

УДК 537.226:678.01

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА РОБОЧІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПВДФ

О. Є. Сергєєва, А. Ф. Бутенко, С. Н. Федосов

Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Канатна, 112, 65039, Одеса, Україна, e-mail: fedosov@optima.com.ua, тел. 712 40 17

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА РОБОЧІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПВДФ

О. Є. Сергєєва, А. Ф. Бутенко, С. Н. Федосов

Анотація. Технічні характеристики сенсорів залежать від температури навколишнього середовища. Встановлено, що для досягнення довгострокової стабільності при підвищених температурах необхідно проводити попередній відпал, причому температура відпалу повинна бути трохи вище передбачуваної температури експлуатації. Тоді властивості сенсора залишаються незмінними протягом тривалого часу. На основі досліджень зроблено висновок про те, що максимальна температура експлуатації розроблених піро- і п'єзоелектричних сенсорів не повинна перевищувати 80°C. Стосовно ж нижньої межі діапазону робочих температур, вважаємо за доцільне встановити її на рівні -20... -25°C, враховуючи зменшення коефіцієнтів, а також те, що температура склування аморфної фази ПВДФ складає -40...-50°C.

Ключові слова: сенсори, полімерні сегнетоелектрики, п'єзоелектричні коефіцієнти, піроелектричні коефіцієнти, ПВДФ

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON WORKING CHARACTERISTICS OF PVDF SENSORS

A. E. Sergeeva, A. F. Butenko, S. N. Fedosov

Abstract. It is established that for obtaining the prolonged stability at elevated temperatures it is necessary to perform preliminary annealing; moreover the temperature of annealing must be somewhat higher than the assumed temperature of operation. Properties of the sensor remain constant for the duration of prolonged time. It is revealed that the maximum temperature of the operation of the developed pyroelectric and piezoelectric sensors should not exceed 80 °C. It is advisable to establish the lower boundary of the range of operating temperatures at the level of -20...-25 °C taking into account that the glass transition temperature of the PVDF amorphous phase is in the range of -40...-50 °C.

Keywords: sensors, polymer ferroelectric, piezoelectric coefficient, pyroelectric coefficient, PVDF

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПВДФ

А. Е. Сергеева, А. Ф. Бутенко, С. Н. Федосов

Аннотация. Установлено, что для получения длительной стабильности при повышенных температурах необходимо проводить предварительный отжиг, причем температура отжига должна быть немного выше предполагаемой температуры эксплуатации. Тогда свойства сенсора остаются неизменными на протяжении продолжительного времени. Выявлено, что

максимальная температура эксплуатации разработанных пьезоэлектрических и пьезоэлектрических сенсоров не должна превышать 80°C. Целесообразно установить нижнюю границу диапазона рабочих температур на уровне -20...-25 °C, учитывая, что температура стеклования аморфной фазы ПВДФ составляет -40...-50 °C.

Ключевые слова: сенсоры, полимерные сегнетоэлектрики, пьезоэлектрические коэффициенты, пьезоэлектрические коэффициенты, ПВДФ

Вступ

Важливим напрямком розвитку сучасної твердотільної електроніки є створення п'єзо- і піроелектричних сенсорів на основі полімерних сегнетоелектричних плівок типу полівініліденфториду (ПВДФ) і його сополімерів [1, 2]. До числа основних достоїнств таких матеріалів належить висока величина п'єзо- і піроелектричних коефіцієнтів, що визначає широкі перспективи їх практичного застосування. Гнучкість плівок ПВДФ, можливість створення сенсорів великої площі, широкий діапазон робочих частот, досить прості способи виготовлення тонких плівок і їх акустичний імпеданс, близький до імпедансу біологічної тканини і води, зумовлюють переваги полімерних сегнетоелектриків у порівнянні з іншими матеріалами при розробці, зокрема, сенсорів медичного призначення й гідрофонів [3, 4].

