

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-07-109-120

УДК 539.32; 537.226.4

Исследование стабильности свойств акустооптических преобразователей на основе пленок поливинилиденфторида при воздействии внешних факторов

АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ ОСИПКОВ¹, МСТИСЛАВ ОЛЕГОВИЧ МАКЕЕВ²,
ВИТАЛИЙ ИГОРЕВИЧ СОЛОДИЛОВ³, КОНСТАНТИН МИХАЙЛОВИЧ МОИСЕЕВ⁴,
ПАВЕЛ АНДРЕЕВИЧ МИХАЛЕВ⁵, КАМИЛА ТУРЕККАНОВНА МАКАРОВА⁶,
ДАНИЛА ПЕТРОВИЧ ЕМАНОВ⁷, БОГДАН АЛЕКСАНДРОВИЧ ПАРШИН⁸,
МАРИЯ АНТОНОВНА ХРОМОВА⁹

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9}Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

^{2, 5}Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

¹osipkov@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>

²m.makeev@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8945-3919>

³vital-yo@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4606-8564>

⁴k.moiseev@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8753-7737>

⁵pamikhalev@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0672-4627>

⁶kamila.makarova.2016@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2808-5600>

⁷emanov2001@yandex.ru

<https://orcid.org/0009-0003-7798-9785>

⁸parshbgal@bmstu.ru

<https://orcid.org/0009-0000-9787-6831>

⁹marykhromova3@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>

Аннотация

Предмет исследования. Акустооптический преобразователь на основе пленки поливинилиденфторида с нанесенными на обе ее поверхности прозрачными электродами из оксида индия-олова. **Цель работы.** Определение стабильности механических, пьезоэлектрических и оптических свойств акустооптических преобразователей на основе пленки поливинилиденфторида с нанесенными на обе ее поверхности прозрачными электродами из оксида индия-олова при ее изготовлении и эксплуатации в условиях воздействия пониженной и повышенной температур. **Метод.** Измерение механических характеристик образцов при растяжении в двух направлениях вытяжки (вдоль и поперек направления вытяжки полимерной пленки) при комнатной температуре. Исследование методом динамического механического анализа в температурном диапазоне от 30 до 180 °С. Измерение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} при температурном воздействии в диапазоне от –40 до +80 °С методом, основанным на измерении индуцируемого заряда на поверхности электродов, сгенерированного импульсным силовым воздействием при падении шарика. Измерение коэффициента пропускания в видимом диапазоне длин волн от 380 до 780 нм и расчет коэффициента светопропускания. **Основные результаты.** Собран экспериментальный стенд, позволяющий проводить измерение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} в широком диапазоне температур. Получены результаты механических испытаний при статическом

и динамическом нагружении пленки поливинилиденфторида до и после нанесения электродов из оксида индия-олова. Определены температурные зависимости коэффициента d_{33} такой структуры в диапазоне температур от -40 до $+80$ °С, а также приведены результаты измерения оптических свойств образцов после воздействия пониженной и повышенной температур. **Практическая значимость.** На основе полученных зависимостей выработаны рекомендации к условиям эксплуатации и хранения акустооптических устройств на основе исследуемых структур, а также технологическим режимам их изготовления.

Ключевые слова: акустооптический преобразователь, поливинилиденфторид, пьезоэлектрические коэффициенты, механические характеристики, температурная зависимость, оптические свойства, оксид индия-олова

Благодарность: работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2022-0007).

Ссылка для цитирования: Осипков А.С., Макеев М.О., Солодилов В.И., Моисеев К.М., Михалев П.А., Макарова К.Т., Еманов Д.П., Паршин Б.А., Хромова М.А. Исследование стабильности свойств акустооптических преобразователей на основе пленок поливинилиденфторида при воздействии внешних факторов // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 7. С. 109–120. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-07-109-120>

Коды OCIS: 160.1050, 160.5470

Stability of acousto-optical converter properties based on polyvinylidene fluoride films under external influence

ALEXEY S. OSIPKOV¹, MSTISLAV O. MAKEEV², VITALIY I. SOLODILOV³,
KONSTANTIN M. MOISEEV⁴, PAVEL A. MIKHALEV⁵, KAMILA T. MAKAROVA⁶,
DANIIL P. EMANOV⁷, BOGDAN A. PARSHIN⁸, MARIIA A. KHROMOVA⁹

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9}Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

^{2, 5}Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

³N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹osipkov@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>

²m.makeev@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8945-3919>

³vital-yo@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4606-8564>

⁴k.moiseev@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8753-7737>

⁵pamikhalev@bmstu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0672-4627>

⁶kamila.makarova.2016@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2808-5600>

⁷emanov2001@yandex.ru

<https://orcid.org/0009-0003-7798-9785>

⁸parshbgal@bmstu.ru

<https://orcid.org/0009-0000-9787-6831>

⁹marykhromova3@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>

Abstract

Subject of study. Acousto-optical modulator based on a polyvinylidene fluoride film with transparent indium tin oxide electrodes deposited on both its surfaces. **Aim of study.** Study of the stability of mechanical, piezoelectric and optical properties of acousto-optical modulators based on polyvinylidene fluoride film with indium tin oxide electrodes during its manufacture and operation under conditions of exposure to low and high temperatures. **Method.** Measurement of the mechanical characteristics of samples under tension at room temperature for two drawing directions (along and across the direction of drawing of the polyvinylidene fluoride film); study by dynamic mechanical analysis under isothermal conditions and at temperature range from 30 to 180 °С; measurement of the piezoelectric coefficient d_{33} under temperature influence in the range from -40 to $+80$ °С by a method based on measuring the induced charge on the surface of the electrodes generated by a pulsed

force effect when a ball falls; measurement of transmittance in the visible wavelength range from 380 to 780 nm and calculation of light transmittance coefficient. **Main results.** An experimental measurement cell has been created that makes it possible to measure the piezoelectric coefficient d_{33} in a wide temperature range, the results of mechanical tests under static and dynamic loading of the polyvinylidene fluoride film before and after deposition of indium tin oxide electrodes have been obtained, the temperature dependences of the coefficient d_{33} have been obtained for the such structure in the temperature range from -40 to $+80$ °C, results of measuring the optical properties of samples after exposure to low and high temperatures were obtained. **Practical significance.** Based on the obtained data, recommendations were developed for the operating and storage conditions of acousto-optic devices based on the structures under study, as well as technological modes for its manufacturing.

