

УДК 537.226.8+541.6

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИНФРАНИЗКИХ ЧАСТОТАХ

А.И. МАМЕДОВ, М.А. КУРБАНОВ
М.Г.ШАХТАХТИНСКИЙ, С.Н. МУСАЕВА
*Институт Физики АН Азербайджана,
Баку - 143, пр. Г.Джавида 33
(Поступило 06.03.95)*

В этой работе исследованы частотные и концентрационные зависимости диэлектрических характеристик ($\epsilon, t_{\text{g}}\delta$) и частотные зависимости электропроводности композита ПВДФ+ПКР-ЗМ. Установлено, что уменьшение ϵ и $t_{\text{g}}\delta$ на инфразиных частотах связано с процессами взаимодействия между фазами, а уменьшение ϵ и рост $t_{\text{g}}\delta$ на радиочастотном участке - с релаксационными процессами внутри зерен пьезокерамики. Показано, что при уменьшении концентрации частиц пьезонаполнителя аномальный рост $t_{\text{g}}\delta$ объясняется возникновением в композите качественно новой фазы. Сделан предварительный вывод о механизме перехода зарядов в таких гетерогенных структурах-полимер-пьезозелектрик.

Ранее нами было показано, что граничные поляризационные процессы, формирование сильного локального поля на границе раздела фаз и электронные состояния границ в итоге определяют пьезозелектрические свойства пьезоактивных композиций [1,2]. Большую роль играют межфазные взаимодействия электрон-домен и электрон-ион. Проводимость отдельных фаз и механизм переноса инжектированных зарядов при электротермополяризации в пьезоактивных композитах определяют вероятность аккумуляции зарядов на границе раздела фаз. Поэтому дифференциация вышеуказанных процессов позволяет выявить основной вид межфазного взаимодействия в формировании высокополяризационного состояния пьезочастиц, а следовательно, пьезозелектрического свойства композита полимер-пьезозелектрик в целом. Одним из важных методов дифференциации вкладов различных видов электронно-ионных и электронно-доменных процессов является исследование проводимости и диэлектрических характеристик композитов в широких пределах частот, включая инфразиные.

В качестве исследуемого композита выбран ПВДФ+ПКР-ЗМ (ПВДФ-поливинилиденфторид, ПКР-пьезокерамика ростовская). Объемное содержание пьезофазы варьировалось от 10% до 60%. Час-

тотный диапазон выбран от 10^{-3} до 10^7 Гц. Температура исследования соответствует комнатной температуре. Надмолекулярная структура и межфазные взаимодействия в композите регулировались путем изменения температурно-барисевого режима получения композита.

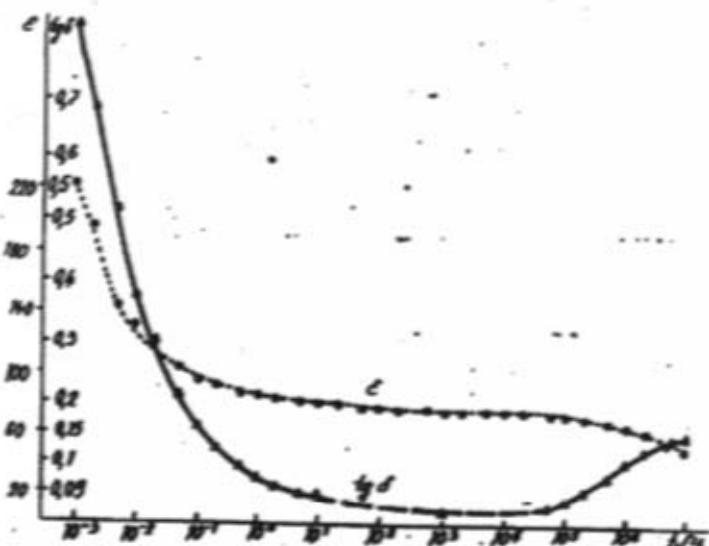


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и $\text{tg}\delta$ композита ПВДФ+60% об ПКР-3М от частоты.

Характерной особенностью частотных характеристик композитов является монотонное уменьшение ϵ и $\text{tg}\delta$ с ростом частоты, причем, наиболее существенное изменение имеет место в области инфразвуковых частот ($10^{-2} \div 1$) Гц (рис.1). Увеличение объемного содержания пьезоэлемента в композите приводит к скачкообразному росту диэлектрической проницаемости (рис.2, а), измеренной при низких частотах. Участок скачкообразного роста соответствует 20-30% об. ПКР-3М. Амплитуда скачка существенно зависит от частоты измерения ϵ , что свидетельствует о большом времени релаксации τ поляризации, ответственной за изменение диэлектрической проницаемости композита. Если характер зависимости от Φ пьезокерамики сохраняется во всем диапазоне частот от 10^{-2} до 10^2 Гц, то соответствующие зависимости $\text{tg}\delta$ при различных частотах существенно отличаются. При частотах выше 1 Гц значение $\text{tg}\delta$ практически не зависит от объемного содержания пьезокерамики ПКР-3М, в то время как в области более низких частот ($10^{-2} \div 10^{-1}$) Гц $\text{tg}\delta$ растет с уменьшением содержания ПКР-3М в композите (рис.2, б). При этом скорость роста $\text{tg}\delta$ увеличивается по мере уменьшения концентрации ПКР-3М. Учитывая тот факт, что ди-

