

Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью

В.В.Кочервинский

Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142092 Троицк, Московская обл., факс (095)334–5776

Описаны полимерные пленки на основе поливинилиденфторида и его сополимеров, которые после определенной обработки обнаруживают пьезо- и пироэлектрические свойства. К числу основных достоинств материалов данного класса относится высокая величина пьезомодулей, делающая возможным их практическое использование. Другое ценное качество, которое трудно реализовать в неорганических материалах, — это широкая полоса частот, в которой может работать активный элемент. Возможность получения больших площадей и достаточно простые способы получения пленок с малыми толщинами также выделяют названные полимеры в разряд перспективных при создании новых классов регистрирующих приборов. Показаны тенденции в развитии новых приборов на основе указанных материалов, где используется явление фотопироэлектрической активности. Отмечаются преимущества использования названных материалов для медицинской техники. Гибкость пленки и ее акустический импеданс, близкий к таковому в биологической ткани, а также отмеченные выше свойства, ставят ее в сравнении с другими материалами вне конкуренции. Кроме того, сегнетоэлектрическая природа названных полимеров делает их перспективными для использования в нелинейной оптике.

Библиография — 89 ссылок.

Оглавление

I. Введение	383
II. Техническое применение поливинилиденфторида и его сополимеров	385
III. Использование пьезополимерных пленок в медицине	386
IV. Датчики теплового излучения на основе пьезопленок	386

I. Введение

В 1969 г. Каваи¹ в поисках новых материалов для преобразователей энергии обнаружил сильное пьезоэлектричество в поливинилиденфториде (ПВДФ). После этого началось интенсивное исследование отмеченного явления. Имеется большое число частных сообщений и достаточно подробных обзоров (см., например,^{2–5}), где излагаются некоторые итоговые на сегодняшний день представления о механизмах пьезо- и пироактивности в названном классе полимеров. Основные результаты при этом сводятся к тому, что пьезоэффект имеет не единственную природу. Принято считать, что в величину пьезоэлектрического отклика вносят вклад три явления: 1) пьезоэффект в классическом понимании, требующий наличия нецентросимметричных кристаллов, 2) электрострикция (которая в полимерах изучена весьма слабо) и 3) размерный эффект, учитывающий изменение объема при деформации, за счет чего меняется поляризация. Вклад этих эффектов в макроскопический отклик по данным разных авторов может варьироваться. Поливинилиденфторид и его сополимеры относятся к классу гибкоцепных кристаллизующихся полимеров, которые характеризуются низкой (-40°C) температурой стеклования. В исходном (изотропном)

состоянии материал обладает текстурой поликристалла, в котором кристаллиты (с объемной долей 0.4–0.5) имеют беспорядочную ориентацию. При усреднении по достаточно большому объему это равносильно наличию эффективного центра симметрии в системе, и материал не обнаруживает пьезо- и пироактивности. Для их создания пленки обрабатываются полем высокой напряженности.

Установлено,⁶ что названные полимеры имеют сегнетоэлектрическую природу, а величина основных коэффициентов пьезо- и пироактивности есть линейная функция остаточной поляризации P_r . Связь сегнетоэлектрических характеристик кристаллизующихся полимеров с их структурой является плохо разработанным вопросом, где остается много неясного. В частности, непонятна роль в сегнетоэлектрических явлениях аморфной или мезоморфной фаз, которые часто представляют в виде инертной матрицы, в которую погружены кристаллы полярной (β) и неполярной (α) фаз. Без сомнения, вклад этих жидкоподобных фаз (а их доля может достигать 0.7) не является столь тривиальным. Поводом для таких сомнений могут служить данные по влиянию характеристик неупорядоченных областей как на величину P_r (см.⁷), так и на упругие и пьезоэлектрические константы.⁸ Данные^{9,10} по влиянию небольших доз облучения (когда изменения касаются, главным образом, неупорядоченной фазы) на сегнетоэлектрические свойства ПВДФ также подтверждают высказанную мысль. Пленки ПВДФ и его сополимеров, получаемые для практических использований, обычно являются одноосновными. Роль вытяжки нельзя сводить только к способу перевода полиморфной α -формы в β -форму, хотя при этом и отмечено снижение коэрцитивных полей и рост величины P_r при поляризации.¹¹

В.В.Кочервинский. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела импульсной энергетики ТРИНИТИ. Область научных интересов: электроактивные полимеры, материаловедение, системы диагностики на базе датчиков.

Дата поступления 29 марта 1994 г.

