

МЕЖФАЗНЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАРЯДЫ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИТЕ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

А.И. МАМЕДОВ, М.Г. ШАХТАХТИНСКИЙ,
М.А. КУРБАНОВ, С.Н. МУСАЕВА

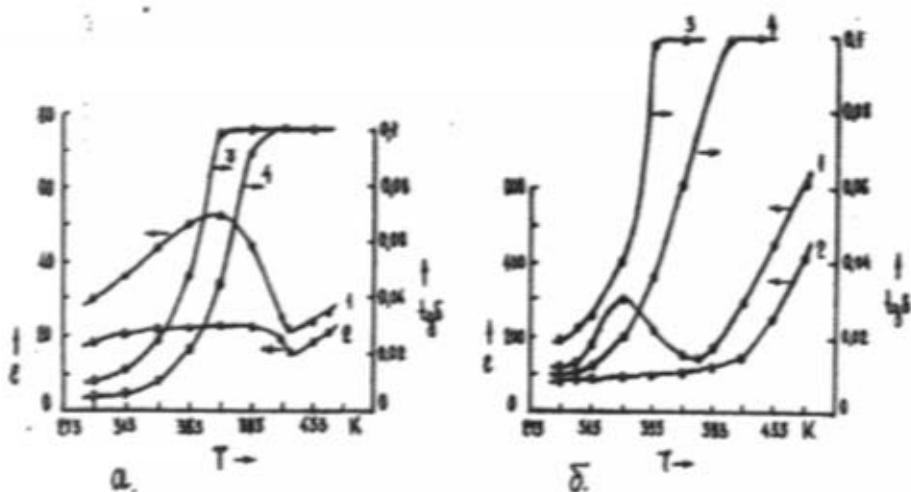
Институт Физики АН Азербайджана,
ОКБ "Регистр" с ОП ИФАН Азербайджана,
Баку-143, пр. Г.Джавида 33
(Поступило 23.01.95)

В настоящей работе исследованы граничные поляризационные процессы, формирование межфазных пространственных зарядов и связанные с стабилизацией пространственного заряда эффекты в композите полимер-пьезоэлектрик. Показано, что повышенная поляризованность пьезофазы и диэлектрических характеристик композитов после поляризации обусловлены формированием межфазных пространственных зарядов.

Известно, что необходимым условием приведения композита полимер-пьезоэлектрик в пьезоэлектрическое состояние является его электротермополяризация [1]. Под действием сильного электрического поля и температуры развиваются инжекционные и приэлектродные явления, электронно-ионные и поляризационные процессы на границе раздела фаз и элементов надмолекулярных образований. Формируются межфазные пространственные заряды в результате стабилизации инжектированных зарядов на граничных ловушках полимерной фазы. Для решения указанных вопросов, которые являются главными в формировании активных свойств полимерных композитов требуются специальные методические и теоретические подходы.

В данной работе исследованы формирования межфазных пространственных зарядов и связанные с ними эффекты в пьезокомпозитах.

Граничные поляризационные процессы, формирование межфазных пространственных зарядов и связанные с ними эффекты изучены с помощью исследования диэлектрических характеристик (ϵ , t_{gd}) и зарядового состояния композитов. В качестве полимера использованы полярный (поливинилиденфторид- ПВДФ) и неполярные полимеры (полипропилен - ПП, полиэтилен высокой плотности - ПЭВП), а в качестве активных наполнителей - пьезокерамики семейства ЦТС. Образцы толщиной 200 мкм получены методом горячего прессования [1].

Рис. 1. Температура зависимости ε и $\operatorname{tg}\delta$.

- а) ε (1) и $\operatorname{tg}\delta$ (3) до поляризации;
 ε (2) и $\operatorname{tg}\delta$ (4) после поляризации композита ПП+ПКР-3М;
- б) ε (1) и $\operatorname{tg}\delta$ (3) до поляризации;
 ε (2) и $\operatorname{tg}\delta$ (4) после поляризации композита ПВДФ+ПКР-3М.

