{просветляющее покрытие}). \quad (3)$$

Максимальное отражение R''_{13} (2a) совпадает с френелевским отражением на границе воздух — подложка (как если бы слоя 2 не было), а минимумы отражения определяются формулой (2) для R'_{13} при условии

$$n_2 z_2 = (2m + 1) \frac{\lambda}{4}, \ m = 0, 1, 2, \dots; \quad (3a)$$

$$2) \ n_2 > n_3 \ \text{и} \ n_2 z_2 = 2m \frac{\lambda}{4}, \ m = 1, 2, 3, \dots \ (\text{отражающее покрытие}).$$

Минимальное отражение R'_{13} определяется формулой (2), тогда как формула (2a) соответствует максимальному отражению R''_{13} .

Чтобы найти рабочие формулы для вычисления искомой толщины z_n и показателя преломления n_n поверхностных слоев из экспериментальной спектральной зависимости $T(\lambda)$, воспользуемся соотношением (1). При $k \ll n$ (прозрачная пленка)

$$\langle T \rangle = \frac{(1 - R_\phi)}{1 + R_\phi}. \quad (4)$$

В формуле (4) R_ϕ является граничным условием на границе воздух—пленка. В случае трехслойной структуры пленки граничное условие идентично условию для структуры, приведенной на рис. 4, и дается формулами (2) или (2a). В результате средняя линия интерференционной картины $\langle T \rangle$ оказывается модулированной, и при $n_n > n_0$ проходит через минимумы при $n_n z_n = (2m + 1) \frac{\lambda}{4}$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) и максимумы при $n_n z_n = 2m \frac{\lambda}{4}$ ($m = 1, 2, \dots$). Таким образом, формула (4) применима к реальной трехслойной структуре пленки, если вместо граничного условия (1a) использовать выражения:

– для минимума пропускания

$$R_\phi = \left(\frac{n_n^2 - n_0}{n_n^2 + n_0} \right)^2; \quad (5)$$

– для максимума пропускания

$$R_\phi = \left(\frac{n_0 - 1}{n_0 + 1} \right)^2. \quad (5a)$$

Методика определения показателей преломления n_0 и n_n

Интерференция на пленке 2 (рис. 3) позволяет определить показатель преломления n_n и толщину z_n поверхностного слоя, если известен показатель преломления n_0 . Показатели преломления n_0 пленок известного состава, приведенные в специальной литературе [29], даны в табл. 2. Для ПВДФ $n_0 = 1,42$, а для сополимера П(ВДФ/ТФЭ) $n_0 = 1,40$. Из выражений (4) и (5) после несложных преобразований получаем следующую формулу для вычисления n_n :

$$n_n = \sqrt{n_0 \cdot \frac{1+a}{1-a}}, \quad (6)$$

где $a = \sqrt{\frac{1 - \langle T_{\min} \rangle}{1 + \langle T_{\min} \rangle}}$.

Для определения толщины поверхностного слоя по формуле (3а) необходимо знать порядок экстремума m . При условии, что $n_n z_n = \text{const}$, m определяют по известным волновым числам двух соседних экстремумов. Для спектров, приведенных на рис. 2, получаем $m = 0$. Абсолютное значение T_{\min} можно найти, используя эталон — пленку ПЭ с известным показателем преломления 1,51 (табл. 2). Сравнение с эталоном возможно при волновом числе $\tilde{\nu}$, соответствующем максимальному пропусканию пленки Ф2-МЭ (3540 см^{-1}), поскольку при этом $\tilde{\nu}$ пропускание пленки Ф2-МЭ такое, как если бы поверхностных слоев не было:

$$\langle T_{\max} \rangle = \frac{2n_0}{1+n_0^2}. \quad (7)$$

Эталон можно и не использовать, если известна величина n_0 . И в том и в другом случае определяем абсолютное значение пропускания, соответствующее опорной линии, когда оба канала спектрофотометра открыты. После этого находим абсолютное значение T_{\min} и показатель преломления n_n по формуле (6). Для всех исследованных пленок показатель преломления n_n находится в пределах от 1,46 до 1,48 при толщине приповерхностных слоев $z_n \approx 1 \text{ мкм}$ и не зависит от поляризации и термообработки. Для пленок Ф-2Б $n_n \approx 1,46$, а для пленок Ф-2МЭ $n_n \approx 1,48$. Показатель преломления 1,46 соответствует пленке ПВФ (см. табл. 2.). Это позволяет сделать вывод о том, что поверхностные слои являются слоями, в которых значительная часть атомов фтора замещена атомами водорода.

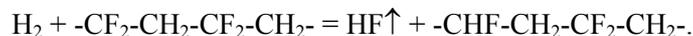
Таблица 2

Материалы	ФЭП	ПТФЭ	П(ТрФЭ)	П(ВДФ/ТФЭ)	ПВДФ	ПВФ	ПЭ
n	1,338	1,35	1,36	1,40	1,42	1,46	1,51

Из наших данных следует, что эти поверхностные слои формируются в процессе изготовления пленок, так как оптические параметры z_n и n_n этих слоев являются стабильными и практически не меняются при поляризации и термообработке.

