

дискретного насыщения. Причина этого явления, видимо, в резком уменьшении времени T_2 при повороте кристалла, которое мы обнаружили, причем этот эффект не зависит от концентрации в пределах 10^{-4} — 10^{-2} вес.%. По этой причине нам не удалось исследовать спектр РЧДН при $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ и определить все компоненты тензоров ССТВ. В ориентации $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ линии РЧДН ядер лития симметричны относительно зеемановской частоты свободных ядер Li и спектр РЧДН совпадает с рассчитанным в дипольном приближении (для ближайших ядер на оси \mathbf{c} — с учетом смещения в сторону вакансий; рис. 2), как и в случае ионов группы железа [5, 6]. Этот факт, а также детальные измерения спектров РЧДН ионов Gd^{3+} в $\alpha\text{-LiIO}_3$ позволяют сделать вывод, что по крайней мере аксиальные центры трехвалентных РЗ ионов полностью аналогичны трехвалентным ионам группы железа.

Модель центра Er^{3+} приведена на рис. 2. Интересно отметить чрезвычайно малую ширину линий ЭПР Er^{3+} в $\alpha\text{-LiIO}_3$: ширина на полувысоте линии четного изотопа составляет всего 0.58 мТл при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ и 0.27 мТл при $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ (для концентрации 10^{-2} вес.%).

Низкосимметричные центры Er^{3+} , которые можно видеть на спектрах рис. 1, детально не изучались, однако их спектры РЧДН свидетельствуют, что эрбий и здесь замещает ионы лития. Понижение симметрии и изменение положений линий ЭПР связаны, по-видимому, с искажением координационного кислородного октаэдра. Позднее будут опубликованы более подробные исследования.

Л и т е р а т у р а

- [1] Braüer A., Karthe W. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 59. P. K131—K133.
- [2] Karthe W., Kühmstedt R. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 63. P. K5—K6.
- [3] Karthe W. // Acta Phys. Polonica. 1975. V. 47. N 4. P. 553—555.
- [4] Мирзаханян А. А., Петросян А. К., Малоян С. Г. // Изв. АН АрмССР, физика. 1983. Т. 18. С. 315—317.
- [5] Дараселия Д. М., Броер А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 8. С. 1250—1257.
- [6] Daraselia D. M., Braüer A. // Phys. St. Sol.(b), 1982. V. 109. P. 223—231.
- [7] Берулава Б. Г., Мирпашвили Р. И., Дараселия Д. М., Санадзе Т. И. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. № 12. С. 2314—2318.

Тбилисский
государственный университет
Тбилиси

Поступило в Редакцию
26 июля 1988 г.

О ПРИРОДЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ

С. Н. Федосов, А. Е. Сергеева

Несмотря на большое число работ, посвященных пироэлектричеству в поливинилиденфториде (ПВДФ), природа этого явления до конца не выяснена. К настоящему времени сформировались две точки зрения, объясняющие пироактивность ПВДФ либо обратимыми изменениями внутренней поляризации, обусловленной сегнетоэлектрическими свойствами кристаллической фазы полимера [1, 2], либо неравномерным по толщине образца распределением объемного заряда [3, 4].

В данном сообщении на основе экспериментальных результатов по температурной зависимости пирокоэффициента пленок ПВДФ, электризованных в коронном разряде, а также по кинетике пироактивности в процессе святия ВАХ, термостимулированной поляризации и деполяри-

зации показано, что природа пироактивности, а возможно, и других особых свойств ПВДФ обусловлена взаимосвязью объемного заряда и поляризации, релаксирующих в самосогласованном режиме.

Проведены две серии опытов. В первой серии одноосноориентированные пленки ПВДФ толщиной 25 мкм с алюминиевым электродом, нанесенным испарением в вакууме на одну сторону, электризовали в коронном разряде при температуре 80—120 °С в течение 30 мин, поддерживая постоянный электростатический потенциал 2700 В, охлаждали в поле и наносили второй электрод. После этого образцы с постоянной скоростью 3 К/мин нагревали и охлаждали, увеличивая в каждом цикле максимальную температуру. Во второй серии опытов неполяризованные пленки вначале металлизировали в вакууме с обеих сторон, а затем снимали ВАХ при

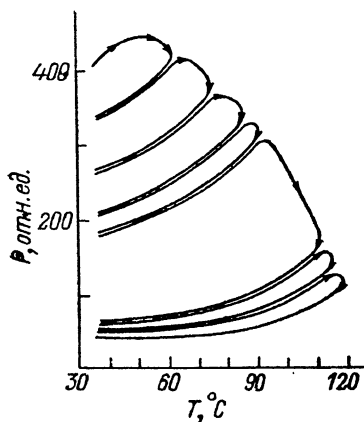


Рис. 1. Температурная зависимость пирокэффициента пленок ПВДФ, поляризованных в коронном разряде.

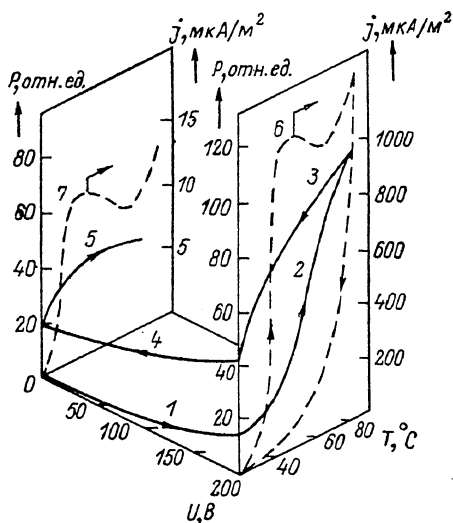


Рис. 2. Кинетика пирокэффициента пленок ПВДФ при снятии ВАХ (1), термостимулированной поляризации (2), охлаждении в электрическом поле (3), выключении напряжения (4) и термостимулированной деполяризации (5), а также токи термостимулированной поляризации (6) и деполяризации (7).

