



“Fizika-2005”
Beynəlxalq Konfrans
International Conference
Международная Конференция



7 - 9 **iyun** **June** **2005** №137 **səhifə** **page** **521-525**
Июнь **стр.**

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

**О ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОКОМПОЗИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ.**

**ШАХТАХТИНСКИЙ М.Г., ПАНИЧ А.Е., КУРБАНОВ М.А., АЛИЕВ Г.Г.,
ИЗЕТОВ В.М., КУЛИЕВА Г.Х.**

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
mkurbanov@physics.ab.az

Рассмотрены определения закономерности изменения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрической чувствительности пьезокомпози́тов на основе полярных и неполярных полимеров и пьезокерамик различных структур при циклической электротермополяризации.

Многочисленные исследования пьезоэлектрических материалов показали что, наиболее перспективными для создания высокоэффективных акустоэлектрических преобразователей являются многокомпонентные сегнетоактивные твердые растворы (САТР) семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС). Одним из главных требований к этим пьезоматериалам является высокая пьезочувствительность (d_{ij}/ϵ), которая достигается либо увеличением пьезомодуля (d_{ij}), либо уменьшением диэлектрической проницаемости (ϵ) при сохранении d_{ij} . Однако, следует отметить, что дальнейшее повышение эффективности пьезокерамических материалов упирается на решение достаточно трудных задач: заметное увеличение пьезомодуля (d_{ij}) за счет повышения сегнетомягкости непосредственно приводит к снижению пьезочувствительности из-за увеличения диэлектрической проницаемости (ϵ); а увеличение сегнетожесткости с целью уменьшению ϵ приводит к снижению d_{ij}/ϵ за счет убывания пьезомодуля. Это, как известно, привело к созданию новых классов пьезоэлектрических материалов - пьезокомпози́тов полимер- пьезокерамика, сочетающих высокой пьезочувствительности пьезокерамики с низкими диэлектрическими (ϵ) и хорошими физико-механическими параметрами полимеров [1-3]. Такое сочетание пьезоэлектрических и физико-механических характеристик компонентов (фаз) обеспечивает композитам и высокое излучательное свойство в режиме обратного пьезоэлектрического эффекта в широком диапазоне частот. Многочисленные эксперименты показывают, что улучшение показателя d_{ij}/ϵ можно осуществить не только вариацией структурных параметров пьезокерамик и

пьезокомпози́тов, но и воздействием внешних электрофизических факторов, в частности, циклической электротермополяризацией. Циклическая электротермополяризация пьезоэлектрических материалов не уменьшая d_{ij} , во многих случаях увеличивая его, позволяет целенаправленно регулировать величину ϵ а, следовательно, пьезочувствительности d_{ij}/ϵ .

Целью данной работы является определения закономерности изменения диэлектрической проницаемости ϵ и (d_{ij}/ϵ) пьезоэлектрической чувствительности пьезокомпози́тов на основе полярных и не полярных полимеров и пьезокерамики различных структур после электротермополяризации.

Объектами исследования являлись композиты на основе полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ), поливинилиденфторида (ПВДФ), сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф-42) и пьезокерамик семейства ЦТС типа ПКР ромбоэдрической (ПКР-3М, ПКР-5, ПКР-11) и тетрагональной (ПКР-7М, ПКР-8, ПКР-12, BaTiO₃) структур. Объемное содержание пьезофазы варьировалось от 40 до 60 %. Измерение ϵ и $\text{tg}\delta$ после каждого цикла поляризации композитов и пьезокерамик осуществлялись с помощью автоматического моста Е8-4 на частоте 1КГц в интервале температур 293-500К. Пьезомодуль d_{ij} композитов измерен в квазистатическом режиме.

Известно, что для пьезокерамик существует связь между структурными параметрами (однородный параметр спонтанной деформации δ перовскитной ячейки δ , степень доменных переориентаций, отличных от 180°-ных, совершенных в процессе

поляризации, η) и диэлектрической проницаемости [4].

Полученные в [4] концентрационные зависимости δ , η и ϵ приведены на рис.1 для состава $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$. Видно, что максимум диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 находится в пределе морфотропной области МО. Однако после поляризации максимум диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ имеет место не в МО, а смещен к тетрагональному составу, граничащему с МО..