Таким образом, сравнение полученных значений n_n с данными табл. 2 подтверждает вывод о том, что более высокий показатель преломления поверхностных слоев n_n по сравнению с n_0 соответствует фторполимерному слою, в ко-

тором в процессе его промышленного изготовления значительная часть атомов фтора заменена атомами водорода. Возможно, что эти слои формируются в результате следующей экзотермической реакции, протекающей на поверхностях пленки в процессе ее изготовления при температурах 170...175 °С (получение пленок-заготовок) и 90...100 °С (вытяжка пленок-заготовок) [20, 21]:



Выделение HF из пленок ПВДФ непосредственно наблюдалось методом масспектрометрии в работе [4]. Известно, что макромолекулы ПВФ, ПЭ и β -ПВДФ имеют одну и ту же конформацию ТТТ и кристаллизуются в орторомбическую фазу, изоморфную относительно фрагментов перечисленных макромолекул [30]. Для полиморфной пленки показатель преломления при уменьшении содержания фтора (согласно предлагаемой реакции) монотонно возрастает от 1,4 П(ВДФ/ТФЭ) до 1,51 (ПЭ).

Фотопроводимость поверхностных слоев

Таким образом, в данных полимерных пленках поверхностные слои толщиной порядка 1 мкм по химическому составу и строению отличаются от объема, и это может обуславливать комплекс химико-физических, структурных и электрофизических свойств, отличающихся от аналогичных свойств в объеме.

Как уже отмечалось, в приповерхностных слоях исследуемых материалов имеют место электронные процессы. Для их дополнительного изучения были выполнены прямые измерения фотопроводимости поверхностных слоев [37].

На рис. 5 приведена временная зависимость поверхностного фототока для пленки гомополимера. Резкое нарастание тока при включении света имеет насыщение. Это свидетельствует о том, что в поверхностных слоях существует высокая концентрация мелких уровней. При заполнении таких уровней наступит насыщение фототока [10].

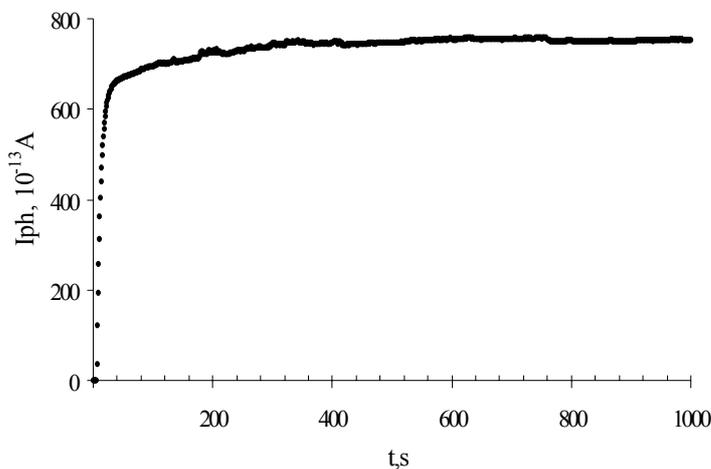


Рис. 5. Временная зависимость фототока для пленки гомополимера

Временная зависимость поверхностного фототока пленок сополимера имеет иной характер (рис. 6): быстрое нарастание фототока в начальный момент времени сменяется быстрым спадом, который может быть связан с захватом носителей на глубокие уровни [10]. Такое отличие кинетики и величины фототока пленок гомополимера и сополимера может быть связано с отличием химического состава и строения поверхностных слоев данных полимеров.

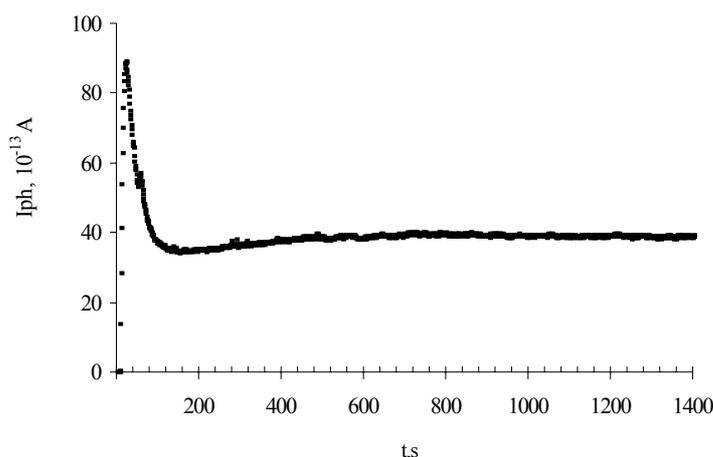


Рис. 6. Временная зависимость фототока для пленки сополимера

Как было показано ранее, поверхность пленки сополимера более обеднена фтором по сравнению с пленкой гомополимера, поэтому проявляющиеся в большей степени в пленках сополимера такие дефекты нестехиометрии в поверхностном слое являются возможной причиной появления в энергетическом спектре полимера глубоких уровней, на которые будут захватываться носители.

