

МЕЖФАЗНЫЕ ОБЪЕМНЫЕ ЗАРЯДЫ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

Э.А.КЕРИМОВ

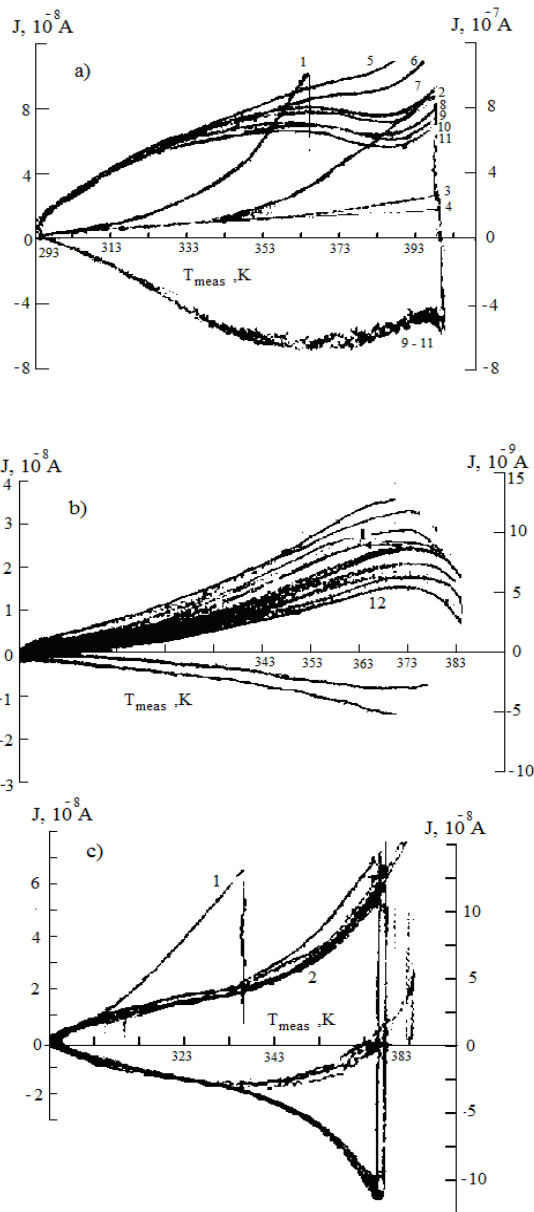
*Национальное Аэрокосмическое Агентство Институт Космического
Исследования Природных Ресурсов
AZ 1106, Г.Баку, ул. С.С.Ахундова 1, корпус 2*

Исследован пироэлектрический эффект в композитах на основе полярных и неполярных полимеров для выявления роли межфазных центров локализации зарядов на границе раздела фаз. Показано, что исходные свойства полимерных матриц (полярность и неполярность) слабо влияют на пироэлектрические свойства композитов.

При больших объемных содержаниях пьезоэлектрической фазы ($\Phi \geq 40\%$) композита полимер-САТР (сегнетоактивные твердые растворы) полимерная фаза полностью переходит в межфазный слой и ее надмолекулярная структура формируется под действием частиц САТР.

На Рис.1 приведены зависимости тока от температуры для композитов Φ -42+50% ПКР-1, ПЭВП+50% ПКР-1 и ПВДФ+50% ПКР-12. В данных зависимостях наблюдается очень важный фактор. После поляризации образцы подвергаются термообработке в интервале 373÷411К и отмечается зависимость тока от температуры, например, для композита сополимер тетрафторэтилена винилденфторида (Φ -42) и 50% $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ ПКР-1. Этот процесс повторяется и для режима охлаждения.

Видно, что в первичном цикле нагрев-охлаждение в процессе нагрева зарегистрированный ток больше, чем в процессе охлаждения, а, следовательно, зависимость $J = f(T_{uz})$ не симметрична. Не менее интересным эффектом является тот факт, что в первых циклах нагрев-охлаждение (например, 1-3) поляризация токов одинакова и в последующих операциях ток охлаждения имеет отрицательную полярность. После каждого цикла амплитуда тока уменьшается и развивается в сторону стабильности и симметричности. Из Рис.1(а) видно, что амплитуда термостимулированного тока после 7-11 цикла повторяется по всему интервалу температур, и зависимость $J = f(T_{uz})$ имеет полную симметричность. Можно считать что, не восстанавливаемая часть термостимулированного тока связана с переносом стабилизированных электрических зарядов в энергетически низких локальных уровнях в процессе поляризации. Восстанавливаемая часть термостимулированного тока в 10 раз меньше тока в первом цикле. Таким образом, в электротермополяризованных композитах термостимулированный ток состоит из двух частей, и восстанавливаемая часть тока связана с изменением остаточной реориентационной поляризации пьезокерамической фазы при влиянии температуры [1,2]. Показателем формирования пироэлектрического эффекта в материалах является симметричность $J = f(T_{uz})$ зависимости в цикле нагрев-охлаждение [3]. Изменение направления пироэлектрического тока с момента охлаждения связано с резким возрастанием времени релаксации [3]. В связи с восстановлением dP/dT амплитуда пироэлектрического тока резко возрастает. Таким образом, обеспечивается равенство амплитуд положительно и отрицательно полярных пироэлектрических токов во всех сопоставимых температурах (Рис.1). После формирования симметричной зависимости $J = f(T_{uz})$ получается спектр токов ТСД, и с помощью полученных кривых определяется остаточная реориентационная поляризация пьезокомпозита. Используя термоактивационные методы, определяется энергия активации, которая играет большую роль в формировании остаточной реориентационной поляризации композита, в локальных уровнях которого стабилизированы электроны, инжектированные в композит в процессе



