

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИТА ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОКЕРАМИКА

АЛИЕВ Г.Г., ИМАМВЕРДИЕВА С.Г., КУРБАНОВ М.А.

Институт Физики НАН Азербайджана

Рассмотрены особенности выбора технологических способов улучшения пьезоэлектрических свойств композита полимер-пьезокерамика. Установлено, что циклическая электротермополяризация является более эффективным способом увеличения пьезомодуля и пьезочувствительности. Показано, что причиной улучшения пьезоэлектрических свойств композитов в процессе их циклической электротермополяризации является усиление поляризационных эффектов на границе раздела фаз полимер-пьезоэлектрик.

Реальная структура полимерной матрицы определяет возможности стабилизации зарядов при электротермополяризации и естественно, зависит от температурно-временного режима ее кристаллизации. Подтверждением этого факта являются результаты исследований пьезоэлектрических параметров медленно и быстроохлажденных пьезокомпозиций на основе ПП и пьезокерамики ПКР-3М (рис.1).

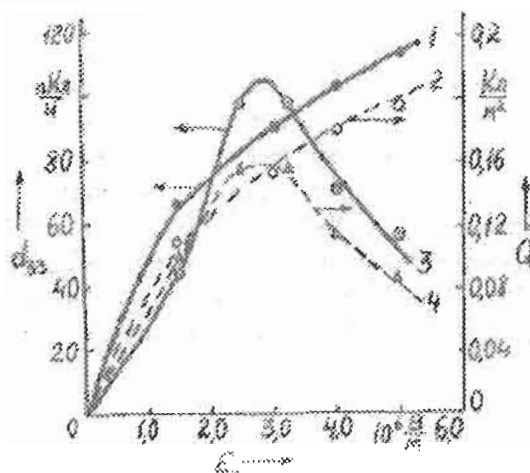


Рис.1. Зависимость d_{33} и Q композиций ПП+ПКР-3М от E_p .

1,2 – медленно охлажденная композиция;
3,4 – быстроохлажденная композиция.

На этом же рисунке приведены величины стабилизированных зарядов (Q) этих композиций, полученных при прочих равных условиях поляризации

Видно, что изменение температурно-временного режима кристаллизации пьезокомпозиций существенно влияет как на величину d_{33} , так и на концентрацию объемных зарядов, образовавшихся в них процессе поляризации. Эти результаты показывают, что изменение спектра надмолекулярных образований неизбежно сопровождается изменением концентрации и электрического спектра центра захвата зарядов и следовательно, вероятность их стабилизации при поляризации композиций. Экспериментально нами установлено, что циклическая электротермополевая зарядка (поляризация), т.е. нагрев в течение 1 часа и охлаждение 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} , или же уменьшает его (рис.2).

