

ЭЛЕКТРОННЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

М.А.КУРБАНОВ, М.Г.ШАХТАХТИНСКИЙ, А.И.МАМЕДОВ, С.Н.МУСАЕВА, Х.С.АЛИЕВ, И.А.ФАРАДЖЗАДЕ, А.О.ОРУДЖЕВ

Институт Физики АН Азербайджана, ОКБ "Регистр" ИФАН Азерб. пр-т Г.Джавида, 33, Баку

Показано, что электронные, поляризационные и молекулярные процессы на границе раздела фаз являются определяющими факторами в формировании пьезоэлектрического эффекта в гетерогенной системе полимер-пьезоэлектрик.

Ранее анализом токов термостимулированной деполяризации композитов полимер-пьезоэлектрик показано, что зарядовое состояние полимера на границе раздела фаз играет большую роль в поляризационных процессах композитов [1-3]. Поэтому исследование электронных, поляризационных и молекулярных процессов на границе раздела фаз и их влияние на пьезоэлектрические свойства композитов является актуальной задачей. Электронные процессы изучены исследованием зависимостей стационарного тока от напряжения и температуры при вариации свойств фаз - полимера и пьезоэлектрика. Молекулярные процессы изучены исследованием теплофизических характеристик композита.

В качестве полимерной фазы использован полярный полимер - поливинилденфторид (ПВДФ). Пьезоэлектрической фазой являлись частицы пьезокерамики семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС) различной структуры (ромбодрической Р, - ПКР-3М и тетрагональной Т-ПКР-7М). Методика получения композитов, нанесение электродов и их поляризации описаны в [2]. Пьезомодуль  $d_{33}$  и диэлектрические характеристики ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) измерялись до и после поляризации.

Анализ зависимостей стационарного тока композитов от напряжения и температуры показывает, что эти зависимости наиболее удовлетворительно описываются механизмом Ричардсона-Шоттки (РШ) (рис.1). Зависимость  $\lg j$  от  $E^{1/2}$  для различных температур изображается прямой линией, причем наклон этих линий ( $n$ ) с увеличением температуры уменьшается. Однако, при малых значениях напряженности электрического поля и температуры эта зависимость несколько отклоняется от прямолинейности, что свидетельствует о механизме ТОПЗ. В условиях наших экспериментов значения  $n$  всегда меньше 2, причем его значения с увеличением температуры уменьшаются. Известно, что при наличии ТОПЗ должна наблюдаться зависимость стационарного тока от напряжения, равная или больше  $E^2$  [4] и при

этом величина  $n$  согласно [5] может расти с увеличением  $T$ .

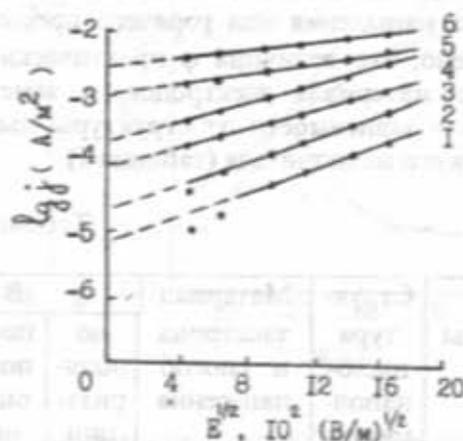


Рис.1. Зависимости  $\lg j$  от  $E^{1/2}$  при различных температурах для образца ПВДФ+50% об. ПКР-3М до поляризации. 1-293К; 2-313К; 3-33К; 4-353К; 5-373К; 6-393К.

На рис. 2 приведена зависимость  $\ln(j_s/AT^2)$  от  $1/T$ , определенная на основе зависимости  $\lg j$  от  $E^{1/2}$  (рис.1) при  $E=0$ . Таким образом, прямолинейность зависимостей  $\lg j$  от  $E^{1/2}$ ,  $\ln(j_s/AT^2)$  от

