

UNTERSUCHUNG VON DIELEKTRISCHER POLARISATION UND LADUNGSTRANSPORT IN POLYMERFILMEN MIT HILFE DER AKUSTISCHEN DRUCKSPRUNGMETHODE PPS

K. Holdik und W. Eisenmenger

Physikalisches Institut Teil 1, Universität Stuttgart

Einleitung

In den letzten Jahren wurden einige Verfahren entwickelt, die es erlauben, Ladungs- und Dipolverteilungen in Dielektrika zerstörungsfrei zu ermitteln. Ihr gemeinsames Prinzip ist eine inhomogene mechanische Deformation des Materials. Neben den auf Wärmeausbreitung beruhenden thermischen Verfahren gibt es zwei direkte hochauflösende akustische Methoden: LIPP /1/-die mit ultrakursem Laserpuls- und PPS /2/-die mit nahezu idealer akustischer Stufenanregung arbeitet. Mit der PPS-Methode konnten erstmals inhomogene Piesoprofile in Polyvinylidenfluorid (PVDF) direkt vermessen werden. Mit diesem Verfahren ist es auch insbesondere möglich dynamische Messungen durchzuführen, d.h. den gesamten Polarisationsvorgang mit hoher zeitlicher Auflösung zu verfolgen und damit die Ursache inhomogener Piezoelektrizität "in statu nascendi" zu ermitteln.

Meßmethode

Abbildung 1 zeigt den Aufbau der verwendeten Meßapparatur. Durch einen Hochspannungspuls (Länge 100ns, Anstiegszeit 300ps, Höhe 800V) werden stufenförmige Entlastungswellen in einem piezoelektrischen Einkristall (Quarz, Lithiumniobat) ausgelöst. Die Druckstufen werden durch einen dünnen (200nm) Ölfilm in die Probe eingekoppelt und verursachen durch Ladungsverschiebung und Polarisationsdeformation einen charakteristischen zeitabhängigen Kurzschlußstrom im Probenmeßkreis. Da die dielektrische Ortsverteilung in ein Zeitsignal transformiert wird, resultiert aus der erreichbaren Anstiegszeit von 1ns eine räumliche Auflösung von etwa 2µm für organische Polymere. Die Signale $I(t)$ sind absolut geeichte Meßgrößen der Polarisation $P(x)$:

$$I(t) = W \cdot K \cdot G \cdot P(x=ct) \quad (1)$$

mit der Anregungskonstanten

$$W = c' \cdot d' \cdot u / l' \quad (2)$$

der Kopplungskonstanten

$$K = 2 \cdot Z' / (Z + Z') \quad (3)$$

und der Probengeometrie

$$G = A / l \quad (4)$$

(c' , d' , l' Schallgeschwindigkeit, Piezokonstante und Dicke des Generators; u Anregungspulshöhe; Z , Z' akustische Impedanzen von Probe und Generator; A , l Elektrodenfläche und Dicke der Probe).

Um die Polymerfilme einem variablen Feld aussetzen zu können, ist ein Schichtaufbau nach Abb. 1 notwendig: zwischen die zu untersuchende Probe und die Meßelektrode wird eine Isolierfolie gefügt, die als Träger der aufgedampften Feldelektrode dient. Hinsichtlich der Signale stellt die Isolierschicht einen breitbandigen Koppelkondensator dar. Da die Repetitionsrate des Kabelpulsers bei ca. 200Hz liegt, können zeitliche Änderungen der Polarisation im Prinzip bis 5ms Auflösung registriert werden, was mit einem Echtzeitoszillographen mit angekoppeltem Videosystem geschieht.