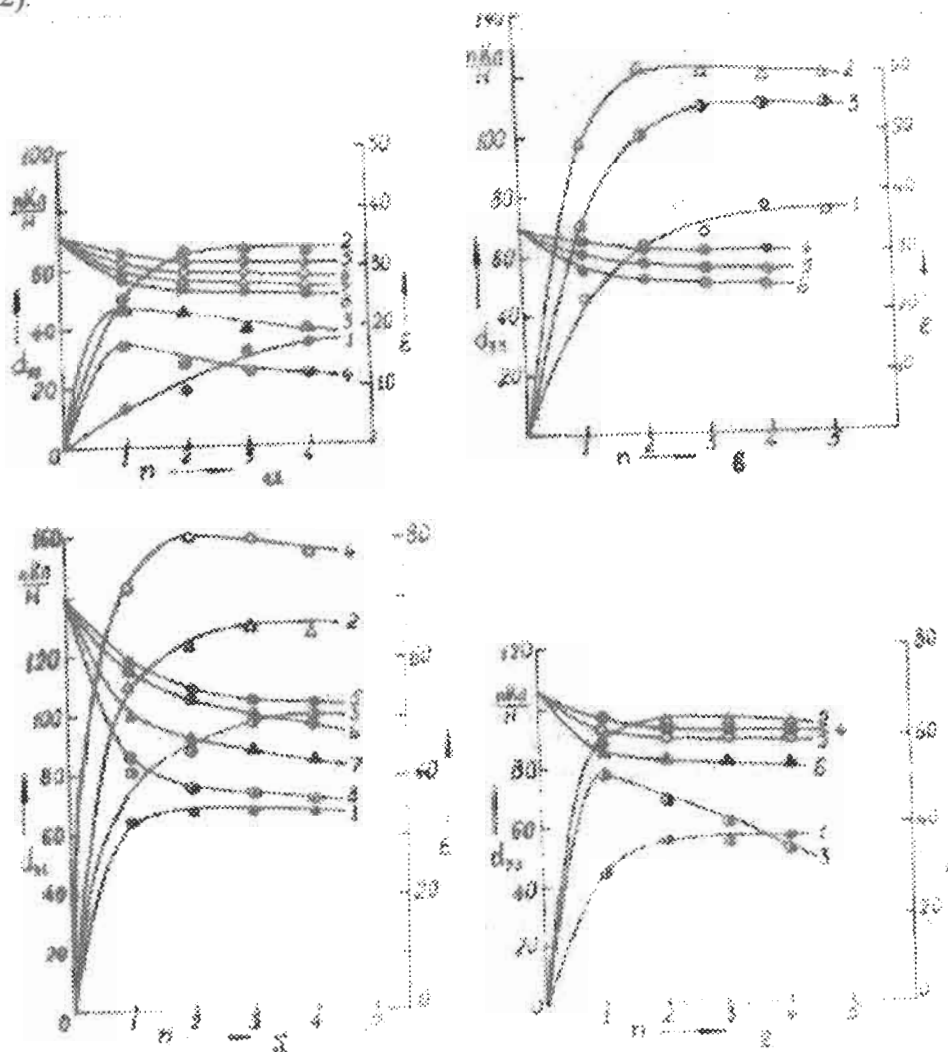


Рис.2. Изменение d_{33} , ϵ от циклов (n) электрополевой поляризации.

а) ПЭВП+ПКР-3М, $T_p = 373\text{K}$, $d_{33} - 1,2,3,4$; $\epsilon = 5,6,7,8$; заполяризованы при $E_p = 1,7; 2,8; 4,0; 4,5$ МВ/м соответственно; б) ПВДФ+ПКР-3М, $T_p = 413\text{K}$, $d_{33} - 1,2,3,4$; $\epsilon - 5,6,7,8$. Заполяризованы при $E_p = 1,6; 2,1; 3,3; 4,5$ мВ/м.; в) ПП+ПКР-3М, $T_p = 393\text{K}$, $d_{33} - 1,2,3$; $\epsilon - 4,5,6$ заполяризованы при $E_p = 1,7; 2,6; 4,0$ мВ/м соответственно.; г) Ф42+ПКР-3М, $T_p = 373\text{K}$, $d_{33} - 1,2,3$; $\epsilon - 4,5,6$ заполяризованы при $E_p = 2,0; 5,0; 6,0$ мВ/м соответственно.

Циклическая электротермополевая поляризация существенно влияет также на величину диэлектрической характеристики (ϵ , $\text{tg } \delta$) и стабилизированного заряда (Q) пьезоэлементов (рис.3). Эффект изменения пьезо- и диэлектрических параметров при циклической электротермополевой поляризации зависит от напряженности поля поляризации, причем этот эффект наблюдается практически для всех композиций; в композициях на основе неполярных (ПЭВП и ПП) (рис.2 а, в) и полярных (ПВДФ и Ф42) (рис.2 б; г) полимерных диэлектриков.

Результаты, представленные на рис.3, показывают, что образовавшиеся в процессе поляризации заряды являются определяющим фактором в изменении пьезо-и

диэлектрических параметров композиций при циклической электротермополевой поляризации.