поляризации. Получены спектры ТСД, количеством равным числу циклов (n), определены энергия активации E_a и фактор частоты. Результаты показывают, что после каждого цикла ток ТСД уменьшается, а энергия активации увеличивается. После 7-го цикла $J_{из}$ и E_a стабилизируются.

Рис.1.

Температурная зависимость тока в пьезокомпозитах $J = f(T_{из})$: а) Φ -42+50% ПКР-1 $E_p = 4,5 \text{ MV} / \text{m}$, $T_p = 373 \text{ K}$, $t_p = 0,5 \text{ hour}$; б) ПЭВП+50% ПКР-1. $E_p = 4 \text{ MV} / \text{m}$, $T_p = 403 \text{ K}$, $t_p = 0,5 \text{ hour}$; в) ПВДФ+50% ПКР-12. $E_p = 2 \text{ MV} / \text{m}$, $T_p = 373 \text{ K}$, $t_p = 0,5 \text{ hour}$.

Объяснение интересного и достаточно сложного механизма в первом приближении таково. На Рис.2 приведены ТСД спектры композита ПЭВП+50% ПКР-1 и полимерной фазы. Спектр тока ТСД фазы ПЭВП имеет один максимум и температура (T_m), соответствующая максимуму, равна температуре первого максимума (T_m^1) в спектре ТСД композита. Второй максимум в спектре ТСД композита наблюдается при достаточно больших температурах (T_m^2). С увеличением числа циклов максимум, соответствующий температуре T_m^1 , полностью исчезает, и ТСД спектр композита имеет только один максимум с температурой T_m^2 .

В работах [4,5] показано, что второй максимум в спектре ТСД в композитах полимер-САТР связан со стабилизированными электронами на границе раздела фаз в полимерной фазе в поляризационном процессе. Рассмотрим механизм формирования восстанавливаемого пироэлектрического эффекта при тепловом излучении в заранее поляризованном композите ПЭВП+ПКР-1. Основным

критерием является выбор температурного интервала (выше температуры первого или меньше второго максимума в спектре ТСД) для термообработки. Выбор этого рабочего температурного интервала может привести к нижеперечисленным эффектам:

- релаксации электрически активных центров, имеющих низкую энергию активации, которые не играют никакой роли в формировании пирозлектрического эффекта;
- размещению электронов, освободившихся из локальных энергетических уровней с малой энергией активации, в глубоких уровнях в квазизапрещенной зоне полимерной фазы;
- ионизации энергетически глубоких пустых центров на границе раздела фаз в процессе термообработки и в результате возрастания приграничного локального электрического поля, повышении остаточной реориентационной поляризации доменов фазы САТР композита;
- повышении пирозлектрического коэффициента $\left(\frac{\Delta P_r}{\Delta T}\right)$, определяемого остаточной реориентационной поляризацией.

Надо отметить, что распределение электронов между локальными уровнями

полимерной фазы в процессе термообработки (в цикле нагрев-охлаждение) зависит от концентрации, захвата и способности удержания электрических зарядов и энергии активации локальных уровней. Поэтому основным условием для повышения эффективности пирозлектрических композитов является создание энергетически глубоких локальных центров с повышенной концентрацией для размещения электронов на границе раздела фаз в полимерной фазе.

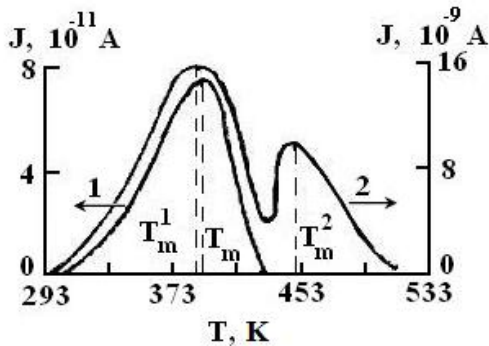


Рис.2.

Токи ТСД ПЭВП (1) и композита ПЭВП+ПКР-1 (2). $E_p = 0,5 \text{ MV} / \text{m}$, $T_p = 393 \text{ K}$, $t_p = 0,5 \text{ hour}$.