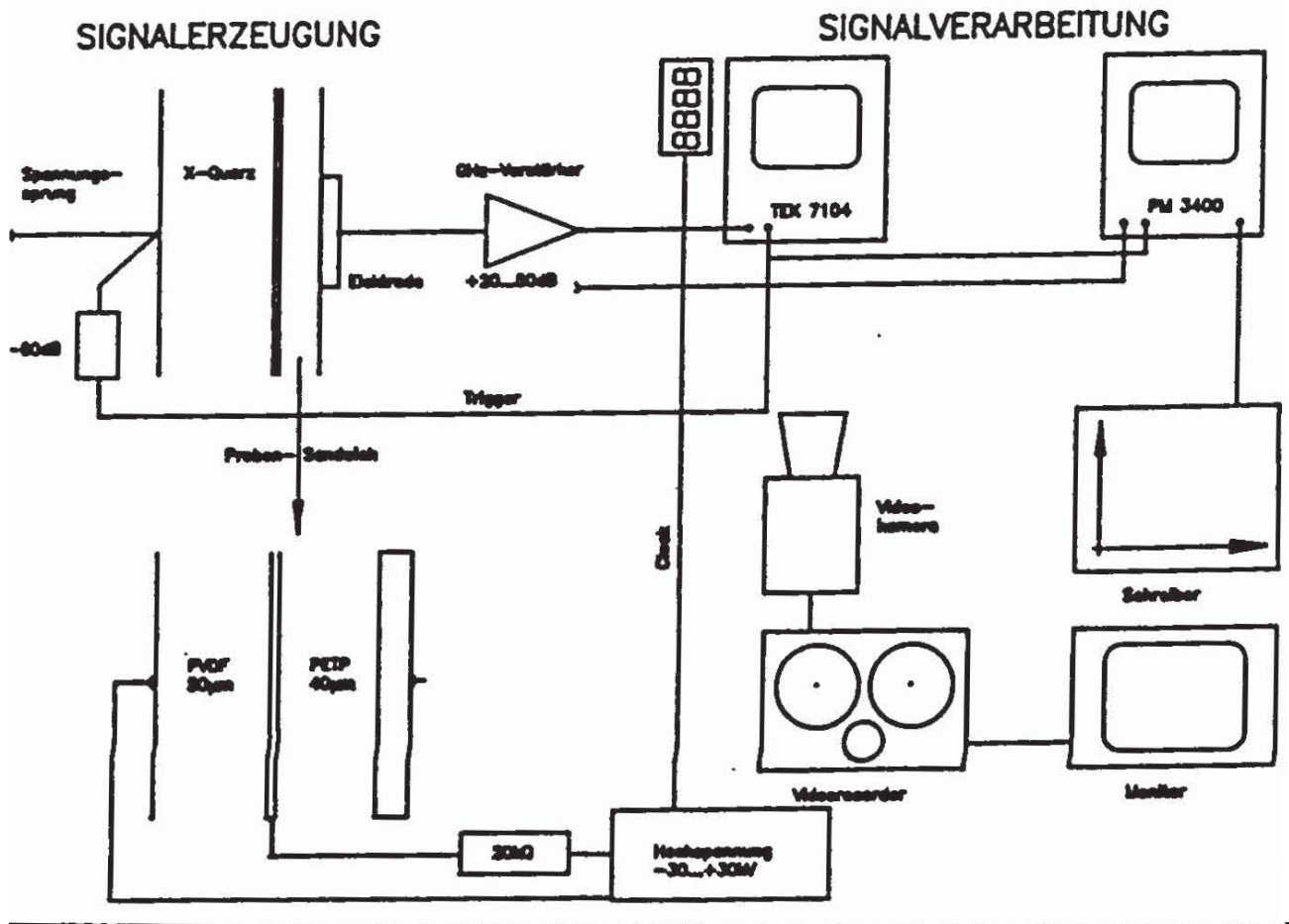


Abb. 1 : Blockschaltbild der Meßapparatur

Probenmaterial

Aufbau und Zerfall der Polarisation wurden untersucht an Folien aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) sowie Polyamid (PA-6, PA-11). Die schematische Struktur dieser linearen Hochmolekularen geht aus Abb. 2 hervor. Die Materialien sind teilkristallin und die Moleküle tragen ein permanentes Dipolmoment.

- a) PVDF besitzt zwei bedeutende Kettenkonformationen: die ebene, zickzackförmige, stark polare Form I und die schwach polare, helikale Trans(II)-Form. Anteile und Anordnung dieser Kettenformen hängen von der Materialvorbehandlung ab. Für den starken Piezoeffekt in PVDF sind orientierte Phase-I-Kristallite verantwortlich /3,4/.

b) PA-n ungerader Sequenzlänge n kann ebenfalls zu einem Piezoelektronenformiert werden, wobei dessen Piezokonstante jedoch aufgrund des schlechteren Dipolmoment-Kettenlängen-Verhältnisses etwa eine Größenordnung geringer ist als die von PVDF /5/. Bei geradem n alternieren die in der Kette angeordneten Dipole; eine permanente makroskopische Polarisation wird daher strukturell nicht erwartet. Die Moleküle sind durch Wasserstoffbrücken gekoppelt.