Keywords: acousto-optical modulator, polyvinylidene fluoride, piezoelectric coefficients, mechanical characteristics, temperature dependence, optical properties, indium tin oxide

Acknowledgment: the research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme coefficient № FSN-2022-0007).

For citation: Osipkov A.S., Makeev M.O., Solodilov V.I., Moiseev K.M., Mikhalev P.A., Makarova K.T., Emanov D.P., Parshin B.A., Khromova M.A. Stability of acousto-optical converter properties based on polyvinylidene fluoride films under external influence [in Russian] // *Opticheskii Zhurnal*. 2024. V. 91. № 7. P. 109–120. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-07-109-120>

OCIS codes: 160.1050, 160.5470

ВВЕДЕНИЕ

Среди сегнетоэлектрических полимеров, которые относятся к классу органических кристаллических материалов, наибольший интерес в настоящее время представляют поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры, например, с тетрафторэтиленом или трифторэтиленом. Широкие перспективы использования таких пленок в различных областях науки и техники [1–4] обусловлены наибольшими значениями их пьезо- и пьезоэлектрического коэффициентов по сравнению с другими полимерными сегнетоэлектриками, их гибкостью и высокой технологичностью, что позволяет изготавливать пленки в рулонном виде, прозрачностью, отличными изоляционными свойствами, высокой химической стойкостью и ударной вязкостью, биосовместимостью [4]. Схожесть импеданса таких пленок с импедансом воды и человеческого тела дает существенное преимущество перед керамикой при их использовании в гидрофонах и медицине. Все это определяет сегодня высокий потенциал применения пленок на основе ПВДФ и функциональных структур на их основе в устройствах нового типа гибкой гибридной электроники, различных датчиках, преобразователях энергии, устройствах хранения информации [5–10].

Нанесение на данные пленки прозрачных электродов, например, из оксида индия-оло-

ва (ИТО) [11] формирует, по сути, завершенное устройство и позволяет создавать гибкие прозрачные источники звука [12], подэкранные сенсоры, а также различного рода акустооптические (АО) преобразователи (модуляторы). Изготовление и эксплуатация таких преобразователей часто связана с воздействием на структуру ИТО-ПВДФ-ИТО разнообразных внешних воздействующих факторов. В первую очередь это термомеханические нагрузки, связанные с механическими деформациями и температурным воздействием в процессе эксплуатации либо при нанесении на пленку электропроводящих слоев.

Данная работа посвящена исследованию термомеханических и пьезоэлектрических свойств АО преобразователей на основе структуры ИТО-ПВДФ-ИТО. В работе приведены сравнительные результаты испытаний пленки ПВДФ до и после нанесения электродов из ИТО на однократное растяжение, ее динамический механический анализ, результаты измерения оптических характеристик и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} при различных температурных воздействиях.

Измерение коэффициента d_{33} представляет интерес, поскольку чувствительный элемент большого числа преобразователей, таких как пьезоэлектрические резонаторы, сенсоры (например, сканер отпечатка пальца [13]), вибрационные контролеры, осуществляющие

виброизоляцию за счет перевода периодического сжатия в электричество, АО преобразователи [14] и др., расположен так, что деформация структуры происходит вдоль оси поляризации [15–16]. В литературе приводятся две группы методов измерения пьезоэлектрических коэффициентов, в частности d_{33} , применительно к тонким полимерным пленкам. Методы первой группы базируются на прямом или обратном пьезоэффекте: емкостной метод, измерение деформации с использованием интерферометра Майкельсона, измерение индуцированного заряда с поверхности электродов образца, измерения резонанса и антирезонанса [17]. Методы второй группы основаны на измерении изменения параметров кристаллической решетки при воздействии электрического поля [18]. Вместе с тем техническая реализация данных методов затрудняет проведение измерений при температурном воздействии в широком диапазоне температур, а в литературе в основном встречаются данные измерений при нагреве образцов.

Для измерения d_{33} был выбран метод, основанный на измерении индуцируемого заряда на поверхности электродов, сгенерированного импульсным силовым воздействием при падении шарика вследствие прямого пьезоэффекта [19], а также изготовлен стенд, позволяющий проводить измерение данного коэффициента в широком диапазоне температур.

Цель работы состоит в определении стабильности механических, пьезоэлектрических и оптических свойств АО преобразователей на основе пленки ПВДФ с нанесенными на обе ее поверхности прозрачными электродами из ИТО при ее изготовлении и эксплуатации в условиях воздействия пониженной и повышенной температур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования является пленочная структура ИТО-ПВДФ-ИТО АО преобразователя (рис. 1а), состоящая из моноориентированной поляризованной пленки гомополимера ПВДФ толщиной 50 мкм, на обе стороны которой нанесено оптически прозрачное электропроводящее ИТО-покрытие толщиной 98 нм с удельным поверхностным сопротивлением 190 Ом/кв. В работе использовалась пленка PVDF-P00050 производства компании *PolyK*

(*State College, PA, USA*), полученная методом экструзии из расплава и поляризованная в коронном разряде, с заявленным значением коэффициента d_{33} 20–26 пКл/Н.

Слой ИТО нанесен методом реактивного магнетронного нанесения из двух металлических (Sn и In) мишеней в среде кислорода на установке квадрупольного магнетронного распыления серии QUADRA (ООО НПФ «Элан-Практик», Россия). Стоит учесть, что при нанесении покрытия полимерная пленка медленно нагревалась в течение 10 мин с 60 до 100 °С, находилась при данной температуре в течение 7 мин в процессе осаждения слоя ИТО, после чего медленно охлаждалась.

Для проведения механических испытаний изготавливались образцы в виде полосок исходной пленки ПВДФ и пленки с нанесенным на обе стороны покрытием шириной 5 мм и длиной рабочей части 10 мм. Вырезка образцов (рис. 1б) осуществлялась вдоль (направление 0°) и поперек (направление 90°) направления вытяжки материала.