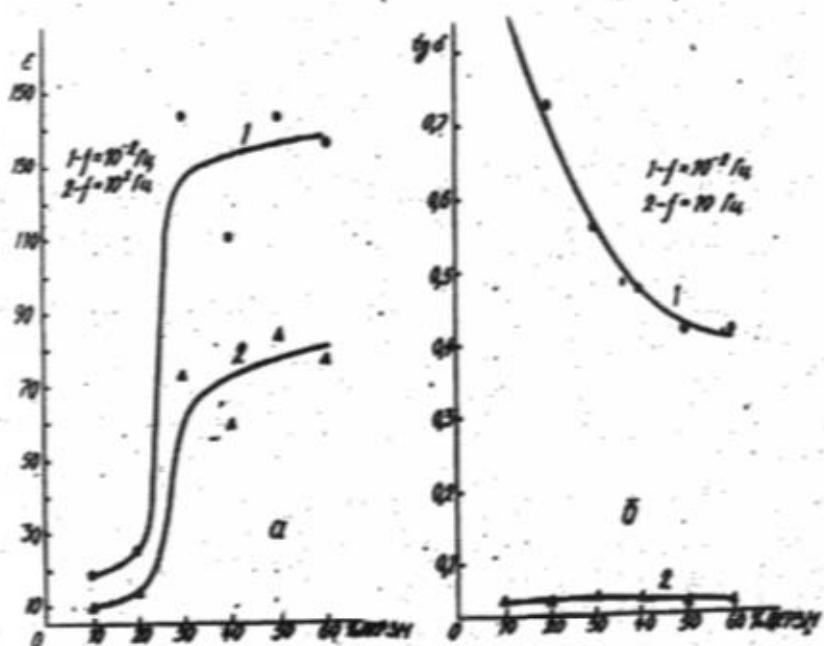


Рис.2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (а) и $\operatorname{tg}\delta$ (б) композита ПВДФ+ПКР-3М от объемного содержания ПКР-3М при различных частотах.

электрические потери полимерной матрицы поливинилиденфторида (ПВДФ) заметно малы по сравнению с потерями в композите, аномальный рост $\operatorname{tg}\delta$ при уменьшении концентрации частиц ПКР-3М приводит к предположению о существовании механизмов диэлектрических потерь, которые не характерны для каждой из фаз композита в отдельности. Это может быть следствием возникновения в композиционном материале качественно новой фазы, которая характеризуется большим временем релаксации, соответствующим диапазону инфракраских частот. Аномальный рост $\operatorname{tg}\delta$ можно также объяснить, если предположить, что частотные характеристики, представленные на рис.1 являются участками, следующими за релаксационными максимумами $\operatorname{tg}\delta$, которые могут иметь место при более низких частотах. Для объяснения закономерностей изменений частотных и концентрационных зависимостей ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ были исследованы частотные зависимости электропроводности для составов, содержащих 10% и 60% объемные ПКР-3М (рис.3). В двойном логарифмическом масштабе эта зависимость имеет вид ломаной, состоящей из двух прямолинейных участков с различными наклонами. Область излома соответствует час-

тотам, при которых появляется концентрационная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ (рис.1,б). Участки с различными наклонами соответствуют различным показателям степенной зависимости σ от частоты, что свидетельствует о существовании разных механизмов диэлектрических потерь.

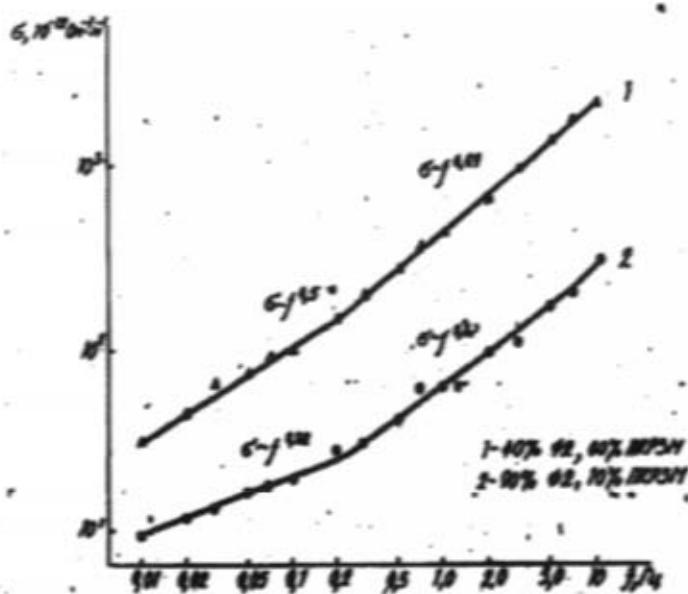


Рис.3. Зависимость удельной электропроводности σ композита ПВДФ+ПКР-ЗМ от частоты.

