

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

БУТЕНКО АЛЬОНА ФЕДОРІВНА



УДК 537.226.83:537.523.3:621.319.2

**ТВЕРДОТІЛЬНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ТОНКОПЛІВКОВИХ
ПОЛІМЕРНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ З ПОКРАЩЕНИМИ
ТЕХНІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Спеціальність 05.27.01. – Твердотільна електроніка

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса - 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник

доктор фізико-математичних наук, професор
Федосов Сергій Никифорович,
Одеська національна академія харчових технологій,
професор кафедри фізики і матеріалознавства

Офіційні опоненти

доктор технічних наук, професор,
Вікуліна Лідія Федорівна,
Одеський державний аграрний університет,
завідувач кафедри вищої математики і статистики

доктор технічних наук, професор
Марончук Ігор Євгенович,
Севастопольський національний університет ядерної
енергії і промисловості,
завідувач науково-дослідної лабораторії прикладної
фізики і нанотехнологій в енергетиці

Захист відбудеться 10 червня 2009 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
К 41.052.03 Одеського національного політехнічного університету за адресою:
просп. Шевченка, 1, 65044, м. Одеса.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Одеського національного політехнічного
університету за адресою: просп. Шевченка, 1, 65044, м. Одеса.

Автореферат розісланий 7 травня 2009 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

О.В.Андріянов



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Важливим напрямком розвитку сучасної твердотільної електроніки є використання фізичного явища формування залишкової поляризації в полімерних сегнетоелектриках для створення п'єзо- і піроелектричних сенсорів і датчиків, в якості чутливих елементів яких використовуються полімерні сегнетоелектрики типу полівініліденфториду (ПВДФ) і його сополімерів, які проявляють після відповідної електрофізичної обробки сегнето-, п'єзо- і піроелектричні властивості. 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 в порівнянні з іншими матеріалами при розробці зокрема сенсорів медичного призначення і гідрофонів.

Актуальність теми. Істотними недоліками сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків у порівнянні із сенсорами на неорганічних кристалічних матеріалах є недостатньо висока величина залишкової поляризації, від якої безпосередньо залежать піро- і п'єзоекофіцієнти сенсорів, а також недостатньо висока часова та температурна стабільність залишкової поляризації. Ці недоліки обумовлені тим, що мало вивчені фізичні процеси формування поляризованого стану і електричної релаксації в ізотермічних і термостимульованих умовах, які визначають величину і стабільність залишкової поляризації і пов'язаних з нею піро- і п'єзоелектричних коефіцієнтів. Науково не обґрунтовані режими електризації, особливо із застосуванням коронного розряду, недостатньо вивчена кінетика формування профілю поляризації, відсутні моделі формування поляризації. Наявні в літературі дані із цих питань уривчасті і суперечливі.

Наведене вище показує, що вивчення і використання фізичного явища формування поляризованого стану для створення п'єзо- і піроелектричних сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків з покращеними технічними характеристиками є актуальним як з наукової, так і з технічної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дослідження виконувалися відповідно до плану держбюджетних робіт кафедри фізики і матеріалознавства "Дослідження електрофізичних властивостей полімерних діелектриків, призначених для розробки нових приладів, елементів і систем" (номер державної реєстрації 0107V003474), а також у рамках двосторонніх угод про наукове співробітництво з Дармштадським технічним університетом (Німеччина).

Роль автора полягала в дослідженні механізмів поляризаційних і релаксаційних процесів у сенсорах на основі ПВДФ і його сополімерів, розробці моделей цих процесів, вивченні профілів поляризації в плівкових сенсорах, аналізі і оптимізації режимів їх коронно-розрядної електризації, розробці технології виготовлення сенсорів і в їх випробуванні.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є покращення технічних характеристик п'єзо- і піроелектричних сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків за рахунок удосконалення режимів електризації на базі дослідження фізичних явищ формування і релаксації поляризованого стану в різних умовах.

Задачі, які необхідно розв'язати для реалізації поставленої мети:

1. Проаналізувати можливість покращення характеристик п'єзо- і піроелектричних

сенсорів за рахунок вивчення і використання фізичного явища формування поляризації в полімерних сегнетоелектриках.

2. Застосувати сучасні і розробити ряд нових методів дослідження властивостей сенсорів і фізичних процесів, які використовуються для їх створення.

3. Дослідити закономірності формування і релаксації поляризованого стану в сенсорах на основі полімерних сегнетоелектриків в різних умовах.

4. Провести моделювання процесів формування і релаксації поляризованого стану в сенсорах для покращення їх технічних характеристик.

5. Розробити і науково обґрунтувати основні операції створення сенсорів з покращеними характеристиками на основі полімерних сегнетоелектриків, виготовити зразки сенсорів і провести вимірювання їх технічних характеристик.

Об'єкт дослідження. П'єзоелектричні і піроелектричні сенсори, в якості активних елементів яких використовуються електризовані плівки полімерних сегнетоелектриків.

Предмет дослідження. Використання виявлених закономірностей процесів формування і релаксації поляризованого стану для покращення технічних характеристик п'єзоелектричних і піроелектричних сенсорів, в якості активних елементів яких використовуються електризовані плівки полімерних сегнетоелектриків.

Методи дослідження. Використані найбільш сучасні методи дослідження формування поляризації і властивостей полімерних сегнетоелектриків, такі як електризація плівок коронно-розрядним методом і методом сильного поля, вимірювання ізотермічних і термостимульованих струмів поляризації і деполіаризації, метод вольт-амперних характеристик, метод п'єзоелектрично генеруємої сходинки тиску (ПГСТ), вивчення піроактивності квазістатичним і динамічним методом. Крім того, розроблені й застосовані нові методи, такі як зондування параметрів релаксаційних процесів шляхом фракційної електризації, метод розділення гомо- і гетерозаряду, методика розрахунку діелектричної проникності фаз. Розроблені також методи моделювання процесу формування поляризації в різних умовах.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі:

1. Вперше встановлено, що при формуванні поляризованого стану в полімерних сегнетоелектриках утворюється квазістаціонарна система, яка складається із сегнетоелектричної поляризації і компенсуючих зарядів, взаємний вплив яких проявляється в уповільненні процесів електричної релаксації і появі таких аномальних явищ, як підвищена стабільність електретного потенціалу, а також N -подібний вигляд вольт-амперних характеристик і кривих термостимульованої поляризації.

2. Вперше показано, що просторова неоднорідність поляризації обумовлена впливом інжектіваних зарядів, внаслідок чого при електризації в середніх полях, близьких до коерцитивного, поляризація суттєво неоднорідна. За допомогою удосконаленої моделі формування поляризованого стану вперше виявлена необхідність істотного перевищення поляризуючим полем його коерцитивного значення для отримання однорідної поляризації.

3. Вперше встановлено, що завдяки впливу повільних процесів захоплення зарядів на міжфазних границях фактичний час перемикання поляризації в полімерних сегнетоелектриках на кілька порядків більше, ніж очікуваний теоретично, що дозволило встановити і обґрунтувати таку тривалість електризації, яка забезпечує підвищені значення п'єзо- і піроелектричних коефіцієнтів сенсорів.