Примерную глубину уровней можно оценить следующим образом. На рис. 7 приведена спектральная зависимость фототока ($S = I_{\text{ф}}/F_{\text{пог}}$, отн. ед.). Значение длины волны, при которой наблюдается максимум спектральной зависимости фототока пленки сополимера, совпадает со значением длины волны максимума поглощения O_3 при фотолизе в полосе Хартли [31]. Реакция фотолиза описывается уравнением



УФ-излучение приводит к фотолизу молекул O_3 , находящихся в окружающей исследуемую пленку воздухе, при этом одним из продуктов фотолиза являются метастабильные молекулы возбужденного кислорода O_2^* (время жизни 64 минуты), которые адсорбируются на поверхности полимерной пленки. Переходя в основное состояние, эти молекулы могут передавать энергию (0,977 эВ) носителям заряда, находящимся на ловушках в поверхностных слоях пленки, которая достаточна для их освобождения, что, возможно, и проявляется в появлении пиков на кривых токов ТСД и ТСРПП [11, 48]. Данное значение энергии согласуется с энергией активации ($W = 0,94 \pm 0,02$ эВ) процесса, который проявляется на кривых ТСРПП пленок, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда, и может быть связан с освобождением гомозаряда с таких ловушек. При этом значение частотного фактора $\omega_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ свидетельствует в пользу электронной природы носителей, захваченных на ловушки [11].

Таким образом, в поверхностных слоях пленки гомополимера имеются мелкие ловушки, а в сополимере присутствуют глубокие ловушки, которые определяют специфический характер поверхностной фотопроводимости, обуславливают появление пиков на кривых ТСРПП и свидетельствуют об электронной природе пика.

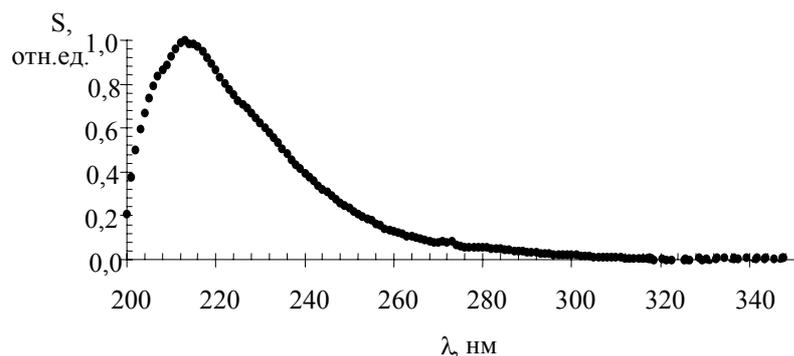


Рис. 7. Спектральная зависимость фототока для пленок сополимера

Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволило сделать обоснованное предположение о том, что в поверхностных слоях полимерных пленок на основе винилиденфторида при поляризации может происходить накопление зарядов. Отличие состава и строения поверхностных слоев пленок гомополимера и сополимера, обуславливающее отличие фотоэлектрических кинетических зависимостей указанных материалов, определенным образом отразится и на процессах релаксации поверхностного потенциала пленок.

Термостимулированная релаксация потенциала

Авторы статьи методом ТСРПП исследовали пленки гомополимера ПВДФ (Ф-2Б) и сополимера П(ВДФ/ТФЭ) (Ф-2МЭ), поляризованные в поле положительного и отрицательного коронного разряда при комнатной температуре. Кривые ТСРПП были получены по методике и на установке, описанной в разделе «Эксперимент».

Типичные кривые ТСРПП пленок гомополимера, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда, приведены на рис. 8.

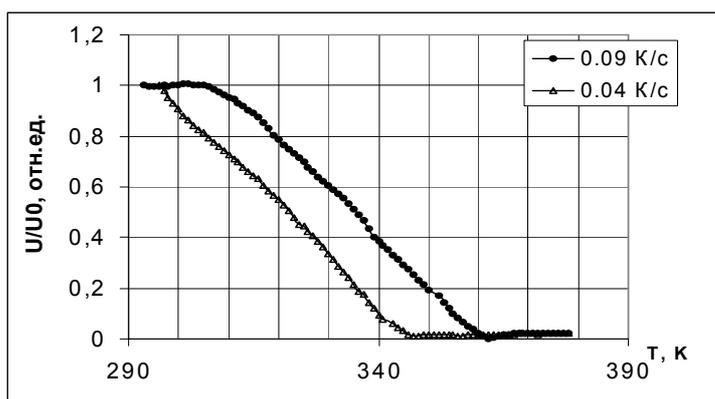


Рис. 8. Кривые ТСРПП для образца, поляризованного в поле отрицательного коронного разряда

Аналогичные кривые получены для пленок гомополимера, поляризованных в поле положительного коронного разряда [40]. С целью определения

энергии активации и частотного фактора и восстановления функции распределения электрически активных дефектов (ЭАД) по энергии активации для наблюдаемого на кривых ТСРПП в диапазоне 290–400 К релаксационного процесса экспериментальные результаты были обработаны численными методами с помощью регуляризующих алгоритмов Тихонова [34]. Компьютерная программа для обработки экспериментальных данных была разработана М. Шаряповым. В данной работе использовалась усовершенствованная Д. Э. Темновым и апробированная версия программы [36].