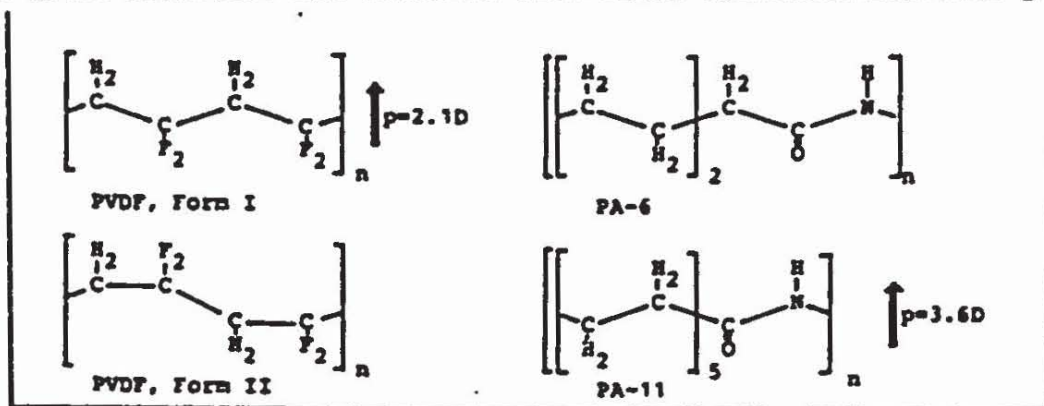


Abb. 2 Strukturformeln der Polymere und monomeres Dipolmoment

Experimentelle Ergebnisse

PVDF: Beim Anlegen einer Spannung an ein Dielektrikum werden seine Oberflächen gemäß $\sigma = \epsilon \epsilon_0 E$ aufgeladen. Diese Oberflächenladung ist z.B. in Abb. 3c als rechteckiger Signalverlauf in $t = 0$ zu erkennen; wahre Ladungen sitzen in den Gradientenstellen der Signale ($\rho \sim \nabla p$). In Abb. 3a,b,c ist die seitliche Entwicklung der Polarisation in PVDF bei verschiedenen Feldstärken dargestellt. Während in Abb. 3a die Feldstärke ausreicht, um die Probe insgesamt vollständig zu polarisieren, d.h. auch homogen piezoelektrisch zu machen, ist in Abb. 2b,c das mittlere Feld dazu nicht hoch genug. Die Signalentwicklung ist so zu interpretieren, daß das elektrische Feld durch Injektion von Ladungen hier auf ca. 30% der Folientiefe konzentriert wird, wo daraufhin lokal ebenfalls vollständige Dipolorientierung erfolgen kann. Das unterschiedliche Verhalten rührt von der etwas anderen Zusammensetzung und Vorgeschichte der Proben her. Ein Piezoprofil mit anodischem Schwerpunkt (Abb. 2b) ist z.B. typisch für thermisch polarisierten Folien /6/. Die injizierten Ladungsträger bilden am Rande der Polarisationszonen eine relativ scharfe virtuelle Elektrode, die nach dem Kurzschließen der Folienoberflächen als Überschlußladungsschicht erkennbar ist (Abb. 3d). Der durch Kompensationsladungen erzeugte negative Signalanteil zerfällt seitlich mit der Maxwell-Relaxationszeit für PVDF von $\tau = \rho \epsilon_0 = 100 \text{ s}$.

PA: Hier wurde der Einfluß der Leitfähigkeit, die von Wassergehalt herrührt, auf die Polarisation untersucht. Völlig wasserfreies PA zeigt langsam wachsende zentrale Volumenpolarisation (vgl. Abb. 3c), während in normaler (d.h. feuchter) Atmosphäre gelagerte Proben scharfe Oberflächenpolarisation zeigen, die sich auf sehr kurzer Zeitskala entwickelt. Diese ist bei PA-6 an der Kathode, bei PA-11 hingegen an der Anode (wie bei PVDF, Abb. 3b) überwiegend.