4. Розроблені і застосовані нові методи експериментального дослідження, а саме метод зарядно-розрядного зондування релаксаційних параметрів шляхом фракційної електризації в коронному розряді і метод розділення гомо- і гетерозаряду по кривих

струмів термостимульованої і ізотермічної деполаризації.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що

- на базі проведених наукових досліджень встановлені і обґрунтовані співвідношення основних параметрів електризації, таких як напруженість поля, температура і час електризації, яких треба дотримуватись для одержання підвищених значень п'єзо- і піроелектричних коефіцієнтів. Доведено, що поляризує поле повинне перевищувати коерцитивне значення принаймні в 3 рази, а тривалість електризації становити не менше 200 секунд;

- розроблені і науково обґрунтовані практичні рекомендації про необхідність проведення декількох перемикачів поляризації в сильному полі після первинної електризації (формовки) для забезпечення високої і стабільної залишкової поляризації;

- обґрунтована необхідність проведення температурного відпалу після електризації з метою усунення нестабільної складової залишкової поляризації і забезпечення необхідної температурної і часової стабільності при експлуатації сенсорів;

- застосування розроблених практичних рекомендацій при виготовленні лабораторних зразків сенсорів на основі полімерного сегнетоелектрика ПВДФ забезпечило підвищення п'єзоефіцієнта на 12%, піроелектричного коефіцієнта на 14% і коефіцієнта електромеханічного зв'язку на 15%.

Результати роботи можуть бути використані при викладанні курсів загальної фізики, фізики діелектриків і конструювання різного роду датчиків.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані особисто здобувачем. Постановка задач, інтерпретація і узагальнення результатів, формулювання основних положень і висновків проведені разом з науковим керівником. Зі спільних публікацій здобувачу належить наступне: в [1] запропонована методика розділення гомо- і гетерозаряда в струмах ТСД, в [2] проаналізовані фізичні процеси в полімерному сегнетоелектрику при підвищенні температури, в [3] показано, що формування сегнетоелектричної поляризації в ПВДФ супроводжується захопленням зарядів на міжфазних границях і зменшенням провідності, в [4] запропонований і випробуваний метод фракційної електризації в коронному розряді, в [5] доведено, що при формуванні поляризації в полімерних сегнетоелектриках відбувається захоплення компенсуючих зарядів, в [6] встановлено, що в полімерних сегнетоелектриках є нестабільна поляризація, обумовлена орієнтацією диполів в аморфній фазі, в [7] проаналізовані існуючі методи електризації полярних полімерів і показані істотні переваги коронно-розрядного тріодного методу, в [8] на підставі теорії полярних електретів проаналізовані компоненти струму деполаризації, обумовлені релаксацією гомо- і гетерозаряда, в [9] запропонована методика дослідження релаксації в полімерно-керамічному сегнетоелектрику і проведені відповідні вимірювання, в [10] на підставі проведених здобувачем дослідів встановлено, що формування поляризації носить трьохстадійний характер, в [11] встановлено, що легування полімеру сильно полярною добавкою призводить до істотної зміни комплексної діелектричної проникності, в [12] запропонована і застосована методика вимірювання струмів термостимульованої деполаризації з діелектричною вставкою.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на 2-й Міжнародній науково-технічній конференції "Сенсорна електроніка і мікросистемні технології" (Одеса, 2006 р.), Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 2005, 2007 р.р.), на щорічних

наукових конференціях ОНАХТ (Одеса, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007 і 2008 р.р.), Міжнародних науково-практичних конференціях "Сучасні інформаційні і електронні технології" (Одеса, 2006, 2007 р.р.), 15-й Міжнародній конференції "Сучасні методи і засоби неруйнуючого контролю і технічної діагностики" (Ялта, 2007 р.), II Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії і хімічної технології (Київ, 2007 р.), 27-й Міжнародній конференції "Композиційні матеріали в промисловості", (Ялта, 2007р.), 5-й Міжнародній конференції "Ставайки сьвременна наука" (Софія, Болгарія, 2007 р.), 4-й Міжнародній конференції "Strategiczne Pytania Swiatowej Nauki", (Пшемишль, Польща, 2008 р.), 18-й Всеросійській конференції з фізики сегнетоелектриків (Санкт-Петербург, Росія, 2008 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації є 25 публікацій, у тому числі 8 статей у наукових спеціалізованих виданнях, 4 статті в міжнародній базі електронних публікацій arXiv.org, 13 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 210 найменувань і додатків. Робота викладена на 163 сторінках і включає 74 малюнка і 10 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано загальну характеристику роботи.

У **першому розділі** проведено порівняння властивостей полімерних сегнетоелектриків з іншими матеріалами, які використовуються для створення сенсорів. проаналізовані їх переваги і недоліки. Розглянуті фізичні основи п'єзо- і піроелектрики в полімерних сегнетоелектриках, формування і розподіл поляризації по товщині плівок, електричні релаксаційні процеси в ізотермічних і термостимульованих умовах. Систематизовані дані по застосуванню сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків.

Аналіз літературних джерел показав, що до цього часу відсутнє розуміння принципово важливих механізмів взаємодії поляризації і об'ємного заряду, а також їх релаксації в різних умовах, що є дуже важливим для створення сенсорів з покращеними технічними характеристиками.

На основі аналізу літературних даних сформульована мета дисертаційної роботи як покращення технічних характеристик п'єзо- і піроелектричних сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків за рахунок удосконалення режимів електризації на базі дослідження фізичних явищ формування і релаксації поляризованого стану в різних умовах, а також перераховані задачі, які необхідно розв'язати для реалізації поставленої мети.

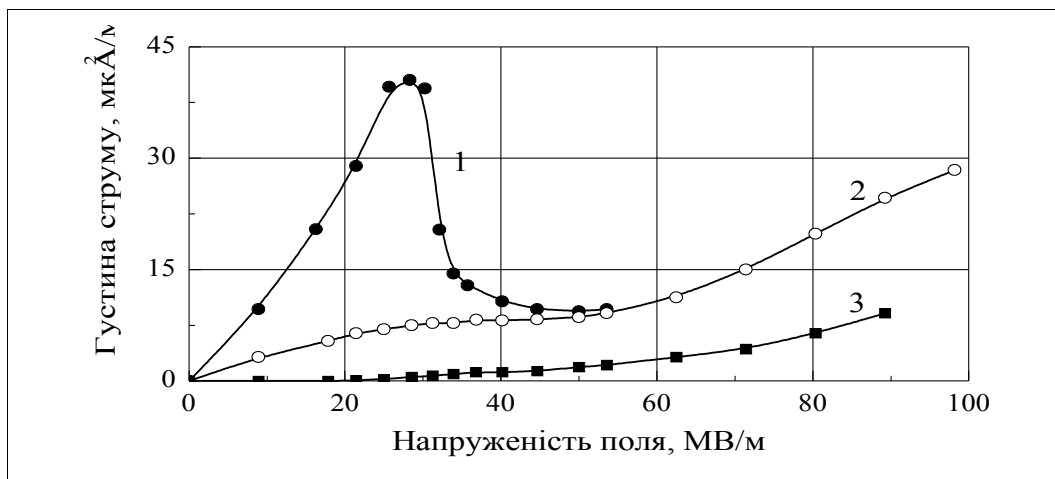
В **другому розділі** наведена коротка характеристика матеріалів, застосованих для створення сенсорів, а також методи дослідження фізичних процесів в полімерних сегнетоелектриках, які використані в роботі. Дослідження проведені на одноосно і двохосно орієнтованих плівках ПВДФ і сополімеру з тетрафторетиленом П(ВДФ-ТФЕ). Виготовлені і досліджені також композити ПВДФ-ЦТС і ПВДФ-ВаТіО₃. Розглянута методика електризації зразків для створення поляризованого стану і доведені суттєві переваги метода коронно-розрядного тріоду з вібруючою керуючою сіткою, перелічені сучасні методики проведення експериментів, використані в даній роботі.

Розроблені два нові методи дослідження, такі як зарядно-розрядне зондування

релаксаційних параметрів шляхом фракційної електризації в коронному розряді і розділення процесів релаксації гомо- і гетерозаряду в електризованих плівках ПВДФ, а також методика розрахунку діелектричної проникності аморфної і кристалічної фази ПВДФ. Дослідження кінетики формування профілю поляризації методом сходинки тиску, яка генерується п'єзоелектрично, виконані в Штутгартському університеті в рамках угоди про співдружність.