Сенсор на основі ПВДФ сильно поглинає електромагнітне випромінювання в діапазоні ІЧ довжин хвиль 7...20 мкм, що зумовлює перспективність їх використання для виготовлення датчиків теплового випромінювання тіла людини. Оскільки піросенсори на основі сегнетоелектричних полімерних плівок мають дуже високу чутливість, при конструюванні датчиків, що працюють на низьких частотах (<0,01 до 1 Гц) необхідно усувати вплив на піросигнал змін температури навколишнього середовища. Оскільки чутливість становить кілька вольт на один градус, то на дуже низьких частотах необхідно подавати відповідну напругу зміщення для усунення цих перешкод. У реальних схемах нижня гранична частота має порядок 15...20 Гц, тому тільки при більш високих частотах датчик з ємністю в 1000 пФ, підключений до осцилографа з вхідним опором 10 МОм, буде генерувати сигнал, який можна виявити.

Отже, оскільки найбільш важливим зовнішнім фактором, що впливає на властивості сенсорів, є температура, тому були проведені де-

тальні вимірювання температурної залежності основних параметрів.

Основними параметрами досліджуваних сенсорів є п'єзоекоєфіцієнти d_{33} і d_{31} , пірокоефіцієнт p та електромеханічний коефіцієнт зв'язку k_{31} .

У теорії п'єзоелектрики [5] припускають лінійну залежність між компонентами векторів поляризації P і механічних напруг F

$$P_i = d_{ijk} F_{jk}, \quad (1)$$

де d_{ijk} — п'єзоелектричні коефіцієнти.

Практичний інтерес представляють коефіцієнти d_{31} і d_{33} , причому розрізняють прямий п'єзоелектричний ефект

$$d_{np} = \left(\frac{\partial P}{\partial F} \right)_{T,E} \quad (2)$$

і зворотний — деформація δ зразка під дією зовнішнього електричного поля E

$$d_{\sigma\delta} = \left(\frac{\partial \delta}{\partial E} \right)_{T,F} \quad (3)$$

П'єзоелектричні властивості характеризуються також коефіцієнтом електромеханічного зв'язку k_{31}

$$k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2 Y_{11}}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (4)$$

де Y_{11} — модуль Юнга, ϵ_0 — електрична стала, ϵ — діелектрична проникність.

Пірокоефіцієнт p_0 у разі плоского зразка з однорідною поляризацією P дорівнює

$$p_0 = \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\partial(q/S)}{\partial T}, \quad (5)$$

де q і σ — величина і густина пов'язаного поверхневого заряду; S — площа поверхні.

В умовах досліду зазвичай вимірюють струм $I(T) = \frac{dq}{dt}$, що виникає при зміні температури dT/dt , а пірокоефіцієнтом вважають величину

$$p = \frac{1}{S} \frac{dq}{dT} = \frac{1}{S} \frac{I(T)}{dT/dt} \quad (6)$$

1. Експеримент

В дослідженні були використані зразки для вимірювань на основі плівок ПВДФ товщиною 25 мкм з площею активної зони 3,6 см² з алюмінієвими електродами товщиною 0,1 мкм, нанесеними методом випаровування й конденсації у вакуумі [6]. Плівки були поляризовані в коронно-розрядному тріоді при напрузі 3,6 кВ впродовж 200 с за температури 25°C.

П'єзоелектричні коефіцієнти d_{33} і d_{31} вимірювали квазістатичним методом на спеціально сконструйованих пристроях. Для вимірювання коефіцієнта d_{33} вантажі (гіри важків) масою від 20 до 200 г автоматично опускалися на горизонтальну платформу, жорстко зв'язану з електрично ізольованим за допомогою фторопластової втулки металевим циліндром діаметром 10 мм, полірована поверхня якого передавала навантаження на горизонтально розташовану поверхню плівки, яка лежала на масивній полірованій металевій плиті, яка була заземлена. Через 10 с вантаж автоматично піднімали. Електричний заряд, який виникав при подачі та знятті навантаження, вимірювався електрометром Keithley Model 6514 і реєструвався на персональному комп'ютері.

