



ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ PVDF И P(VDF-TrFE), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 4D-ПЕЧАТИ

Е.В. Александров¹, А.В. Солнышкин¹, Н.В. Востров¹, А.А. Солопаев¹, А.И. Завьялов¹, Белов А.Н.²

¹Тверской государственной университет, Тверь

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград

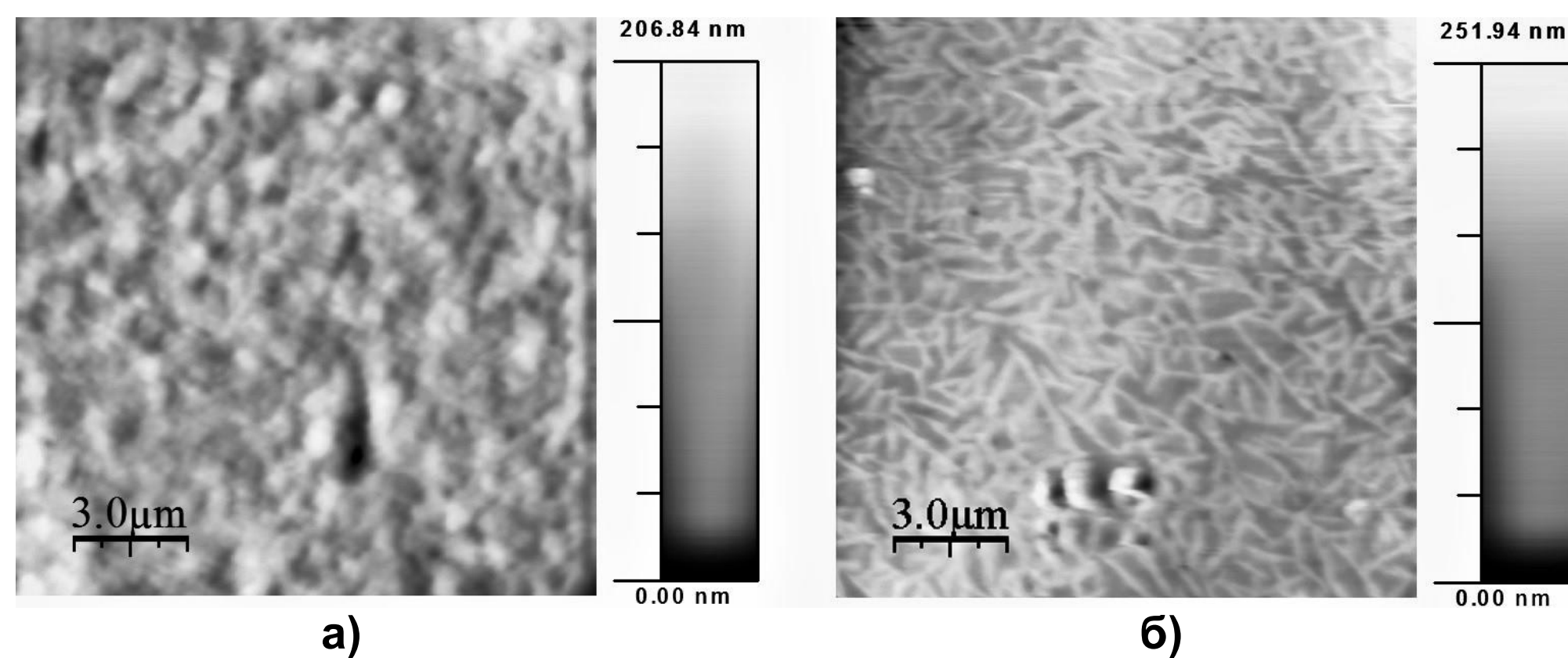
АННОТАЦИЯ

Полярный полимер поливинилденфторид (PVDF) и его статистические сополимеры, в частности, с трифторэтиленом P(VDF-TrFE), рассматриваются как перспективные материалы для создания преобразователей и сенсоров благодаря их высоким пирозлектрическим и пьезоэлектрическим коэффициентам, небольшой плотности и возможности создания плёночных структур различных размеров и форм. Традиционными методами получения тонких пленок PVDF и его сополимеров являются методы кристаллизации из расплава или раствора. Одними из важных недостатков являются недостаточно высокая воспроизводимость свойств, ограничения по толщине и по площади образцов, формирование электроактивных пленок