Механические характеристики образцов при растяжении определялись на испытательной машине Z100 (*Zwick, Германия*) при комнатной температуре в двух направлениях вытяжки. Образцы также исследовались методом динамического механического анализа (ДМА) на оборудовании DMA 242 E *Artemis* (*NETZSCH, Германия*) в изотермических ус-

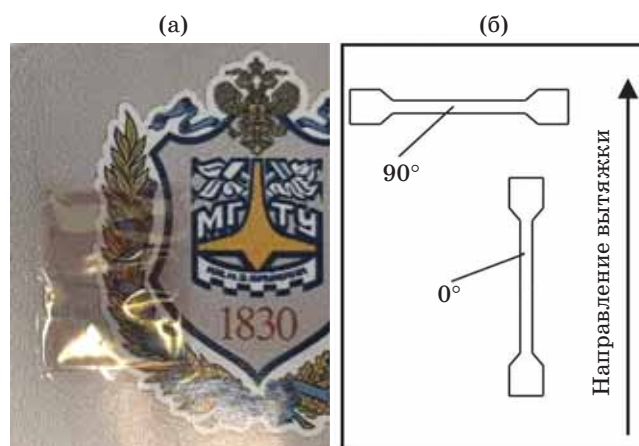


Рис. 1. Изображение пленочной структуры ИТО-ПВДФ-ИТО (а) и схема вырезки образцов для механических испытаний (б)

Fig. 1. (a) Image of the polyvinylidene fluoride films with transparent indium tin oxide electrodes and (b) the scheme of sample cutting for mechanical testing

ловиях при температуре 30 °С в частотном диапазоне от 0,25 до 100 Гц, а также на частоте 1 кГц в температурном диапазоне от 28 до 160 °С со скоростью нагрева 2 град/мин. В процессе измерения определялись модуль упругости E' и тангенс угла механических потерь $\text{tg}\delta$.

Измерение пьезоэлектрического коэффициента d_{33} методом падающего шарика (МПШ) основано на генерации заряда на электродах образца под действием силы падающего шарика. Пьезоэлектрический модуль определяется отношением сгенерированного заряда q к силе удара шарика F

$$d_{33} = q/F.$$

Силу удара можно определить либо через упругое взаимодействие шарика и плоскости путем решения задачи Герца [20], либо (что и было использовано в данной работе) через второй закон Ньютона в импульсной форме. В этом случае выражение для силы можно записать следующим образом:

$$F = m\sqrt{2gh}/t_i,$$

где m — масса шарика, g — ускорение свободного падения, h — высота, t_i — время воздействия импульса.

Для реализации данного метода был спроектирован и изготовлен стенд (рис. 2а), включающий измерительную ячейку, которая может быть помещена, например, в камеру тепла и холода, осциллограф UPO1102CS (UNI-T, Китай) и зарядовый усилитель ZET440 (ZETLAB, Россия), в схеме которого присутствует эталонный конденсатор, что избавляет от учета электрической емкости образца и соединительного кабеля при измерении заряда. Измерительная ячейка представляет собой полый стальной цилиндр с крышкой (заземленный электрод), в центре которого находится измерительный электрод, изолированный от стенок цилиндра фторопластовым кольцом (рис. 2б). Для контроля температуры измеряемого образца в ячейку встроен терморезистор, подключенный к измерителю-регулятору температуры ТРМ202 (компания ОВЕН, Россия). Измерения пьезоэлектрического коэффициента проводились в диапазоне

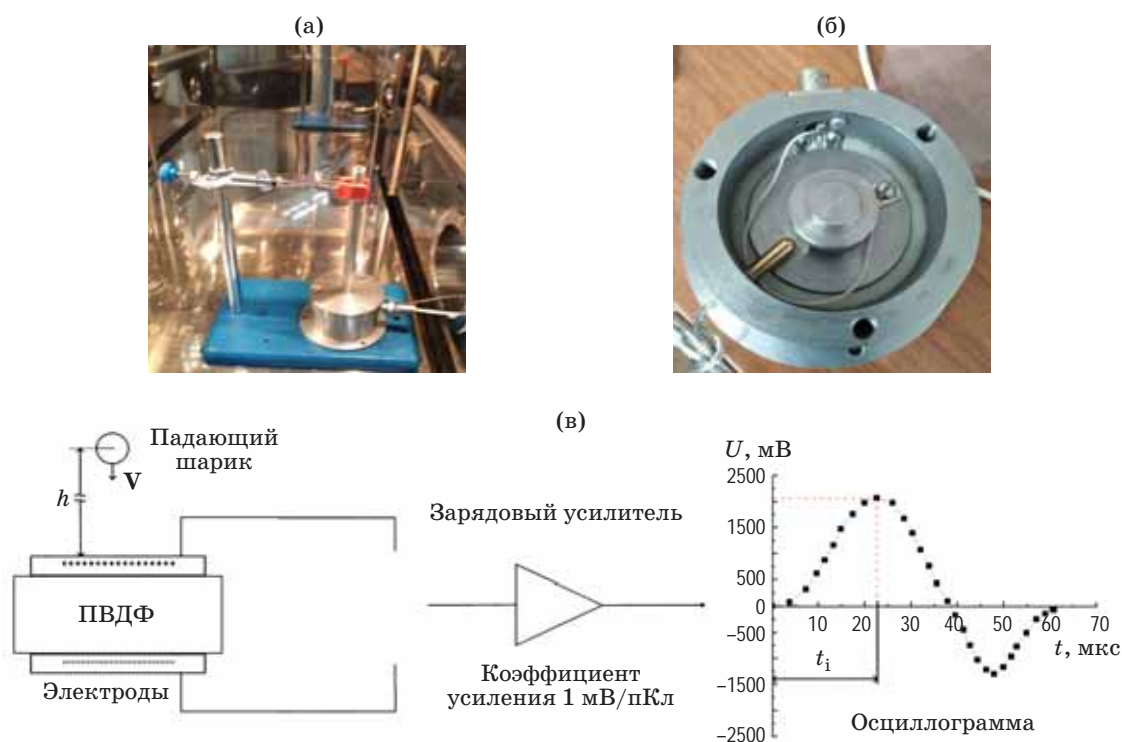


Рис. 2. Внешний вид измерительного стенда, установленного в климатическую камеру (а), измерительная ячейка (б) и схема измерений (в)

Fig. 2. (a) Photo of the measurement cell installed in the climate test chamber, (б) measurement cell, and (в) measurement scheme

от -40 до $+80$ °C в камере тепла и холода WK 340/70 (Weiss, Германия), по три измерения при каждой температуре. Кроме того, осуществлялось измерение при комнатной температуре после выдержки образцов в каждой температурной точке методом Берлинкура [21], реализованном в установке YE2730A (Sinocera Piezotronics, Китай) при калиброванной нагрузке $0,25$ Н и частоте 110 Гц.