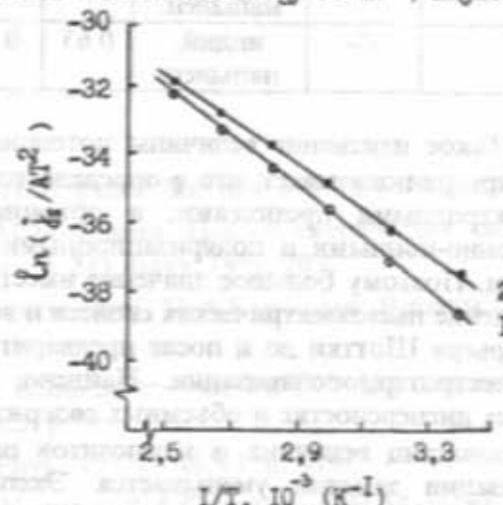


Рис.2. Зависимости  $\ln(j_s/AT^2)$ , рассчитанного по рис.1 при  $E=0$ , от обратной температуры. 1- до поляризации; 2- после поляризации.

I/T и уменьшение  $\pi$  от температуры свидетельствуют о возникновении равновесного тока в композитах по РШ-механизму. Из зависимости  $\ln(j_s/AT^2)$  от I/T определена величина барьера Шоттки  $\phi_s$ , где  $A=120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  - постоянная Ричардсона.

Цель описываемых экспериментов - определение механизма формирования потенциального барьера в композите - тесно связана с выявлением природы электронных явлений на границах: полимер-пьезочастица и электрод-композит. В связи с этим определены изменения барьера Шоттки в зависимости от рода электродов и структуры пьезоэлектрического наполнителя. В качестве электродов использованы олово, индий, алюминий, нанесенные методом вакуумного напыления или горячего прессования. Найдено, что величина  $\phi$  практически не зависит от материала электродов, а заметно изменяется в зависимости от структуры пьезоэлектрического наполнителя (таблица 1).

Таблица 1

Композиты	Структура пьезонаполнителя	Материал электрода и способ нанесения	$\phi$ , эВ	
			до поляризации	после поляризации
ПВДФ+50% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	алюминий, горяч.прес.	0,65	0,54
ПВДФ+50% об. ПКР-7М	T	"	0,76	0,69
ПВДФ+60% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	алюминий, горяч.прес.	0,63	0,48
ПВДФ+60% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	алюминий, напылен.	0,65	0,45
"	"	олово, напылен.	0,62	0,45
"	"	индий, напылен.	0,63	0,45

Такое изменение величины потенциального барьера показывает, что  $\phi$  определяется не приэлектродными процессами, а объемными электронно-ионными и поляризационными явлениями. Поэтому большое значение имеет сопоставление пьезоэлектрических свойств и величин барьера Шоттки до и после предварительной электротермополяризации. Найдено, что при всех дисперсностях и объемных содержаниях пьезочастиц величина  $\phi$  композитов после поляризации заметно уменьшается. Эксперименты также показывают, что степень изменения  $\phi$  после поляризации в композитах на основе пьезокерамики R<sub>2</sub> структуры (ПКР-3М) больше, чем тетрагональной структуры (ПКР-7М). Из сопоставления пьезомодулей композитов видно, что  $d_{33}$  композита на основе ПКР-3М

больше, чем пьезонаполнителем ПКР-7М, хотя пьезокерамика ПКР-7М обладает высоким пьезомодулем (760 пКл/Н) по сравнению с ПКР-3М (~100 пКл/Н). Все это говорит о первостепенной значимости электронно-ионных и поляризационных процессов и межфазных явлений, развивающихся на границе раздела фаз в композитах полимер-пьезоэлектрик. Указанные электронные процессы несомненно связаны с переходом полимерной матрицы на межфазный слой, а также межфазными явлениями. Вопрос перехода полимерной фазы на межфазный слой требует особого исследования. Результаты этих исследований в дальнейшем будут представляться отдельно.

А межфазные явления исследовались методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) [6]. ДТА показал, что у исследованных композитов наблюдался эндотермический эффект в области температур 390÷438 К, а экзотермический эффект - 483÷608 К (таблица 2). Известно, что эндотермический эффект в полимерах соответствует плавлению кристаллической фазы, а экзотермический эффект - деполимеризации полимерной цепи.

