

06,13

Влияние структурных неоднородностей на формирование пирозлектрической фазы в полимерах

© Н.Н. Матвеев¹, О. Farberovich², Н.С. Камалова¹, Н.Ю. Евсикова¹

¹ Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж, Россия

² Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel

E-mail: rc@icmail.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2014 г.
В окончательной редакции 15 декабря 2014 г.)

Рассмотрен один из возможных методов повышения пирозлектрического коэффициента с целью увеличения вольт-ваттной чувствительности полимерных пленок. Проведена оценка относительного изменения вольт-ваттной чувствительности тонкой пленки в неоднородном температурном поле.

Тепловую энергию, которая выделяется при осуществлении различных технологических процессов и рассеивается в окружающей среде, можно собирать и превращать в электрическую с помощью преобразователей энергии на основе пирозлектриков и использовать в электронных устройствах с автономным питанием, мощность которых не превышает нескольких милливольт [1,2]. Возможность применения пирозлектрических материалов [3] в качестве основных элементов в преобразователях энергии выяснилась относительно недавно, когда были предложены новые инженерные решения этой проблемы, заключающиеся в использовании принципа многоступенчатых устройств с оптимизацией энергообмена между последовательными каскадами цепи [4]. Это позволяет рассчитывать на создание пирозлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую, которые будут конкурентноспособными и смогут использоваться наряду с другими типами подобных устройств (например, на основе колебательного конвективного теплообмена) [5,6]. По некоторым оценкам коэффициент полезного действия многоступенчатых каскадных пирозлектрических преобразователей может достигать 40% при массе 4 kg/kW [7]. Нет оснований считать приведенные значения абсолютным максимумом, так как микроскопическая теория пирозлектрического эффекта еще слабо разработана, а имеющиеся экспериментальные данные ограничены. Поэтому данное направление является весьма перспективным и в энергетике, и в пирозлектрическом материаловедении, основной задачей которого является поиск новых структур с максимальной эффективностью пиропреобразователя.

Эффективность пиропреобразователя зависит от вольт-ваттной чувствительности его материала, которая определяется как $W = p/(\epsilon c_p)$, где p — пирозлектрический коэффициент, ϵ — диэлектрическая проницаемость, c_p — удельная теплоемкость. В настоящее время известен ряд фторсодержащих полимеров (поливинилиденфторид, трифторэтилен и их сополимеры), вольт-

ваттная чувствительность которых сравнима с эффективностью классического пирозлектрика — дейтерированного триглицинсульфата, легированного *I*-аланином и фосфорной кислотой. Кроме того, в работах [8,9] было показано, что большое число кремнийорганических полимеров также проявляет пирозлектрические свойства при структурных переходах расплав–кристалл и решетка–решетка. При переходе расплав–кристалл или решетка–решетка при наличии небольшой неоднородности температуры ΔT в полимерной пленке изменение энтальпии определяется выражением $\Delta H = T\Delta S \approx c_p\Delta T$ (где S — энтропия надмолекулярной структуры), которое показывает, что в исследуемых процессах теплоемкость материала стремится к теплоемкости при постоянном давлении. Поэтому, измерив пирозлектрический коэффициент в подобных условиях, можно определить относительное изменение вольт-ваттной чувствительности W материала как отклик на действие неоднородного температурного поля. В работе [10] показано, например, что основанный на регистрации отклика вещества на воздействие градиентов температуры метод электретно-термического анализа позволяет оценивать степень кристалличности таких сложных полимерных композитов, как природная древесина. В настоящей работе решается задача, связанная с одним из методов повышения пирозлектрического коэффициента с целью увеличения вольт-ваттной чувствительности полимерных пленок, проводится теоретическая оценка относительного изменения вольт-ваттной чувствительности тонкой пленки в неоднородном температурном поле.

Физические свойства полимерных пленок, в силу технологических особенностей получения достаточно далеки от гомогенности во всем объеме. Не рассматривая причин возникновения совокупности пространственных неоднородностей, логично предположить, что по толщине пленки L (рис. 1) могут существовать градиенты коэффициента линейного расширения $\alpha(z)$ и

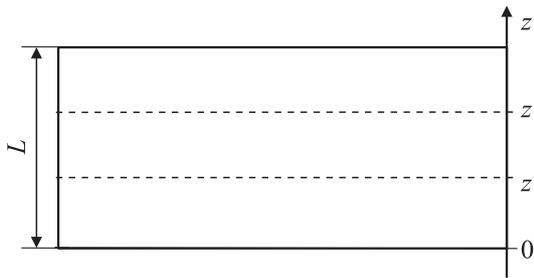


Рис. 1. Геометрия задачи.

диэлектрической проницаемости $\gamma(z)$ в виде

$$z' = z + \Delta T \int_0^{z'} \alpha(z) dz, \tag{1}$$

$$\varepsilon(z') = \varepsilon(z) + \gamma(z)\Delta T, \tag{2}$$

где z — координата точки в полимерной пленке при температуре T_0 , z' — координата точки после теплового воздействия.