Опыты с вытяжкой пленок, кристаллизующихся сразу в пьезоактивной β -фазе,^{8–12} указывают на то, что пьезоотклик и сегнетоэлектрические характеристики в текстурированных пленках оказываются выше, а оптимальным для последних является создание текстуры «идеального монокристалла». Совокупность работ^{8–12} показывает, что пьезо- и пироэффект в названных соединениях имеют дипольную природу, хотя здесь, безусловно, надо учитывать вклад пространственного заряда, образованного инжектированными носителями при высоких полях поляризации. При обычных условиях (комнатная температура, нормальное давление) в названных полимерах неупорядоченная фаза находится в высокоэластичном состоянии и имеет на порядок более высокую податливость, нежели кристалл. Так, при воздействии механического (акустического) возмущения на такие полимеры отмеченная фаза обнаруживает локальный (а образец в целом — макроскопический) отклик. Высокая подвижность цепей в аморфной фазе будет обеспечивать и их реакцию на тепловое возмущение в случае наблюдения пироэффекта.

Сложность создания строгой молекулярной модели отмеченных явлений в таких полимерах частично связана с отсутствием проработанных во всех деталях представлений о структуре текстурированных кристаллизующихся полимеров. Можно, например, говорить о том, что упрощенные представления о двухфазной природе кристаллизующихся полимеров не способствуют выяснению истинных механизмов пьезо- и пироотклика в ПВДФ и его сополимерах. Отсутствие истинных (в термодинамическом смысле) границ раздела между упорядоченной и аморфной фазами может создать качественно новую ситуацию в описании механизмов пьезо- и пироотклика в таких полимерах. В частности, недавно было обращено внимание на то, что проходные напряженные цепи в аморфной фазе, соединяющие соседние кристаллиты, играют особую роль в отклике текстурированных кристаллизующихся полимеров на электрическое поле.⁷ Цепи вблизи поверхности раздела отмеченных фаз, находящиеся в частично-упорядоченном (мезоморфном) состоянии, также ведут себя необычно при воздействии акустического или теплового возмущения. В пользу такой гипотезы косвенно говорят данные по повышению акустического модуля и двойного лучепреломления при деформации текстурированных пленок сополимера винилиденфторид и тетрафторэтилена.⁸ Прямые доказательства тому были получены рентгеновским методом.¹³ Было отмечено изменение формы азимутального распределения рефлексов 110, 200 при нагружении пленки, которое трактуется с позиций обратимых переходов параэлектрик $\leftrightarrow$ сегнетоэлектрик при их сосуществовании. Аналогично ведет себя гомополимер ВДФ, для которого характерны обратимые изменения кристалличности при наблюдении пироэффекта.¹⁴

Как следует из Введения, механизмы пьезо- и пироэффектов в рассматриваемом классе соединений недостаточно ясны. Именуемый по этому вопросу очень большой экспериментальный материал требует отдельного обобщения. Несмотря на это данный класс соединений оказался наиболее изученным в части его практического использования. Поэтому в настоящей работе ставится цель привлечь внимание читателей к областям техники, где данные полимеры уже используются в качестве активного элемента в готовых первичных преобразователях энергии. Акцент сделан на выявление специфических свойств полимерных материалов, которые позволяют создавать приборы с ранее не реализуемыми характеристиками.

В последних работах сообщаются значения пьезо- и пирокоэффициентов, которые позволяют названным соединениям серьезно конкурировать с традиционными пьезокерамическими материалами. Так, модификацией метода поляризации удалось получить пленки из ПВДФ с величиной пьезокоэффициента $d_{31} = 60 \text{ пК} \cdot \text{Н}^{-1}$ и пирокоэффи-

Сравнительные характеристики пьезо- и пироэлектрических материалов^{16–19}

Характеристика	Материал			
	ПВДФ	ПВДФ/ТрФЭ	Кварц	PZT-4A
Плотность ρ , г·см ⁻³	1.78	1.88	2.65	7.5
Скорость звука v , км·с ⁻¹	2.25	2.40	5.7	4.63
Акустический импеданс $Z = \rho v$, 10 ⁶ кг·м ⁻² ·с ⁻¹	4.02	4.51	15.1	34.8
Модуль упругости C_{33} , ГПа	9.1	11.3	86	159
Коэффициент электро-механической связи k_t	0.2	0.3	0.1	0.51
Пьезоконстанты:				
d_{31} , пК·Н ⁻¹	60	25	—	—
g_{31} , В·м·Н ⁻¹	0.18	0.16	—	—
e_{33} , К·м ⁻²	0.16	0.23	0.17	15.1
g_{33} , В·м·Н ⁻¹	0.32	0.38	0.05	0.017
Диэлектрическая проницаемость ϵ'	12	20	4.6	625
Пироэлектрический коэффициент p , нК·см ⁻² ·К ⁻¹	6	—	—	38
Показатель пироэлектрической добротности p/ϵ' , нК·см ⁻² ·К ⁻¹	0.5	—	—	0.061

циентом $p = 6 \text{ нК} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ (см.¹⁵). В таблице представлены данные, где сопоставляется ряд характеристик для пленок ПВДФ и его сополимера с трифторэтиленом (ТрФЭ) с аналогичными характеристиками для кварца и керамики PZT-4A.^{16, 17}