У **третьому розділі** експериментально виявлені важливі особливості і закономірності фізичних процесів формування і релаксації поляризованого стану в полімерних сегнетоелектриках і композитах, які в подальшому використані при розробці технології створення сенсорів. Так, застосування розробленого нами методу зондування параметрів релаксаційних процесів шляхом фракційної електризації в коронному розряді дозволило виявити трьохстадійний характер формування поляризації і вперше встановити аномальне збільшення стабільності електричного потенціалу з ростом його величини, що пояснено зменшенням ефективної провідності внаслідок локалізації зарядів, які компенсують поляризацію. Виявлена нами аномалія ніколи не спостерігається в звичайних полярних електретах.

N-подібний вигляд первинних вольт-амперних характеристик плівок ПВДФ і їх порівняння з результатами повторних вимірювань (рис. 1) виявило наявність необоротного зменшення провідності, що пов'язано з формуванням сегнетоелектричної поляризації. Вперше була виявлена наявність ділянки негативного температурного коефіцієнта провідності на кривих термостимульованої поляризації плівок ПВДФ, що свідчить про існування поряд з термоактиваційним збільшенням числа рухливих носіїв також і захоплення зарядів на глибокі пастки, що забезпечує компенсацію локальних деполаризуючих полів і стабілізує залишкову поляризацію.

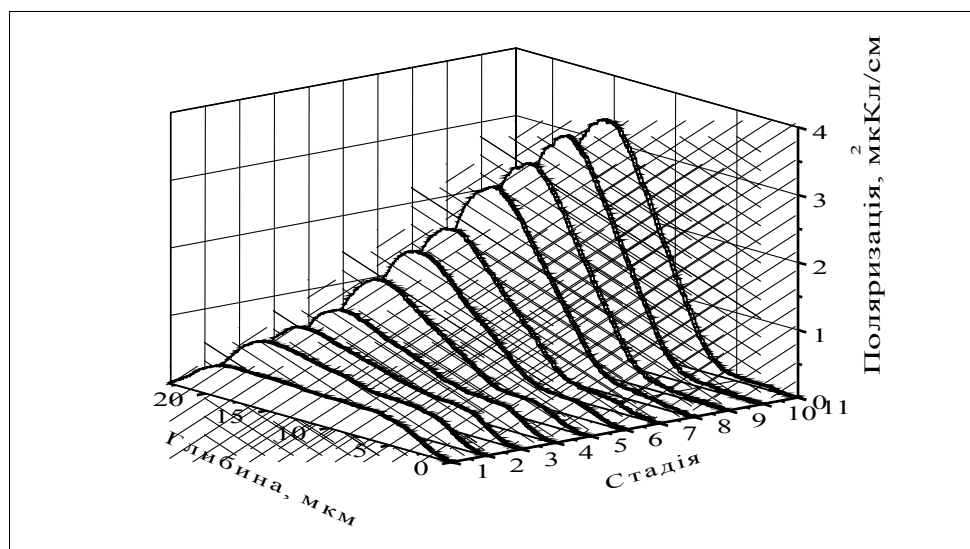


При вимірюванні динаміки профілю поляризації в ПВДФ методом ПГСТ було встановлено, що сформовану в середніх полях неоднорідність поляризації (рис. 2) не можна покращити навіть прикладаючи згодом дуже сильні поля, у той час як при первинній електризації в сильних полях формується однорідна поляризація, рівномірність якої зберігається при будь-яких перемиканнях поляризації.

Розроблена і вперше застосована методика розділення складових струму деполаризації, обумовлених релаксацією гомозаряду і гетерозаряду (поляризації) в електризованих плівках ПВДФ, дозволила встановити самоузгодженість і взаємну залежність режимів релаксації цих двох компонентів при трохи більш високій

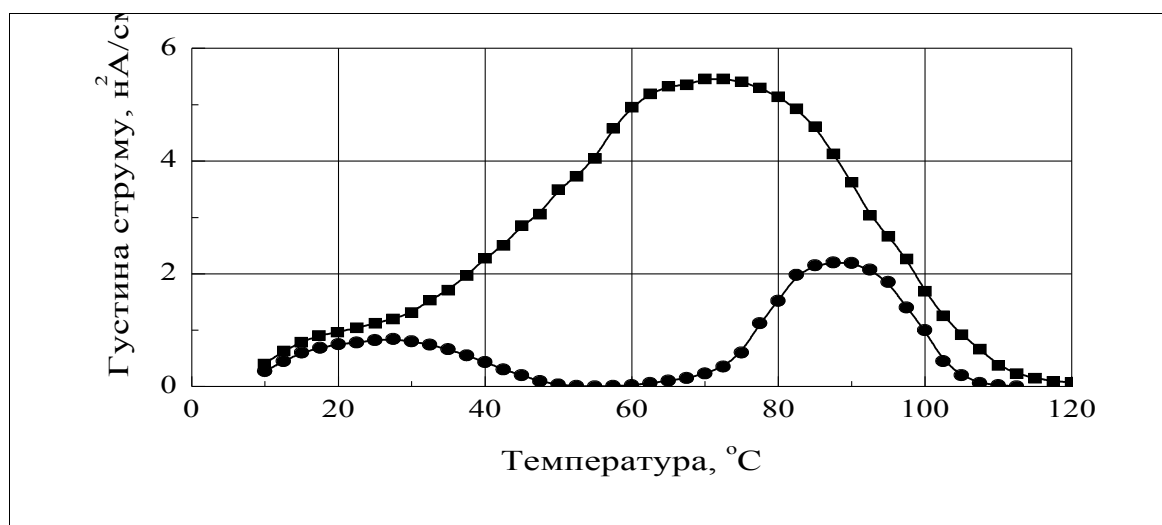
термостабільності заряду в порівнянні з поляризацією. Розроблений нами метод дозволив знайти такі важливі параметри процесів релаксації, як енергія активації ($Q = 0,76$ еВ і $W = 0,54$ еВ), характеристичні частоти ($f_2 = 1/\tau_0 = 7,4$ МГц і $f_1 = (g_0/\epsilon_0\epsilon) = 1,7$ ГГц), і постійні часу при 20°C ($\tau_1 = 31000$ с і $\tau_2 = 2800$ с).

Вперше було виявлене перетворення широкого піка ТСД, який спостерігається в свіжих електризованих плівках ПВДФ, у два цілком розділені вузькі піки через 16 місяців (рис. 3), що пояснено більш швидкою релаксацією термодинамічно нестабільної електретної складової поляризації у порівнянні із сегнетоелектричною



компонентою, причому виявилось, що обидві складові поляризації знаходяться в рівновазі із зарядами, що їх компенсують.

Детальний аналіз кривих повного електричного зміщення дозволив розробити і застосувати методику розділення його складових і виділення поляризаційної компоненти, а також виміряти ефективну провідність плівок ПВДФ, яка істотно впливає на формування сегнетоелектричної поляризації. При електризації спостерігається режим струму,



обмеженого об'ємним зарядом. Це дозволило оцінити густину заряду і рухливість ($\rho = 8$ мКл см^{-3} , $\mu = (3 \dots 8) \cdot 10^{-12}$ $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$).

Експериментальне вивчення перемикування поляризації в ПВДФ вперше показало,

що очікуваний теоретично і фактичний час перемикання значно відрізняються, що пояснено впливом повільних процесів, пов'язаних із накопиченням зарядів на міжфазних границях. Про правильність зроблених висновків свідчать більш високі значення перемикаємої поляризації і більш швидке перемикання в сополімері П(ВДФ-ТФЕ), який має більш високу кристалічність і майже 100%-ний вміст полярної *v*-фази.