В работе [11] на примере полимеров кремнийорганического ряда было показано, что в линейных полимерах при структурных переходах в неоднородном температурном поле изменение поляризованности обусловлено двумя механизмами: изменением Δn числа n полярных химических фрагментов, образующих кристаллическую фазу,

$$\Delta P_1 = \frac{\Delta n}{s} \frac{qb}{a+b} \tag{3}$$

и пирополяризацией в кристаллической фазе

$$\Delta P_2 = \frac{nqab}{s(a+b)^2} (\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T, \tag{4}$$

где q , a и b — заряд и параметры одномерной решетки соответственно, s — площадь полимерной пленки, α_1 и α_2 — коэффициенты линейного расширения соответствующих подрешеток. Из выражения (4) следует, что возникновение пироэлектрического состояния возможно только в том случае, когда $\alpha_1 \neq \alpha_2$.

Отметим, что в рамках феноменологической модели поляризационного эффекта при кристаллизации линейных полимеров в неоднородном температурном поле [11] предполагалось, что структура полимера однородна в рассматриваемом объеме, а поляризация обусловлена лишь изменением поверхностного заряда. Наличие распределенного объемного заряда $\rho(z)$ и неоднородностей вида $\varepsilon(z)$ и $\alpha(z)$, что в реальных условиях весьма вероятно, несколько усложняет ситуацию, поскольку изменение объемного заряда с течением времени можно трактовать как возникновение пироэлектрического тока [11], представляющего собой совокупность токов смещения.

Запишем одномерное уравнение Пуассона с учетом рассматриваемой геометрии

$$d(\varepsilon E)/dz' = \rho(z') \tag{5}$$

и условие, учитывающее, что пироэлектрический коэффициент измеряется при нулевой разности потенциалов,

$$\int_0^L E(z') dz' = 0, \tag{6}$$

где L — толщина пленки при $T = T_0 + \Delta T$. Кроме того, из условия координатной неподвижности связанных зарядов следует, что

$$\rho(z') dz' = \rho_0(z) dz, \tag{7}$$

где $\rho_0(z)$ — объемная плотность зарядов при температуре T_0 , а $\rho_0(z')$ — объемная плотность зарядов при температуре $T = T_0 + \Delta T$.

Запишем граничное условие при $z = 0$ для малых значений ΔT

$$\varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E_0 - \Delta P_1 + p \Delta T, \tag{8}$$

где E_0 — напряженность поля при $z = 0$.

Решая уравнение (5) в интегральной форме с граничным условием (8) с учетом (7), (2), а также с учетом малости толщины пленки и ΔT , получим выражение

$$E \approx \left(1 - \frac{\gamma(z)}{\varepsilon(z)} \Delta T\right) \frac{\varepsilon_0 E_0 - \Delta P_1 + p \Delta T + \rho_0 z}{\varepsilon(z)}. \tag{9}$$

В формуле (9) учтено, что в силу малости толщины пленки плотность зарядов ρ_0 можно считать постоянной.

Из уравнения (1) следует, что

$$dz' = dz (1 + \alpha(z)\Delta T). \tag{10}$$

Подстановка выражений (9) и (10) в (6) с точностью до постоянных интегрирования дает соотношения

$$\varepsilon_0 E_0 + \Delta P_1 = \left(\int_0^L \rho_0 z dz\right) \left(\int_0^L \frac{dz}{\varepsilon(z)}\right)^{-1}, \tag{11}$$

$$p = \left(\int_0^L \beta(z)(\varepsilon_0 E_0 + \Delta P_1 + \rho_0 z) dz\right) \left(\int_0^L \frac{dz}{\varepsilon(z)}\right)^{-1}, \tag{12}$$

где

$$\beta(z) = \frac{\alpha(z)}{\varepsilon(z)} - \frac{\gamma(z)}{(\varepsilon(z))^2}. \tag{13}$$

Рассмотрим простейший случай, когда диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(z)$ зависит от координаты z линейно: $\varepsilon(z) \approx \varepsilon(0) + \kappa z = \varepsilon(0)(1 + k/\varepsilon(0))z$, где k — коэффициент пропорциональности. Будем считать, что зависимостью диэлектрической проницаемости от температуры можно пренебречь. Для полимерных пленок в силу

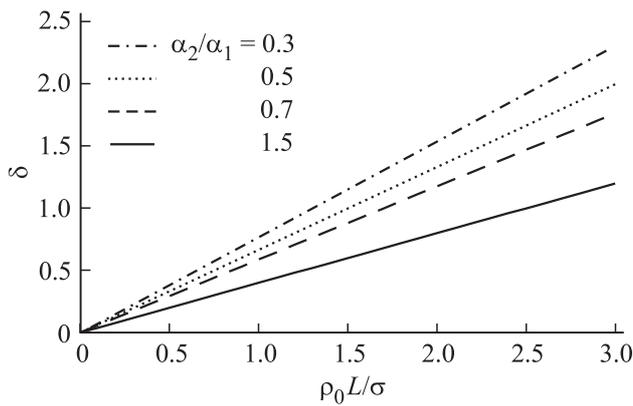


Рис. 2. Зависимость $\delta(\rho_0L/\sigma)$ для различных значений отношения температурных коэффициентов подрешеток (α_2/α_1).