Решение подобной задачи без предварительно известного значения частотного фактора ω возможно при сопоставлении экспериментальных результатов ТСРПП, полученных при двух различных скоростях нагрева образца. При правильно выбранном значении ω восстановленные по этим данным функции распределения ЭАД должны совпадать, несоответствие между ними свидетельствует о необходимости повторного выбора частотного фактора.

На рис. 9 представлены версии энергетического распределения ЭАД, восстановленные для различных наперед заданных значений частотного фактора, для образцов, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда (обычно используемого для поляризации фторсодержащих полимерных пленок).

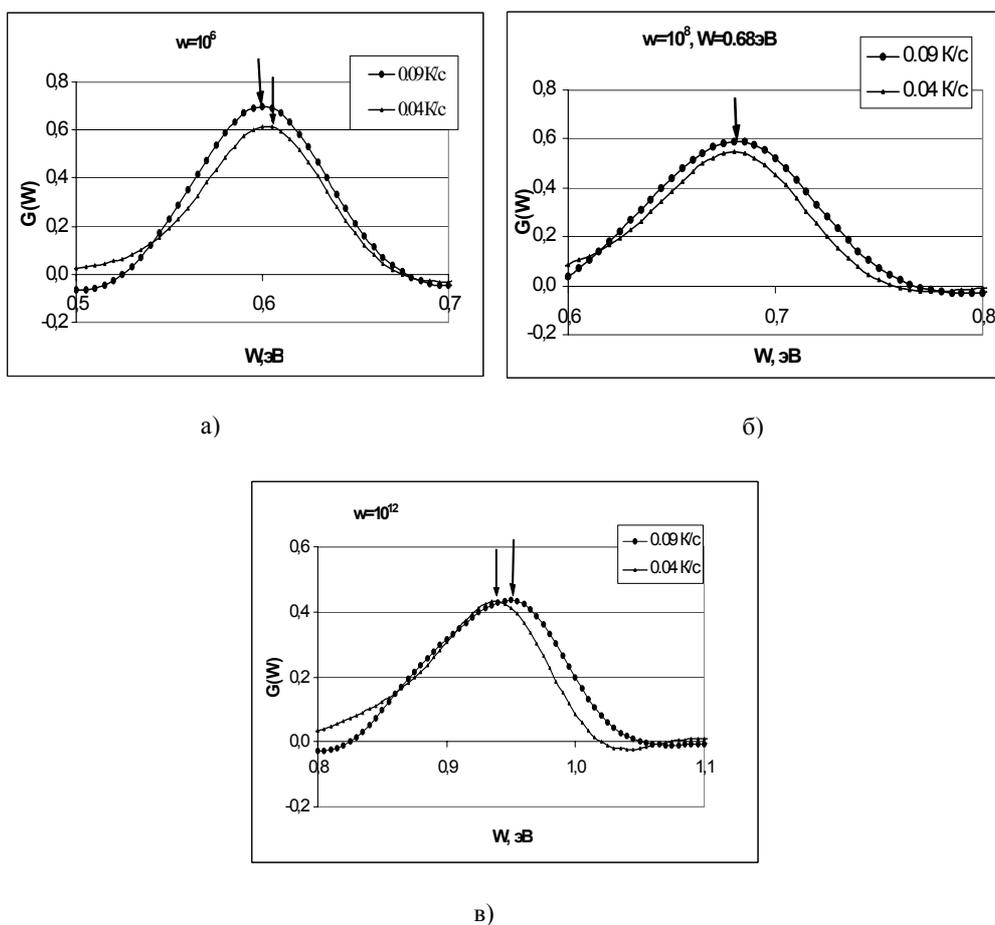


Рис. 9. Примеры энергетического распределения ЭАД, полученного по данным ТСРПП при различном выборе частотного фактора, для образцов пленок гомополимера, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда

Как видно на рис. 9, б, совпадение максимумов энергетического распределения наблюдается при $\omega_0=10^8 \text{ с}^{-1}$, что соответствует оптимальному выбору частотного фактора, при этом функция энергетического распределения имеет максимум при $W = 0,68 \pm 0,02 \text{ эВ}$ [40]. Для других значений частотного фактора кривые не совпадают.

Аналогичные расчеты для образцов, поляризованных в поле положительного коронного разряда, дают значения $\omega_0=10^8 \text{ с}^{-1}$, $W = 0,67 \pm 0,02 \text{ эВ}$ [40].

Следует отметить, что величина определенных в работе параметров ЭАД и их независимость от знака поляризующего поля позволяет предположить, что наблюдаемый на кривых ТСРПП релаксационный процесс в пленках гомополимера ПВДФ связан с движением полярных групп [40]. Полуширина энергетического распределения превышает погрешность, следовательно, в релаксационном процессе участвует немоноэнергетический набор релаксаторов (дипольных образований).

На рис. 10, 11 представлены типичные спектры термостимулированной релаксации потенциала образцов сополимера П(ВДФ-ТФЭ) (Ф-2МЭ), поляризованных соответственно в поле отрицательного и положительного коронного разряда.