Условия поляризации $T_p = 373$ К, $E_p = 3$ МВ/м.

На рис. 1. (а, б) приведены температурные зависимости ε и $\operatorname{tg}\delta$ композитов ПП+ПКР-3М и ПВДФ+ПКР-3М. Полученные экспериментальные результаты показывают, что наблюдается уменьшение ε и $\operatorname{tg}\delta$ после поляризации, причем, при одинаковых условиях поляризации степень уменьшения ε и $\operatorname{tg}\delta$ в случае композитов из полярной матрицы ПВДФ больше, чем - из неполярной матрицы (рис. 1). Температура возникновения максимумов $\varepsilon = f(T)$ композитов зависит от свойств полимера; при использовании в качестве матрицы ПП диэлектрическая проницаемость композита ПП+ПКР-3М имеет максимум в интервале температур 353-373 К и минимальное значение ε достигается при температуре приблизительно равной 418 К. $\varepsilon = f(T)$ композита ПВДФ+ПКР-3М имеет максимум при 333 К и минимум при 383 К. Для объяснения характера изменения температурной зависимости ε композитов до и после поляризации приведено исследование аналогичной зависимости для исходных полимеров (рис. 2). Видно, что в зависимостях $\varepsilon = f(T)$ для ПП и ПЭВП отсутствует максимум в отличие от композитов на их основе. Диэлектрическая проницаемость ПВДФ с ростом температуры сначала медленно, а затем, начиная с 370 К, заметно возрастает. Таким образом, существует заметное различие в закономерностях температурной зависимости диэлектри-

ческой проницаемости ПЭВП, ПП, ПВДФ и композитов, полученных на их основе. В частности, максимум ε , наблюдаемый для композитов на основе указанных полимеров отсутствует в температурной зависимости диэлектрической проницаемости исходных (не наполненных) полимеров. Это показывает, что введение пьезочастич в полимер приводит к появлению в нем новых видов поляризации. Максимум зависимости $\varepsilon = f(T)$ композитов не связан с фазовым переходом пьезонаполнителя, так как температура этого максимума заметно меньше, чем температура Кюри пьезокерамики ПКР-ЗМ ($T_K \geq 533$ К). Кроме того, композиты на основе полимеров ПП и ПВДФ, содержащих одинаковую пьезокерамику (ПКР-ЗМ), проявляют первый максимум в различной температурной области. Поэтому можно сделать вывод, что уменьшение ε и τ_{GD} композитов после их поляризации обусловлено явлениями, происходящими на контактирующих границах фаз.

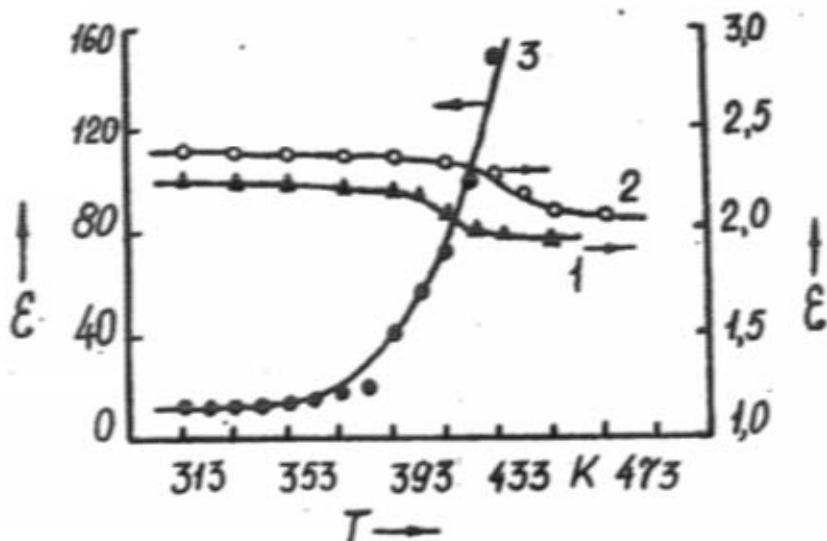


Рис. 2. Температурная зависимость.