Для обеспечения требуемой высоты и вертикальности падения шарика использованы металлические трубки разной длины для изменения силы удара. Индуцированный заряд определяется по амплитуде импульса напряжения на осциллограмме, а время удара t_1 — по полуширине этого импульса (рис. 2в).

Также проводилось измерение коэффициента пропускания в видимом диапазоне длин волн от 380 до 780 нм на спектрофотометре UV-3600i Plus (Shimadzu, Япония) с шагом 5 нм при нормальном падении света на образец. По результатам измерений определялся коэффициент светопропускания в указанном диапазоне длин волн в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ Р 54164-2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изменение модуля упругости E' пленок ПВДФ с ростом частоты приложения нагрузки представлено на рис. 3. Во всех случаях модуль упругости мало меняется в диапазоне частот от $0,25$ до 100 Гц (изменение значений E' составляет не более 5%). При этом модуль упругости чистых пленок ПВДФ во всем указанном частотном диапазоне выше модуля упругости пленок ИТО-ПВДФ-ИТО на 15% .

Кроме того, модули упругости образцов, испытанных в направлениях вытяжки 0 и 90° , отличаются примерно на 15% , что подтверждается результатами квазистатических испытаний и обусловлено молекулярной ориентацией полимера в направлении вытяжки.

На рис. 4 представлены типичные диаграммы нагружения пленок ПВДФ с покрытием и без него. В направлении 0° исследованные образцы обладают идентичными диаграммами нагружения: в обоих случаях напряжения при малых деформациях растут упруго, а после достижения деформации $1,5\%$ пленки начинают необратимо деформироваться. При деформации около 3% (напряжение около 50 МПа)

наблюдается небольшая площадка текучести с дальнейшим ростом напряжений при росте деформации вплоть до разрушения образца.

Диаграммы растяжения образцов в направлении 90° значительно отличаются. Так же, как и в предыдущем случае, до достижения относительного удлинения $1,5\%$ образцы с покрытием и без него деформируются упруго. При дальнейшем росте деформации наблюдается максимум напряжений, соответствующий временной прочности материала, значение которой примерно соответствуют «пределу текучести» образцов в направлении 0° . Далее наблюдаются падение напряжений до уровня 20 – 25 МПа и рост удлинения до момента разрушения образцов.

Временная прочность σ_{cl} образцов с покрытием и без него в направлении 0° практически не меняется, однако значительно отличается в зависимости от направлений ориентации (почти в шесть раз больше в направлении 0°). Такая разница в значениях временной прочности свидетельствует о высокой степени ориентации пленки. Аналогично изменяется прочность при растяжении. О высокой степени ориентирования пленки свидетельствует ее деформация, соответствующая временной прочности и прочности при разрушении. Так, деформация исходной пленки при разрушении ε_{cl} в зависимости от ее ориентации отличается практически в пять раз ($22,4$ и 100% соответственно при направлениях вытяжки материала 0 и 90°). И если нанесение покрытия почти не меняет ε_{cl} в ориентации 0° , в перпендикулярном направлении ε_{cl} снижается до 20% . Такое резкое снижение деформативности в перпендикулярном направлении ориентации можно связать со структурными изменениями пленки при нагреве в процессе нанесения покрытия [22].

Модуль упругости исходной пленки при статическом растяжении в обоих направлениях составил около $3,1$ ГПа, а после нанесения ИТО снизился до $2,87$ ГПа в направлении 0° и увеличился до $3,47$ ГПа в направлении 90° . Следует отметить, что модули упругости, измеренные методом ДМА и в условиях квазистатического нагружения, отличаются в направлениях 0 и 90° соответственно на 10 и на 20% .

Анализ пленок ПВДФ до и после нанесения покрытия методом ДМА в температурном

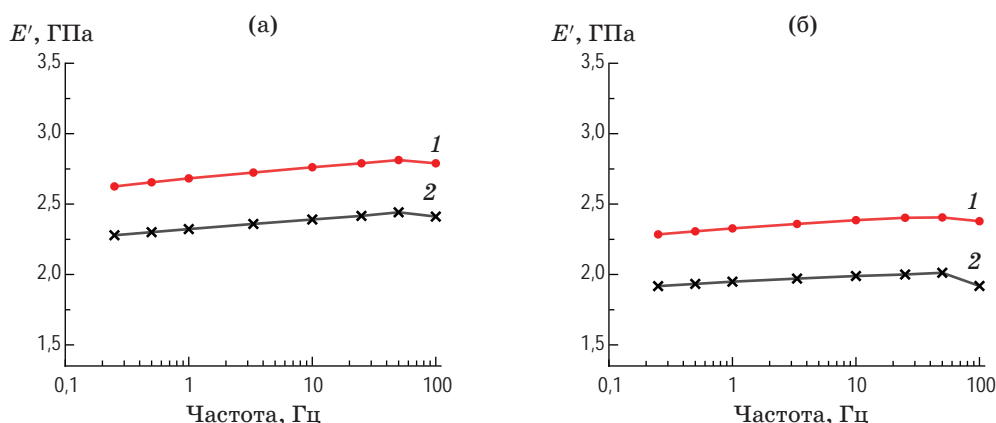


Рис. 3. Изменение модуля упругости E' в направлении 0° (1) и в направлении 90° (2) с ростом частоты приложения нагрузки исходной пленки ПВДФ (а) и пленки с ИТО-электродами (б)

Fig. 3. The change in the modulus of elasticity, E' , towards (1) 0° and (2) 90° , depends on load application frequency for both (a) the original polyvinylidene fluoride film and (b) the film with ITO electrodes