П'єзоефективність d_{31} вимірювали за допомогою пристрою, в якому плівка закріплювалася двома затискачами в горизонтальному положенні. Один із затискачів був нерухомим, а другий за допомогою блоку з малим тертям був пов'язаний з горизонтальною платформою, на яку поміщали вантажі. Нижній електрод плівки був заземлений, а верхній за допомогою мініатюрного контакту був з'єднаний з входом електрометра Keithley Model 6514, що працював в режимі вимірювання заряду. Величини п'єзоефективностей d_{33} і d_{31} розраховувалися за формулою

$$d = \frac{Q}{mg}, \quad (7)$$

де Q — максимальне значення заряду, вимірюваного електрометром, m — маса вантажу, g — прискорення вільного падіння.

Піроелектричні коефіцієнти сенсорів вимірювали у квазістатичному й динамічному режимі [7]. Імпеданс, електроємність, діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат вимірювали методом діелектричної спектроскопії на змінному струмі. Сенсор поміщали в термостат ТО-19 із можливістю

установки і підтримки постійної температури з точністю 0,5°C в діапазоні від -20 до +100°C. Як основний вимірювальний прилад був використаний автоматичний аналізатор імпедансу 4192А фірми Хьюлетт-Пакард. Імпеданс, ємність і тангенс кута діелектричних втрат вимірювали на частоті 1 кГц. Діапазон частот при вимірюваннях діелектричної проникності ϵ складав 100 Гц...5 МГц.

2. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 показана отримана нами залежність п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} плівки ПВДФ, підданої після електризації відпалу при 70°C, від тривалості дії підвищених температур до 100°C. Підвищення температури експлуатації таких сенсорів призводить до деякого зменшення п'єзоактивності (на 12 % при 80°C і на 26 % при 100°C) протягом перших 10 діб роботи, проте надалі зменшення п'єзоефективності за 1000 діб роботи при цих температурах не перевищує 2...3 % (рис. 1).

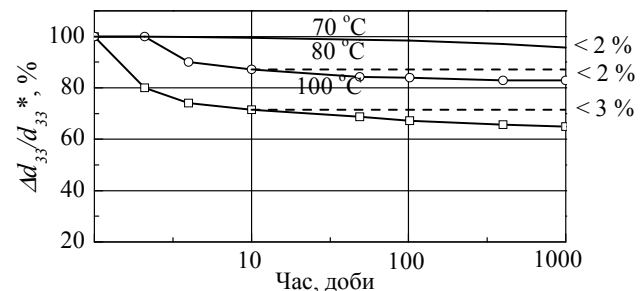


Рис. 1. Залежність відносної зміни п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} від часу при різних температурах експлуатації після відпалу зразків при 70°C

На підставі результатів проведеного нами дослідження релаксації поляризованого стану в полімерних сегнетоелектриках [8] максимальною робочою температурою сенсорів слід вважати 80°C. Це обумовлено тим, що при температурах вище за 80°C відбувається необоротне зменшення величини залишкової поляризації, і відповідно п'єзо- і піроелектричних коефіцієнтів. Що стосується нижньої межі діапазону робочих температур, то необхідно враховувати зменшення як піро- так і п'єзоефективності при від'ємних температурах. Враховуючи також, що температура склування аморфної фази ПВДФ складає -40...-50°C, вважаємо за доцільне нижню межу температур встановити на рівні -20...-25°C. Вибір температури відпалу близько

70°C зроблений на основі наших вимірювань струмів термостимульованої деполяризації [8].

Доцільність застосування сенсорів у вказаному вище діапазоні температур доводять також результати дослідження впливу температури на величину п'єзомодулей d_{31} і g_{31} (рис. 2).