Проведені паралельно вимірювання піроелектричної активності ПВДФ і перемикання поляризації (рис. 4) показали, що існує взаємозв'язок між цими явищами, тому піроелектричний метод можна використовувати для визначення величини і напрямку залишкової сегнетоелектричної поляризації. Крім того, отримані дані мають велике практичне значення, тому що дозволяють вибрати режим перемикання поляризації в залежності від необхідних умов. Наприклад, однакова величина залишкової поляризації може бути отримана при різних комбінаціях напруженості поля і часу.



Була виміряна температурна залежність енергії активації релаксаційних процесів Q в композитах, які містять 40, 50 і 70% BaTiO_3 . Встановлено, що Q злегка зменшується в діапазоні 20...80 °C від 1,17 еВ до 1,09 еВ, а потім різко збільшується, досягаючи 1,23...1,55 еВ при 105...110°C. Величина Q корелює з концентрацією наповнювача і дорівнює 1,23 еВ при 40%, 1,4 еВ при 50% і 1,55 еВ при 70% BaTiO_3 у композиті. Крім того, температура піка дуже близька до точки Кюрі для BaTiO_3 , вказуючи на те, що релаксаційна поведінка композита поблизу цієї температури визначається саме керамікою.

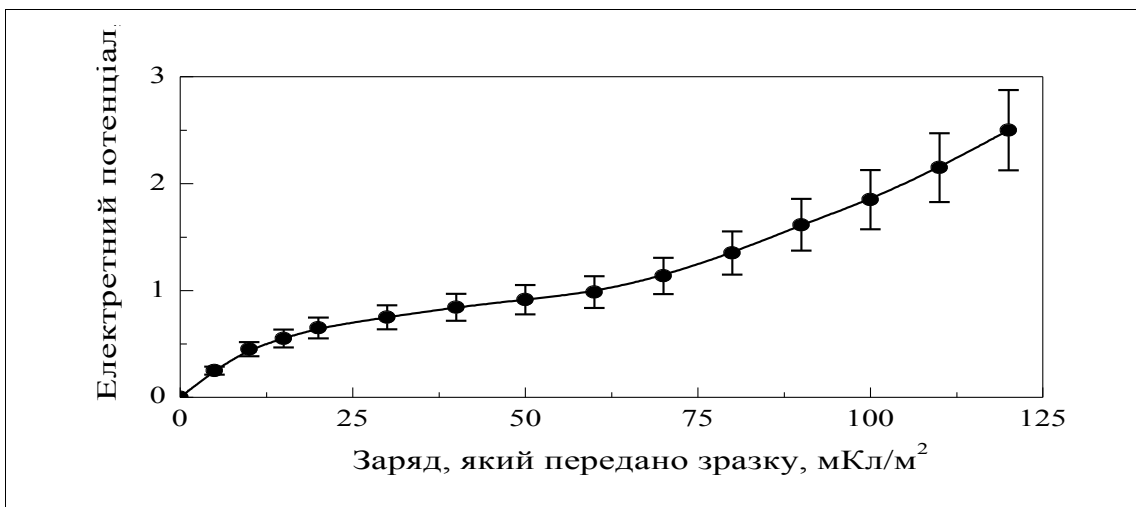
Шляхом порівняння поведінки полімерних сегнетоелектриків і композитів в ізотермічних і термостимульованих умовах була доведена спільність і подібність електрофізичних і поляризаційних процесів в цих двох видах матеріалів, що обумовлено їх двофазною структурою і необхідністю нейтралізації деполаризуючого поля захопленими на міжфазних границях зарядами.

Виявлені закономірності формування і релаксації поляризованого стану використані при розробці технології виготовлення сенсорів на основі сегнетоелектричних полімерів, особливо режимів і параметрів їх електризації.

У **четвертому розділі** наведені три розроблені моделі формування поляризованого стану в полімерному сегнетоелектрику при постійному зарядному струмі, перемиканні поляризації у режимі постійної напруги і формування профілю поляризації в середніх і сильних полях. В усіх трьох моделях врахована взаємодія поляризації і об'ємного заряду,

що дозволило прояснити фізичну картину процесів, які відбуваються, і намітити шляхи підвищення залишкової поляризації і її стабільності з тим, щоб покращити технічні характеристики сенсорів, а саме п'єзо- і пірокоєфіцієнти, коефіцієнт електромеханічного зв'язку і піроелектричну добротність.

У моделі електризації постійним струмом важлива роль відводиться інжекттованим носіям заряду, які, будучи захопленими на глибокі пастки, створюють неоднорідний розподіл об'ємного заряду і поля. З урахуванням прийнятих припущень показано, що процес електризації розпадається на три стадії (рис. 5). У першій фазі поле усюди менше коєрцитивного E_c , тому сегнетоелектрична поляризація дорівнює нулю. В другій фазі поблизу позитивного електрода зароджується сильна поляризація і утворюється зона II, яка з часом розширюється. У третій фазі в тій частині плівки, де поле більше критичного значення E_c , формується зона III.



Докладно розглянуті особливості кожної фази і отримані вирази для кінетики електретного потенціалу $U(t)$ при сталій густині струму i_0 . Адекватність моделі доведена порівнянням теоретичної і експериментальної кінетики при зарядці ПВДФ у коронному розряді. На рис. 5 чітко видно три фази зарядки, крім того, в першій фазі виконується залежність $U(t) \sim \sqrt{t}$, яка відповідає теоретично одержаній формулі

$$U(t) = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{i_0 x_0^3 t}{\epsilon_0 \epsilon \mu \tau_0}} \quad (1)$$

З порівняння теоретичних і експериментальних даних був знайдений добуток рухливості на час захоплення $\mu\tau_0 = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{В}$, коєрцитивне поле $E_c = 42 \text{ МВ/м}$ і поляризація насичення $P_s = 0,061 \text{ Кл/м}^2$. Ці параметри є важливими для розробки технології виготовлення сенсорів на основі ПВДФ.

Модель перемикування поляризації прямокутними імпульсами напруги з урахуванням наявності аморфної і кристалічної фази показала, що при відсутності провідності ріст поляризації P в кристалітах супроводжується зменшенням поля E_2 , і максимальна величина поляризації має порядок $P_{max} = 1,44 \text{ мКл/см}^2$, що складає всього 11% від величини $P_s = 13,1 \text{ мКл/см}^2$, яка може бути отримана у випадку кінцевої провідності і акумулювання зарядів на границях кристалітів.

Експериментально встановлено, що перемикання поляризації відбувається значно швидше,

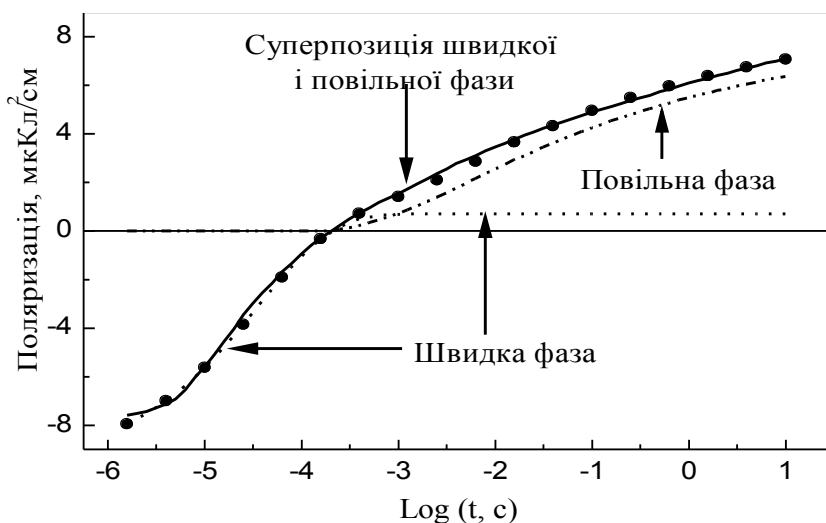


Рис. 6 Експериментальна залежність поляризації в кристалах ПВДФ від часу перемикання напругою 2 кВ (точки) та розрахункова крива (суцільна лінія) як суперпозиція показаних пунктиром швидкої і повільної фаз ніж її початкове формування. Це пояснено тим, що захоплені заряди звільнюються при перемиканні і роблять внесок у провідність, яка збільшується

$$g = g_o + \mu \cdot \rho \quad (2)$$

З урахуванням можливої рекомбінації динаміка вільних зарядів описана як

$$\frac{d\rho}{dt} = \pm \frac{1}{x} \frac{dP}{dt} - \frac{\rho^2}{k} \quad (3)$$