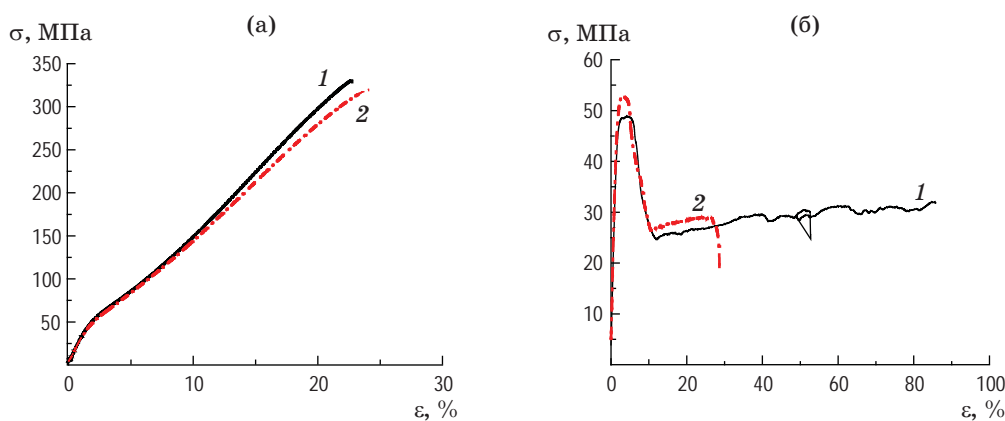


Рис. 4. Типичные диаграммы нагружения исходной пленки ПВДФ (1) и пленки с ИТО-электродами (2) в направлении 0° (а) и 90° (б)

Fig. 4. Typical load diagrams for both (1) the original polyvinylidene fluoride film and (2) the film with ITO electrodes towards (a) 0° and (б) 90°

диапазоне от 30 до 180 °С (рис. 5) показывает характерное для этих материалов поведение динамического модуля упругости E' , которое практически не изменяется после нанесения слоя ИТО.

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ пленок, начиная с 50 °С, демонстрируют характерный для ПВДФ релаксационный процесс (α_c -процесс [23]), связанный с молекулярным движением в промежуточной зоне между аморфной и кристаллической фазами либо дефектами кристаллов. Ввиду того, что подвижность, соответствующая α_c -процессу, является структурно чувствительной, кривые $\text{tg}\delta$ отличаются

в направлениях вытяжки 0 и 90° по значению и температуре максимума. После осаждения слоя ИТО можно отметить увеличение механических потерь и появление локального максимума на кривой $\text{tg}\delta$ в направлении 0° (близок к максимуму кривой $\text{tg}\delta$ исходной пленки ПВДФ в направлении 90°), что, вероятно, свидетельствует о некоторых структурных превращениях в полимерной пленке при нанесении покрытия.

При отработке методики измерения пьезоэлектрического коэффициента методом МПШ на установке УЕ2730А при комнатной температуре проведены сравнительные измерения d_{33} структур ИТО-ПВДФ-ИТО и Си-

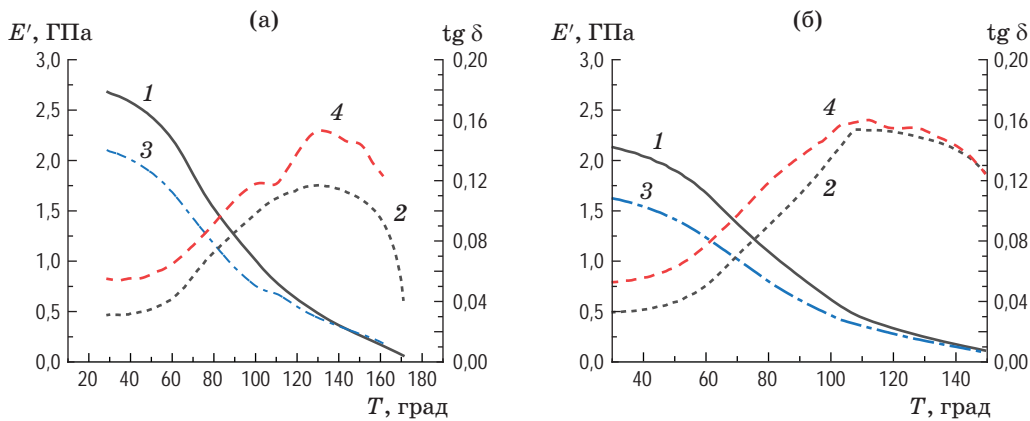


Рис. 5. Характерные температурные зависимости динамического модуля упругости E' и (1, 3) тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (2, 4) исходной пленки ПВДФ (кривые 1, 2) и пленки с ИТО-электродами (кривые 3, 4) в направлении 0° (а) и 90° (б)

Fig. 5. Typical temperature dependencies of the dynamic modulus of (1, 3) elasticity E' and (2, 4) the tangent of the mechanical loss angle $\text{tg } \delta$ for both (curves 1 and 2) the original polyvinylidene fluoride film and (curves 3 and 4) the film with ITO electrodes towards (a) 0° and (b) 90°

ПВДФ-Си (референсные образцы). Для создания последней на ту же пленку ПВДФ методом магнетронного распыления нанесены медные электроды толщиной 500 нм. Средние значения d_{33} образцов с медными электродами оказались на 7,5% ниже, чем у образцов ИТО-ПВДФ-ИТО (21,05 и 22,75 пК/Н). Это обусловлено, вероятно, различным температурным воздействием на образец в процессе нанесения проводящих покрытий, однако значения d_{33} обеих структур соответствуют заявленным производителями характеристикам. При этом погрешность измерения варьируется от 3 до 9% (таблица). Похожая погрешность измерения оказалась при измерении d_{33} методом МПШ при комнатной температуре (до 10%). При температурном воздействии данная погрешность увеличилась в отдельных температурных точках до 30%, однако этого оказалось вполне достаточно для выявления зависимостей пьезоэлектрического коэффициента от температуры, а также его изменения после температурного воздействия (рис. 6).

Можно отметить, что пьезоэлектрический коэффициент практически не меняется после выдержки образцов при температурах от отрицательных значений вплоть до 50°C , после чего d_{33} начинает снижаться, что хорошо согласуется с литературными данными [24–25] и связано с отмеченными выше релаксационными процессами в полимерном материале.

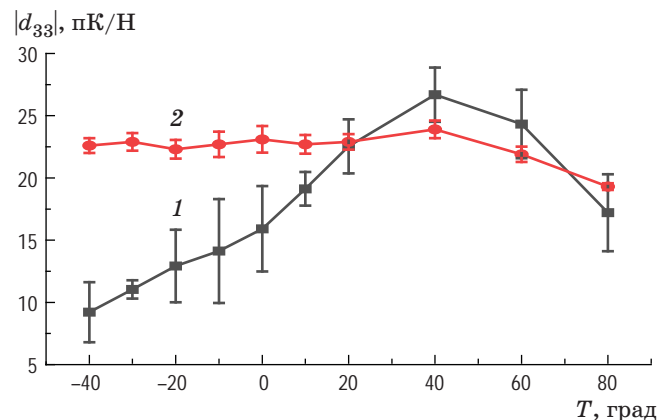


Рис. 6. Зависимости пьезоэлектрического отклика структуры ИТО-ПВДФ-ИТО при воздействии (кривая 1, измерение методом МПШ) и после него (кривая 2, измерение методом Берлинкура) температуры

Fig. 6. Piezoelectric response of the polyvinylidene fluoride film with ITO electrodes (curve 1, measurement by Falling ball method) under action and (curve 2, measurement by Berlincourt method) after action of temperature

При этом происходит частичная деполяризация сегнетоэлектрического материала.