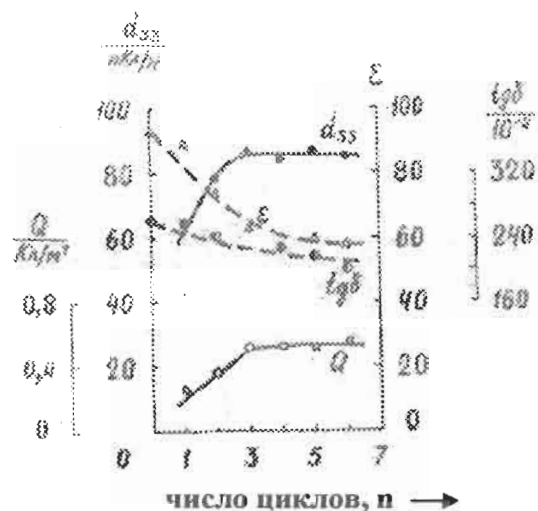


Рис.3. Зависимости Q , d_{33} , ϵ , $\text{tg} \delta$ от n . $E_n = 5,0$ мВ/м; $T_n = 393$ К.

Действительно, с увеличением числа циклов поляризации величина (Q) композиции ПВДФ+ПКР-7М сначала растет (до 3 цикла), а затем стремится к насыщению. Практически по такому же закону изменяется пьезомодуль композиции. Видно, что диэлектрические характеристики обратно пропорциональны величине заряда, т.е. с увеличением Q уменьшается ϵ и $\text{tg} \delta$.

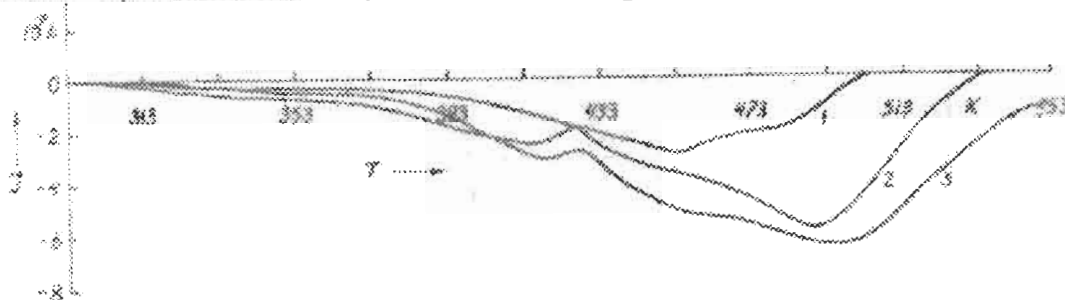


Рис.4. Кривые ТСД пьезокомпозиции ПВДФ+ПКР-7М. 1—ТСД поле первого; 2 — третьего; 3- шестого цикла поляризации.

Из кривых ТСД (рис.4) наглядно видно, что циклическая термополевая поляризация влияет не только на величину заряда, оцениваемую по площади зависимости $I=F(t)$ но и изменяет (увеличивает) температуру возникновения максимумов тока ТСД. Значит циклической электро-термоэлектризацией удастся превысить первоначальную плотность заряда и в то же время улучшить его стабильность. На рис.5 приведены результаты экспериментов по временной зависимости пьезомодуля пьезокомпозиций на основе полярных и неполярных полимеров. Отметим, что практически все пьезокомпозиции проявляют чрезвычайно высокую стабильность пьезомодуля при комнатной температуре. Видно также, что пьезомодуль композиции на основе фторосодержащих полимеров сначала со временем уменьшается, а затем стабилизируется. Улучшение стабильности созданных в пьезокомпозициях зарядов в процессе циклической электротермоэлектризации приводит к заметному уменьшению степени снижения композиций на основе фторуглеродистых полимеров на начальном этапе хранения. Этот эффект наглядно виден из временной зависимости d_{33} , показанной на рис.5, для композиций ПВДФ+ПКР-3М (кривые 4, 4', 4'') и ПВДФ+ПКР-7М (кривые 2, 2'). Влияние

циклической термоэлектризации на стабильность зарядов пьезокомпозиции связано с повторным захватом носителей более глубоко расположенными уровнями, а также их изменением степени структурирования полимерной матрицы при каждой электризации, что в итоге сопровождается смещением максимумов тока ТСД к более высоким температурам и увеличением величины накопившихся зарядов в пьезокомпозициях.

