

Т. А. РЕВЕНЮК, д. ф.-м. н. С. Н. ФЕДОСОВ

Украина, Одесская национальная академия пищевых технологий
E-mail: fedosov@optima.com.ua

Дата поступления в редакцию
23.09 2010 г.

Оппонент д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК
(ИПМ им. И.Н.Францевича, г. Черновцы)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Установлено, что характеристики сенсоров на основе поливинилиденфторида находятся в пределах допустимых норм в диапазоне рабочей температуры $-20...+80^{\circ}\text{C}$ после соответствующего отжига.

Важным направлением развития современной твердотельной электроники является создание пьезо- и пироэлектрических сенсоров на основе полимерных сегнетоэлектрических пленок типа поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров [1, 2]. К числу основных достоинств таких материалов относятся высокие значения пьезо- и пироэлектрических коэффициентов, которые определяют широкие перспективы их практического применения. Гибкость пленок ПВДФ, возможность создания сенсоров большой площади, широкий диапазон рабочих частот, довольно простые способы изготовления тонких пленок и близость их акустического импеданса к импедансу биологической ткани и воды определяют преимущества полимерных сегнетоэлектриков в сравнении с другими материалами при разработке, в частности, сенсоров медицинского назначения и гидрофонов [3, 4].

Сенсор на основе ПВДФ сильно поглощает электромагнитное излучение в диапазоне инфракрасных волн длиной порядка 7—20 мкм, что обуславливает перспективность их использования для изготовления датчиков теплового излучения тела человека. Так как пиросенсоры на основе сегнетоэлектрических пленок имеют высокую чувствительность, при конструировании датчиков, работающих на низких частотах (от 0,01 до 1 Гц), необходимо устранять влияние на пиросигнал изменений температуры окружающей среды. Поскольку наиболее важным внешним фактором, влияющим на свойства сенсоров, является температура, целью настоящей работы было определение температурной стабильности основных параметров сенсоров.

Единственным производителем пленок ПВДФ в странах СНГ является ЗАО «Пластполимер-Т» (Россия), однако датчики на основе этих пленок в промышленном масштабе не выпускаются.

В настоящей работе впервые обоснована необходимость проведения отжига пленок после их поляризации с целью обеспечения требуемой температурной и временной стабильности при эксплуатации сенсоров.

Для исследований были изготовлены сенсоры на основе пленок ПВДФ толщиной 25 мкм с алюминиевыми электродами толщиной 0,1 мкм, нанесенными методом испарения и конденсации в вакууме. Пленки были поляризованы в поле коронно-разрядного триода при напряжении 3,6 кВ в течение 200 с при температуре 25°C .

Пьезоэлектрические коэффициенты d_{33} и d_{31} измеряли квазистатическим методом на специально сконструированных устройствах. Пироэлектрические коэффициенты сенсоров измеряли в квазистатическом и динамическом режимах [5]. Импеданс, емкость, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измеряли методом диэлектрической спектроскопии на переменном токе. Сенсор помещали в термостат ТО-19 с возможностью поддержания постоянной температуры с точностью $0,5^{\circ}\text{C}$ в диапазоне от -20 до $+100^{\circ}\text{C}$. В качестве основного измерительного прибора был использован автоматический анализатор импеданса 4192А фирмы Hewlett-Packard. Импеданс, емкость и $\text{tg}\delta$ измеряли на частоте 1 кГц. Диапазон частот при измерениях диэлектрической проницаемости ϵ составлял от 100 Гц до 5 МГц. Изменения всех параметров (Δd_{33} , $\Delta\epsilon$, $\Delta\text{tg}\delta$) оценивали относительно их значений при 20°C (d_{33}^* , ϵ^* , $\text{tg}\delta^*$).

Исследования показали, что на температурную стабильность параметров сенсоров существенное влияние оказывает отжиг после поляризации пленок при температуре 80°C . Как видно из рис. 1, в таком случае пьезоэлектрический коэффициент d_{33} становится стабильным при температуре эксплуатации 70°C на протяжении 1000 суток.

В проведенных ранее исследованиях пироэлектричества в ПВДФ [6, 7] было показано, что неотожженные пленки непригодны для изготовления датчиков из-за наличия в них релаксационной составляющей поляризации, приводящей к неконтролируемому уменьшению пирокoeffициента по мере релаксации, и соответственно, к последующей нестабильной

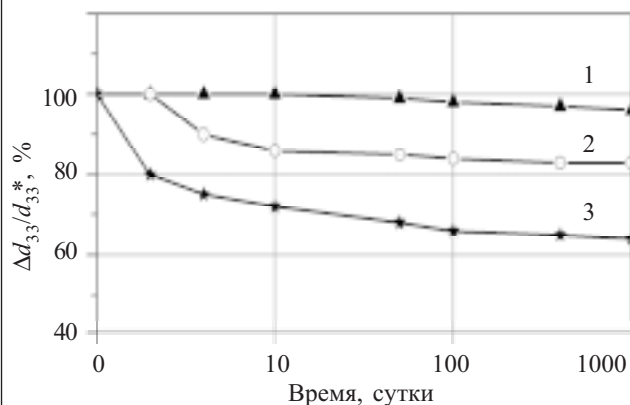


Рис. 1. Зависимость относительного изменения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} сенсоров из отожженной пленки от времени при разной температуре эксплуатации (в °С):
1 — 70; 2 — 80; 3 — 100

работе датчиков. Целью отжига пленок после их поляризации является удаление релаксационной составляющей. Также было установлено, что температура 80°C является критической для ПВДФ, поэтому в данной работе она была выбрана в качестве температуры отжига.

