

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИК СЕМЕЙСТВА ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

М.А. КУРБАНОВ, Б.Г. ХУДАЯРОВ, И.С. РАМАЗАНОВА, Г.Х. ГУСЕЙНОВА,
А.Ф. НУРАЛИЕВ, О.А. АЛИЕВ, Ф.Н. ТАТАРДАР, А.Ф. ГОЧУЕВА

Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана.

Азербайджан, г. Баку, AZ 1143, пр. Джавида 131,

В данной работе излагаются экспериментальные результаты об электретном эффекте в композитах полимер-сегнетопьезокерамика различной структуры: ромбоэдрическая, тетрагональная и смешанная. Выбор в качестве пьезоэлектрической фазы керамик с различной структурой обусловлено созданием гетерозаряда в композите и, следовательно, обеспечением условий формирования электретного эффекта.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что основным показателем пригодности диэлектрика к его применению в качестве электрета является время релаксации. Современная теория электретного эффекта исходит из того, что для обеспечения больших времен релаксации необходимо взаимодействие внутри диэлектрика двух разных типов зарядов: гетеро- и гомозарядов. Поэтому формирование этих двух видов зарядов внутри электрета является ключевым вопросом при разработке новых и более эффективных электретов [1-5]. В настоящее время большое значение имеет создание композитных электретов на основе полимеров (матрица) и сегнетопьезокерамик различных структур (пьезофаза) [2,3].

Целью работы является выявление некоторых особенностей формирования электретного эффекта в композите полимер-пьезоэлектрическая керамика.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электретный заряд, электретная разность потенциалов, термостимулированный ток измерены по методикам, которые подробно описаны в [6,7]. Композитный электретный элемент получен методом горячего прессования. [1-3,7]. В качестве полимерной фазы использованы полиолефины (полиэтилен, полипропилен) и фторсодержащий полимер поливинилиденфторид (ПВДФ). В качестве пьезоэлектрической фазы выбраны пьезоэлектрики семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС) [6] различных структур: ромбоэдрическая R_c , тетрагональная T и смешанная R_c+T .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование стабильного электретного состояния в этих материалах должно быть связано с образованием глубоких ловушек как за счет нескомпенсированного дипольного момента, обусловленного неоднородностью структуры, так и за счет наличия электроотрицательных атомов фтора. Следовательно, если каким-то образом в неполярные полимеры ввести дипольные группы или домены, обеспечивающие при термоэлектретировании

«внутреннюю остаточную» ориентационную поляризацию, то на их основе можно получить электреты с высокой электретной разностью потенциалов и поверхностной плотностью заряда.

Теперь рассмотрим закономерности изменения электретных свойств неполярных полимеров, диспергированных пьезоэлектриками, отличающимися между собой по структуре и электрофизическим характеристикам (диэлектрическая проницаемость, объемная проводимость, электрическая прочность). Применяемые в качестве наполнителя двух- и многокомпонентные сегнетопьезоэлектрики на основе ЦТС имели ромбоэдрическую (R_c), тетрагональную (T) и смешанную структуру (R_c+T). Электретные свойства композиционных диэлектриков на основе полимеров полиолефинового ряда и сегнетопьезокерамик ЦТС рассматривались в зависимости от объемного содержания наполнителя, температуры и напряженности электрического поля поляризации [6].

Для выявления роли полимерной матрицы и пьезоэлектрика в процессе формирования электретного эффекта в композите рассмотрим электретные свойства полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП и ПЭВП) до и после диспергирования их сегнетопьезоэлектриками.

На рис.1.а показано изменение величины электретного заряда ПЭНП в зависимости от температуры (T_n) и напряженности электрического поля (E_n) поляризации. При относительно низких температурах поляризации заряд (Q) электретов при всех напряженностях поля имеет знак гомозаряда. При постоянстве E_n с повышением температуры поляризации величина гомозаряда немного растет и достигает максимума при $T_n \sim 333K$, а затем уменьшается с переходом на гетерозаряд. Направленная миграция зарядов с последующим их захватом на ловушках приводит к формированию в полимере объемно-зарядовой поляризации и, следовательно гетерозаряда. Поскольку гомозаряд мало зависит от температуры поляризации, а величина гетерозаряда с увеличением T_n существенно растет, то при определенной температуре происходит обращение знака эффективного заряда электрета. Формирование гетерозаряда в условиях действия E_n и T_n за счет объемно-зарядовой поляризации является

решающим вопросом при разработке композитного электрета. Дальнейшее уменьшение эффективного гетерозаряда с ростом температуры обусловлено релаксацией объемно-зарядовой поляризации. Зависимость электретного заряда ПЭНП от E_n при различных T_n имеет вид кривых с максимумом (рис.1.б), что также связано с различием в кинетике накопления инжектированных зарядов и установления объемно-зарядовой поляризации в образце при различных напряженностях поля поляризации. Из двухкомпонентных пьезоэлектриков в качестве наполнителя в электретных композитах использовался ЦТС-19, состав которого соответствует ромбоэдрической $(Pb(Ti_{0,44}Zr_{0,56})O_3$ - ЦТС-1), морфотропной $(Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$ - ЦТС-2), тетрагональной $(Pb(Ti_{0,53}Zr_{0,47})O_3$ - ЦТС-4) и дальней тетрагональной $(Pb(Ti_{0,6}Zr_{0,4})O_3$ - ЦТС-4) областям. С увеличением содержания $PbTiO_3$ температура Кюри пьезонаполнителей растет. При содержании титаната свинца в молярных долях свыше 47% происходит морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической в тетрагональную фазу. При введении в ПЭНП пьезонаполнителя ЦТС-1 характер зависимостей Q от T_n и E_n практически не изменяется, однако диспергирование ПЭНП пьезочастицами приводит к уменьшению температуры перехода от гомозаряда к гетерозаряду при постоянстве E_n .