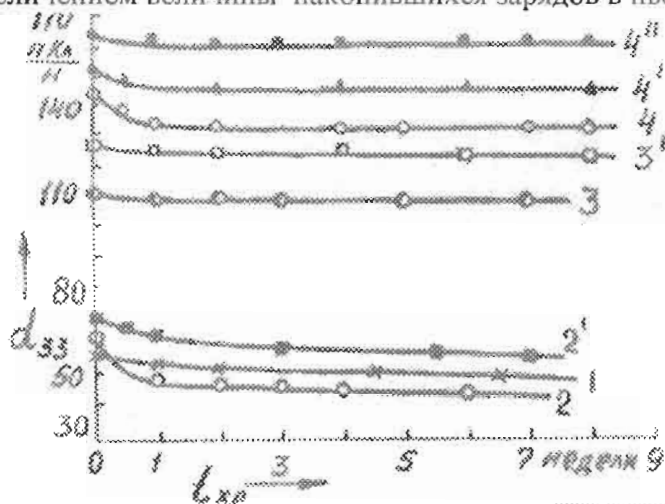


Рис. 5. Временная зависимость d_{33} при 293К.

1-ПЭВП+ПКР-1; 2- ПВДФ+ПКР-7М; 2'- ПВДФ+ПКР-7М (после второй обработки); 3 – ПП+ПКР-3М; 3'- ПП+ПКР-3М; (после второй обработки); 4 –ПВДФ+ПКР-7М; 4'-ПВДФ+ПКР-3М (после первой обработки); 4''- ПВДФ+ПКР-3М (после второй обработки).

Следует особо подчеркнуть. Что циклическая термополяризация приводит к существенному увеличению пьезочувствительности g_{33} полимерных пьезокомпозиций из-за увеличения d_{33} и одновременно уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ (рис.3). Поэтому особый интерес представляет исследование диэлектрических характеристик полимерных пьезокомпозиций после их поляризации с точки зрения разработки высокочувствительных пьезоэлементов с низкими диэлектрическими потерями. Нами было изучено влияние температуры и электрического поля поляризации на ϵ и $\text{tg } \delta$ пьезокомпозиции на основе различных полимеров и сегнетоэлектриков. В качестве пьезонаполнителя были выбраны пьезокерамики с низкой и высокой температурой Кюри, а именно BaTiO_3 и ПКР-3М с температурами T_k , равными 393К и 533 К соответственно. На рис.6 и 7 приведены температурной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ пьезокомпозиций на основе различных полярных полимеров до и после поляризации при различных напряженностях электрического поля и температуры электризации. Из рисунков 6 (а, б) видно, что у неполяризованных образцов при объемном содержании BaTiO_3 в композициях ПЭВП+ $\text{BaTiO}_3 \geq 20\%$ диэлектрическая проницаемость ϵ в зависимости от температуры растет и достигает максимума в интервале температур 343-385 К, а затем уменьшается, причем минимальное значение достигается при 398 К. Температурная зависимость ϵ композиции ПЭВП+ BaTiO_3 существенно изменяется после поляризации, причем с увеличением E_n и T_n степень уменьшения ϵ по сравнению с ϵ исходной композиции при всех температурах заметно растет (рис.6 а, б).

После поляризации при относительно высоких напряженностях электрического поля диэлектрическая проницаемость пьезокомпозиции ПЭВП+ BaTiO_3 очень слабо зависит от температуры. Однако температура возникновения минимума зависимости