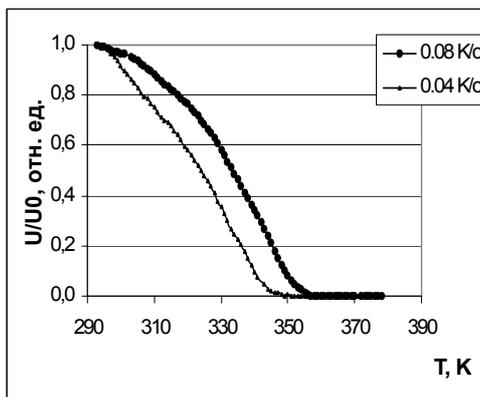


Рис. 10. Кривые ТСРПП для пленки сополимера, поляризованной в поле отрицательного коронного разряда

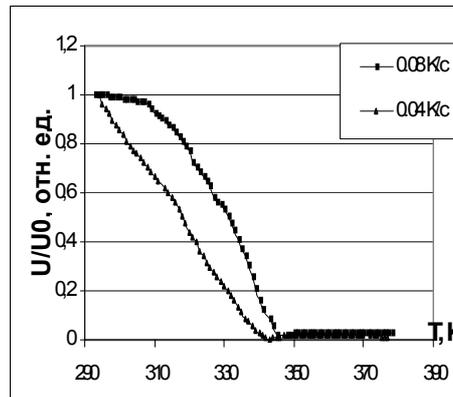


Рис. 11. Кривые ТСРПП для пленки сополимера, поляризованной в поле положительного коронного разряда

Расчеты для образцов, поляризованных в поле положительного коронного разряда, дают значения параметров ЭАД, равные $\omega_0=10^8 \text{ с}^{-1}$ и $W = 0,67 \pm 0,02 \text{ эВ}$, совпадающие с параметрами ЭАД для гомополимера. В случае поляризации образца в поле отрицательного коронного разряда $\omega_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $W = 0,94 \pm 0,02 \text{ эВ}$ [48] (рис. 12).

Наблюдаемая в эксперименте асимметрия значений параметров ЭАД при смене знака поляризующего поля может свидетельствовать об определенном вкладе инжектированного заряда в релаксационный процесс. При поляризации в поле отрицательного коронного разряда на ловушки, существование которых в сополимере было экспериментально установлено по данным фотопроводимости, захватываются носители заряда. Освобождение заряда с ловушек при нагревании образца, видимо, и наблюдается в процессе ТСРПП. Столь высокое значение частотного фактора в случае поляризации образца в поле отрицательного коронного разряда с большой степенью уверенности свидетельствует об электронной природе центров захвата заряда.

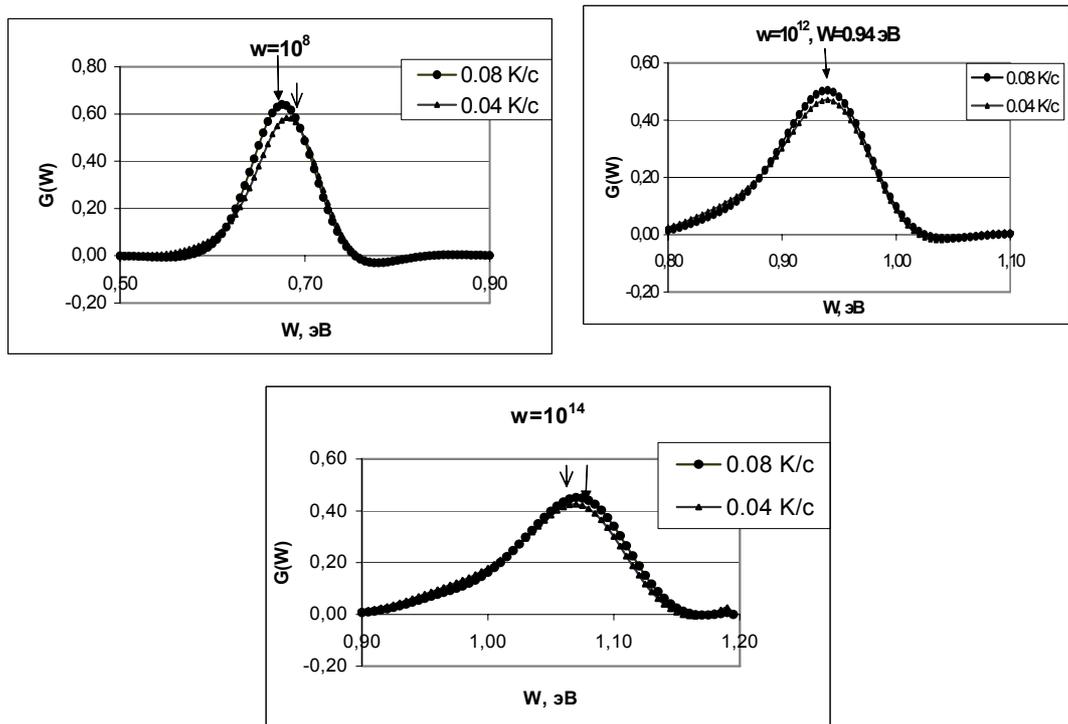


Рис. 12. Примеры энергетического распределения ЭАД, полученного по данным ТСРПП при различном выборе частотного фактора для образцов сополимера, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда

Полученные результаты коррелируют с данными токовой спектроскопии ТСД. На кривых ТСД для сополимера наблюдаются два пика [11]: первый — $W=0,7$ эВ и $\omega_0=10^8$ с⁻¹, который связывается в работе с разориентацией полярных фрагментов цепи, второй — $W = 0,92$ эВ и $\omega_0 = 10^{12}$ с⁻¹. Предполагается, что последний пик связан с инжекцией носителей из электродов [11].