Выбор в пользу названных материалов может быть обусловлен рядом их специфических свойств и преимуществ. К ним относятся: 1) высокая технологичность (здесь может быть использовано уже имеющееся оборудование для производства полимерных пленочных материалов); 2) возможность получения больших площадей активного элемента, что позволит конструировать датчики второго поколения;¹⁸ 3) широкая полоса пропускания (реально называется интервал 0–500 МГц), требуемая в системах диагностики;^{19, 20} 4) близость акустического импеданса ПВДФ к таковому в человеческой ткани и воде, что используется при конструировании датчиков для медицинской диагностики; 5) высокая ударная вязкость полимерных пленок (это качество ПВДФ применяется в датчиках ударных волн); 6) высокая агрессивная стойкость ПВДФ (это свойство становится необходимым при работе в активных средах); 7) низкие значения диэлектрической проницаемости названных материалов ($\epsilon' = 10 \div 14$) и соответственно более высокие (почти на порядок и выше) значения пьезокоэффициентов g и чувствительности по пиросигналу (p/ϵ'); 8) более низкая теплопроводность ПВДФ по сравнению с пьезокерамикой и возможность получения тонких пленок (единицы микрон и меньше), обеспечивающие более высокое поперечное разрешение при анализе пространственного распределения приходящего электромагнитного излучения; 9) возможность придания материалу произвольной формы (конус, сапоподдерживающий купол и др.), что позволяет реализовать элементы с особыми диаграммами направленности излучения.

II. Техническое применение поливинилиденфторида и его сополимеров

Ниже описан ряд устройств, где реально применяются отмеченные выше качества рассматриваемых материалов. Одним из наиболее важных свойств является наличие в пленках ПВДФ и его сополимеров продольного и поперечного пьезоэффектов, что используется при создании головных телефонов и громкоговорителей высоких частот. Показана возможность применения данных пленок в пьезоэлектрических клавишных переключателях и приемных датчиках электрического пианино.¹⁷

Пьезоэлектрические полимерные пленки наиболее широко используются в виде биморфного элемента, состоящего из двух сложенных пленок, одна из которых сжимается и растягивается под действием поперечного пьезоэффекта, а другая изменяется по толщине под действием продольного пьезоэффекта. При этом благодаря эластичности полимерных материалов в биморфных элементах достигаются большие амплитуды колебаний. Компанией «Кодак» еще в 1981 г. сообщалось о разработке на основе ПВДФ биморфных элементов, работающих в режиме обратного пьезоэффекта и создающих низкочастотные колебания с большой амплитудой.²¹ Учитывая низкую плотность и высокую податливость пьезопленки из ПВДФ, в условиях одинаковой геометрии закрепления на ней удалось получить примерно в два раза более высокие параметры возбуждаемых изгибных колебаний, нежели на таких традиционных материалах, как BaTiO_3 и PZT .²¹ В последнее время это свойство пытаются использовать в дисплеях, малогабаритных насосах, светопереключающих устройствах и т.д.²²

При этом благодаря гибкости полимерных пленок возникают совершенно новые аспекты их применения. Например, впервые появилась возможность осуществить фокусировку звуковых волн. Так, в работе²³ удалось с помощью ПВДФ генерировать стоячие концентрические ультразвуковые волны в воде (с частотой 10 МГц), которые были зарегистрированы по дифракции света. В открытой продаже уже появились пьезоэлектрические громкоговорители, в основе работы которых лежит поперечный пьезоэффект. В них звуковые волны возникают за счет изгибных движений полимерной мембраны.²⁴ С использованием ПВДФ был сконструирован шаровой излучатель с уникальной диаграммой направленности.²⁵ Поливинилиденфторид является подходящим материалом, используемым в приборах для измерения давления, например, в прессах, работающих в квазистатической области, а также в качестве клавиши давления в различных клавиатурах.²⁴

Учитывая, что полимерные пьезоэлектрические элементы имеют малый фактор добротности Q , можно генерировать короткие импульсы с малой реверберацией. Это свойство обеспечивает отмеченную выше широкополосность характеристики данных материалов, что было использовано при создании ультразвукового спектрометра для одновременного измерения поглощения и скорости ультразвука в широкой полосе частот. С его помощью удалось, например, получить информацию о механизмах фазового перехода жидких кристаллов из нематического состояния в изотропную фазу.^{26, 27} Об изменении свойств, сильно зависящих от частоты, легко судить исходя из анализа формы одиночного импульса. Принцип такого измерения был предложен давно, но его практическая реализация стала возможной только после появления полимерных пьезоэлектрических преобразователей, обладающих широкополосными характеристиками. Еще одним преимуществом материалов на основе ПВДФ является возможность создания датчиков очень малого размера, которые используются, например, при изучении упругих характеристик некоторых сверхпроводников и их аномалий в области переходов.