Таблица 2

Наименование материалов	Структура пьезокерамик	Эндотермические эффекты, К			Экзотермические эффекты, К	
		I	II	III	I	II
ПЭНП	-	393	683	733	533	848
ПЭВП	-	408	648	723	533	883
ПВДФ	-	430			533	
ПВДФ+50% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	428			608	
ПЭВП+50% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	403			473	
ПЭНП+50% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	403			488	
ПП+20% об. ПКР-3М	R <sub>2</sub>	423			493	
ПП+20% об. ПКР-7М	T	433	463	473	503	

В ДТА полиолефинов, например ПП, ПЭВП и ПЭНП соответственно возникает эндотермический пик при 433, 408 и 393 К. При введение в ПП пьезокерамики R<sub>2</sub> и T структуры наблюдаются в ДТА новые эндотермические пики, причем температура возникновения их зависит от структуры, объемного содержания пьезокерамик и давления получения композитов (таблица 2). Изменение температуры возникновения эндотермического эффекта и появление нового пика в ДТА композитов свидетельствует о фор-

мировании нового кристаллического образования. Можно предположить, что такое возникает на границе раздела фаз из-за взаимодействия полимерных цепей с поверхностью пьезочастиц, причем можно допустить, что пьезочастицы выполняют функцию центра кристаллизации.

Данные по температурам ( $T_{пл}$ ), теплотам плавления ( $\Delta H$ ) и степени кристалличности ( $K$ ) также показывают, что наличие молекулярных процессов в пьезокompозитах сопровождается изменением  $T_{пл}$ ,  $\Delta H$  и  $K$  (таблица 3).

Таблица 3

Наименование материалов	Температура плавления, $T_{пл}$ , К	Теплота плавления $\Delta H$ , кал/г	Степень кристалличности, $K$ , %
ПЭНП /полиэтилен низкой плотности/	393	36	60
ПЭВП /полиэтилен высокой плотности/	408	40,2	66,1
ПВДФ /поливинилиденфторид/	428	18,2	53,7
ПП /полипропилен/	433	14,3	40,45
ПП+20% об.ПКР-М	423	10,25	30,23
ПП+20% об.ПКР-7М	433	7,98	23,54
ПЭНП+50% об.ПКР-26	403	14,23	41,98
ПВДФ+50% об.ПКР-26	428	15,95	47,06

Далее влияние молекулярных процессов изучено исследованием взаимосвязи между теплоемкостью, коэффициента температуропроводности и пьезоэлектрическими свойствами в зависимости от давления получения композита. На рис. 3 приведены зависимости теплоемкости

( $C_p$ ), коэффициента температуропроводности ( $D$ ) и пьезомодуля от давления получения ( $P$ ) композита. Видно, что с увеличением давления получения  $d_{33}$  и  $D$  композита увеличиваются, а  $C_p$  уменьшается [6]. В первом приближении считаем, что увеличение давления прессования усиливает межфазные явления на границе раздела фаз - полимер и пьезокерамика. А это в свою очередь, способствует интенсивному развитию вышеуказанных электронных процессов на границе раздела фаз.

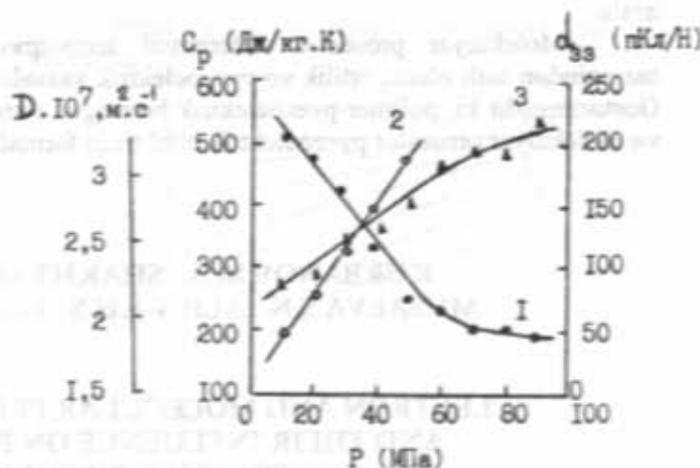


Рис.3. Зависимости удельной теплоемкости (1), коэффициента температуропроводности (2) и пьезомодуля (3) композита ПВДФ+60% ПКР-3М от давления его получения.

Таким образом, электронные и молекулярные процессы, развивающиеся в межфазном слое определяют пьезоэлектрические свойства композитов полимер-пьезокерамика.