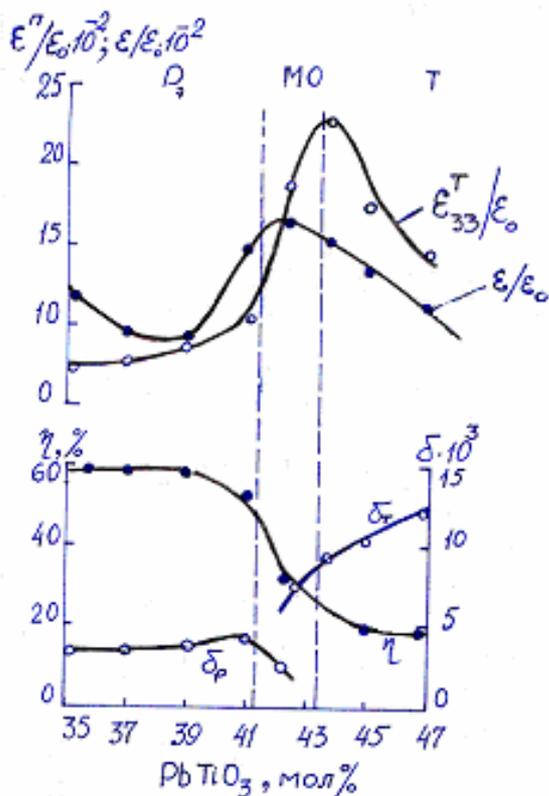


Рис.1. Концентрационные зависимости δ ; $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$; ϵ/ϵ_0 и η пьезокерамики ЦТС.

Результаты показывают, что в процессе поляризации смещается положение максимума диэлектрической проницаемости в сторону тетрагональной фазы, значительно увеличивая при этом величину максимума. Что касается максимума $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, то его более ярко выраженный характер и смещение в тетрагональную фазу связываются со степенью доменных ориентаций, отличных от 180° -ных, совершенных в процессе поляризации, η .

Действительно, в области с высоким значением η (ромбоэдрической), в которой преобладают доменные повороты, отличные от 180° -ных, приводящие к изменению направления полярной оси в кристаллах, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ уменьшается по сравнению с ϵ/ϵ_0 вследствие диэлектрической анизотропии [5]; в области с низкой η (тетрагональной) преобладают 180° -ные доменные повороты, вызывающие возрастание снятия эффекта "зажатия". Действие этих двух механизмов приводит

к подъему тетрагональной ветви диэлектрической проницаемости и снижению ромбоэдрической ветви, что значительно увеличивает величину максимума $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и как правило, смещает его к тетрагональную фазу (область).

В отличие от пьезокерамик, используемых в качестве наполнителя, диэлектрическая проницаемость композитов, полученных на их основе, всегда уменьшается. Это приводит к тому что, при одном том же значении d_{33} пьезочувствительность g_{33} заметно увеличивается. На рис.2 (а, б) приведена зависимость приращения диэлектрической проницаемости, т.е. $\Delta\epsilon = \epsilon_k - \epsilon_k^T$, от объемного содержания ПКР-3М в композиции на основе не полярного полимера ПП при различных напряженности электрического поля E_n и температуры поляризации T_n , где ϵ_k^T и ϵ_k диэлектрическая проницаемость композиции ПП+ПКР-3М до и после поляризации.

Видно, что $\Delta\epsilon$ зависит от температуры и напряженности электрического поля поляризации, причем максимальные значения приращения $\Delta\epsilon$ наблюдается при $\Phi=40\%$ об. пьезонаполнителя. При постоянстве объемного содержания наполнителя ПКР-3М в композиции и напряженности поля поляризации приращение $\Delta\epsilon$ достигает максимума при $T_n = 393\text{K}$ (рис.2,б). Соответственно, максимальное значение пьезоактивности (g_{33}) композиции ПП+ПКР-3М достигается при содержании пьезонаполнителя $\Phi=40\%$ об. и $T_n=393\text{K}$. На рис.3 (а) для сопоставления приведены зависимости d_{33} , g_{33} и диэлектрической проницаемости ϵ_k^T пьезокомпозиции ПЭВП+ПКР-3М от температуры поляризации при оптимальной напряженности электрического поля, а на рис.3 (б) зависимости d_{33} , g_{33} и ϵ_n от E_n при оптимальной температуре поляризации. Некоторое различие в характере изменения d_{33} и g_{33} связано с изменением ϵ_k^T в зависимости от E_n и T_n , поскольку $g_{33} = d_{33}/\epsilon_0 \epsilon_k^T$.