Учитывая свойство широкополосности рассматриваемых преобразователей, в работе²⁸ было предложено применять их для оценки всех компонент тензора упругости в анизотропном теле. Возможности метода проверялись на кристаллах кварца. Было найдено хорошее соответствие между упругими постоянными, полученными данным методом, с измеренными другими методами.

Из новых областей применения пьезоэлектрических полимеров следует отметить их использование в датчиках стереоскопического зрения роботов,²⁷ в датчиках поля, в которых оптические волокна покрыты пьезоэлектрическим полимером,²⁹ а также в датчиках звукового давления гибридного типа, состоящих из непосредственно контактирующих слоев пьезополимера и полупроводника.³⁰ В цифровых громкоговорителях на основе пьезоэлектрических полимеров можно непосредственно преобразовывать цифровые сигналы в звуковые.³¹

В работе³² обсуждаются возможности создания сенсоров (в виде упругого тела), одним из элементов которых является пьезоэлектрическая пленка ПВДФ. Развиваемые при перемещении сенсора по объекту механические напряжения генерируют заряд на ПВДФ. При этом имеющаяся математическая процедура позволяет оценить по реальной и мнимой частям возникающего на ПВДФ сигнала соответственно скорость скольжения сенсора по объекту и его коэффициент трения. Пьезопленки из ПВДФ можно использовать при создании газового сенсора, параметры резонанса которого на торсионной и изгибной модах зависят от состава бинарного газа (SF_6 + воздух) и от его давления. Найдено, что такой сенсор хотя и менее чувствителен, чем сенсор на основе кремниевых резонаторов, но может конкурировать с другими сенсорами. Возможная область применения — контроль бинарных газовых смесей с известными компонентами.³³

Пьезопленки на основе ПВДФ используются также в борьбе с отложениями микроорганизмов на днищах кораблей. Пленка работает в режиме обратного пьезоэффекта, когда подводимая электрическая энергия преобразуется в колебательную энергию поверхности. Пленка приклеивается к поверхности, контактирующей с водной средой. При этом отмечается, что контрольная панель (без пьезопленки) уже через два месяца полностью покрывается микроорганизмами, в то время как панель с ПВДФ, где развивались колебания (частота 5 кГц при уровне 0.05g), оставалась совершенно чистой даже через 5.5 мес (см.³⁴).

Используя способность ПВДФ формироваться с приобретением произвольной формы, можно изготавливать из него ультразвуковые преобразователи и гидрофоны со сферической или иглоподобной формой приемной поверхности.³⁵ Высокая гибкость пленки ПВДФ позволяет конструировать датчики, применяемые для оценки характера воздушного потока в аэродинамике. Показано, что такие датчики достаточно просты в изготовлении и позволяют регистрировать переход от ламинарного потока воздуха к турбулентному при обтекании им интересующего тела.³⁶ Пьезоактивный ПВДФ используется в сенсорах для регистрации ударных волн, в которых максимальное давление составляет 100 МПа. Подчеркивается, что такого рода сенсоры могут найти применение в подводных исследованиях и в медицине, когда приходится иметь дело с фокусированными волнами.³⁷

Возможность получения больших рабочих площадей и высокая гибкость пленок ПВДФ создают основу для преобразования энергии морских волн в электрическую энергию. Согласно данным³⁸, эта идея может быть не только экологически привлекательной, но и экономически перспективной.

III. Использование пьезополимерных пленок в медицине

Отдельно следует рассмотреть работы, касающиеся использования названных материалов в медицине. Их преимущества связаны с малым акустическим импедансом Z и его близостью к таковому для воды и биологических объектов ($Z = 1.4 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Так как амплитудный коэффициент пропускания T_{12} от ультразвукового элемента с акустическим импедансом Z_1 в среду с импедансом Z_2 дается соотношением

$$T_{12} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2},$$

то отсюда следует, что согласованность импедансов является важным фактором. Это позволяет передать 50% вырабатываемой в пленке энергии в воду, тогда как при использовании пьезокерамики эта величина на порядок меньше.¹⁹ Такое качество пленок ПВДФ позволяет применять их для снятия электрокардиограмм или для контроля за дыханием.¹⁹ При этом благодаря большой площади датчика возникающий сигнал достаточно велик, так что возможна его запись без предварительного усиления сразу на самописец. Для медиков может представлять интерес возможность наблюдать временную разницу приходящего импульса тока крови в две различные точки на человеческом теле.¹⁹ Сополимер ВДФ с ТрФЭ, у которого коэффициент электромеханической связи k выше, чем у ПВДФ (см. таблицу), широко используется в ультразвуковых зондах для медицинской диагностики, где обычно применяются толщинные резонаторы (см.¹⁷ и ссылки в ней). В этом случае из-за близости акустических импедансов зонда и живой ткани наличие согласующего слоя уже не требуется. Благодаря возможностям полимерной пленки принимать форму тела, отпадает также потребность в использовании акустической линзы. Все это ведет к лучшей фокусировке ультразвуковых волн и позволяет получать снимки дефектов с хорошим разрешением даже для глубоких участков. Поэтому такие зонды применяются для диагностического обследования внутренних органов — молочных желез, головных связок, печени (см.¹⁷ и ссылки в ней).