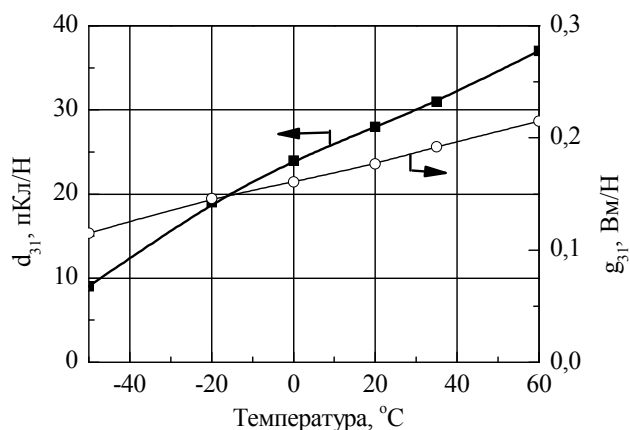


Рис. 2. Зворотна залежність п'єзоефіцієнтів d_{31} і g_{31} від температури

На рис. 3 і 4 наведені температурні залежності відносного відхилення ємності і п'єзоелектричного заряду, з яких видно, що при підвищенні температури дещо збільшується чутливість сенсорів, причому ця залежність оборотна до температури 80°C.

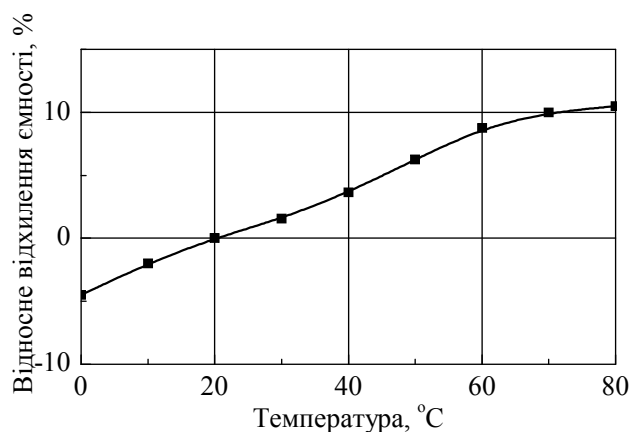


Рис. 3. Залежність відносної зміни електричної ємності п'єзосенсора від температури

Як впливає з даних рис. 5 і 6, зі зміною температури відбуваються також незначні оборотні зміни діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат, що слід визнати нормальним явищем, оскільки неприпустимими могли б бути тільки необоротні зміни робочих параметрів під впливом температури, які в діапазоні температур від нуля до 80°C на роз-

роблених нами сенсорах не спостерігаються. Оборотні ж зміни вказаних параметрів (наприклад, їх збільшення на ~15 % при максимальній робочій температурі 80°C) є допустимими і обумовлені фізичними процесами, що відбуваються при нагріванні сенсорів.

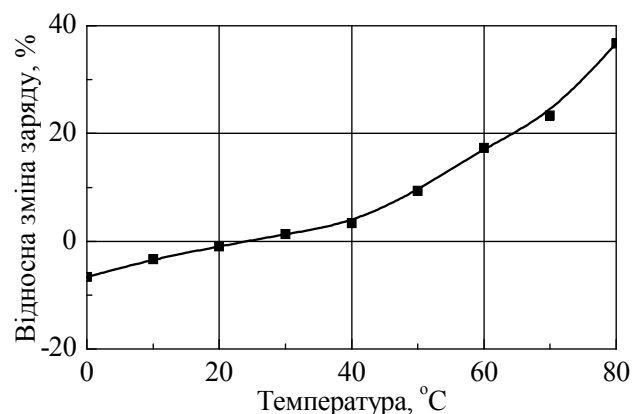


Рис. 4. Залежність відносної зміни п'єзоелектричного заряду сенсора від температури