малости их толщины это достаточно реальная ситуация. Если моделировать линейную зависимость коэффициента теплового расширения как $\alpha(z) = \alpha_1(1 + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{L}z)$, учитывая только члены первого порядка в разложении по z , получим выражение для определения пьезоэлектрического коэффициента

$$p = (\epsilon_0 E_0 + \Delta P_1) \left(\frac{\alpha_2 + \alpha_1}{2} \right) + \frac{\alpha_1 \rho_0 L}{2}. \quad (14)$$

В отсутствие внешнего поля с учетом (14), а также того, что $\Delta P_1 = \sigma$ (σ — плотность поверхностного заряда, вызванная изменением числа n полярных кинетических фрагментов, образующих кристаллическую фазу), а $\epsilon \approx \epsilon(0)$, относительное изменение вольт-ваттной чувствительности можно оценить как

$$\delta = \frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\rho_0 L}{\sigma(1 + \alpha_2/\alpha_1)}, \quad (15)$$

$$W_0 = \frac{\alpha_1(1 + \alpha_2/\alpha_1)\Delta P_1}{2\epsilon(0)c_p}. \quad (16)$$

На рис. 2 представлено семейство оценочных зависимостей $\delta(\rho_0L/\sigma)$, построенных согласно (15). Полученные зависимости для полимерных пленок являются линейными.

Анализ выражений (15) и (16) приводит к следующим заключениям

1. Если коэффициент линейного расширения α не зависит от z и $\rho_0 \approx 0$, то вольт-ваттная чувствительность не изменяется и определяется исходя из выражения (16) через величину ΔP_1 , которая согласно (3), характеризуется только изменением числа n полярных кинетических фрагментов, образующих кристаллическую фазу.

2. Равномерно распределенный объемный заряд в совокупности с линейным изменением $\epsilon(z)$ и $\alpha(z)$ дает линейную зависимость относительного изменения вольт-ваттной чувствительности от объемной плотности заряда. Поэтому, изменяя распределение плотности заряда, можно менять пьезоэлектрический коэффициент,

а следовательно, и вольт-ваттную чувствительность W материала пиропреобразователя.

3. Исследование отклика материала пиропреобразователя на воздействие неоднородного температурного поля позволяет оценивать относительное изменение вольт-ваттной чувствительности W . Так, например, можно определить степень влияния облучения полимеров зарядовыми пучками, приводящее к возрастанию плотности ловушек до $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [12], на их вольт-ваттную чувствительность.

Проведенные оценки позволяют сделать вывод, что формирование пьезоэлектрического состояния в линейных полимерах обусловлено как различием температурного коэффициента соответствующих подрешеток, так и наличием объемных зарядов и градиентов тепловых и диэлектрических характеристик.

Список литературы

- [1] D. Lingam, A.R. Parikh, H. Jiacheng, A. Jain, M. Minary-Jolandan. *Int. J. Smart Nano Mater.* **4**, 229 (2013).
- [2] S.K.T. Ravindran, T. Huesgen, M. Kroener, P. Woias. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 104 102 (2011).
- [3] Дж. Барфут, Д. Тейлор. Полярные диэлектрики и их применения. Мир, М. (1981). 526 с.
- [4] R.B. Olsen, D.A. Bruno, J.M. Briscoe. *Ferroelectrics* **59**, 205 (1984).
- [5] F.Y. Lee, A. Navid, L. Pilon. *Appl. Therm. Eng.* **37**, 30 (2012).
- [6] R.C. Moreno, B.A. James, A. Navid, L. Pilon. *Int. J. Heat Mass Transfer* **55**, 4301 (2012).
- [7] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. Радио и связь, М. (1989). 288 с.
- [8] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. *ФТТ* **36**, 2791 (1994).
- [9] Н.Н. Матвеев, А.С. Сидоркин. *ФТТ* **36**, 2440 (1994).
- [10] Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, Н.Н. Матвеев, В.В. Постников. *Изв. РАН. Сер. физ.* **74**, 1373 (2010).
- [11] А.Ф. Клиниских, Н.Н. Матвеев. *Высокомолекуляр. соединения Б* **37**, 320 (1995).
- [12] R.E. Salomon, H. Lee, C.S. Vak, M.M. Labes. *J. Appl. Phys.* **47**, 4206 (1976).