Есть основания полагать, что из-за отличия состава и строения поверхностных слоев пленок, обуславливающего нестехиометрический состав, возможно образование электронных ловушек в таких слоях, что также подтверждается данными по поверхностной фотопроводимости исследуемых материалов.

В процессе поляризации в поле отрицательного коронного разряда на таких ловушках накапливается заряд, освобождение которого при нагревании, по-видимому, и объясняет релаксационный процесс, проявляющийся на кривых ТСРПП.

В поле гомозаряда происходит ориентация фрагментов аморфной фазы и поляризация кристаллических областей пленки сополимера. Оценка времен релаксации диполей и гомозаряда по формулам [1]

$$\tau_d = \omega^{-1}_d \cdot \exp\left(\frac{W_d}{kT}\right);$$

$$\tau = \omega^{-1} \cdot \exp\left(\frac{W}{kT}\right),$$

где ω_d и ω , а также W_d и W — частотные факторы и энергии активации диполей и гомозаряда соответственно показала, что при комнатной температуре время релаксации гомозаряда существенно превышает время релаксации диполей. Однако время релаксации гомозаряда значительно сокращается при нагревании образца, становясь меньше времени релаксации диполей, вследствие чего разрушение гомозаряда, стабилизирующего дипольные группы (удерживающего ориентацию дипольных групп), происходит раньше, чем успевают разориентироваться диполи.

Физическая модель формирования и релаксации электретного состояния

На основе анализа приведенных в работе результатов комплексного исследования полимерных пленок гомополимера ПВДФ и сополимера с ТФЭ и с учетом трехслойной структуры предложены модели формирования и релаксации электретного состояния в данных материалах.

Физическая модель формирования и релаксации электретного состояния в пленках гомополимера

При обработке пленки в поле коронного разряда происходит быстрое заполнение и опустошение мелких уровней (на наличие которых указывают данные исследования поверхностной фотопроводимости) в поверхностных слоях пленки. Инжектированные носители заряда проникают в глубь пленки, где возможна их локализация на более глубоких уровнях на границе поверхностных слоев с объемом пленки. В данном случае поверхностные слои не оказывают влияния на процессы формирования и релаксации электретного состояния. Электретный эффект в пленках гомополимера является преимущественно объемным эффектом и обусловлен в основном ориентацией диполей.

Под действием поляризующего поля фрагменты молекулярных цепей аморфной фазы, содержащие полярные группы CF_2 , CH_2 , и фрагменты цепи ССС преимущественно ориентируются по направлению поля. Как отмечалось ранее, наряду с ориентацией фрагментов аморфной фазы и пристраивания их к кристаллическим областям, электрическое поле вызывает и конформационные изменения в кристаллических областях полимера, содержащих макромолекулы с конформацией, отличной от конформации плоского зигзага. В результате указанных процессов структура полимера оказывается отличной от первоначальной, что согласуется с данными атомно-силовой микроскопии.

Спад потенциала при нагревании образцов, по крайней мере, на начальном этапе, может быть связан с медленно устанавливающейся дипольной поляризацией в поле гомозаряда, находящегося на глубоких уровнях. Дипольный характер релаксационного процесса подтверждается данными по ТСРПП и ТСД.

Полученные с помощью атомно-силового микроскопа изображения топографии поверхности имеют одинаковый характер для образцов, предварительно поляризованных как в поле положительного коронного разряда, так и в поле отрицательного, указывая на симметрию происходящих процессов относительно смены знака поляризующего напряжения.

Физическая модель формирования и релаксации электретного состояния в пленках сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом

Дефекты, обусловленные нестехиометрией состава поверхностных слоев пленки сополимера, могут являться причиной появления в энергетическом

спектре полимера мелких и глубоких центров локализации заряда. Характер кинетических зависимостей поверхностного фототока пленок сополимера указывает на наличие глубоких уровней, энергетическая глубина которых по данным ТСРПП имеет величину $0,94 \pm 0,02$ эВ, а полученное значение частотного фактора $\omega = 10^{12} \text{с}^{-1}$ для образцов, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда, указывает на электронную природу носителей, захватываемых на такие уровни.

При поляризации пленки в поле отрицательного коронного разряда на указанных выше ловушках накапливается гомозаряд, в поле которого происходит ориентация диполей аморфной фазы, обуславливающая характер изменения интенсивности полос ИК-спектра (при первой поляризации). При этом также имеет место и поляризация кристаллической фазы исследуемого материала, доказательством чему служит увеличение пьезомодуля от нуля (в неполяризованной пленке) до 15-20 пКл/Н, согласующееся с приведенными значениями в литературе. Повышение напряженности электрического поля, времени и температуры поляризации приводит к ускорению этого процесса и вследствие этого — к уменьшению первоначальных изменений ориентации дипольных групп в аморфной фазе, которые вынуждены переориентироваться в исходное положение в конкурирующем возрастающем электрическом поле кристаллических областей.

