

Исследование свойств поливинилиденфторидной пленки, поляризованной в плазме тлеющего разряда

Investigation of the PVDF film properties polarized in glow discharge plasma

Б.А. БАСОВ, К.Т. МАКАРОВА, К.М. МОИСЕЕВ, А.С. ОСИПКОВ

B.A. BASOV, K.T. MAKAROVA, K.M. MOISEEV, A.S. OSIPKOV

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана. Москва, Россия

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

mkt@bmstu.ru

В работе рассмотрен метод поляризации ПВДФ пленок в плазме тлеющего разряда. Представлены результаты исследований влияния процесса поляризации ПВДФ пленок в плазме тлеющего разряда на их свойства. Экспериментально получены зависимости пьезокоэффициента d_{33} от параметров плазменной поляризации: времени обработки, напряжения разряда и плотности тока. Приведены ИК-спектры образцов ПВДФ пленки, поляризованных в плазме тлеющего разряда, и определен характер влияния параметров поляризации на величины пиков ИК-спектров, характерных для α - и β -фаз.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, поляризация, плазма, тлеющий разряд, ИК-спектр, пьезокоэффициент

The results of investigation of effect of PVDF films polarization in glow discharge plasma on their properties are presented. The dependences of the piezoelectric coefficient d_{33} on the plasma polarization parameters – treatment time, discharge voltage and current density – were obtained experimentally. The IR spectra of PVDF film samples polarized in glow discharge plasma are presented. The character of the influence of polarization parameters on the values of IR spectral peaks characteristic of α - and β -phases is determined.

Keywords: polyvinylidene fluoride, polarization, plasma, glow discharge, IR spectrum, piezocoefficient

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-13-15

Введение

Сегнетоэлектрические пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) являются перспективным материалом для создания датчиков, применяемых в энергетике, акустике, гибкой электронике, медицине и многих других областях науки и техники [1, 2].

ПВДФ представляет собой полукристаллический полимер, состоящий из повторяющихся мономерных звеньев $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, которые образуют диполь из электроположительных атомов водорода и электроотрицательных атомов фтора, в отличие от углеродной цепи.

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ напрямую связаны с его кристаллической структурой, т.е. ориентацией его диполей вдоль полимерной цепочки. ПВДФ кристаллизуется с образованием трех основных кристаллических модификаций: α -, β - и γ -фазы [3, 4]. Практическое значение имеет β -фаза, так как обладает наибольшей спонтанной поляризацией благодаря транс-плоской зигзагообразной конформации (ТТТТ). Значительная спонтанная поляризация β -фазы обуславливает ярко выраженные сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства ПВДФ. Однако наиболее термодинамически стабильной является α -фаза со слабой спонтанной поляризацией, поэтому кристаллизация при нормальных условиях происходит с образованием преимущественно этой фазы.

Поскольку практическое значение имеет именно β -фаза, большое количество исследований направлено на повышение содержания β -фазы в ПВДФ. Для этого разработаны различные подходы для преобразования неполярной α -фазы в полярную β -фазу. В число этих методов входят электроформирование [5], ориентационная вытяжка [6], отжиг [7].

Однако несмотря на достаточно большую долю β -фазы в пленке ПВДФ после обработки указанными выше методами дипольные моменты отдельных кристаллов распределены в матрице пленки случайным образом, что приводит к малому суммарному дипольному моменту пленки, и, следовательно, слабому проявлению пьезоэлектрических свойств. Для ориентации дипольных моментов в определенном направлении с целью увеличения суммарного дипольного момента и достижения наилучших пьезоэлектрических

свойств применяется процесс поляризации пленки при высоких значениях напряженности электрического поля.

На практике при производстве пьезоэлектрической ПВДФ пленки используются два метода поляризации: контактная поляризация и поляризация в коронном разряде [8]. Тем не менее, особенности этих методов, такие как длительный нагрев и остывание, необходимость нанесения дополнительных электродов на поверхности ПВДФ пленки, накладывают ограничения при обработке больших площадей, что сказывается на однородности значений пьезоотклика по поверхности ПВДФ пленки. Коронная поляризация также зависит от условий окружающей среды, а контактная поляризация имеет еще одну проблему: при малой толщине пленки (несколько десятков мкм) ток утечки может вызвать пробой во время поляризации и привести к браку всей пленки. Таким образом, поиск альтернативных методов, повышающих эффективность, однородность и стабильность процесса поляризации, является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию свойств ПВДФ пленки, поляризованной в плазме тлеющего разряда.