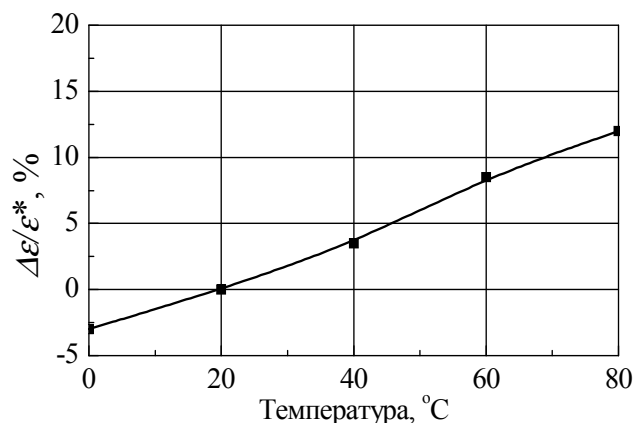


Рис. 5. Залежність відносної зміни діелектричної проникності від температури. ϵ^* — діелектрична проникність при 20°C

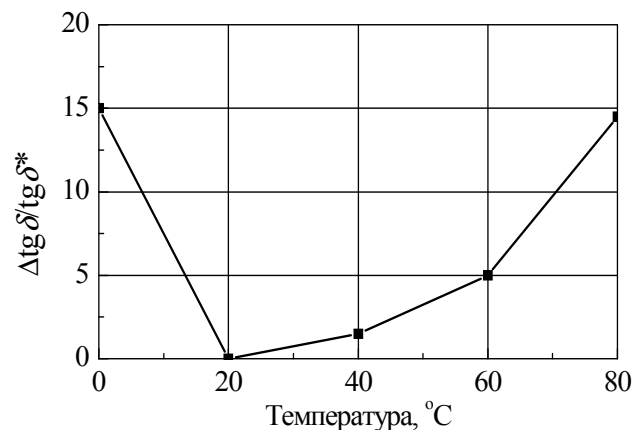


Рис. 6. Залежність відносної зміни тангенса кута діелектричних втрат від температури. $\text{tg} \delta^*$ — тангенс кута діелектричних втрат при 20°C

Висновки

Таким чином, показано, що сенсори можуть надійно працювати в діапазоні температур від -20°C до $+80^{\circ}\text{C}$. Експериментально встановлено, що за температури 80°C упродовж двох років п'єзоефіцієнт зменшується на 2 %, що можна вважати припустимим. При більш високих температурах відбувається необоротне зменшення п'єзоефіцієнтів. Стосовно ж нижньої межі, доцільно встановити її на рівні -20°C , враховуючи встановлене зменшення коефіцієнтів за низьких температур, а також наближення до температури склування аморфної фази ПВДФ, за якої всі властивості плівок різко змінюються. Проведення після електризації відпалу за температури 70°C забезпечує стабільність характеристик сенсорів, зокрема, п'єзоефіцієнти впродовж кількох років зменшуються всього на 2–3 %.

Література

1. Клаассен К. Основы измерений. Датчики и электронные приборы / К. Клаассен (пер. с англ. — 3-е изд.). — М.: Издательский Дом «Интеллект», 2008. — 352 с.
2. 10. Gu H. A wireless smart PVDF sensor for structural health monitoring / H. Gu, Y. Zhao, M. L. Wang // Structural Control and Health Monitoring. — 2005. — V. 12, № 3–4. — P. 329–343.
3. Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение / Г. Виглеб (пер. с нем.). — М.: Мир, 1989. — 327 с.
4. Информационно-измерительная техника и технологии / [Калашников В. И., Нефедов С. В., Путилин А. Б. и др]. — М.: Высшая школа, 2001. — 318 с.
5. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс (пер. с англ.) — М.: Мир. — 1986. — 736 с.
6. Береговая О. М. Физико-химические основы технологии многокомпонентных конденсационных покрытий / О. М. Береговая, А. И. Кострицкий, С. Н. Федосов. — Одесса : ТЭС, 2009. — 320 с.
7. Electrets / (ed. G. M. Sessler). — V. 1, Third Edition, Morgan Hill: Laplacian Press, 1999. — 437 p.
8. Федосов С. Н. Поляризационные и релаксационные процессы в полимерных сегнетоэлектриках / С. Н. Федосов, А. Е. Сергеева, А. Ф. Бутенко — Одесса : Полиграф, 2009. — 188 с.