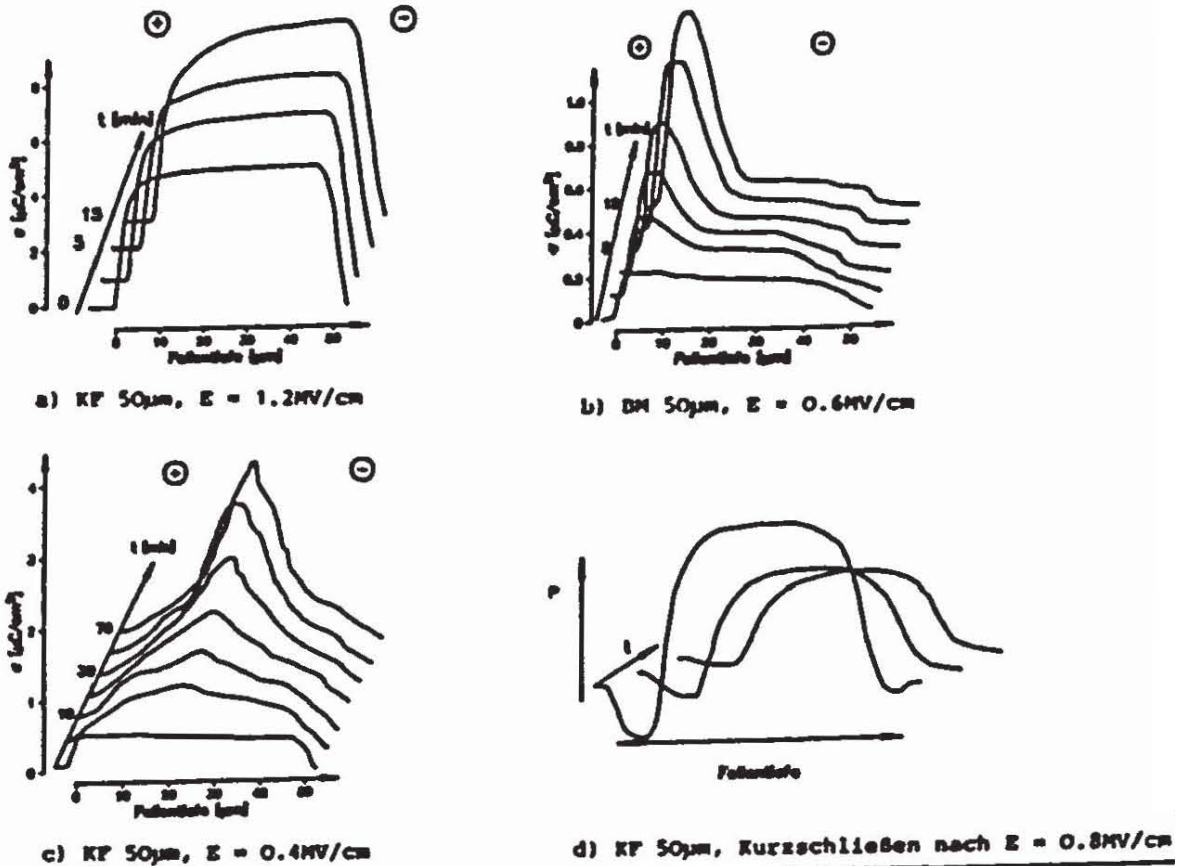


Abb. 3 : Zeitliche Entwicklung der Polarisation in PVDF

Fazit

Die mit der Drucksprungmethode PPS gewonnenen Resultate über die zeitliche Entwicklung der Polarisation in Elektretfolien weisen als Ursachen inhomogener Piezoprofile vor allem elektrische Transportphänomene auf. Mechanisch-strukturelle Gründe sind dagegen von geringerer Bedeutung.

Literatur

- /1/ G.M.Sessler, J.E.West and R.Gerhard, Phys.Rev.Lett.48(8),563(1982)
- /2/ W.Eisenmenger and M.Hardt, Solid State Comm.41(12),917(1982)
- /3/ H.Kawai, Jpn.J.Appl.Phys.8,975(1969)
- /4/ A.J.Lovinger in "Developments in Crystalline Polymers - 1",
Hrg. D.C.Bassett, Applied Science Publishers, London 1982
- /5/ B.A.Newman, P.Chen, K.D.Pae and J.I.Scheinbeim, J.Appl.Phys,51(10),
5161(1980)
- /6/ H.Sussner und K.Dransfeld, Coll.Pol.Sci.257,591(1979)