Использование сенсоров на основе ПВДФ позволяет получить ряд характеристик пульса (частота и ритм), его скорость (в варианте двух датчиков), а также качество, которое можно характеризовать формой волны давления.³⁹ Высокая гибкость пьезопленки и ее низкий акустический импеданс легли в основу преобразователей, которые используются для контроля за параметрами сокращения сердца и для мониторинга внутриутробных сокращений.⁴⁰

Малый фактор добротности пленок ПВДФ дает возможность генерировать короткие импульсы с малой реверберацией, а высокое разрешение по положению в пространстве позволяет применять их в элементах для ультразвуковой диагностики в медицине.^{41–43} С использованием пьезоэлектрических полимерных пленок биморфного типа можно контролировать движение губ и распознавать звуки голоса и слова (см.¹⁷ и ссылки в ней). Пьезоэлектрические полимеры можно использовать в медицинской диагностике для контроля давления тока крови и биения сердца.⁴⁴ Имеются сообщения об использовании пленок из ПВДФ для лечения остеопатических заболеваний, в основе которого лежит влияние пьезоэлектричества на организм человека.^{44, 45}

IV. Датчики теплового излучения на основе пьезопленок

Пленки на основе ПВДФ уже находят применение в качестве пьезоэлектрических материалов в локальных датчиках ИК-излучения. Они используются в детекторах возгорания, в устройствах охранной сигнализации,⁴⁶ в бесконтактных

измерителях температуры и в калориметрах радаров. В будущем ожидается применение этих материалов в двумерных датчиках, в частности в пировидиконах. В работе⁴⁷ описан ИК-детектор, в котором малая толщина (несколько микрон) активного элемента достигается путем спинирования раствора сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом сразу на подложку из кремния. Использование данного сополимера обусловлено тем, что он кристаллизуется в полярной сегнетоэлектрической β -фазе, которая после поляризации делает материал пироактивным. Как сравнительный детектор пиродатчик на основе ПВДФ может работать в широком спектральном диапазоне: от видимого света до $\lambda = 12 \text{ мкм}$.⁴⁸ При нанесении активной оболочки из сополимера ВДФ/ТрФЭ на оптическое волокно осуществляется фазовая модуляция.⁴⁹ Сопоставление характеристик пировидиконов на основе кристаллов триглицинсульфата и пленок ПВДФ показывает, что чувствительность первых лишь на 30% выше, в то время как по разрешающей способности ПВДФ имеет существенное преимущество.⁵⁰

Фирма «Симменс» сообщает о перспективности применения ПВДФ в качестве материала для пассивных ИК-детекторов.⁵¹ Последние могут быть использованы для регистрации присутствия теплового источника, направления и расстояния между детектором и тепловым источником, а также скорости перемещения последнего.^{51, 52} Согласно развиваемой идеологии и экспериментам по регистрации движущегося объекта делается заключение о том, что времена отклика указанных датчиков оказываются на порядок ниже, чем у традиционных пироэлектриков.

При обсуждении вопроса об использовании пироэлектрического калориметра на основе ПВДФ для измерения термической диффузии показано, что материал обладает рядом неоспоримых преимуществ. В первую очередь это возможность проводить измерения при минимальном нагреве образца и с очень низким температурным градиентом в нем. Это может быть полезным при исследованиях материалов с низкой теплопроводностью или крайне чувствительных к температуре. При импульсном возбуждении термическая диффузия может регистрироваться во временном интервале в несколько миллисекунд.⁵³ Показана возможность использования такого типа калориметров для исследования переходных тепловых процессов при временном разрешении в несколько наносекунд и чувствительности в несколько наноккалорий.⁵⁴ Методическим вопросам, связанным с улучшением характеристик (в том числе и разрешения) таких калориметров, посвящена работа⁵⁵. Вопросы, касающиеся условий приготовления активного элемента в рассматриваемых пиродетекторах, затронуты в работе⁵⁶. Пиродетекторы на основе ПВДФ успешно зарекомендовали себя при оценке в одном эксперименте комплекса свойств: удельной теплоемкости, термической диффузии и др.⁵⁷

Широкополосность фотопироэлектрических приемников на основе ПВДФ была использована для оценки глубинного распределения коэффициента поглощения в специально сформированных многослойных тонкопленочных структурах.⁵⁸ Анализировалась форма кривой отклика, которая преобразовывалась в глубинный профиль оптического поглощения. Улучшение контраста для отмеченных спектров в случае дискретной многослойной структуры наряду с другими способами может достигаться минимизацией толщины детектора из ПВДФ.