Экспериментальная часть

Материалы

В исследовании используются образцы ПВДФ пленки производства Poly-K (США) толщиной 28 мкм и размерами 15×20 мм. Паспортные характеристики пленки: пьезокоэффициент d_{33} в случае контактной поляризации, проведенной производителем, составляет от 22 до 24 пКл/Н; электрическая прочность – 300 МВ/м.

Методы исследования

Поляризация в плазме тлеющего разряда.

Поляризация в плазме тлеющего разряда проводится в установке плазменной обработки MPC One кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, специально для этого доработанной. Поляризацию проводили при различных режимах, в которых варьируются такие параметры, как напряжение разряда, плотность тока, время обработки образцов, давление в вакуумной камере и расстояние между электродами.

Параметры процесса плазменной поляризации, влияющие на пьезокоэффициент d_{33} , а также диапазоны их варьирования, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые факторы и диапазоны их варьирования.

Напряжение разряда, кВ	Плотность тока, мкА/см ²	Расстояние между электродами, мм	Рабочее давление, Па	Время обработки, мин
от 3 до 6	от 25 до 35	от 20 до 40	от 1,5 до 4,0	от 3 до 10

Формирование тонкопленочных электродов

Нанесение тонкопленочных медных электродов диаметром 10 мм и толщиной 300 нм на поверхность ПВДФ пленки для поляризации и дальнейшего измерения пьезокоэффициента d_{33} проводится на лабораторной установке магнетронного распыления ВУП-11М кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Измерение свойств поляризованной ПВДФ пленки

Пьезокоэффициент d_{33} измеряется с двух сторон методом Берлинкура на измерительном приборе YE2730A (Sinocera Piezotronics, КНР) при калиброванной нагрузке 0,25 Н и частоте 110 Гц в двенадцати точках.

С целью исследования структурных изменений в ПВДФ пленке после обработки в плазме тлеющего разряда проводится ИК-спектроскопия на Фурье-спектрометре Nicolet Magna-750 (Thermo Fisher Scientific, США) с разрешением 4 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Исследование зависимостей пьезокоэффициента d_{33} от параметров процесса поляризации в плазме тлеющего разряда