Система диференціальних рівнянь, які описують процес перемикання поляризації, складається з рівняння повного струму

$$I(t) = \frac{U_o - (E_1 d_1 + E_2 d_2)}{R} = A \left[\varepsilon_o \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} + gE_1 \right] = A \left[\varepsilon_o \varepsilon_2 \frac{dE_2}{dt} + \frac{dP}{dt} + gE_2 \right], \quad (4)$$

модифікованого рівняння Дебая з часом релаксації, який залежить від напруженості поля в кристалічній фазі

$$\frac{dP(E_2, t)}{dt} = \frac{P_{cm}(E_2) - P(E_2, t)}{\tau(E_2)} \quad \text{де} \quad (5)$$

$$P_{cm} = -P_o + \frac{2P_s}{E_s - E_c} (E_2 - E_c) \quad \text{і} \quad \tau(E_2) = \tau_o \exp\left(\frac{E_A}{E_2}\right), \quad (6)$$

умови неперервності вектора електричного зміщення на границях між сусідніми аморфними і кристалічними шарами

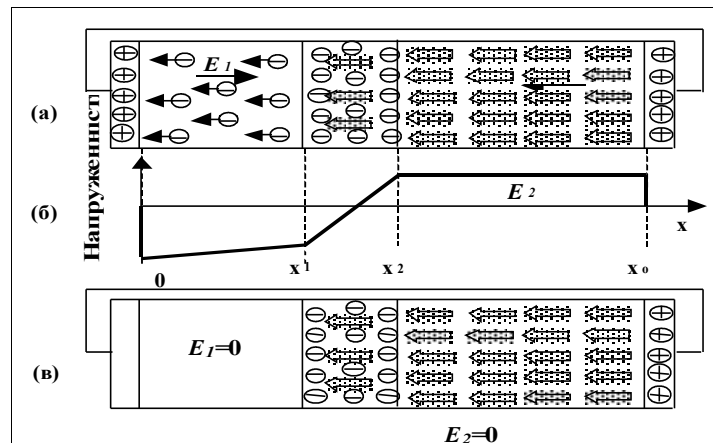
$$\varepsilon_o \varepsilon_1 E_1(t) = \varepsilon_o \varepsilon_2 E_2(t) + P(E_2, t) - \sigma(t) \quad (7)$$

і кінетики заряду $\sigma(t)$ на границях фаз завдяки різниці полів E_1 і E_2

$$\frac{d\sigma}{dt} = g(E_1 - E_2) \quad (8)$$

Рівняння (2) – (8) були розв'язані чисельними методами для одержання залежності напруженостей $E_1(t)$ і $E_2(t)$, сегнетоелектричної поляризації $P(t)$, екрануючого заряду $\sigma(t)$ і провідності g у процесі перемикання. З порівняння експериментальної і теоретичної кривої

перемикання поляризації (рис. 6) були знайдені величини ефективної рухливості зарядів $\mu=10^{-13}$ м²/(В·с), характеристичного часу перемикання $\tau_0=20$ нс і напруженості поля активації $E_A=1,2$ ГВ/м.

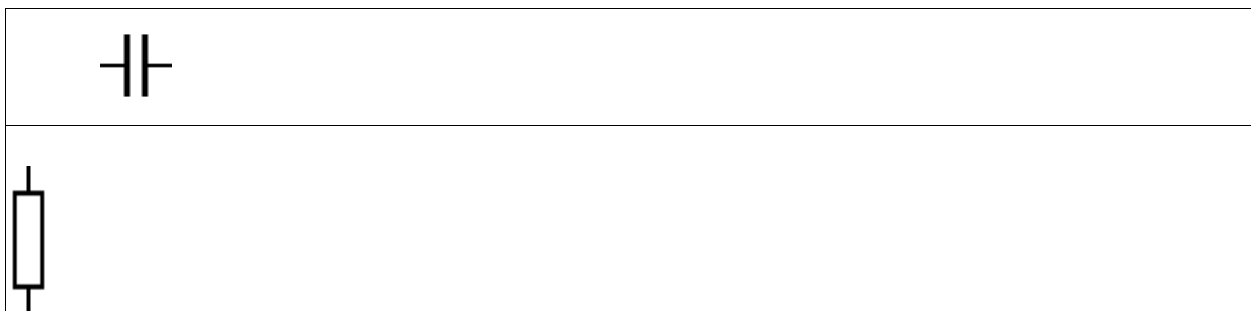


В моделі формування профілю поляризації у режимі постійної напруги, яка створює в об'ємі поле, близьке до коерцитивного, врахована монополярна інжекція негативних зарядів, нелінійна залежність квазістаціонарної сегнетоелектричної поляризації від напруженості поля, рівняння Пуассона про взаємозв'язок заряду із градієнтами напруженості поля і поляризації. Розрахунки показали, що з часом формується неоднорідна поляризація, яка обумовлена утворенням на границі поляризованої області шару глибоко захопленого заряду, який зберігається як при закорочуванні (рис. 7), так і при перемиканні поляризації. Наявність захоплених зарядів пояснює встановлену експериментально неможливість покращення рівномірності поляризації шляхом застосування навіть дуже сильних полів.

На основі проведеного моделювання отримані і науково обґрунтовані ключові позиції для розробки технології виготовлення сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків.

П'ятий розділ присвячено розробці основних технологічних операцій створення сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків та особливостям їх конструкції. Перелічені основні етапи створення сенсорів від вибору конструкції з урахуванням призначення до зборки сенсора і вимірювання його основних характеристик. Детально розглянута активація поверхні полімерних сегнетоелектриків перед нанесенням електродів. Встановлено, що найменший кут змочування і найкраща адгезія спостерігається якщо після хімічного знежирення проводиться обробка в тліючому розряді при тиску 0,5 мм рт. ст., напрузі 300...400 В і тривалості обробки 2 хв.

До електродів, які наносять на поверхню полімерних сегнетоелектриків, пред'являються суперечливі вимоги – вони повинні бути міцними, пластичними, мати поверхневий опір менше ніж 1...2 Ом/кв, високу адгезію, бути корозійностійкими і не погіршувати фізичних і електромеханічних властивостей плівок в сенсорах. Аналіз можливих способів показав, що найбільш прийнятними є нанесення електродів методом термічного випаровування і конденсації у вакуумі, або методом іонного розпилення. При цьому товщина електродів повинна бути не менше 500...1000 Å.



Найпростіша еквівалентна схема п'єзо або піроелектричного сенсора, яка може застосовуватися в багатьох випадках за винятком ультразвукових частот – це залежне від деформації або зміни температури джерело струму, послідовно з'єднане з конденсатором C . Тому будь-який опір навантаження R створює дільник напруги з характеристиками простого RC фільтра високих частот (рис. 8), гранична частота f_o і постійна часу ϕ якого визначаються формулами

$$f_o = \frac{1}{2\pi RC} \quad ; \quad \tau = RC \quad (9)$$

На виході сенсорів може виникати велика напруга. Наприклад в піроелектричному сенсорі на основі плівки ПВДФ товщиною 20 мкм. яка має діелектричну проникність $\epsilon = 12$ та пірокоефіцієнт $p = 30$ мкКл/(м²·К) при зміні температури на один градус виникає напруга $V = 5,3$ В.