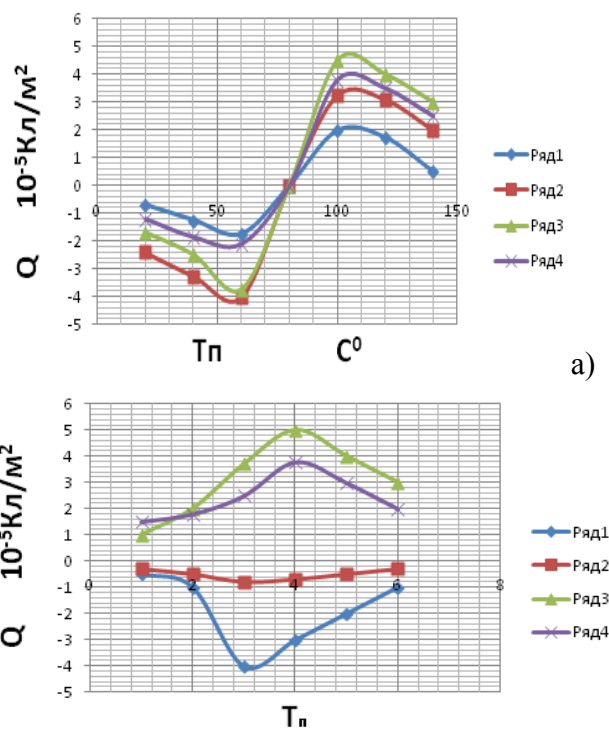


Рис. 1 Зависимость Q от T_n и E_n электретов из ПЭНП а) $Q=f(T_n)$; 1- $E_n=2$ МВ/м; 2- $E_n=3$ МВ/м; 3- $E_n=4$ МВ/м; 4- $E_n=5$ МВ/м.; б) $Q=f(E_n)$; 1- $T_n=60$ С⁰; 2- $T_n=80$ С⁰; 3- $T_n=100$ С⁰; 4- $T_n=100$ С⁰.

Таблица 1.

Режимы поляризации, структура пьезофазы и величина электретного заряда.

Композит	Структура пьезонаполнителя	$Q \cdot 10^{-5}$ Кл/м ²	Режимы поляризации	
			E_n , МВ/м	T_n , К
ПЭНП+5%.ЦТС-2	морфотропная фаза	6,4	4	373
ПЭНП+5%.ЦТС-1	ромбоэдрическая	7,6	4	363
ПЭНП+10%.ЦТС-3	тетрагональная	4,5	3	373

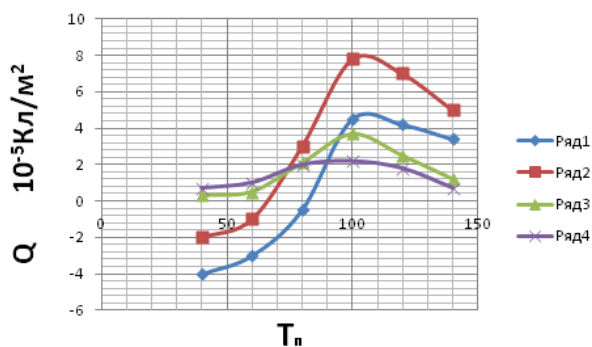


Рис.2 Зависимость Q от T_n . 1-ПЭНП; 2-ПЭНП+5%об.ЦТС-1; 3-ПЭНП+10%об.ЦТС-1; 4-ПЭНП+20%об.ЦТС-1; $E_n=4$ МВ/м

С увеличением содержания наполнителя температура, при которой происходит такой переход,

заметно уменьшается. На рис.2. приведены зависимости Q от T_n , соответствующие оптимальной напряженности электрического поля поляризации для электретов из ПЭНП и композитов ПЭНП+ЦТС-1 с различным объемным содержанием пьезонаполнителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что увеличение межфазного взаимодействия, разупорядоченности структуры полимерной матрицы на границе раздела фаз и времени релаксации граничного заряда приводит к росту макроскопических параметров композитных электретов и электретной разности потенциала ($U_{эл}$) и пьезомодуля d_{ij} .

[1] И. С. Рез, Ю. М. Поплавко Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989, 288 с.

[2] М.А. Курбанов Электретный, пьезо-, пироэлектрический, варисторный и позисторный эффекты в полимерных

- композиционных диэлектриках: Дис. докт. ф. – м. наук. Баку, 1985, 477с.
- [3] *М. М. Кулиев* Электретные, пьезоэлектрические и прочностные свойства полимерных композиционных диэлектриков: Дисс. канд. физ. – мат. наук. Баку, 1987, 224 с.
- [4] *М.А. Курбанов, И.С. Рамазанова, З.А. Дадашев, У.В. Юсифова, Г.Х. Гусейнова, К.К. Азизова, И.А. Фараджзаде.* Электретный эффект в композитах полимер–сегнетопьезокерамика с различной электроотрицательностью полимерной матрицы и катионов пьезофазы. Физика и техника полупроводников, 2018, том 52, вып. 1, с. 68-75.
- [5] *М.А.Курбанов, И.С.Рамазанова, З.А. Дадашев, Ф.Н. Татардар, А.А.Байрамов, Э.Г.Гашимов.* Электретный композит полимер – сегнетопьезокерамика как источник энергии. АМЕА -nin məğuzələri. 2015, cild XXXVI, № 5, s. 98 – 103.
- [6] *Е. Г.Фесенко, А. Я Данцигер., О. Н. Разумовская* Новые пьезоэлектрические материалы. Ростов – на Дону, РГУ, 1983, 156 с.
- [7] *Г. А. Луццейкин* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984, 184 с.