на поверхности со сложной геометрией. С описанными недостатками можно справиться, используя аддитивные технологии. Настоящая работа посвящена исследованию пирозлектрической активности пленок PVDF и P(VDF-TrFE), сформированных методом 4D-печати.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Исследуемые пленки получены методом послойного нанесения раствора (MSD), содержащего PVDF или P(VDF-TrFE) 72/28, на нагретую поверхность. Исходные образцы не обладали макроскопической поляризацией, что регистрировалось по отсутствию пирозлектрической активности. С помощью метода поляризации полем коронного разряда полимерные пленочные образцы были поляризованы.

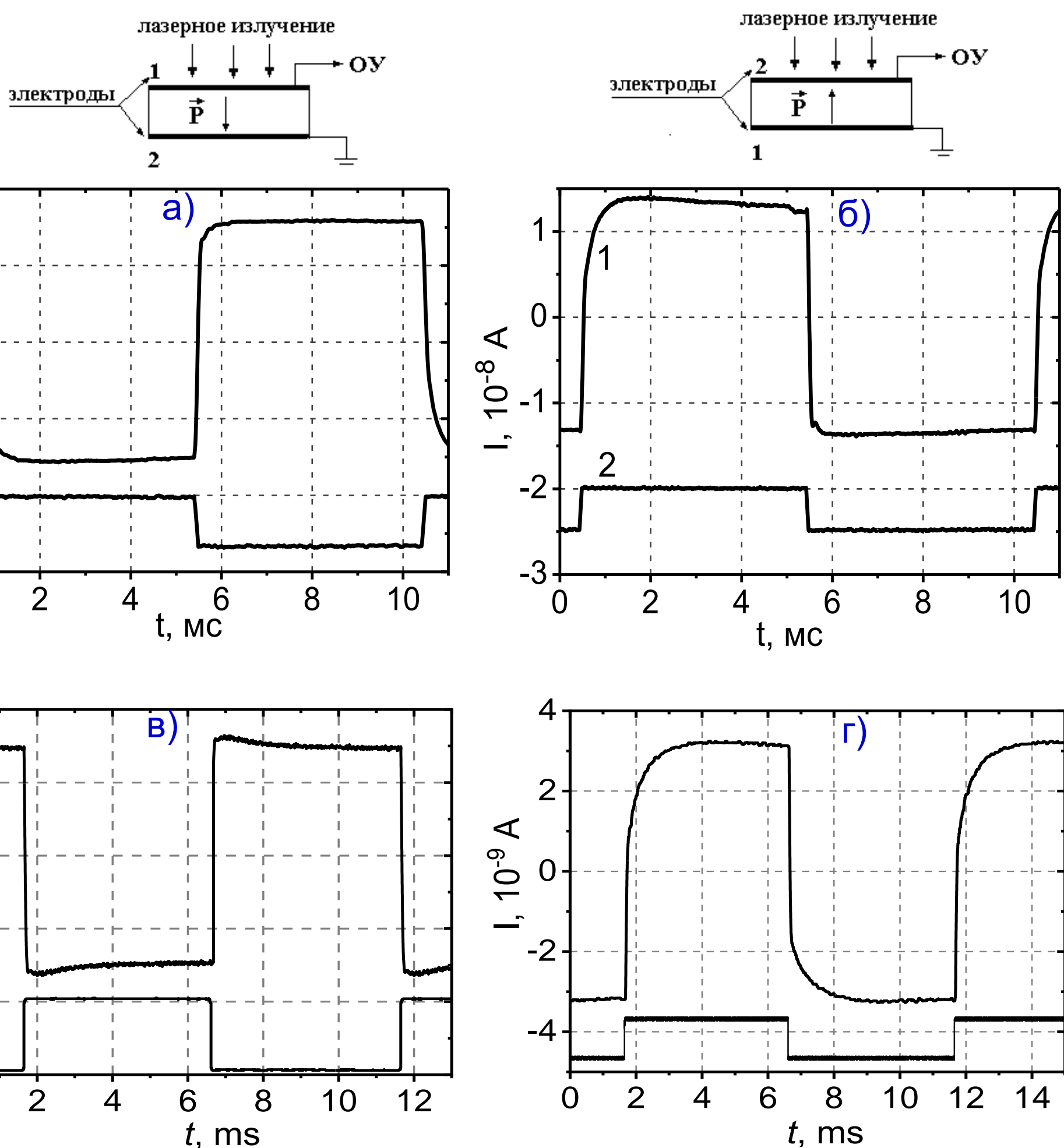
Изучение пирозлектрических свойств проводилось динамическим методом с использованием модуляции теплового потока импульсами прямоугольной формы в частотном интервале 10^{-1} – 10^3 Гц. В качестве источников теплового излучения использовались лазерный модуль CLM-1845 IR-980 ($\lambda = 980$ нм). Мощность лазерного излучения (W) составляла 0,22 Вт.