А теперь рассмотрим результаты исследований пьезокомпозиций на основе термопластических полярных фторуглеродистых полимеров (ПВДФ) и пьезоэлектрических керамик ромбоэдрической структуры. Как видно из рис.4 зависимости d_{33} , g_{33} и ϵ_k^T от E_n и Φ практически имеют такой же характер, как аналогичные зависимости, полученные для полимеров полиолефинового ряда.

Не смотря на высокое значение d_{33} , пьезочувствительность g_{33} композиции ПВДФ+ПКР-3М меньше, чем g_{33} композиции на основе ПП, что также связано с величиной диэлектрической проницаемости композиции из ПВДФ до поляризации и степенью изменения диэлектрической проницаемости после поляризации.

На рис.5 приведены зависимости приращения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ от напряженности электрического поля поляризации для композитов ПВДФ+ПКР-3М (кривая 1) и

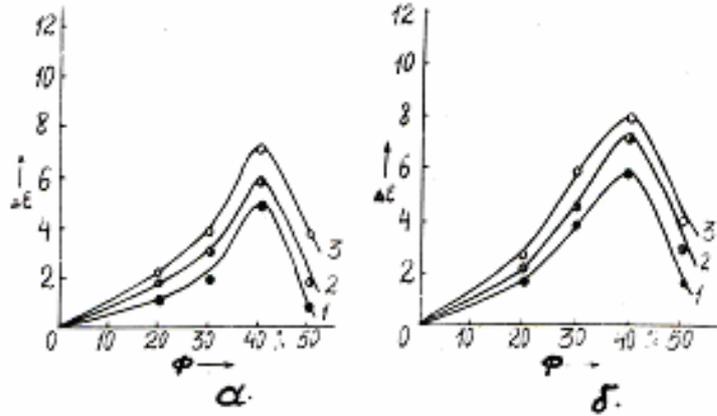


Рис.2. Зависимость $\Delta\epsilon=f(\Phi)$, а- $T_{п}=373\text{K}$; б- 393K ; 1- $E_{п}=1,0\text{MV/m}$; 2- $2,0\text{MV/m}$; 3- 4MV/m .

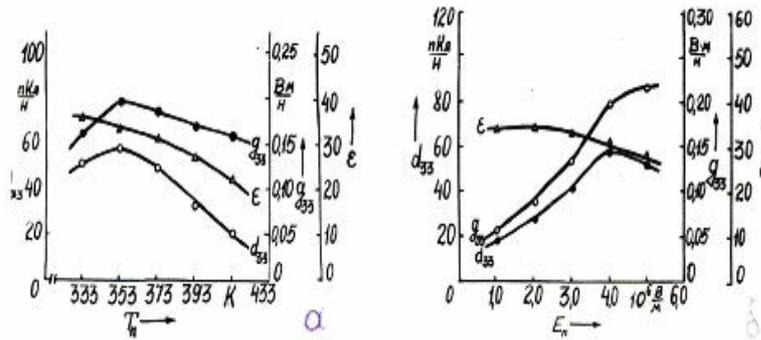


Рис.3. Зависимости d_{33} , g_{33} и $\epsilon_{п}$ от $T_{п}$ (а) и $E_{п}$ (б).

сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом Ф42+ПКР-3М (кривая 2) при оптимальной температуре поляризации и содержаний пьезонаполнителя $\Phi=50\%$ об. Видно, что $\Delta\epsilon$ композиции Ф42+ПКР-3М меньше, чем $\Delta\epsilon$ композиции ПВДФ+ПКР-3М, что приводит к уменьшению величины пьезочувствительности пьезокомпозиата на основе Ф42. Экспериментально нами установлена, что циклическая

электротермополевая зарядка (поляризация) т.е. нагрев в течение 1 часа и охлаждения 0,5 час. в поле, приводит к заметному улучшению пьезоэлектрических свойств полимерных пьезокомпозиций. Отметим, что циклическая электротермополевая поляризация сначала (от 1 до 3 циклов) приводит к увеличению пьезомодуля до насыщения, а затем дальнейшее повторение циклов поляризации или не влияет на величину d_{33} ,