Один из последних обзоров Лэнга⁵⁹ касается обобщения возможных областей использования пиродетекторов на основе сегнетоэлектрических полимеров. Среди них (дополнительно к перечисленному выше) отмечены детекторы для мониторинга лазерной мощности в интервале от 1 мВт до 50 Вт,⁶⁰ для определения энергии микроволнового излучения,^{61, 62} для изучения изменения температуры при нервном возбуждении,⁶³ для регистрации фазовых переходов в твердых телах,⁶⁴ фиксации дефектов в кристаллах CdS,⁶⁵ для

регистрации изменений поверхности меди при десорбции с нее ксенона под действием лазерного импульса,⁶⁶ для детектирования термических волн за счет радиационного излучения,⁶⁷ для изучения явлений адсорбции,⁶⁸ для регистрации сверхтяжелых ядер⁶⁹ и детектирования космического излучения.^{70–72} Такие детекторы применяются в медицине,⁷³ в волоконно-оптической технике,^{74,75} в фотопирозлектрической спектроскопии^{76–78} (в том числе в варианте импульсного отклика⁷⁹), в фотопирозлектрической сканирующей микроскопии.⁸⁰

Засуживают внимания также сообщения о потенциальных возможностях использования ПВДФ в вибродиагностике⁸¹ и при калибровочных измерениях скорости деформации.⁸²

Есть определенные перспективы использования ПВДФ в качестве материала с нелинейными оптическими свойствами. Основанием для этого служит вывод, сделанный в работе⁸³, согласно которому внутреннее поле в смеси полимеров ПВДФ–полиметилметакрилат может достигать значений порядка $1 \text{ МВ} \cdot \text{см}^{-1}$. При высокой оптической прозрачности указанной смеси это позволяет получить значение коэффициента оптической нелинейности d_{33} , равное $9 \cdot 10^{-9}$. В сравнении с другими органическими материалами, используемыми в нелинейной оптике, которые, как правило, имеют низкую стабильность характеристик, в случае ПВДФ есть определенные возможности повысить ее за счет модификации технологического процесса получения пленки. Показано, например, что при вакуумном напылении ПВДФ в электрическом поле на подложку с определенной температурой удалось существенно повысить стабильность возникающей оптической нелинейности.⁸⁴ В настоящее время эти свойства пленок ПВДФ пытаются реализовать в элементах памяти. Одно из последних сообщений⁸⁵ касается успехов в использовании сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом в элементах оптической памяти. Учитывая, что эти полимеры характеризуются высокими коэрцитивными полями, а управление обычно осуществляется напряжением в несколько вольт, методом спинирования удалось получить пленки с толщинами менее одного микрона. При этом показано, что уменьшение толщины пленки вплоть до $\sim 0.2 \text{ мкм}$ не сопровождается какими-либо существенными изменениями в сегнетоэлектрических характеристиках. В пленках с $d < 0.2 \text{ мкм}$ отмечается повышение коэрцитивного поля и снижение остаточной поляризации. При осуществлении записи сфокусированным лазерным лучом минимальная площадь, работающая на запись, составляет $\sim 50 \text{ мкм}^2$. Запись и чтение информации можно осуществлять за время около 1 мкс, а отношение сигнал/шум оценивается в 50 дБ.⁸⁶ Представляется, что наличие больших внутренних полей в отмеченных сегнетоэлектрических материалах делает их перспективными для использования в качестве элементов для электрооптических модуляторов света, работающих в варианте моды отражения пучка света от поляризованной полярной полимерной пленки с красителем.^{87,88} На основании сказанного выше был сконструирован прибор для записи изображения, в котором используется тонкая (2 мкм) пленка сополимера ВДФ с ТрФЭ. Показаны хорошие перспективы использования названных устройств в электрофотографии.⁸⁹