Поведение температурной зависимости d_{33} также обусловлено свойствами материала полимерной пленки. Пьезоэлектрические свойства монотонно возрастают с повышением температуры от -40 до $+40^\circ\text{C}$, после чего d_{33} начинает снижаться в связи с процессом де-

Результаты измерений пьезоэлектрического коэффициента d_{33} при комнатной температуре
 The measurements result of the piezoelectric coefficient d_{33} at room temperature

№ образца	Тип электрода	d_{33} , пКл/Н (УЕ2730А)		d_{33} , пКл/Н (МПШ)	
		Среднее значение	Погрешность, %	Среднее значение	Погрешность, %
1	ITO	23,5	6,93	23,24	7,28
2	ITO	23,7	3,40	23,85	4,34
3	ITO	24,0	4,57	24,61	8,97
4	ITO	22,3	5,26	22,54	9,6
5	ITO	22,0	3,66	22,84	8,2
6	ITO	21,0	7,98	21,24	5,02
7	Cu	20,9	9,07	21,37	7,34
8	Cu	20,8	7,76	20,36	9,21
9	Cu	20,4	4,56	19,6	10,2
10	Cu	22,0	5,40	22,59	7,15
11	Cu	21,2	6,58	20,9	4,39
12	Cu	21,0	7,98	21,48	8,27

поляризации пленки, что согласуется с литературными данными [26]. Снижение пьезоэлектрического отклика при понижении температуры также связано с релаксационным процессом (α_a -процесс), обусловленным движением сегментов макромолекул в аморфных областях ПВДФ при переходе из стеклообразного в высокоэластичное состояние. При этом на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдается еще один максимум в районе $-40\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующий точке стеклования [23, 27].

Стоит учесть, что при ударах шарика о поверхность испытуемого образца происходит некоторое повреждение проводящего слоя, соприкасающегося с шариком (рис. 7). Вместе с тем повторные измерения пьезоэлектрического модуля методом МПШ, в том числе после воздействия, например, пониженной температуры, не показали существенного изменения измеренных значений пьезоэлектрического модуля, что говорит о том, что отмеченные повреждения носят несущественный характер.

На рис. 8 приведены характерный коэффициент пропускания в видимом диапазоне длин волн и коэффициент светопропускания в зависимости от температуры, при которой выдерживалась структура ITO-ПВДФ-ITO. Воздействие повышенной температуры не приводит к значимому изменению прозрачности

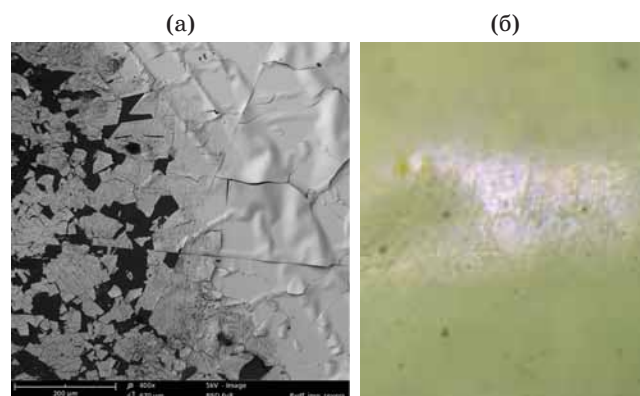


Рис. 7. Изображения поверхности пленки ПВДФ с нанесенными электродами после измерения d_{33} методом МПШ. Образец с медными электродами, изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии (а), образец с ITO-электродами, изображение получено методом оптической микроскопии (б)

Fig. 7. Surface images of the polyvinylidene fluoride film with ITO electrodes after d_{33} measurement using the Falling ball method. (a) Sample with copper electrodes, image obtained by scanning electron microscopy, (b) sample with ITO electrodes, image obtained by optical microscopy

исследуемых образцов. Отличие коэффициентов светопропускания лежит в пределах погрешности измерения, обусловленной неоднородностью оптических свойств образцов

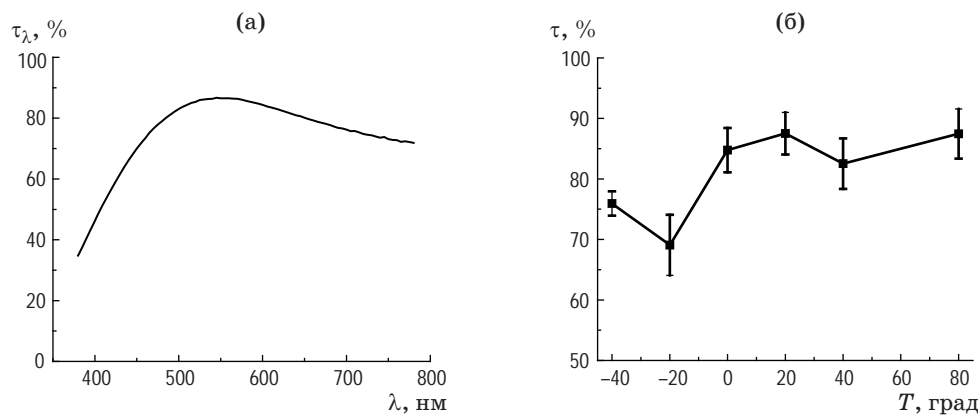


Рис. 8. Характерный коэффициент пропускания τ_λ структуры ИТО-ПВДФ-ИТО в видимом диапазоне длин волн (а) и зависимость коэффициента светопропускания от температуры выдержки образцов (б)

Fig. 8. (a) The typical transmittance coefficient τ of the polyvinylidene fluoride film with ITO electrodes in the visible wavelength range and (б) the dependence of the light transmittance coefficient on the sample exposure temperature

по площади. Воздействие пониженной температуры приводит к ухудшению прозрачности пленок примерно на 10–15%. Вероятно, это связано с деградацией ИТО-покрытий и появлением дефектов в приконтактной области между ИТО и пленкой ПВДФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований обнаружено, что нанесение ИТО-покрытия на пленку ПВДФ снижает модуль упругости примерно на 15% в обоих направлениях ориентации пленки при сохранении этой разницы во всем диапазоне частот (0,25–100 Гц). Кроме того, нанесение покрытия влияет на деформативность пленки в направлении 90° (снижение деформативности в пять раз), что обусловлено, вероятно, нагревом при напылении и, как следствие, структурными превращениями, что подтверждают температурные зависимости $\text{tg}\delta$.