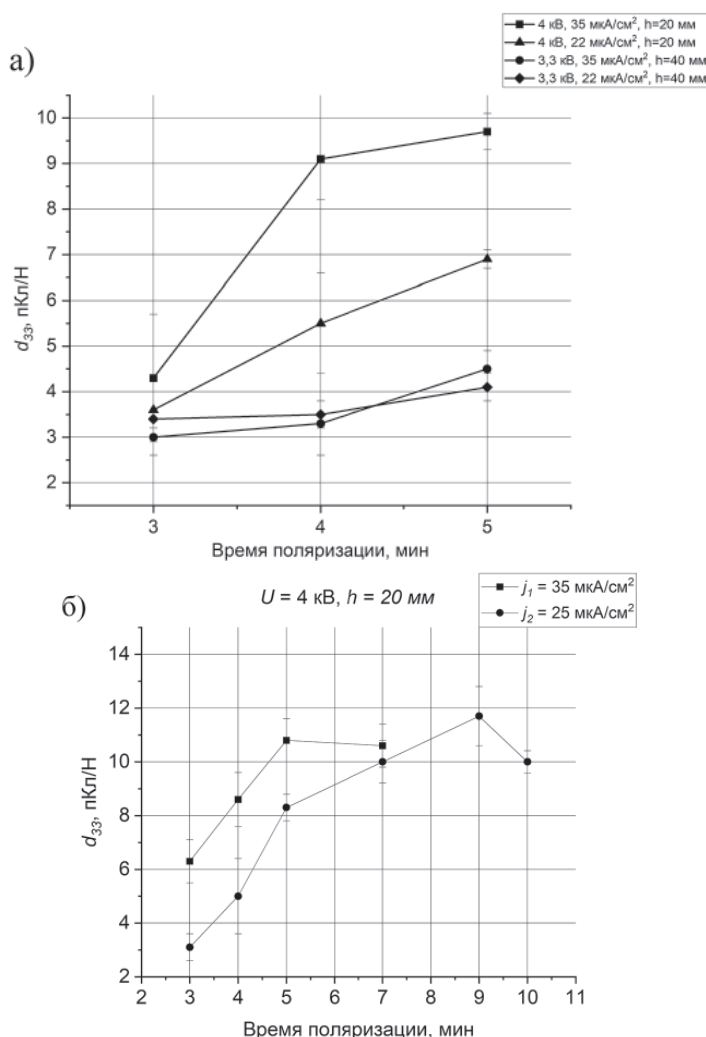


Рис. 1. Зависимости d_{33} от параметров плазменной поляризации: от времени обработки, напряжения разряда и плотности тока (а), от плотности тока (б) при напряжении 4 кВ и расстоянии между электродами 20 мм.

В работе [9] сообщается, что повышение напряжения разряда оказывает прямое влияние на пьезокоэффициент d_{33} ПВДФ пленки. Авторы работы [10], исследовавшие процесс коронной поляризации, имеющей схожий механизм накопления заряда на поверхности пленки за счет ионизированных частиц атмосферных газов, указывают на влияние плотности тока на скорость зарядки поверхности пленки, что, в свою очередь, может сказываться на скорости процесса поляризации и его эффективности.

В результате эксперимента по исследованию влияния на пьезокоэффициент d_{33} напряжения разряда, плотности тока и времени поляризации получены зависимости, приведенные на рис. 1а.

Полученные зависимости подтверждают факт прямого влияния этих параметров на пьезоотклик образцов. При этом установлено, что при напряжении разряда 3,3 кВ увеличение плотности тока значительного влияния на приобретаемый ПВДФ пленкой пьезоотклик не оказывает, тогда как при напряжении 4 кВ изменение плотности тока с 25 до 35 мкА/см² приводит к повышению эффективности поляризации в 1,5 раза.

Следующий эксперимент направлен на определение времени процесса плазменной поляризации, при котором в зависимости от плотности тока заряженных частиц, взаимодействующих с поверхностью ПВДФ пленки, пьезоотклик d_{33} образцов максимален. Результаты представлены на рис. 1б.

Данные эксперимента подтверждают гипотезу о влиянии плотности тока на время эффективной поляризации: при плотности тока 25 мкА/см² эффективное время поляризации составляет 9 минут, после которого увеличение времени обработки приводит к снижению d_{33} образцов вследствие деградации ПВДФ пленки. При плотности тока 35 мкА/см² эффективное время поляризации составляет 5 минут.

При параметрах плотности тока 35 мкА/см² и расстоянии между электродами 20 мм, для которых наблюдается эффективная поляризация за минимальное время 5 минут, проведен эксперимент с целью определения зависимости d_{33} от напряжения разряда (рис. 2).

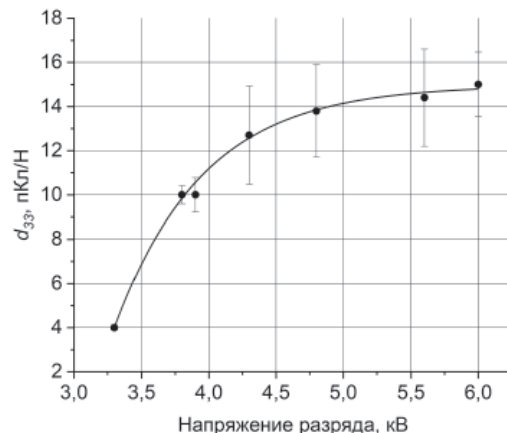


Рис. 2. Зависимость пьезокоэффициента d_{33} от напряжения разряда при плотности тока 35 мкА/см² и расстоянии между электродами 20 мм.

Данные графика демонстрируют нелинейный характер зависимости пьезоотклика образцов, приобретаемого в процессе поляризации, от напряжения разряда. Видно, что функция выходит на плато после $U = 5$ кВ. При этом максимальные измеренные значения пьезокоэффициентов приближаются к паспортным.

ИК-спектроскопия

Результаты ИК-спектроскопии дают качественное и количественное понимание структурных изменений в ПВДФ пленке, подверженной воздействию плазмы тлеющего разряда. Представлены ИК-спектры для образцов, поляризованных при режимах, указанных в таблице 2.