Литература

1. H.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969)
2. R.G.Kepler, R.A.Andersen. *Adv. Phys.*, **41**, 1 (1992)
3. R.P.Singh. *SETE Techn. Rev.*, **9**, 140 (1992)
4. H.S.Nalwa. *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **31**, 341 (1991)
5. G.M.Sessler. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **24**, 395 (1989)
6. T.Furukawa. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **24**, 375 (1989)
7. В.В.Кочервинский, В.Г.Соколов. *Высокомол. соединения*, **33A**, 1625 (1991)
8. В.В.Кочервинский, В.Ф.Ромадин, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, М.А.Сандахметов. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1382 (1989)
9. К.А.Верховская, В.В.Кочервинский. *Высокомол. соединения*, **32A**, 1669 (1990)
10. В.В.Кочервинский. *Высокомол. соединения*, **35A**, 1978 (1993)
11. В.В.Кочервинский. *Высокомол. соединения*, **33A**, 2106 (1991)
12. В.В.Кочервинский, В.Г.Соколов, В.М.Зубков. *Высокомол. соединения*, **33A**, 530 (1991)
13. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Ю.К.Овчинников, Н.А.Трофимов, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1829 (1989)
14. R.G.Kepler, R.A.Andersen, R.R.Lagasse. *Ferroelectrics*, **57**, 151 (1984)
15. T.Kaura, R.Nath, M.M.Perlmann. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **24**, 1848 (1991)
16. К.Мацущиге. *Кино Дзайре*, **6**, 30 (1986)
17. Т.Яги. *Киндзоку Хемэн Гидзюцу*, **37**, 640 (1986)
18. Х.Аоки. *Кобунси*, **38**, 14 (1988)
19. H.Sussner, K.Dransfeld. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 591 (1979)
20. H.Sussner, D.Micbas, A.Assfalg, S.Hunklinger, K.Dransfeld. *Phys. Lett.*, **45A**, 475 (1973)
21. J.K.Lee, M.A.Marcus. *Ferroelectrics*, **32**, 93 (1981)
22. M.Toda. *Ferroelectrics*, **32**, 127 (1981)
23. H.Sussner. ThD, Universitat Konstanz, 1976
24. N.Murayama, K.Nakamura, H.Obara, M.Segawa. *Ultrasonics*, **14**, 15 (1976)
25. M.V.Schickfus, H.Sussner. DDR Pat. 241796
26. К.Мацущиге, Н.Окабе, С.Шичихио, Т.Такемура. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **24**, 30 (1985)
27. К.Мацущиге, Т.Такемура. *Ое Буцзипу*, **54**, 940 (1985)
28. S.D.Maynard. *J. Acoust. Soc. Am.*, **91**, 1754 (1992)
29. P.D.Dario, D.de Rossi. *13th ISIR (Preprint)*, 1983. P. 13; цит. по¹⁷
30. R.G.Swartz, J.D.Plwmer. *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **26**, 1921 (1979)
31. J.L.Flanagan. *Bell System Techn. J.*, **59**, 1693 (1980)
32. H.Shinoda, T.Kinoshita, S.Ando. *Ann. Report Eng. Res. Institute Faculty Eng. University Tokyo*, **51**, 191 (1992)
33. R.Block, G.Fickler, G.Lindner, H.Muller, M.Wohnas. *Sensors and Actuators*, **7**, 596 (1992)
34. M.Latour, P.V.Murphy. *Ferroelectrics*, **32**, 33 (1981)
35. M.Platte. *Ferroelectrics*, **75**, 327 (1987)
36. W.Nitsche, N.Weiser. *Ferroelectrics*, **75**, 339 (1987)
37. G.Heine. *Ferroelectrics*, **75**, 357 (1987)
38. E.Hausler, L.Stein. *Ferroelectrics*, **75**, 363 (1987)
39. W.Nitsche, R.Thunker. *Ferroelectrics*, **75**, 381 (1987)
40. K.Kobayashi, T.Yasuda. *Ferroelectrics*, **32**, 181 (1981)
41. N.Murayama, H.Obara. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **22**, 3 (1983)
42. Х.Охигаши. *Сейденки гаккайси*, **7**, 92 (1983)
43. Э.Санко. *Сейденки гаккайси*, **7**, 85 (1983)
44. P.Dario, D.de Rossi, R.Bedini, F.Francesconi, M.G.Trivella. *INPBBD (Preprint)*, 1983. P. 38; цит. по¹⁷
45. J.J.Ficat, P.Durroux, M.J.Fanzan, G.Escourrou, P.Ficat, C.Lacabanne. *Polymer Preprints*, **24**, 30 (1983)
46. К.Охара. *Дзайре казакү*, **20**, 164 (1983)
47. Е.Явака. *Ferroelectrics*, **57**, 327 (1984)
48. G.W.Day, C.A.Hamilton, K.W.Pyatt. *Appl. Opt.*, **15**, 1865 (1976)
49. A.Odajima, M.Imai. In *The 1st European Conference and International Symposium on Application of the Polar Dielectrics and Ferroelectrics. E-8 (Abstracts of Reports)*. Zurich, 1986. P. 35
50. J.E.Jacobs, S.A.Remily. *Infrared Phys.*, **19**, 1 (1979)
51. H.Meizner. *Ferroelectrics*, **75**, 345 (1987)
52. R.Freitag, H.Meixner. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **24**, 469 (1989)
53. H.Coufal, P.Heffler. *Appl. Phys.*, **A38**, 213 (1985)
54. H.Coufal. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **21**, 495 (1986)
55. W.Mieszkowski, K.F.Leung, A.Mandelis. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 306 (1989)
56. A.H.Franzan, N.F.Leite, L.C.M.Miranda. *Appl. Phys.*, **450A**, 431 (1990)
57. S.Bauer, B.Ploss. *J. Appl. Phys.*, **60**, 6361 (1990)
58. J.F.Power. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1240, 1252 (1991)
59. Y.Dang Quan, S.B.Lang. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **23**, 503 (1988)
60. M.Hammer, A.Olafson. *J. Phys. E.*, **21**, 80 (1988)
61. T.Iwasaki, T.Inoue, T.Nimoto. *IEEE Trans. Inst. Meas.*, **28**, 88 (1979)
62. T.M.Lee, A.P.Andersen, F.A.Bensen. *Elec. Lett.*, **22**, 200 (1986)