Повышение температуры эксплуатации таких сенсоров приводит к некоторому уменьшению пьезоэлектрической активности — на 12% при температуре 80°C и на 26% при температуре 100°C на протяжении первых 10 суток работы. Однако следует отметить, что в дальнейшем уменьшение пьезоэлектрического коэффициента за 1000 суток работы не превышает 2—3%.

В результате проведенного исследования релаксации поляризованного состояния в полимерных сегнетоэлектриках [6, 7] установлено, что максимальной рабочей температурой разработанных сенсоров следует считать 80°C, поскольку при более высокой температуре происходит необратимое уменьшение величины остаточной поляризации и, соответственно, пьезо- и пироэлектрических коэффициентов.

Что касается нижней границы диапазона рабочей температуры, целесообразно устанавливать ее на уровне -20...-25°C, учитывая тот факт, что как пиротак и пьезоэлектрические коэффициенты при отрицательной температуре уменьшаются, а температура стеклования аморфной фазы ПВДФ составляет -40...-50°C.

Выбор температуры отжига порядка 80°C сделан на основе измерений тока термостимулированной деполяризации [6, 7].

Абсолютные значения пьезоэлектрического коэффициента d_{31} при увеличении температуры от -20 до +60°C увеличиваются практически линейно от 20 до 38 пКл/Н, причем эти изменения являются обратимыми. Пьезоэлектрический коэффициент g_{31} в этом диапазоне изменений температуры находится в пределах 0,15—0,21 В·м/Н.

На рис. 2 приведены температурные зависимости относительного изменения емкости и пьезоэлектри-

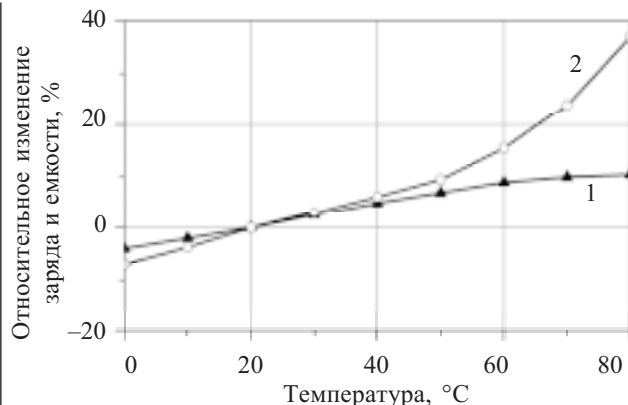


Рис. 2. Зависимость относительного изменения емкости пьезосенсора (1) и его пьезоэлектрического заряда (2) от температуры

ческого заряда, из которых видно, что при повышении температуры эксплуатации увеличивается чувствительность сенсоров, причем эта зависимость является обратимой вплоть до температуры 80°C. Повышение чувствительности с ростом температуры следует считать положительным эффектом.

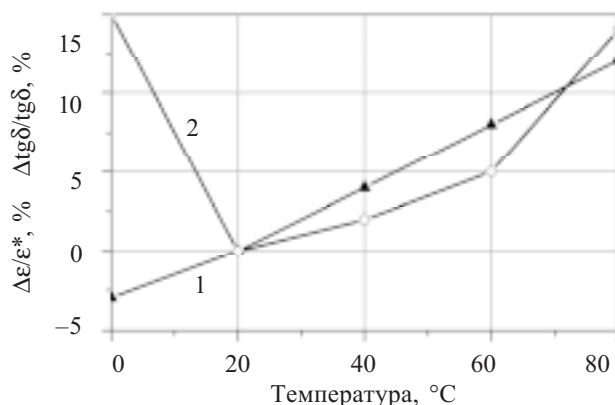


Рис. 3. Зависимость относительного изменения диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) от температуры

Как показывают данные рис. 3, с изменением температуры происходят также незначительные обратимые изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (их увеличение примерно на 15% при максимальной рабочей температуре 80°C). Очевидно, это следует признать нормальным явлением, поскольку они обусловлены физическими процессами, происходящими при нагревании сенсоров, а недопустимыми могут быть только необратимые изменения рабочих параметров под влиянием температуры.