Из Рис.3 видно, что в пирозлектрическом элементе в процессе поляризации формируются квазинейтральные системы (4) из электронов, стабилизированных в электроактивных центрах с малой энергией активации (3) и электронов, инжектированных на границе раздела фаз и доменов фазы САТР. Электроны, инжектированные в пирозэлемент, создают локальное электрическое поле. Результаты показывают, что часть электронов, инжектированных в пирозэлемент в зависимости от энергии активации, не участвуют в формировании пирозлектрического эффекта и релаксируются в процессе теплового расширения. В последствии модель пирозэлемента на Рис.3 (а) превращается в модель на Рис.3 (б). Другая часть инжектированных электронов, размещенных на более глубоких локальных энергетических уровнях на границе раздела фаз в полимерной фазе и создающих квазинейтральную систему с доменами САТР, определяют свойства пироккомпозитов. Эксперименты показывают, что количество и стабильность этой части инжектированных электрических зарядов зависит от концентрации и энергии активации локальных энергетических уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы и от взаимодействия между частицами полимера и САТР. Уменьшение подвижности полимерных молекул вокруг частиц САТР изменяет спектр релаксационных процессов и надмолекулярную структуру полимерной фазы на границе раздела фаз.

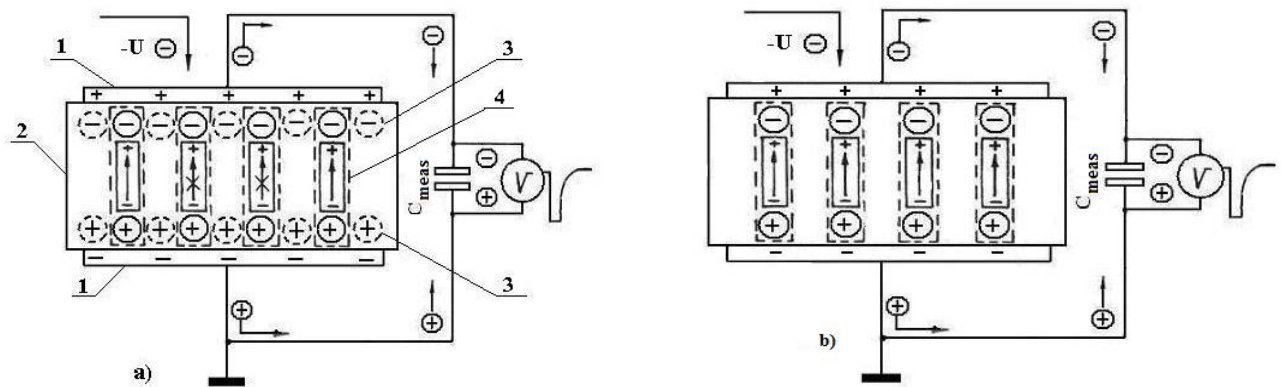


Рис.3.

Модель пьезоэлектрического композита:

а) после поляризации; б) после 7-8 циклов термообработки. 1 - электроды, 2 - пьезоэлектрический элемент, 3 - стабилизированные электрические заряды в локальных уровнях с малой энергией активации, 4 - квазинейтральная система.

1. К.М.Керимов, Э.А.Керимов, А.Е.Панич и др., *ФТТ*, **49** (2007) 877.
2. М.А.Kurbanov, А.І.Mamedov, S.N.Musaeva, Е.А. Kerimov, *International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Iran. AzMEAFI, AzETEELI*, (2004) 401.
3. *Электреты*, Под ред. Г.Сесслера. М.: Мир, (1983) 488.
4. М.А.Курбанов, *Электретный, пьезо-, пироэлектрический, варисторный и позисторный эффекты в полимерных композиционных диэлектриках: Дис. ... докт. ф.-м.н. Баку*, (1985) 473.
5. М.Г.Шахтагинский, М.А.Курбанов, Б.А.Гусейнов и др, *Известия АН Азерб.ССР, сер. физ.-тех. и мат. наук*, №2 (1985) 66.

POLİMER-PİROELEKTRİK HETEROGEN SİSTEMLƏRDƏ FAZALARARASI HƏSMİ YÜKLƏR VƏ PİROELEKTRİK EFFEKTİ

E.Ə.KƏRİMOV

Polyar və qeyri-polyar polimerlər əsasında alınmış kompozitlərdə fazaların sərhəddində fazalararası yüklərin lokallaşma mərkəzlərinin rolunu aydınlaşdırmaq üçün piroelektrik effekti tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, polimer matrisaların ilkin xassələri (polyarlıq və qeyri-polyarlıq) kompozitlərin piroelektrik xassələrinə zəif təsir edir.

INTERFACE SPACE CHARGES AND PYROELECTRIC EFFECT IN POLYMER-PIEZOELECTRIC HETEROGENEOUS SYSTEMS

E.A.KERIMOV

It has been investigated the pyroelectric effect in composites on the basis of polar and non polar polymers for revealing of a role of the interface centres of charges localization on the phase boundary. It has been shown that initial properties of polymeric matrixes (polarity and nonpolarity) poorly influences on pyroelectric properties of composites.

Редактор: М.Курбанов