Таблица 2. Режимы поляризации образцов, исследуемых методом ИК-спектроскопии.

№ образца	Напряжение, кВ	Давление, Па	Время, мин
1	3,7	2,5	7
4	4,3	4,0	10
7	5,9	1,5	5

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, повышение напряжения поляризации приводит к повышению интенсивности

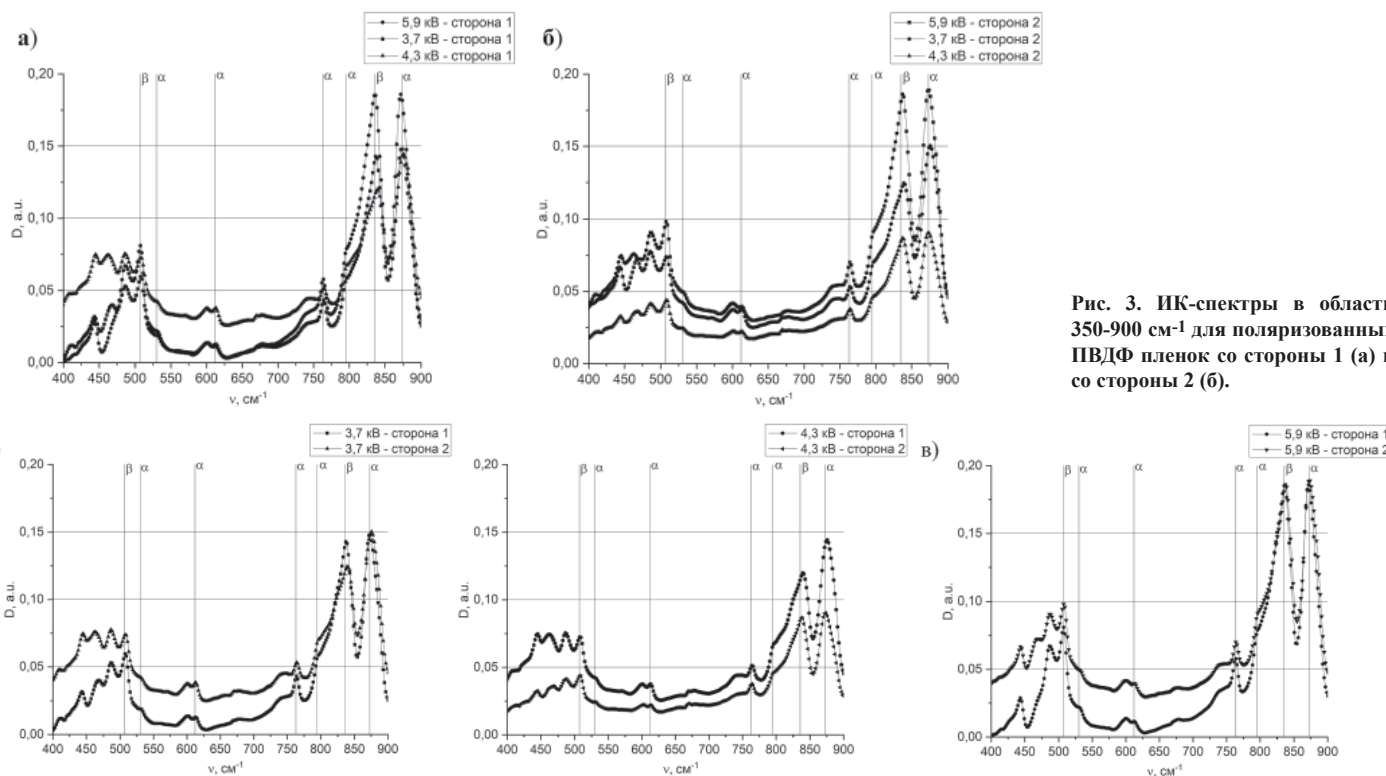


Рис. 3. ИК-спектры в области 350–900 см^{-1} для поляризованных ПВДФ пленок со стороны 1 (а) и со стороны 2 (б).

Рис. 4. ИК-спектры в области 350–900 см^{-1} для поляризованных ПВДФ пленок при напряжении 3,7 кВ (а), 4,3 кВ (б) и 5,9 кВ (в) с двух сторон.