Обобщая данные механических испытаний, можно сказать, что нанесение покрытия на пленку не оказывает большого влияния на ее упруго-прочностные свойства, если учитывать тот факт, что акустико-оптическую структуру ИТО-ПВДФ-ИТО предполагается эксплуатировать в области упругих деформаций.

Результаты измерения пьезоэлектрических свойств структуры ИТО-ПВДФ-ИТО методом, ос-

нованным на измерении индуцируемого заряда на поверхности электродов, сгенерированного импульсным силовым воздействием при падении шарика, с использованием разработанного для его реализации стенда показали, что погрешность измерения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} при комнатной температуре не превышает 10%, что соотносится с погрешностью измерения методом Берлинкура на установке УЕ2730А. Разработанный стенд позволяет проводить измерение данного коэффициента в широком диапазоне температур с погрешностью, не превышающей 30%.

Полученные температурные зависимости коэффициента d_{33} структуры ИТО-ПВДФ-ИТО и результаты измерения оптических свойств позволяют выбирать температурные условия эксплуатации и хранения АО устройств на ее основе. В частности, эксплуатация таких устройств при отрицательных температурах ведет к снижению пьезоэлектрического отклика до 40 и 60% при температурах соответственно -20 и -40 °C, а также к ухудшению прозрачности пленок примерно на 10–15%. Кроме того, при выборе технологических режимов нанесения покрытий или условий эксплуатации подобных устройств не следует нагревать пленки выше 60 °C для предотвращения необратимого снижения пьезоэлектрического отклика, возникающего при повышенных температурах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кочервинский В.В. Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо- и пироактивностью // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 4. С. 383–388. Kochervinskii V.V. The properties and applications of fluorine-containing polymer films with piezo- and pyroactivity // *Russ. Chem. Rev.* 1994. V. 63. P. 367–371. <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n04ABEH000090>
2. Kim K.L., Wonho L., Sun K.H., et al. Epitaxial growth of thin ferroelectric polymer films on graphene layer for fully transparent and flexible nonvolatile memory // *Nano. Lett.* 2016. V. 16. № 1. P. 334–340. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03882>
3. Chen X., Han X., Qun-Dong S. PVDF-based ferroelectric polymers in modern flexible electronics // *Adv. Electron. Mater.* 2017. V. 5. № 5. P. 1600460. <https://doi.org/10.1002/aeml.201600460>
4. Mohammadpourfazel S., Arash S., Ansari A., et al. Future prospects and recent developments of polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric polymer; fabrication methods, structure, and electro-mechanical properties // *RSC Adv.* 2023. V. 13. № 1. P. 370–387. <https://doi.org/10.1039/d2ra06774a>
5. Han X., Chen X., Tang X., et al. Flexible polymer transducers for dynamic recognizing physiological signals // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. № 21. P. 3640–3648. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600008>
6. Wang X., Yang B., Liu J., et al. A flexible triboelectric-piezoelectric hybrid nanogenerator based on P(VDF-TrFE) nanofibers and PDMS/MWCNT for wearable devices // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 36409. <https://doi.org/10.1038/srep36409>
7. Lu L., Ding W., Liu J., et al. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators // *Nano Energy.* 2020. V. 78. P. 105251. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105251>
8. Tripathi A.K., Van Breemen A.J., Shen J., et al. Multilevel information storage in ferroelectric polymer memories // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. № 36. P. 4146–4151. <https://doi.org/10.1002/adma.201101511>
9. Shin K.Y., Lee J.S., Jang J. Highly sensitive, wearable and wireless pressure sensor using free-standing ZnO nanoneedle / PVDF hybrid thin film for heart rate monitoring // *Nano Energy.* 2016. V. 22. P. 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.012>
10. Makeev M.O., Osipkov A.S., Batshev V.I., et al. Investigation of the phase delay of radiation by a transparent ferroelectric polymer film // *J. Phys. Conf. Ser.* V. 2127. № 1. P. 012048. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2127/1/012048>
11. Minami T., Sonohara H., Kakumu T., et al. Physics of very thin ITO conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* 1995. V. 270. № 1–2. P. 37–42. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06889-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06889-9)
12. Sugimoto T., Ono K., Ando A., et al. PVDF-driven flexible and transparent loudspeaker // *Appl. Acoust.* 2009. V. 70. № 8. P. 1021–1028. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2009.03.007>
13. Xin Y., Li X., Tian H., et al. A fingerprint sensor based on PVDF film for a manipulator // *Integr. Ferroelectr.* 2017. V. 183. № 1. P. 91–99. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1375819>
14. Osipkov A., Makeev M., Konopleva E., et al. Optical transparent and highly conductive electrodes for acousto-optical devices // *Materials.* 2021. V. 14. № 23. P. 7178. <https://doi.org/10.3390/ma14237178>
15. Meng N., Ren X., Zhu X., et al. Multiscale understanding of electric polarization in poly(vinylidene fluoride)-based ferroelectric polymers // *J. Mater. Chem. C.* V. 8. № 46. P. 16436–16442. <https://doi.org/10.1039/d0tc04310a>
16. Yuan X., Gao X., Yang J., et al. The large piezoelectricity and high power density of a 3D-printed multi-layer copolymer in a rugby ball-structured mechanical energy harvester // *Energy Environ. Sci.* V. 13. № 1. P. 152–161. <https://doi.org/10.1039/c9ee01785b>
17. Шарапов В.М., Мусиенко М.П., Шарапова Е.В. Пьезоэлектрические датчики / Под ред. Шарапова В.М. М.: Техносфера, 2006. 632 с. Sharapov V.M., Musienko M.P., Sharapova E.V. Piezoelectric sensors [in Russian] / Ed. Sharapov V.M. Moscow: "Technosfera" Publ., 2006. 632 p.
18. Avanci L.H., Cardoso L.P., Girdwood S.E., et al. Piezoelectric coefficients of mNA organic nonlinear optical material using synchrotron X-ray multiple diffraction // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. № 24. P. 5426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5426>
19. Котлярский Л.Б., Школьник И.Э. Определение пьезомодуля методом падающего шарика // *Акустический журнал.* 1963. Т. 9. № 2. С. 238–239. Kotlyarskii L.B., Shkol'nik I.E. Determination of piezomodulus by a falling ball method [in Russian] // *Akusticheskij Zhurnal.* 1963. V. 9. № 2. P. 238–239.
20. Браун Э.Д., Буяновский И.А., Воронин Н.А. и др. Современная трибология: итоги и перспективы / Под ред. Фролова К.В. М: ЛКИ, 2008. 480 с. Braun E.D., Buyanovsky I.A., Voronin N.A., et al. Modern tribology: Results and prospects [in Russian] / Ed. Frolov K.V. Moscow: LKI Publ., 2008. 480 p.
21. Stewart M. Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. 290 p.
22. Solodilov V., Kochervinskii V., Osipkov A., et al. Structure and thermomechanical properties of polyvinylidene fluoride film with transparent indium tin oxide electrodes // *J. Polym.* 2023. V. 15. № 6. P. 1483. <https://doi.org/10.3390/polym15061483>
23. Дмитриев И.Ю., Гладченко С.В., Афанасьева Н.В. и др. Молекулярная подвижность поливинилиденфторида в анизотропном состоянии // *Высокомолекулярные соединения.* 2008. Т. 50А. № 3. С. 424–433. Dmitriev I.Y., Gladchenko S.V., Afanasyeva N.V., et al. Molecular mobility of polyvinylidene fluoride in an anisotropic state // *Polym. Sci. Ser. A.* 2008. V. 50A. № 3. P. 265–272. <https://doi.org/10.1134/S0965545X08030048>
24. Hattori T., Kanaoka M., Ohigashi H. Improved piezoelectricity in thick lamellar β -form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 4. P. 2016–2022. <https://doi.org/10.1063/1.361055>
25. Kochervinskii V.V., Buryanskaya E.L., Makeev M.O., et al. Effect of composition and surface microstructure in self-polarized ferroelectric polymer films on the magnitude of the surface potential // *J. Nanomater.* 2023. V. 13. № 21. P. 2851. <https://doi.org/10.3390/nano13212851>
26. Wen J.X. Piezoelectricity and pyroelectricity in a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene // *J. Polym.* 1985. V. 17. № 2. P. 399–407. <https://doi.org/10.1295/polymj.17.399>
27. Kochervinskii V.V., Buryanskaya E.L., Osipkov A.S., et al. The domain and structural characteristics of ferroelectric copolymers based on vinylidene fluoride copolymer with tetrafluoroethylene composition (94/6) // *J. Polym.* 2024. V. 16. № 2. P. 233. <https://doi.org/10.3390/polym16020233>