63. I.Tasci, K.Iwaga. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **101**, 172 (1981)
64. A.Mandelis, F.Care, K.K.Chan, L.C.M.Miranda. *Appl. Phys. A.*, **38**, 117 (1985)
65. A.Mandelis, W.Lo, R.E.Wagner. *Appl. Phys. A.*, **44**, 123 (1987)
66. I.Hussla, H.Coufal, F.Trager, T.J.Chuang. *Can. J. Phys.*, **64**, 1070 (1986)
67. H.Coufal. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics Freq. Contr.*, (1986)
68. H.J.Coufal, R.Crygier, D.E.Horue, J.E.Fromm. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **5**, 2875 (1987)
69. J.A.Simpson, A.J.Tuzzolino. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 601 (1984)
70. J.A.Simpson, A.J.Tuzzolino. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. A.*, **236**, 187 (1985)
71. M.A.Perkins, J.A.Simpson, A.J.Tuzzolino. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. A.*, **236**, 310 (1985)
72. J.A.Simpson, R.Z.Sagdeev, A.J.Tuzzolino, M.A.Perkins, L.V.Ksanfomality, D.Rabinowitz, G.A.Lentz, V.V.Afonin, J.Ero, E.Keppler, J.Kosozokov, E.Petrova, L.Szabó, G.Umlauf. *Nature*, **321**, 278 (1986)
73. D.de Rossi, P.Dario. *Ferroelectrics*, **49**, 49 (1983)
74. R.Kashyap, P.Pantelis. *J. Phys. D.*, **18**, 1709 (1985)
75. N.Iwasaki, I.Yokoshima, K.Nokamura. *Electron Lett.*, **18**, 385 (1982)
76. A.Mandelis. *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 388 (1984)
77. H.Coufal. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 59 (1984)
78. A.Mandelis, M.M.Zver. *J. Appl. Phys.*, **57**, 4021 (1985)
79. J.F.Power, A.Mandelis. *Rev. Sci. Instr.*, **58**, 2018, 2024, 2033 (1987)
80. I.F.Faria, C.C.Chizzoni, L.C.M.Miranda. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1154 (1985)
81. J.Irens, W.Kennedy. *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **204**, 43 (1990)
82. K.-C.Lee, T.C.Sullivan. *J. Acoust. Soc. Am.*, **90**, 945 (1991)
83. N.Tsutsumi, Y.Ueda, T.Kiyotsukuri. *Polymer*, **33**, 3305 (1992)
84. A.Kubono, T.Kitoh, K.Kajikawa, S.Umemoto, H.Takezoe, A.Fukada, N.Okui. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1195 (1992)
85. K.Tashiro, S.Watanabe, T.Furukawa. *Polymer Preprints Jpn.*, **34**, 2977 (1985)
86. T.Furukawa. *Polymer Preprints*, **33**, 381 (1992)
87. G.H.Cross, Y.Karalcs, D.Bloor. *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **29**, 136 (1993)
88. C.C.Teng, H.T.Man. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1734 (1990)
89. Y.Guo, K.Hoshino, S.-I.Hanna, H.Kokado. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1432 (1992)

PROPERTIES OF FLUORIDE-CONTAINING POLYMER FILMS WITH PIEZO- AND PYROACTIVITY

V.V.Kochervinskii

Institute for Innovations and Fusion Research

142092 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)334-5776

Properties of polymer films based on polyvinylidene fluoride and its copolymers, which can reveal piezo- and pyroactivity after specific treating are described. One of the basic advantages of this class of materials is the high value of piezomodules, permitting to use them in practice. Another valuable peculiarity that is hard to realise using nonorganic materials is a broad frequency band in which the active element can work. The possibility of obtaining large surfaces and rather simple ways of small thickness film realisation also make them promising for creating new transducers. The tendencies are shown in the development of new devices based on the materials mentioned, where the phenomena of photopyroelectric activity is used. The advantages of the given materials for medical applications are also described. Together with the noted properties, the film flexibility and acoustic impedance, which is close to that in biological tissue, makes it superconcurrent as compared with other materials. Taking the ferroelectric nature of these polymers into account, they look promising for nonlinear optics applications.

Bibliography — 89 references.

Received 29th March 1994