1 - ПЭВП; 2 - ПП; 3 - ПВДФ.

Более ярким экспериментально обнаруженным эффектом, связанным с наличием межфазного пространственного заряда является повышенная поляризованность пьезофазы при электротермополяризации. Напряженность электрического поля поляризации при заданной температуре ограничена электрическим пробоем образца. В условиях наших экспериментов значение E_p варьировало в пределах от 1,5 до 7,5 МВ/м. Между тем эффективное поле, действующее на изолирован-

ное сферическое зерно в композите, согласно теории Фрюлиха с учетом $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$ определяется соотношением

$$E = \frac{3(1+2\Phi)}{1-\Phi} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} E_p \quad , \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 - диэлектрические проницаемости полимерной матрицы и пьезокерамики. Величины E , рассчитанные по формуле (1) для композита ПП+ПКР-ЗМ изменяются в пределе $E \approx (0,012+0,07)E_p$. Видно, что напряженность поля, приходящаяся на пьезочастицу в процессе поляризации значительно меньше приложенного поля поляризации E_p и козрцитивного поля пьезокерамики и, следовательно, пьезочастицы не должны эффективно поляризоваться. Если учесть перераспределение поляризующего поля, исходя из проводимостей фаз, то напряженность поля на пьезочастицах также не достаточна для эффективной поляризации. Можно полагать, что повышенная поляризованность и, следовательно, высокий пьезомодуль (от 50 до 250 пКл/Н) обусловлены действием межфазных пространственных зарядов, аккумулированных на границе раздела фаз при электротермополяризации. Процесс поляризации, согласно выше сказанному, происходит следующим образом. При $E_p = 0$ суммарная поляризация пьезочастиц равна нулю. при электротермополяризации в начальный момент с электрода в композит инжектируются заряды и одновременно происходит незначительная поляризация пьезочастиц. Эта незначительная поляризация компенсирует долю внешнего поля, приходящуюся на частицу в соответствии с диэлектрическими проницаемостями и проводимостями фаз при выбранных T_p и E_p . В дальнейшем, инжектированные заряды дрейфуют к пьезочастице и локализуются на ловушках вблизи границы раздела фаз. Это приводит к увеличению локального поля на пьезочастице и увеличению ее поляризации. Образование квазинейтральных комплексов инжектированный заряд - ориентированный домен способствует дальнейшей инжекции и дрейфу зарядов к пьезочастицам, и соответствующей их поляризации. Этим и объясняется эффективность поляризации композитов.

Зарядовое состояние и межфазные пространственные заряды композитов исследовались методом термостимулированной деполяризации (ТСД). На рис. 3 показаны характерные спектры ТСД полимера ПЭВП и композитов на его основе. В спектрах наблюдается два максимума. Первый (низкотемпературный максимум) совпадает с положением максимума ТСД чистого полимера. Энергия активации первого максимума ТСД композита близка по величине к энергии активации максимума ТСД исходного полимера и практически не зависит от ви-