Таким образом, показано, что пьезоэлектрические сенсоры, изготовленные на основе пленок ПВДФ, могут надежно работать в диапазоне изменений температуры от -20 до +80°C. Экспериментально установлено, что отжиг пленок при температуре 80°C после

их поляризации устраняет нестабильную составляющую остаточной поляризации и обеспечивает стабильность характеристик сенсоров, в частности, пьезокоэффициенты в течение нескольких лет уменьшаются всего на 2—3%. Применение разработанных режимов изготовления сенсоров на основе ПВДФ обеспечило повышение пьезокоэффициента на 12%, пьезоэлектрического коэффициента — на 14% и коэффициента электромеханической связи — на 15% по сравнению с датчиками, серийно выпускаемыми фирмой Куреха (Kureha Chemical Corporation), Япония, крупнейшим в мире разработчиком и производителем пленок ПВДФ [8].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Клаасен К. Основы измерений. Датчики и электронные приборы.— М.: Издательский Дом «Интеллект», 2008.

2. Gu H., Zhao Y., Wang M. L. A wireless smart PVDF sensor for structural health monitoring // Structural Control and Health Monitoring.— 2005.— Vol. 12, N 3—4.— P. 329—343.

3. Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение.— М.: Мир, 1989.

4. Калашников В. И., Нефедов С. В., Путилин А. Б. и др. Информационно-измерительная техника и технологии.— М.: Высшая школа, 2001.

5. Electrets. Vol. 1 // Ed. by G. M. Sessler.— Morgan Hill: Laplacian Press, 1999.

6. Федосов С. Н., Сергеева А. Е., Бутенко А. Ф. Поляризационные и релаксационные процессы в полимерных сегнетоэлектриках.— Одесса : Полиграф, 2009.

7. Fedosov S. N., von Seggern H. Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: Influence of polarization and charge // Journal of Applied Physics.— 2008.— Vol. 103 (014105).— P. 1—8.

8. Iwasaki T. Kureha – the art of manufacturing (booklet), 2010.

Г. А. ДЕВЯТКО, В. А. КУЧМЕНКО,
С. А. ЛАЦИС, к. т. н. М. А. ОРЛОВ,
В. А. ПАРТЫШЕВ, В. Я. ПОДОЛЬСКИЙ

Украина, г. Киев, УкрНИИ аналитического приборостроения
E-mail: analyt@ukranalyt.com.ua

Дата поступления в редакцию
09.06 2010 г.

Оппоненты к. т. н. В. А. БОЛТЕНКОВ
(ОНПУ, г. Одесса);

д. т. н. А. Т. КОЖУХАР (НУЛП, г. Львов)

АВТОТРАССОВЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР

Создан и внедрен в составе системы экологического мониторинга атмосферного воздуха г. Киева компьютеризированный автотрассовый газоанализатор для измерения концентрации токсичных газов в воздухе вдоль автомагистралей в населенных пунктах.

По данным наблюдений экологов основными источниками загрязнения воздуха в населенных пунктах Украины являются промышленные предприятия и автомобильный транспорт. Но поскольку в настоящее время большинство предприятий работают не на полную мощность или приостановили свою деятельность, а количество автотранспорта на магистралях значительно увеличилось, загрязнение атмосферного воздуха на 85% обусловлено выбросами автотранспортных средств.

Как известно, отработанные газы автомобиля содержат вредные вещества, негативно влияющие на состояние здоровья людей и окружающую среду, причем количество и соотношение таких веществ колеблется в зависимости от типа двигателя, сорта горючего и качества регулирования двигателя. В Украине достаточно часто автомобилисты используют горючее низкого качества, а двигатели автомобилей работают в неэкономных режимах и с малоэффективными устройствами нейтрализации токсичных веществ.

Все это обуславливает загрязнение воздуха вдоль автомагистралей в населенных пунктах токсичными

веществами, которые входят в состав отработанных газов автотранспорта. Опаснейшими загрязнителями воздуха являются оксид углерода и диоксиды азота и серы. Уровни загрязнения воздуха этими веществами на автомагистралях с интенсивным движением транспорта достаточно высоки в течение 10—15 часов в сутки на протяжении всего года, что требует принятия соответствующих мер в населенных пунктах на базе анализа информации, полученной в результате мониторинга уровней загрязнения воздуха [1].

Основной проблемой при организации такого мониторинга является отсутствие современных недорогих серийно выпускаемых аналитических средств измерения концентрации токсичных газов.

Задачей настоящей работы являлось создание и внедрение автоматических газоаналитических средств непрерывного действия для измерения концентрации загрязняющих газов, простых и дешевых при эксплуатации и обслуживании, с экономным потреблением электроэнергии и беспроводной передачей полученных данных в информационно-аналитический центр.

Специалистами ЗАО «Украналит» был разработан, изготовлен, испытан и включен в состав системы мониторинга состояния воздуха в г. Киеве автоматический стационарный компьютеризированный автотрассовый газоанализатор 603 ЭХ01М, который предназначен для одновременного непрерывного измерения концентрации оксида углерода и диоксидов азота и серы в воздухе.

При определении актуальности создания такого газоанализатора был проведен анализ состояния во-