1. А.И.Мамедов, М.Г.Шахтахтинский, М.А.Курбанов, С.Н.Мусаева. Физика, 1995, т.1, № 3, с.18-24.
2. А.И.Мамедов, М.Г.Шахтахтинский, М.А.Курбанов, М.М.Кулиев. Пьезоэлектрические свойства полимерных композиционных диэлектриков. - Препринт № 243, Баку, 1987, 70 с.
3. С.Н.Мусаева, А.И.Мамедов, А.Э.Бахышов, М.Г.Шахтахтинский, М.А.Курбанов. Вестник Бакинского Университета, 1992, № 1, с.15-18.
4. See W.Helfrich. Physics and Chemistry of the Organic Solid State.- ed. by Fox D., Labes M.M., Weissberger A., Interscience Publishers, New-York, 1967, v.3, p.50.
5. K.Takahashi, H.Lee, R.E.Salomon, M.M.Labes. - J.App. Phys., 1977, v.48, 11, p. 4694.
6. А.И.Мамедов, М.А.Курбанов, М.А.Рамазанов, М.М.Кулиев, Х.А.Садыгов, С.Н.Мусаева. Межфазные явления в композиционной системе полимер-пьезоэлектрик и их влияние на пьезоэлектрические свойства композитов. - Препринт № 362, Баку, 1990, 28 с.

QURBANOV M.Ə., ŞAHTAXTİNSKİ M.H., MƏMMƏDOV Ə.İ.,  
MUSAYEVA S.N., ƏLİYEV H.S., FƏRƏCZADƏ İ.A., ORUCOV A.O.

**FAZALAR ARASI SƏRHƏDDƏ ELEKTRON VƏ MOLEKULYAR PROSESLƏR  
VƏ ONLARIN POLİMER-PYEZOELEKTRİK KOMPOZİTLƏRİN PYEZOELEKTRİK  
XASSƏLƏRİNƏ TƏ'SİRİ**

Bu məqalədə polimer-pyezokeramika əsasında kompozitlərdə fazalar arası sərhəddə gedən elektron, polyarizasiya və molekulyar proseslər tədqiq edilmişdir. Elektron proseslər stasionar cərəyanın gərginlik və temperatur asılılıqlarının elektrodların materialını və pyezodoldurucunun strukturunu dəyişməklə tədqiqi ilə öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, stasionar cərəyanın gərginlik və temperatur asılılıqları Riçardson-Şotki mexanizmi ilə müəyyən olunur. Müəyyən edilmişdir ki, potensial çəpərin qiyməti elektrodların materialından asılı deyil, pyezokeramikanın strukturundan asılı olaraq xeyli dəyişir və kompoziti polyarizasiya etdikdən sonra azalır.

Molekulyar proseslər differensial termoqravimetrik analiz metodu, həmçinin kompozitin alınma təzyiqindən asılı olaraq istilik və pyezoelektrik xassələri arasında qarşılıqlı əlaqənin tə'yini ilə tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, polimer-pyezoelektrik heterogen sistemdə fazalar arası sərhəddə gedən elektron? polyarizasiya və molekulyar proseslər pyezoelektrik effektinin formalaşmasını müəyyən edən faktorlardır.

KURBANOV M.A., SHAKHTAKTINSKIY M.G., MAMEDOV A.I.,  
MUSAEVA S.N., ALIEV K.H.S., FARADZHIZADE İ.A., ORUDZHOV A.O.

**ELECTRON AND MOLECULAR PROCESSES ON THE PHASE BOUNDARY  
AND THEIR INFLUENCE ON PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF  
POLYMER-PIEZOELECTRIC COMPOSITES**

In this paper results of the investigation of electron, polarization and molecular processes on the phase boundary in the polymer-piezoelectric composites are presented. Electron processes have been studied with the investigation of the steady-state current dependences on the voltage and temperature by variation of the electrode material and structure of the piezoceramic. It is shown, that the steady-state current dependences on voltage and temperature are described by Richardson-Schottky mechanism. It is found, that the magnitude of the potential barrier is practically independent of the electrode material, markedly varies with the structure of the piezofiller and decreases after the polarization of composites.

Molecular processes have been investigated by the differentially thermogravimetric analysis method and with determination of interrelation between thermal and piezoelectric properties depending on the obtained pressure of composites. It is shown, that electron, polarization and molecular processes on the phase boundary are the determining factor in formation of the piezoelectric effect in the polymer-piezoelectric heterogeneous system.

Дата поступления: 02.04.97.

Редактор: М. Керимов.