Анализируя зависимости $\sigma \approx f^\beta$, с учетом значения $B(0,5 < B < 0,69)$ можно в первом приближении сделать вывод о том, что перенос заряда в этих композитах осуществляется прыжковым механизмом по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми квазизапрещенной зоны полимерной фазы граничного слоя.

Из рис.1 также видно, что частотные зависимости ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ имеют три характерных участка: участок снижения ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ с ростом частоты в области инфразвуковых частот ($10^{-3} \div 10$) Гц и радиочастотный участок ($10^5 \div 10^7$) Гц, на котором наблюдается снижение ϵ и рост $\operatorname{tg}\delta$. Очевидно, что двум участникам частотной зависимости ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ соответствуют различные механизмы поляризации композита. Область дисперсии на инфразвуковых частотах естественно связать с процессами взаимодействия между фазами, а область радиочастотной дисперсии - с релаксационными процессами внутри зерен пьезокерамики. Извест-

но, что с повышением частоты начинают последовательно исчезать миграционная, дипольная (доменная), ионная и электронная поляризации. Следовательно, при частотах, при частотах выше которых не могут возникнуть соответствующие виды поляризации, относительная диэлектрическая проницаемость уменьшается, а $\tan \delta$ растет. Поэтому уменьшение ϵ и $\tan \delta$ в области частот от 10^3 до 1 Гц можно связать с миграционной поляризацией композита, точнее миграцией существующих носителей заряда в приповерхностном слое.

Комплексный анализ электрофизических и пьезоэлектрических свойств композитов полимер-пьезоэлектрик также показывает, что композит не является механической смесью компонент, в нем образуется межфазный слой на границе раздела пьезочастица-полимер и этот слой, а также электронно-ионные, поляризационные процессы, происходящие в нем, определяют активные свойства пьезокомпозитов.

Литература

1. Мусаева С.Н., Мамедов А.И., Кулев М.М., Курбанов М.А. Граничные поляризационные процессы и пьезоэффект в композитах полимер-пьезоэлектрик.- Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето-, пьезо-, пироэлектриков и родственных им материалов", Москва, НИИТЭХИМ, 1991, с.23-24.
2. Мусаева С.Н., Мамедов А.И., Бахышов А.Э., Шахтахтинский М.Г., Курбанов М.А.- Вестник Бакинского Университета, 1992, № 1, с.15-18.

Ə.İ. Məmmədov, M.Ə. Qurbanov, M.N. Şahtaxtinski, S.N. Musayeva

INFRAAŞAĞI TEZLİKLƏRDƏ KOMPOZİT MATERİALLARIN DİELEKTRİK PARAMETRLƏRİ

Bu məqalədə PVDF+PKR-3M kompozitinin dielektrik xarakteristikalarının ($\epsilon, \tan \delta$) təzlik və konsentrasiya asılılıqları, elektrik keçiriciliyinin təzlik asılılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, infraaşağı təzliklərdə ϵ və $\tan \delta$ -nın azalması fazalar arasında qarşılıqlı tə'sir prosesləri ilə, radio təzliklərdə isə ϵ -nın azalması və $\tan \delta$ -nın artması pyczokeramika hissəcikləri daxilində relaksasiya prosesləri ilə əlaqədardır. Gösterilmişdir ki, pyczohissəciklərin konsentrasiyası artırıqca $\tan \delta$ -nın anomal artması kompozitdə keyfiyyətə yeni fazonın yaranması ilə izah olunur. Polimer-pyczoelektrik kimi heterogen strukturlarda yüklerin daşınma mexanizmi haqqında ilkin nəticə alınmışdır.

A.I.Mamedov, M.A. Kurbanov, M.G. Shakhtakhtinskiy, S.N. Musayeva

DIELECTRIC PARAMETERS OF COMPOSITION MATERIALS OVER INFRALOW FREQUENCIES

In this paper frequency and concentration dependences of dielectric characteristics ($\epsilon, \operatorname{tg}\delta$) and frequency dependences of electrical conduction of composite PVDF+PZT-3M are investigated. It is established, that decrease of ϵ and $\operatorname{tg}\delta$ over infralow frequencies relates to the interaction processes between phases and the decrease of ϵ and growth of $\operatorname{tg}\delta$ over radio frequencies - to relaxation processes inside grain of piezoceramic. It is shown, that with decrease of concentration of piezofiller particles the anomalous growth of $\operatorname{tg}\delta$ is explained by the origin of qualitatively new phase in the composite. It is drawn preliminary conclusion about mechanism of charge transport in those heterogeneous structures - polymer - piezoelectric.