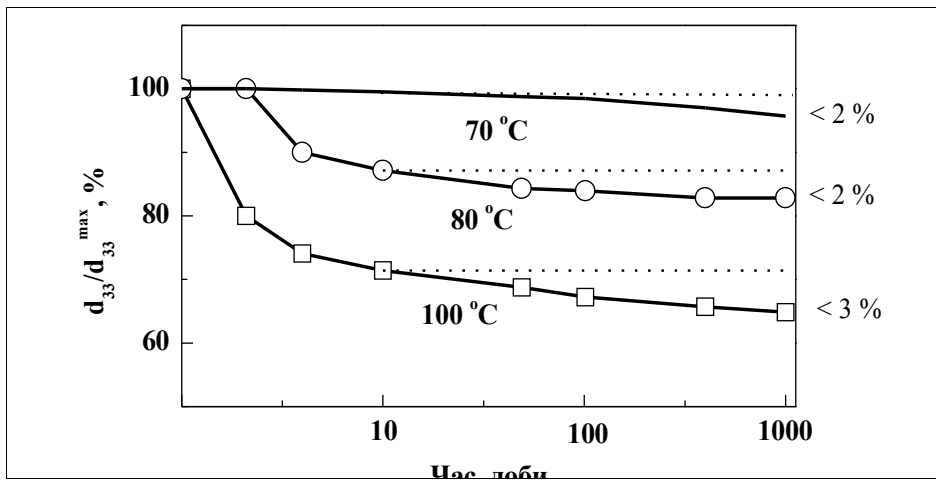
У ряді випадків електроди сенсора можна прямо підключити до електричної схеми, не застосовуючи спеціальних схем узгодження. Коли ж узгодження необхідне, то варто враховувати, що через наявність певного значення постійної часу, сенсори на основі полімерних сегнетоелектриків підходять тільки для динамічних, а не статичних вимірювань (мінімальна робоча частота складає 1 мГц).

Ємність плівки може розглядатися як еквівалентний імпеданс джерела, який утворює із входним опором дільник напруги. Зі зменшенням відношення входного опору до імпедансу джерела вихідна корисна напруга зменшується. Тому правильний вибір входного опору для схеми узгодження є критичним для мінімізації ефекту навантаження.

Якщо вихідний імпеданс сенсора великий, тоді необхідний буферний каскад, який конвертує високий вихідний імпеданс сенсора в низький вихідний імпеданс і в такий спосіб мінімізує втрати сигналу. Так, інфрачервоний сенсор руху людини вимагає, щоб входний опір був порядку 50 ГОм для забезпечення низькочастотного відгуку. У цьому випадку входний імпеданс буфера повинний бути значно вище вихідного опору сенсора для підтримки низькочастотного сигналу. У цих випадках в якості буфера можуть бути використані, наприклад, польовий транзистор або операційний підсилювач. Застосувати буферний каскад необхідно, якщо рівень сигналу малий, а опір навантаження більше 20 МОм.

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 (рис. 9). На основі досліджень зроблено висновок про те, що максимальна температура експлуатації розроблених нами піро- і п'єзоелектричних сенсорів не повинна перевищувати 80°C. Що стосується нижньої границі 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 °С.

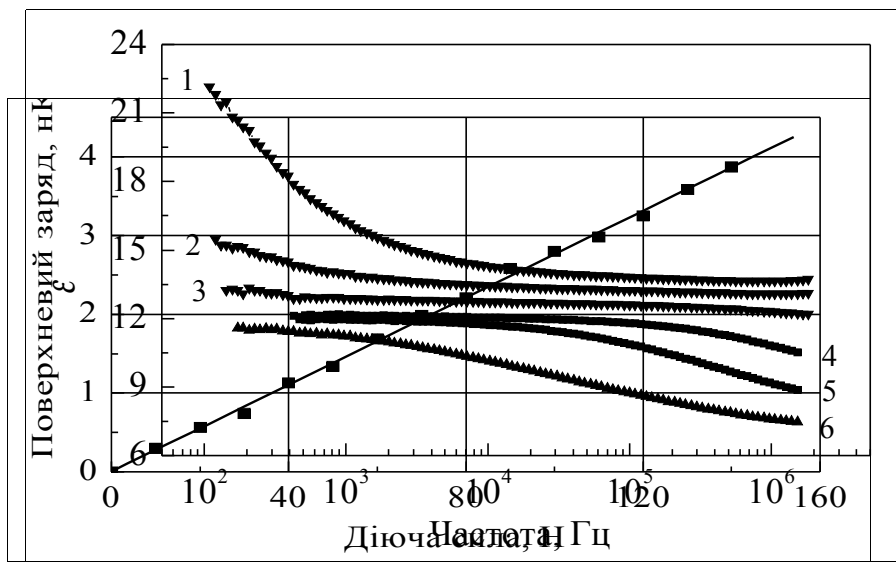


Застосування науково обгрунтованої напруженості поляризуючого поля $E_p=160$ МВ/м, яке значно перевищує коерцитивне поле ($E_c=50$ МВ/м) і забезпечує рівномірний розподіл сильної залишкової поляризації; збільшення тривалості зарядки до 200 сек з метою більш повного використання другої повільної стадії формування поляризованого стану і застосування 4...6 циклів перемикання поляризації перед початком зборки й експлуатації сенсорів дозволило підвищити величину і стабільність залишкової поляризації, що проявилось в покращенні технічних характеристик сенсорів, а саме в підвищенні на 12% п'єзоефективності d_{31} , на 14% величини піроелектричного коефіцієнта, покращенні електромеханічного коефіцієнта зв'язку (13,5 проти 12%) і піроелектричної добротності (3,1 проти 2,7 мкКл/(м²· К)) (табл. 1).

На підставі аналізу сенсорів, що випускаються в закордонних країнах, була обрана прямокутна форма з величиною активної зони 3,6 см² на заготовці розміром 4,0x1,6 см² з одноосно орієнтованої плівки ПВДФ товщиною 28 мкм. Після нанесення електродів сенсор закріплюють на друкованій платі (рис. 10), забезпечуючи електричний контакт між

выводами електродів і провідних смужок на платі за допомогою твердого кріплення. Після електризації проводився відпал при температурі 70 °С протягом 2 годин для стабілізації технічних характеристик.

Після виготовлення сенсорів були проведені комплексні вимірювання їх основних



характеристик. П'єзоелектричний коефіцієнт склав $d_{31}=28\pm 3$ пКл/Н, що на 3 пКл/Н більше, ніж у аналогічних сенсорів фірми Куреха (Японія). Встановлено пропорційну залежність індукованого заряду від прикладеного навантаження (рис. 11), що свідчить про сталість п'єзоелектричного коефіцієнта в діапазоні досліджених навантажень.