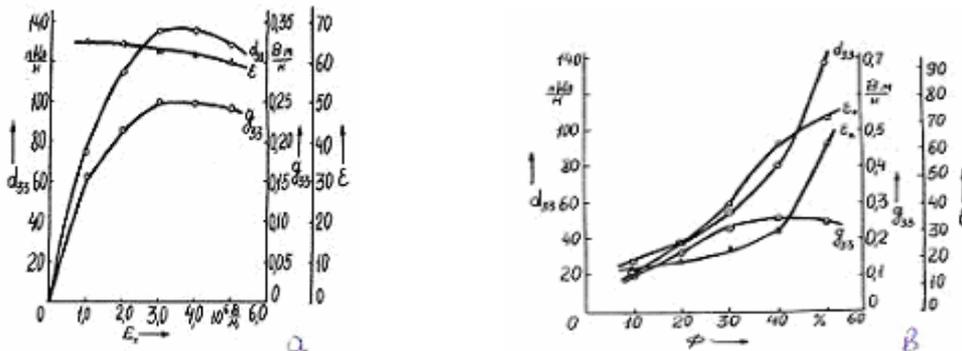


Рис.4. Зависимость пьезоэлектрических параметров и диэлектрической проницаемости композиции ПВДФ+ПКР-3М от $E_{п}$, $T_{п}$ и Φ . $E_{п}=3\text{MV/m}$; $T_{п}=413\text{K}$.

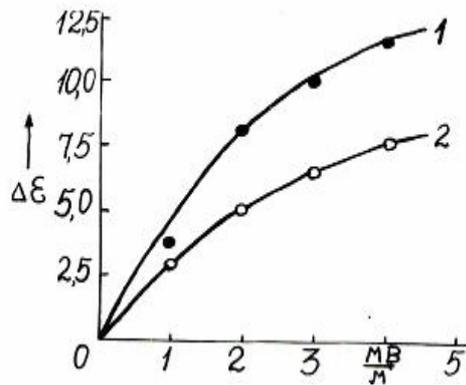


Рис.5. Зависимости $\Delta \epsilon = f(E_n)$ для пьезокомпозиции на основе различных фторсодержащих полимеров. 1- ПВДФ+ПКР-3М ; 2-Ф-42+ПКР-3М.

или же уменьшает его (рис.6). Результаты, представленные на рис.7 показывают, что образовавшиеся в процессе поляризации заряды являются определяющим фактором в изменении пьезо- и диэлектрических параметров композиции при циклической электротермополевой поляризации. Действительно, с увеличением числа циклов поляризации величина Q композиций ПВДФ+ПКР-7М сначала растет (до 3 цикла), а затем стремится к

насыщению. Практически по такому же закону изменяется пьезомодуль d_{33} и ϵ_r^T композитов. Видно, что диэлектрические характеристики обратно пропорциональны величине заряда, т.е. с увеличением Q уменьшается ϵ . Следует особо подчеркнуть, что циклическая термополяризация приводит к существенному увеличению пьезочувствительности g_{33} полимерных пьезокомпозиций из-за увеличения