полос поглощения 510 и 840 см^{-1} , которые характерны для β -фазы ПВДФ [11]. По полученным спектрам можно сделать вывод, что на кристаллизацию полимерной цепи в процессе поляризации в большей степени влияет величина напряжения.

Стоит также отметить различие спектров для разных сторон одной пленки (рис. 4). Это различие объясняется анизотропностью поверхностей пленки [12], а также тем, что одна из сторон подвергается воздействию плазмы тлеющего разряда. Однако увеличение доли кристаллической фазы после процесса поляризации отмечается для обеих сторон.

Заключение

Результаты работы показывают, что поляризация ПВДФ пленки в плазме тлеющего разряда является перспективным методом для использования в промышленном производстве. Результаты измерений электрических свойств поляризованных ПВДФ пленок демонстрируют изменение пьезокоэффициента d_{33} с 1,1 пКл/Н для неполяризованной пленки до 16,2 пКл/Н для поляризованной в плазме при напряжении 5,9 кВ, плотности тока 35 мА/см^2 в течение 5 минут. Данное значение сравнимо с паспортной величиной пьезокоэффициента d_{33} для ПВДФ пленки, заявленной производителем. В дальнейшем необходимо исследовать влияние других параметров процесса плазменной поляризации: состава газовой среды, повышенных напряжений, конфигурации электродов; подобрать оптимальное их сочетание для получения максимально возможного значения пьезоотклика, а также оценить воспроизводимость режимов.

Результаты ИК-спектроскопии также демонстрируют ожидаемые результаты в виде увеличения доли кристаллической β -фазы после процесса поляризации. Отмечены увеличения интенсивности характерных пиков для β -фазы. Однако эти результаты не дают полной картины происходящих в пленке структурных изменений. Поэтому требуется проведение дополнительных исследований в области структурного анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА) и др.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2022-0007).

Литература

1. Кочервинский В.В. Применение сегнетоэлектрических полимеров в технике и медицине. М.: Palmarium Academic Publishing, 2021. 205 с. DOI:10.23868/gc122911.
2. Kochervinskii V.V. et al. Structural, optical, and electrical properties of ferroelectric copolymer of vinylidene fluoride doped with Rhodamine 6G dye // *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 125(I. 4). PP. 044103. DOI:10.1063/1.5067272.
3. Kawai H. The piezoelectricity of PVDF japan j // *Appl. Phys.* 1969. Vol. 8. P. 975. DOI:10.1143/jjap.8.975.
4. Tashiro K. Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and Related Copolymers. In: H.S. Nalwa, Ed., *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1995, PP. 63–180.
5. Лукиев И.В. и др. Исследование структуры и свойств полимерных композитных мембран на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом и поливинилиденфторида, сформированных методом электроформирования. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2022. N 63(89). С. 45–50. DOI 10.36807/1998-9849-2022-63-89-45-50
6. Wang Y. et al. Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: A review. *Open Physics*. 2023. Vol. 21(I.1). PP. 20220255. DOI:10.1515/phys-2022-0255.
7. Gregorio J.R., R.C. Capita. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride) // *Journal of Materials Science*. 2000. Vol. 35. PP. 299–306. DOI:10.1023/A:1004737000016
8. Tim R. Dargaville et al. Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts. SANDIA REPORT. SAND2005-6846. Unlimited Release Sandia National Laboratories. 2005. P. 49.
9. McKinney J.E. et al. McKinney J. E., Davis G. T., Broadhurst M. G. Plasma poling of poly (vinylidene fluoride): piezo- and pyroelectric response. *Journal of Applied Physics*. 1980. Vol. 51. PP. 1676–1681. DOI:10.1063/1.327775.
10. Giacometti J. A., Oliveira O. N. Corona charging of polymers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. 1992. Vol. 27. PP. 924–943. https://doi.org/10.1109/14.256470.
11. Gregorio Jr R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of applied polymer science*. 2006. Vol. 100. PP. 3272–3279. DOI:10.1002/app.23137
12. Кочервинский В.В. и др. Исследование подвижности в пленках сегнетоэлектрического поливинилиденфторида различной структуры. *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. N 9. С. 1841–1848.