В данном случае электретное состояние обусловлено взаимодействием неравновесного заряда, а именно — гомозаряда, инжектированного при поляризации в поле отрицательного коронного разряда и захваченного на ловушки, в частности в приповерхностных слоях пленки, и дипольной поляризации.

Как показал расчет, при комнатной температуре время релаксации гомозаряда существенно превышает время релаксации диполей ($\tau \gg \tau_d$), но значительно сокращается при нагревании образца и становится меньше времени релаксации диполей, вследствие чего разрушение гомозаряда происходит раньше, чем успевают разориентироваться диполи, поэтому на кривых ТСРПП наблюдается только один релаксационный процесс. При разрушении гомозаряда начинается разориентация диполей аморфной фазы, поэтому при нагревании образца выше температуры разрушения гомозаряда ИК-спектр пропускания приближается к исходному, однако не происходит полного возвращения ИК-спектра в исходное состояние, наблюдается так называемая остаточная поляризация, свойственная материалам с сегнетоэлектрической активностью. Дипольные группы аморфной фазы вынуждены переориентироваться в самосогласованно изменяющемся электрическом поле поляризованных кристаллических областей, пристраиваясь к ним, в результате чего структура пленки оказывается несколько отличной от первоначальной. На изображениях топографии поверхностей пленок, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, до поляризации и после ТСРПП образцов, поляризованных в поле положительного и отрицательного коронного разряда, видно, что ориентация молекулярных фрагментов и структура поверхности пленок до поляризации и после ТСРПП различны.

Электретное состояние в положительно заряженных короноэлектретах из пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом определяется, как и в случае гомополимера, в основном ориентацией диполей (в поле гомозаряда, находящегося на глубоких ловушках).

Основные результаты и выводы

1. Установлено, что ориентированная пленка на основе ВДФ не является однородной по толщине и может быть промоделирована в виде трехслойной структуры с поверхностными слоями, имеющими нестехиометрический состав.

2. С применением оптических методов определены параметры поверхностных слоев: толщина и показатель преломления.

3. Показана возможность образования глубоких ловушек в поверхностных слоях полимерной пленки сополимера, определены параметры: энергия активации и частотный фактор гомозаряда, находящегося на таких ловушках, согласующиеся с результатами других исследований, в том числе и термоактивационных методов.

4. Формирование и релаксация электретного состояния в гомополимере обусловлены, в основном, дипольной ориентацией в поле фиксированного гомозаряда.

5. С применением численных методов определены параметры релаксационного процесса в пленках ПВДФ: $W = 0,67 \pm 0,02$ эВ, $\omega = 10^8$ с⁻¹; в пленках сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом $W = 0,67 \pm 0,02$ эВ, $\omega = 10^8$ с⁻¹ (в случае поляризации образца в поле положительного коронного разряда), $W = 0,94 \pm 0,02$ эВ, $\omega = 10^{12}$ с⁻¹ (в случае поляризации образца в поле отрицательного коронного разряда).

6. На формирование и релаксацию электретного состояния в пленках сополимера, поляризованных в поле отрицательного коронного разряда, большое влияние оказывает взаимодействие гомозаряда, находящегося на глубоких ловушках в поверхностных слоях полимерной пленки, и дипольной поляризации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Электреты / Под ред. Г. Сесслера / Пер. с англ. М., 1983.
2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ. М., 1981.
3. Бобер Р. Дж. Новые типы преобразователей // Подводная акустика и обработка сигналов / Пер. с англ. / Под ред. Л. Бьернье. М., 1985. С. 220–235.
4. Electrets / ed. by G. Mulhaupt, third edition. Laplassian Press, 1999.
5. Бойцов В. Г., Рычков Д. А. Полимерные электреты в инновационных технологиях // Изв. РГПУ им. А. И. Герцена. Естественные и точные науки СПб., 2002. № 2(4). С. 118–132.
6. Neagu E. R., Hornby J. S., Das-Gupta D. K. Analysis of Polarization and Space Charge in Thermally Poled PVDF // Proc. of the 10th Int. Symp. On Electrets. IEEE, 1999. P. 51–54.
7. Holstein P. et al. A Combined Study of Polarization Effects in PVDF/ P. Holstein, N. Leister, U. Weber, D. Geschke, H. Binder, G. A. Monti, R. K. Harris // Proc. of the 10th Int. Symp. On Electrets. IEEE, 1999. P. 509–512.
8. Rollik D. et al. Pyroelectrical Study of the Polarization Contributions from The Amorphous and Crystalline Phases as well as from their Interface in Poly(vinylidene fluoride) / D. Rollik, W. Künstler, S. Bauer, R. Gerhard // Proc. of the 10th Int. Symp. On Electrets. IEEE, 1999. P. 509–512.
9. Seggern H. von et al. Space Charge and Polarization Interaction in Ferroelectric Polymers / H. von Seggern, M. Hoschka, M. T. de Figueiredo, J. A. Giacometti and G. F. Leal Ferreira // Proc. of the 10th Int. Symp. On Electrets. IEEE, 1999. P. 639–642.
10. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., 1966.
11. Гороховатский Ю. А., Кюнце Р., Старк В., Темнов Д. Э. Механизм возникновения пиков термолюминисценции в ПВДФ в диапазоне температур 80–380 К (на англ. яз.) / Proc. 10th Intern. Symp. on electret, Sept. 1999 Delphi, Greece. P. 399–402.
12. Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э. Релаксация поверхностного потенциала в Се-ПВДФ структурах / Proc. 8th Intern. Symp. on electret ISE-8, 7–8 Sept. 1994, France. P. 79–82.