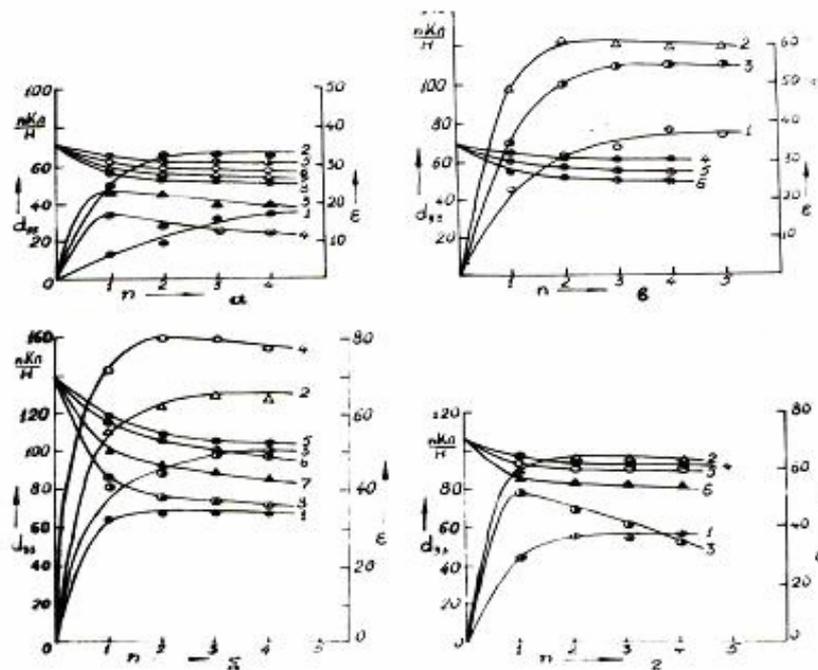


Рис.6. Изменение d_{33} , ϵ от циклов (n) электрополевой поляризации. а-ПЭВП+ПКР-3М, $T_n=373K$, d_{33} -1,2,3,4; ϵ -5,6,7,8; заполяризованы при $E_n=1,7;2,8;4,0;4,5$ мВ/м соответственно. б-ПВДФ+ПКР-3М, $T_n=413K$, d_{33} -1,2,3,4; ϵ -5,6,7,8; заполяризованы при $E_n=1,6;2,1;3,3;4,5$ мВ/м соответственно. в-ПП+ПКР-3М, $T_n=393K$, d_{33} -1,2,3; ϵ -4,5,6; заполяризованы при $E_n=1,7;2,6;4,0$ мВ/м соответственно. г-Ф-42+ПКР-3М, $T_n=373K$, d_{33} -1,2,3; ϵ -4,5,6; заполяризованы при $E_n=2,0;5,0;6,0$ мВ/м соответственно.

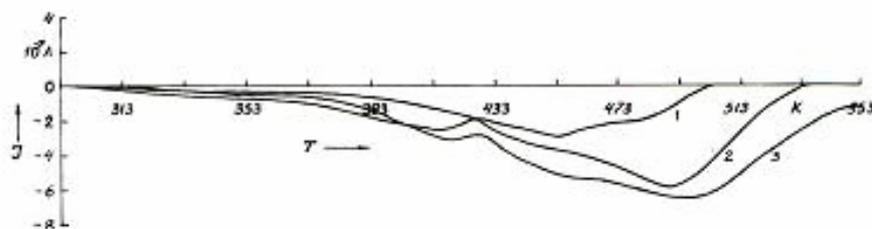


Рис. 7. Кривые ТСД пьезокомпозиции ПВДФ+ПКР-7М. 1- ТСД после первого; 2- третьего; 3- шестого цикла поляризации

d_{33} и одновременно уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ_k^T , (рис.6). Поэтому особой интерес представляет исследование диэлектрических характеристик полимерных пьезокомпозиций после их поляризации с точки зрения разработки высокочувствительных пьезоэлементов с низкими диэлектрическими потерями. В первом приближении причины уменьшения диэлектрической проницаемости композитов можно связать с их гетерогенностью. Поэтому межслоевая поляризация в таких системах неизбежна. При

термоэлектретировании пьезокомпозиции на границе между ее различными компонентами (сегнетоэлектрик и полимер) будут накапливаться заряды, которые компенсируют поляризацию пьезочастицы, что и является причиной уменьшения диэлектрической проницаемости композиции после ее термоэлектретирования. Отметим, что компенсация поляризации на границах зерен способствует стабилизации величины ориентационной доменной поляризации и препятствует их релаксации.

- [1]. Шахтагинский М.Г., Гусейнов Б.А., Гулиев А.О. Пирозлектрический эффект в композициях полиэтилен и ЦТС-19. Физика твердого тела, вып. 12, 1983.
- [2]. Шахтагинский М.Г., Гусейнов Б.А., Рамазанов М.А., Гарагашов А.А., Кулиев М.М. Полимерная композиция с высокими значениями пьезокоэффициента и пьезочувствительности. ВМС, №1, 1987.
- [3]. Аббасов С.А., Кулиев М.М., Магеррамов А.М., Велиев Т.М. Влияние надмолекулярной структуры на электретные и физико-

- механические свойства полипропилена. Известия АН Азерб. ССР, №2, 1988 г.
- [4]. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н.. Новые пьезоэлектрические материалы. Ростов-на-Дону: Ростовский Университет, 1983. 156 стр.
- [5]. Ширококов М.Я., Холоденько Л.П.. К термодинамической теории сегнетоэлектрических явлений в кристаллах типа титоната-бария. ЖЭТФ, 1951, №11, 1239-1249 стр.