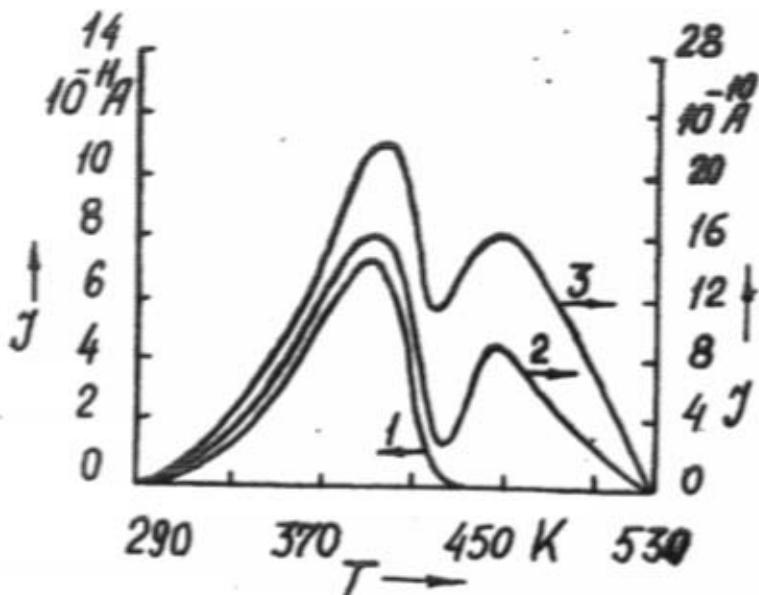


Рис. 3. Спектры токов термостимулированной деполяризации
1 - ПЭВП; 2 - ПЭВП+30 % об. ЦТС-19; 3 - ПЭВП+50 % об. ЦТС-19.
Условия поляризации: $E_p = 1,5 \text{ МВ/м}$, $T_p = 373 \text{ К}$; $t_p = 1 \text{ ч}$.

да наполнителя. Можно сделать вывод, что первый максимум спектра ТСД обусловлен высвобождением носителей зарядов из ловушек в полимере. Второй максимум тока ТСД композитов связан с релаксацией заряда, захваченного на ловушках, имеющих значительно большую энергию активации. Можно предположить, что эти ловушки находятся в контактирующем с пьезочастицей слое полимера. Роль заряда, стабилизированного на границе раздела полимер-пьезокерамика в формировании пьезоэлектрических свойств композитов, подтверждается следующими фактами:

1. Между зарядом Q_2 , соответствующим второму максимуму спектра ТСД композита и пьезомодулем d_{33} наблюдается прямая пропорциональность при различных условиях поляризации.
2. При нагреве до температуры минимума спектра ТСД (рис. 3) значения Q_2 и d_{33} остаются неизмененными, а Q_1 - заряд, соответствующий первому максимуму тока ТСД полностью релаксирует.
3. При температурах выше температуры второго максимума спектра ТСД наблюдается одновременная релаксация Q_2 и d_{33} .

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Уменьшение ε и $\tan \delta$ пьезокомпозитов после их поляризации обусловлено накоплением заряда на границе раздела фаз полимер-пьезоэлектрик.
2. Увеличение пьезомодуля с ростом величины межфазного пространственного заряда связано с возникновением сильного локального поля в пьезофазе, приводящего к более эффективной ориентации доменов.

Литература

1. Мамедов А.И., Шахтахтинский М.Г., Курбанов М.А., Кулев М.М. Пьезоэлектрические свойства полимерных композиционных диэлектриков. Препринт № 243, Баку, 1987, 70 с.

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

POLİMER-PYEZOELİKTRİK KOMPOZİTDƏ FAZALAR ARASI FƏZA YÜKLƏRİ VƏONUNLA BAĞLI EFFEKTLƏR

Bu məqalədə polimer-pyezoelektrik kompozitdə sərhəd polaryasiya prosesleri, fazalar arası feza yüklerinin formalşması və stabillaşması ilə bağlı effektler tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, polaryasiyadan sonra pyezofazanın yüksək poliarlaşması və kompozitinin dielektrik xarakteristikalarının azalması fazalar arasında feza yüklerinin formalşması ilə izah olunur.

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

INTERPHASE SPACE CHARGES AND THEIR RELATED EFFECTS IN THE POLYMER-PIEZOELECTRIC COMPOSITE

In this paper boundary polarization processes, formation of interphase space charges and related to stabilization of the space charge effects in the polymer-piezoelectric composite are investigated. It is shown, that the increased polarization of piezophase and decrease of dielectric characteristics of composites after polarization are due to formation of interphase space charges.