Таблиця 1

Порівняння параметрів і характеристик сенсорів на основі полімерного сегнетоелектрика

Властивість	Одиниця вимірювання	Випускається серійно	Розроблений
Матеріал сенсора	–	ПВДФ	ПВДФ
Виробник плівки	–	Куреха (Японія)	Пластполімер (Росія)
Товщина плівки, d	мкм	28	25
Тип плівки	–	двохосно орієнтована	одноосно орієнтована
Питома електроємність, C_n	пФ/см ²	380	410
Питома провідність, g	См/м	$1\cdot 10^{-12}$	$3\cdot 10^{-12}$
Діелектрична проникність ϵ	–	13	12,5
Електрична міцність, E_{max}	МВ/м	180	180
Коерцитивне поле, E_c	МВ/м	50	50
Тангенс кута діелектричних втрат, $tg\delta$	–	0,02	0,018
П'єзоефіцієнти,			
d_{33}	пКл/Н	30	32
d_{31}	пКл/Н	25	28
g_{31}	В· м/Н	0,18	0,17
g_{33}	В· м/Н	0,32	0,36
Пірокоефіцієнт, p	мкКл/м ² К	30	34
Електромеханічний коефіцієнт зв'язку, k_{31}	%	12	13,5
Піроелектрична добротність, Q	мкКл/(м ² · К)	2,7	3,1

Пірокоефіцієнт, який виміряний квазістатичним методом дорівнював $p = 34\pm 4$ мКл/(м²· К), що на 4 мКл/(м²· К) більше, ніж в аналогічного сенсора фірми Куреха. Частотна залежність діелектричної проникності в діапазоні температур від -20 до +80 °С (рис. 12) показує, що спостерігається характерне для полімерних сегнетоелектриків збільшення ϵ

при низьких частотах і високих температурах. При $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ значення ϵ знижені, і цю температуру можна прийняти за найнижчу в робочому діапазоні температур розроблених сенсорів.

Дослідження впливу навколишнього середовища на основні характеристики сенсорів показало, що незначні зміни показників, що спостерігаються, є припустимими, тому що вони, по-перше, оборотні, і, по-друге, при підвищенні температури зміни відбуваються вбік покращення основних параметрів. Виготовлені нами зразки сенсорів успішно пройшли випробування в різних умовах і показали підвищену стабільність технічних характеристик.

ВИСНОВКИ

1. В дисертації наведено теоретичне узагальнення і нове розв'язання наукової задачі, яка полягає в покращенні технічних характеристик п'єзо- і піроелектричних сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків за рахунок удосконалення режимів електризації на базі дослідження фізичних явищ формування і релаксації поляризованого стану в різних умовах.

2. Поставлена в дисертації мета була досягнута завдяки всебічному експериментальному вивченню фізичних явищ формування і релаксації залишкової поляризації із застосуванням як сучасних методів дослідження, так і розроблених нових методів, таких як зарядно-розрядне зондування релаксаційних параметрів шляхом фракційної електризації в коронному розряді і метод розділення гомо- і гетерозаряду по кривих струмів термостимульованої і ізотермічної деполіризації.

3. Дослідження формування і релаксації поляризованого стану показало, що поляризація і компенсуючий заряд утворюють квазістаціонарну самоузгоджену систему, що веде до зменшення провідності від $1,3 \cdot 10^{-12}$ до $0,14 \cdot 10^{-12}$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, причому вольт-амперні характеристики і струми ТСП мають N-подібний вигляд з мінімумом при напруженості близько 50 МВ/м і температурі $\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вперше встановлено, що сформовану при 40...50 МВ/м неоднорідність поляризації не можна усунути, прикладаючи навіть дуже сильні поля до 200 МВ/м. Показано, що при теоретичній тривалості перемикавання поляризації в 5...10 мкс фактичне повне перемикавання відбувається тільки за 100...200 с і контролюється повільним накопиченням зарядів на міжфазних границях. Виявлені закономірності використані при розробці рекомендацій по режимах і параметрах електризації плівок.

4. Проведено моделювання процесів формування і релаксації поляризації в сенсорах для покращення їх технічних характеристик. На основі модельних розрахунків доведена доцільність включення до технології електризації 4...6 повних циклів перемикавання в полі напруженістю 160 МВ/м. Шляхом моделювання виявлені причини формування рівномірної поляризації в сильних полях, що дозволило науково обґрунтувати рекомендоване значення напруженості при розробці технологічного режиму електризації сенсорів.

5. Розроблені і науково обґрунтовані основні операції створення сенсорів з покращеними характеристиками для роботи в діапазоні від -20 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Застосування напруженості поляризуючого поля порядку $E_p=160$ МВ/м, яке значно перевищує коерцитивне поле ($E_c=50$ МВ/м) і забезпечує при первинній електризації плівок рівномірний розподіл залишкової поляризації; збільшення тривалості первинної зарядки до 200 сек і застосування 4...6 циклів перемикавання поляризації перед початком зборки і

експлуатації сенсорів дозволяє підвищити п'єзокоефіцієнт d_{31} на 12%, піроелектричний коефіцієнт на 14%, електромеханічний коефіцієнт зв'язку до 13,5% (проти 12% у сенсорах, що серійно випускаються) і піроелектричну добротність до 3,1 мкКл/(м²·К) проти 2,7 мкКл/(м²·К). Встановлено, що термічний відпал при температурі 70°C перед початком експлуатації сенсорів підвищує термостабільність технічних характеристик.

При випробуванні в різних модельних умовах експлуатації виготовлених в лабораторії зразків п'єзо- і піроелектричних сенсорів їх покращені технічні характеристики знаходились в межах припустимих відхилень.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Butenko A. F. Components of depolarization currents in polyvinylidene fluoride caused by relaxation of homo- and heterocharge / A. F. Butenko, S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva // *Fotoelectronics*. – 2008. – № 17. – Р. 108–112.

2. Бутенко А. Ф. Термостимульована деполяризація сегнетоелектричних плівок сополімеру П(ВДФ-ТФЕ), електризованих в коронному розряді / А. Ф. Бутенко, С. Н. Федосов, О. Є. Сергєєва // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т.8, № 1. – С. 67–70.

3. Бутенко А. Ф. Поляризаційні і релаксаційні процеси в коронно заряджених сегнетоелектричних полімерах / А. Ф. Бутенко, С. Н. Федосов, О. Є. Сергєєва // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем : наукові записки Рівненського державного університету*. – 2007. – № 12. – С. 27–31.

4. Butenko A. F. Fractional corona poling and electrical relaxation in electret films / A. F. Butenko, A. E. Sergeeva, S. N. Fedosov // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т.8, № 3. – С. 634–637.

5. Butenko A. F. Trapping of Compensating Charges in Corona Poled PVDF Films [Електронний ресурс] / A. F. Butenko, S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva // *Materials Science*, arXiv:0704.3449v1. – 2007. – Режим доступу: <http://arxiv.org/abs/0704.3449>. – Назва з екрану.

6. Fedosov S. N. Depolarization Currents in Fresh and Aged Corona Poled P(VDF-TFE) Films [Електронний ресурс] / S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva, A. F. Butenko // *Materials Science*, arXiv:0704.3993v1. – 2007. – Режим доступу: <http://arxiv.org/abs/0704.3993>. – Назва з екрану.

7. Fedosov S. N. Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric and Nonlinear Optical Polymers [Електронний ресурс] / S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva, T. A. Revenyuk, A. F. Butenko // *Materials Science*, arXiv:0705.0177v1. – 2007. – Режим доступу: <http://arxiv.org/abs/0705.0177>. – Назва з екрану.

8. Fedosov S. N. Two components of depolarization currents in PVDF caused by relaxation of homo- and heterocharge [Електронний ресурс] / S. N. Fedosov, A. F. Butenko, A. E. Sergeeva // *Materials Science*, arXiv:0705.0149v1. – 2007. – Режим доступу: <http://arxiv.org/abs/0705.0149>. – Назва з екрану.

9. Butenko A. F. Processes of Electrical relaxation in PVDF-BaTiO₃ Composites / A. F. Butenko, A. E. Sergeeva, V. I. Soloshenko, S. N. Fedosov // *Fotoelectronics*. – 2006. – № 15. – Р. 77–80.

10. Сергєєва А. Е. Формирование поляризации и релаксационные явления в сегнетоэлектрических полимерах, электризованных в коронном разряде / А. Е. Сергєєва, С. Н. Федосов, В. И. Солошенко, А. Ф. Бутенко, В. В. Вальдман // *Сенсорна електроніка і*

мікросистемні технології. – 2005. – № 3. – С. 4–11.