АВТОРЫ

Алексей Сергеевич Осипков — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; Scopus ID: 56527399900; <https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>; osipkov@bmstu.ru

Мстислав Олегович Makeev — кандидат технических наук, руководитель лаборатории, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; доцент, Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия; Scopus ID: 54684595300; <https://orcid.org/0000-0001-8945-3919>; m.makeev@bmstu.ru

Виталий Игоревич Солодиллов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119334, Россия; Scopus ID: 6603513421; <https://orcid.org/0000-0003-4606-8564>; vital-yo@yandex.ru

Константин Михайлович Моисеев — кандидат технических наук, доцент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, Россия; Scopus ID: 56501752200; <https://orcid.org/0000-0002-8753-7737>; k.moiseev@bmstu.ru

Павел Андреевич Михалев — заместитель заведующего лабораторией, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, Россия; ассистент, Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Россия; Scopus ID: 56526955000; <https://orcid.org/0000-0003-0672-4672>; pamikhalev@bmstu.ru

Камила Туреккановна Макарова — лаборант, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-2808-5600>; kamila.makarova.2016@mail.ru

Данила Петрович Еманов — студент, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; <https://orcid.org/0009-0003-7798-9785>; emanov2001@yandex.ru

Богдан Александрович Паршин — научный сотрудник, Московский технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; <https://orcid.org/0009-0000-9787-6831>; parshbgal@bmstu.ru

Мария Антоновна Хромова — лаборант, Московский технический государственный университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия; <https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>; marykhromova3@gmail.com

AUTHORS

Alexey S. Osipkov — PhD (Engineering), Leading Researcher, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; Scopus ID: 56527399900; <https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>; osipkov@bmstu.ru

Mstislav O. Makeev — PhD (Engineering), Head of Laboratory, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; Associate Professor, Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198, Russia; Scopus ID: 54684595300; <https://orcid.org/0000-0001-8945-3919>; m.makeev@bmstu.ru

Vitaliy I. Solodilov — PhD (Engineering), Senior Researcher, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; Senior Researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the RAS, Moscow, 119334, Russia; Scopus ID: 6603513421; <https://orcid.org/0000-0003-4606-8564>; vital-yo@yandex.ru

Konstantin M. Moiseev — PhD (Engineering), Associate Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; Scopus ID: 56501752200; <https://orcid.org/0000-0002-8753-7737>; k.moiseev@bmstu.ru

Pavel A. Mikhalev — Deputy Head of laboratory, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; Assistant, Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198, Russia; Scopus ID: 56526955000; <https://orcid.org/0000-0003-0672-4672>; pamikhalev@bmstu.ru

Kamila T. Makarova — Laboratory Assistant, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-2808-5600>; kamila.makarova.2016@mail.ru

Danila P. Emanov — Student, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; <https://orcid.org/0009-0003-7798-9785>; emanov2001@yandex.ru

Bogdan A. Parshin — Researcher, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; <https://orcid.org/0009-0000-9787-6831>; parshbgal@bmstu.ru

Mariia A. Khromova — Laboratory Assistant, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia; <https://orcid.org/0000-0003-3603-2621>; marykhromova3@gmail.com

Статья поступила в редакцию 20.01.2024
Одобрена после рецензирования 02.04.2024
Принята к печати 30.05.2024

The article was submitted to the editorial office 20.01.2024
Approved after review 02.04.2024
Accepted for publication 30.05.2024