13. *Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э.* Термостимулированные токи деполяризации ПВДФ как функции температуры деполяризации / Тез. докл. Междунар. конференции по физике твердых диэлектриков. «Диэлектрики-97». СПб., 1997. Т. 1. С. 74–75.
14. *Kitahata A., Takahashi Y., Furukawa T.* Characterization of Surface Dead layer in VDF/TrFE Nano Films by Means of Broadband Dielectric Spectroscopy // Proc. of the 11th Int. Symp. On Electrets. IEEE, 2002. P. 99–101.
15. *Takahashi Y., Fukuda A., Furukawa T.* Ferroelectric Properties of Ultrathin Film of VDF/TrFE Copolymers // Proc. of the 11th Int. Symp. On Electrets. IEEE, 2002. P. 407–410.
16. *Борисова М. Э.* Накопление и релаксация заряда в электроизоляционных полимерных пленках: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Л., 1991.
17. *Alquie C.* Evolution of Surface Charge Measurement: New Approaches to Physical Problems. / Proc. 10th Intern. Symp. on electret. Sept., 1999. Delphi, Greece. P. 11–18.
18. *Alquie C., Dreyfus G., Lewiner J.* Phys. Rev. Lett., 47, 1483–1487, 1981.
19. *Sessler G.M., West J.E., Gerhard R.* Phys. Rev. Lett., 48, 563, 1982.
20. *Бенькова Л. Ф., Эйдельмант М. П., Мадорская Л. Я.* Поливинилиденфторидные пленки для пьезоэлектрических преобразователей. Сер. «Новые пластмассы и применение их в промышленности». Л., 1980.
21. *Алексеев А. И., Батусов С. А., Бенькова Л. Ф. и др.* Пьезоэлектрическая пленка на основе поливинилиденфторида и области ее применения. Обзор по электротехнике. Сер. 7. М., 1982. № 4 (857).
22. *Лесных О. Д., Расторгуев Д. Л., Шерман М. Я.* Характеристики пьезополимерной пленки Ф2МЭ // Материалы семинара «Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса». М., 1987. С. 41–43.
23. *Шермергор Т. Д., Стрельцова Н. Н.* Пленочные пьезоэлектрики. М., 1986.
24. *Панишин Ю. А., Малювич С. Г., Дунаевская Ц. С.* Фторопласты. Л., 1978.
25. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики / Пер. с англ. М., 1973.
26. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника / Пер. с англ. М., 1976.
27. *Ахманов С. А., Никитин С. Ю.* Физическая оптика. М., 1998.
28. *Крылова Т. Н.* Интерференционные покрытия. Л., 1973.
29. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикава / Пер. с яп. М., 1984.
30. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. М., 1976.
31. *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул / Пер. с англ. М., 1981.
32. *Тазенков Б. А.* Коронаэлектреты: разработка, исследование и промышленное внедрение: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 1990.
33. *Герасимов Ф. М., Яковлев Э. А.* Дифракционные решетки // Современные тенденции в технике спектроскопии. Новосибирск, 1972. С. 24–23.
34. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. М., 1983.
35. *Гороховатский Ю. А., Куренная Л. Ф., Чепурная Н. А.* / Пленки-2002 / Мат-лы Международной научно-технической конференции. М., 2002.
36. *Темнов Д. Э.* Механизмы релаксационных процессов в поливинилиденфториде: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 1999.
37. *Чепурная Н. А., Селюжонок Н. А.* Исследование поверхностной фотопроводимости пленок на основе ПВДФ // Молодые ученые-2003 / Мат-лы междунар. научно-технич. школы-конференции. М., 2003. С. 119–121.
38. *Чепурная Н. А.* О некоторой особенности термостимулированной релаксации поверхностного потенциала пленок сополимера П(ВДФ-ТФЭ)// Молодые ученые-2003 / Мат-лы междунар. научно-практ. школы-конференции. М., 2003. С. 116–118.

*Yu. Gorokhovatsky, L. Aniskina, B. Tazekov,
D. Temnov, N. Chepurnaya, O. Chistyakova*

THREE-LAYER STRUCTURE OF FERROELECTRIC FLUOROPOLYMER FILMS

Electret state formation and relaxation in PVDF and P(VDF-TFE) (5 mol.%) films was systematically investigated by using a set of methods including IR-spectroscopy, thermally stimulated surface potential relaxation (TSSPR), photo-

conductivity. It has been found out that oriented VDF-based polymer film may be represented as a 3-layer structure with thin surface layers having non-stoichiometrical defects. Mechanisms of electret state formation and relaxation were clarified in terms of proposed 3-layer structure model.