11. Fedosov S. N. Dielectric Relaxation of polystyrene doped with Polar DR1 molecules / S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva, V. I. Soloshenko, A. F. Butenko // *Fotoelectronics*. – 2004. – № 13. – P. 35–41.

12. Федосов С.Н. Токи термостимулируемой деполяризации в пленках, электризованных в коронном разряде / С. Н. Федосов, А. Е. Сергеева, В. И. Солошенко, А. Ф. Бутенко // *Вісник Одеського державного університету*. – 2003. – Т.8, вип. 2. – С. 220–228. – (Фіз.- мат. науки).

Бутенко А. Ф. Твердотільні сенсори на основі тонкоплівкових полімерних сегнетоелектриків з покращеними технічними характеристиками. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – Твердотільна електроніка. – Одеський національний політехнічний університет. – Одеса, 2009.

В роботі проаналізовані особливості використання фізичного явища формування залишкової поляризації для покращення технічних характеристик п'єзо- і піроелектричних сенсорів на основі полімерних сегнетоелектриків типу ПВДФ, сополімеру П(ВДФ-ТФЕ) та композитів ПВДФ-ЦТС і ПВДФ-ВаТіО₃. В якості метода електризації використано коронно-розрядний тріод з вібруючою керуючою сіткою.

Досліджені закономірності формування і релаксації поляризованого стану в різних умовах експлуатації. Виявлені трьохстадійний характер формування поляризації і аномальне зменшення провідності. Доведено, що сформовану в середніх полях неоднорідність поляризації не можна усунути, прикладаючи навіть дуже сильні поля. Показано, що очікуваний теоретично і фактичний час перемикання поляризації розрізняються в 10⁶ разів. Проведено моделювання процесів формування і релаксації поляризації в сенсорах, на підставі якого розроблена технологія електризації і зроблений вибір режимів зарядки сенсорів.

Внаслідок проведеної роботи покращені технічні характеристики сенсорів, а саме п'єзоефіцієнт d_{31} підвищено на 12%, піроелектричний коефіцієнт p на 14%, електромеханічний коефіцієнт зв'язку k_{31} доведено до 13,5% і піродобротність до 3,1 мкКл/(м²·К). Термічний відпал при температурі 70°C перед початком експлуатації сенсорів істотно підвищив термостабільність технічних характеристик.

Ключові слова: сенсори, полімерні сегнетоелектрики, п'єзоефіцієнти, пірокоефіцієнти, ПВДФ, П(ВДФ-ТФЕ), ПВДФ-ЦТС, ПВДФ-ВаТіО₃.

Бутенко А. Ф. Твердотельные сенсоры на основе тонкопленочных полимерных сегнетоэлектриков с улучшенными техническими характеристиками. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника. – Одесский национальный политехнический университет. – Одесса, 2009.

В работе проанализированы особенности использования физического явления формирования остаточной поляризации в полимерных сегнетоэлектриках типа ПВДФ, сополимера П(ВДФ-ТФЕ) и композитов ПВДФ-ЦТС и ПВДФ-ВаТі₃ для создания пьезо- и пироэлектрических сенсоров с улучшенными техническими характеристиками. Разработаны новые методы исследования, такие как метод зарядно-разрядного зондирования релаксационных параметров путем фракционной электризации и метод

разделения гомо- и гетерозаряда по кривым токов деполяризации. В качестве метода электризации исследован и использован коронно- разрядный триод с вибрирующей управляющей сеткой, которая дает важные преимущества перед традиционными методами электризации.

Исследованы закономерности формирования и релаксации поляризованного состояния в разных условиях эксплуатации. Выявлены трехстадийный характер формирования поляризации и аномальное увеличение стабильности потенциала. Установлено, что сформированную в средних полях неоднородность поляризации нельзя улучшить, прикладывая даже очень сильные поля. Впервые выявлено наличие сегнетоэлектрической и электретной компонент поляризации, из которых первая, будучи термодинамически неустойчивой, релаксирует быстрее, чем вторая. Показано, что ожидаемое теоретически и фактическое время переключения поляризации различаются в 10^6 раз, что объяснено накоплением зарядов на межфазных границах. Выявленные закономерности формирования и релаксации поляризованного состояния использованы при разработке технологии изготовления сенсоров на основе полимерных сегнетоэлектриков, особенно режимов и параметров их электризации.

Проведено моделирование процессов формирования и релаксации поляризации в сенсорах для улучшения их рабочих характеристик. На основе модельных расчетов доказана целесообразность дополнить первичную зарядку сенсора в сильном поле несколькими переключениями поляризации. Путем моделирования выявлены причины формирования равномерной поляризации в сильных полях, что позволило обосновать использование сильных полей при электризации сенсоров.

Разработаны и научно обоснованы основные операции создания сенсоров с улучшенными техническими характеристиками на основе полимерных сегнетоэлектриков, изготовлены образцы сенсоров и проведены их испытания. Применение напряженности поляризующего поля порядка $E_p=160$ МВ/м, которое значительно превышает коэрцитивное поле ($E_c=50$ МВ/м) и обеспечивает при первичной электризации пленок равномерное распределение сильной остаточной поляризации; увеличение продолжительности первичной зарядки до 200 сек и применение 4...6 циклов переключения поляризации перед началом сборки и эксплуатации сенсоров позволило повысить величину и стабильность остаточной поляризации, что проявилось в повышении пьезокоэффициента d_{31} на 12%, и пироэлектрического коэффициента на 14%, электромеханического коэффициента связи до 13,5% (против 12% в сенсорах, которые серийно выпускаются,) и пироэлектрической добротности до 3,1 мкКл/(м² К) против 2,7 мкКл/(м² К). Термический отжиг при температуре 70°C перед началом эксплуатации сенсоров существенным образом повысил термостабильность рабочих характеристик.

Изготовленные образцы пьезо- и пироэлектрических сенсоров успешно прошли испытания в разных модельных условиях эксплуатации и показали высокую стабильность рабочих характеристик.

Ключевые слова: полимерные сегнетоэлектрики, поляризация, пироэлектричество, ПВДФ, П(ВДФ-ТФЭ), ПВДФ-ЦТС, ПВДФ -BaTiO₃.

Butenko A. F. Solid state sensors based on thin film polymer ferroelectrics with improved working characteristics. – Manuscript.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the Candidate of Technical Sciences, specialty 05.27.01 – Solid-state electronics. – Odessa National Polytechnical

University. – Odessa, 2009.

The physical phenomenon of the residual polarization forming has been analyzed for improving performance of piezo and pyroelectric sensors based on polymer ferroelectrics like PVDF, copolymer P(VDF-TFE), composites PVDF-PZT and PVDF-BaTiO₃. As a method of electrization, the corona discharge triode with a vibrating grid has been used.

Formation of the polarized state and its relaxation under different conditions have been investigated. For the first time, appearance of three stages and decrease of the apparent conductivity have been revealed. It has been proved that heterogeneity formed in the middle polarization field can not be corrected even if very strong field are applied. It was shown that the theoretically expected and the actual switching time differ in 10⁶ times. Modeling of the polarization formation and the relaxation in sensors has been used for developing the electrization technology and selection of charging regimes for the sensors.

As a result of the study, performance of the sensors has been improved, namely piezocoefficient d_{31} increased by 12%, the pyroelectric coefficient by 14%, the mechanical to electric conversion factor k_{31} reached 13.5% and the pyroelectric Q -factor 3.1 mC/(m²·K). Thermal annealing at temperature of 70 °C before starting the operation of the sensors significantly increases the thermal stability performance.

Key words: sensors, polymer ferroelectric, piezoelectric coefficient, pyroelectric coefficient, PVDF, P(VDF-TFE), PVDF-PZT, PVDF-BaTiO₃.