комнатной температуре, повышая напряжение от нуля до 200 В. Эти же образцы, не отключая напряжения, подвергали термостимулированной поляризации (ТСП) путем линейного нагревания до 80 °С. После охлаждения пленок до комнатной температуры и закорачивания проводили термостимулированную деполяризацию (ТСД). Во всех опытах первой и второй серий непрерывно измеряли пирокэффициент пленок динамическим методом [5].

Из рис. 1 видно, что температурная зависимость пирокэффициента поляризованных пленок ПВДФ обратима, если температура не превышает максимальную, до которой ранее был нагрет образец. В противном случае происходит необратимая потеря пироактивности. Характерно, что максимум пирокэффициента при первичном нагревании и пик тока ТСД наблюдаются при одинаковой температуре (порядка 50 °С). Во многих работах [6—9] для разделения пироэлектрической и релаксационной составляющих термотока образцы нагревали и охлаждали несколько раз, считая, что только остаточный обратимый ток является пироэлектрическим. Данные рис. 1 показывают, что это не так, поскольку обе составляющие тока взаимосвязаны. Полученные нами данные противоречат гипотезе о сегнетоэлектрической природе пироактивности ПВДФ, согласно которой до точки Кюри не должно происходить существенного изменения поляризации, а следовательно, и пироактивности. Против

этой гипотезы говорят и результаты (рис. 2) о значительной пироактивности пленок, поляризованных в поле 8 МВ/м, которое значительно ниже коэрцитивного (40—100 МВ/м [1, 2]).

Из анализа кривых рис. 2 следует, что имеется связь пироэлектричества с захватом инжектированных зарядов, о наличии которых свидетельствует нелинейность ВАХ (на рисунке не показана). Захвату носителей соответствует, очевидно, участок уменьшения тока с ростом температуры в опыте ТСП. Для стадии охлаждения после ТСП характерны значительный гистерезис пирокоэффициента, свидетельствующий о появлении остаточной поляризации, а также резкое уменьшение эффективной проводимости, обусловленное, по-видимому, смещением термического равновесия между свободными и локализованными носителями в сторону роста концентрации последних. Как видно из рис. 2, последующее снятие напряжения и нагревание в нулевом среднем поле существенно не изменяют пирокоэффициента. Как и в случае сильно поляризованных образцов (рис. 1), пик тока ТСП и максимум пирокоэффициента наблюдаются при одинаковой температуре.

Приведенные на рис. 1, 2 данные позволяют предположить, что пироактивность ПВДФ обусловлена обратимыми температурными изменениями остаточной поляризации, которая в свою очередь тесно связана с находящимися в равновесии с ней захваченными зарядами. В отличие от других полярных полимеров поляризация в ПВДФ не может быть термически «заморожена» из-за крайне низкой температуры стеклования (-50°C) и ее длительное сохранение возможно только при условии зарядовой компенсации. Наиболее благоприятные условия для захвата инжектированных носителей создаются на границах кристаллической и аморфной фаз при поляризации кристаллитов во внешнем поле. Захваченные заряды нейтрализуют деполяризующее поле подобно тому, как это происходит в сегнетокерамике, и способствуют сохранению остаточной поляризации и пироактивности даже в отсутствие внешнего поля. Известно, что в ПВДФ при температуре порядка 50°C усиливается молекулярная подвижность на межфазных границах [10]. При этом, очевидно, начинается освобождение захваченных зарядов, что должно приводить к необратимой релаксации как внутренней поляризации, так и пироактивности. Именно это наблюдается на рис. 1, 2.

Многие особые свойства ПВДФ обусловлены остаточной поляризацией. Поэтому предложенную здесь качественную модель формирования поляризации во взаимосвязи с объемным зарядом можно привлечь, на наш взгляд, для объяснения высокой пьезоактивности ПВДФ и диэлектрического гистерезиса, не делая допущений о наличии сегнетоэлектричества в кристаллической фазе полимера.

Л и т е р а т у р а

- [1] Broadhurst M. G., Davies G. T., McKinney J. E., Collins R. E. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 10. P. 4992—4997.
- [2] Wada Y., Hayakawa R. // *Ferroelectrics*. 1981. V. 32. N 1/4. P. 115—118.
- [3] Pfister G., Abkowitz M., Crystal G. R. // *J. Appl. Phys.* 1973. V 44. N 5. P. 2064—2071.
- [4] Murayama N., Hashizume H. // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1976. V. 14. N 6. P. 989—1003.
- [5] Chynoweth A. G. // *J. Appl. Phys.* 1956. V. 27. N 1. P. 78—84.
- [6] *Электреты* / Под ред. Г. Сесслера. М., 1983. 486 с.
- [7] Das Gupta D. K., Duffy J. S. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. N 1. P. 561—563.
- [8] Kaura T., Nath R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1980. V. 25. N 5. P. 703—710.
- [9] Das Gupta D. K., Doughty K. // *J. Phys.: D.* 1978. V. 11. N 7. p. 2415—2423.
- [10] Луцкейкин Г. А. *Полимерные электреты*. М., 1984. 184 с.