ACM-топографические изображения поверхности пленок PVDF (а) и P(VDF-TrFE) (б), полученные в прерывисто-контактном режиме

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Осциллограммы пирозлектрических откликов пленок PVDF и P(VDF-TrFE)



Кинетика пирозлектрического тока (верхние кривые на рисунках) пленок P(VDF-TrFE) (а, б) и PVDF (в, г), обусловленного воздействием модулированного теплового потока на противоположные стороны образца: а, в – с выходом «-» P_S , б, г – «+» P_S . Толщина образца P(VDF-TrFE) равна 25 мкм, образца PVDF – 30 мкм. Частота модуляции теплового потока 100 Гц. Нижние кривые на рисунках (кривые 2) – опорный сигнал, соответствующий импульсам модуляции теплового потока.

Пирозлектрические характеристики

Пирозлектрический коэффициент:

$$\gamma = \frac{2 I_0 c d}{\eta W},$$

где I_0 – амплитудное значение пирозлектрического тока, $c \approx 2.4 \cdot 10^6$ Дж/(м³К) соответствует теплоемкости единицы объема пленки, d – ее толщина, $\eta = 0.16$ коэффициент поглощения гладкого алюминиевого электрода.

Выполнен расчет показателей качества исследуемых пленок, полученных методом 4D-печати. Эти величины определяют эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. В зависимости от условий регистрации пирозлектрического отклика различают следующие показатели качества:

- 1) для пирозлектрических токов – $F_i = \frac{\gamma}{c}$,
- 2) для пирозлектрического напряжения – $F_V = \frac{\gamma}{c \epsilon_0 \epsilon}$,
- 3) для обнаружительной способности – $F_D = \frac{\gamma}{c \sqrt{\epsilon_0 \epsilon \cdot \text{tg} \delta}}$.

Пирозлектрический материал	$\gamma, 10^{-4}$ Кл/(м ² К)	$F_i, 10^{-10}$ Кл·м/Дж	$\epsilon_0 F_V, 10^{-12}$ Кл·м/Дж	$F_D, 10^{-5}$ с/(м·кг) ^{1/2}
PVDF (4D-печать)	0.26	0.15	1.7	1.8
P(VDF-TrFE) (4D-печать)	0.34	0.16	1.8	1.8
Керамика цирконата титаната свинца	3.9	1.4	0.07	1.0
Триглицинсульфат	2.4	1.1	2.7	5.4
Дейтированный триглицинсульфат	2.1	0.9	4.5	6.7
Тантанат лития (LiTaO ₃)	1.9	0.61	1.3	3.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пирозлектрический коэффициент и показатели качества для пленок PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4D-печати и поляризованных полем коронного разряда без ориентационной вытяжки, соответствуют аналогичным параметрам для образцов PVDF и P(VDF-TrFE), полученных стандартными методами кристаллизации из раствора или расплава с последующей ориентационной вытяжкой.