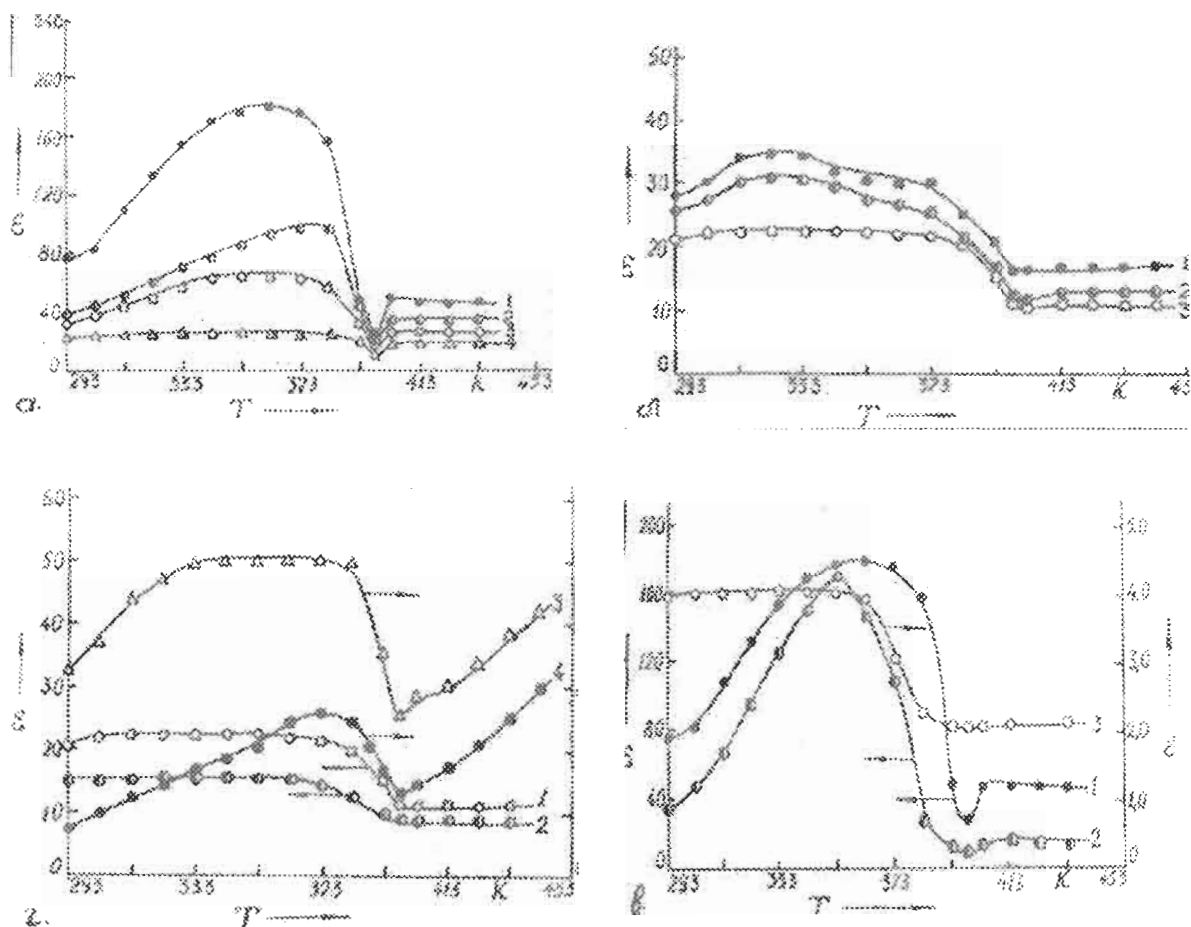


Рис.6. Зависимость ϵ , $\text{tg } \delta$ от T .

а – 1- ϵ до поляризации; 2,3,4 – соответственно ϵ после поляризации при $T_{\text{п}} = 373$ К и $E_{\text{п}} = 1,0; 0,3; 0; 5,0$ мВ/м.; б) 1,2,3 соответственно ϵ после поляризации при $E_{\text{п}} = 1,5$ мВ/м и $T_{\text{п}} = 373; 393; 403$ К.; в) 1 – $\Phi = 50\%$ об., 2 – $\Phi = 30\%$ об., 3 – $\Phi = 10\%$ об.; г) 1,3 соответственно ϵ и $\text{tg } \delta$ после поляризации при $E_{\text{п}} = 1,5$ мВ/м $T_{\text{п}} = 439$ К; 2, 4 соответственно ϵ и $\text{tg } \delta$ при $E_{\text{п}} = 3,0$ мВ/м, $T_{\text{п}} = 493$ К.

$\epsilon = F(T)$ практически не изменяется, причем этот минимум наблюдается всегда. Отметим, что характер изменения ϵ композиции ПЭВП+ BaTiO_3 от температуры зависит от объемного содержания BaTiO_3 в композиции (рис. 6в). Поляризация пьезокomпозиции ПЭВП+ BaTiO_3 приводит и к заметному уменьшению $\text{tg } \delta$ (рис. 6г). На рис. 7 (а, б) приведены температурные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ пьезокomпозиции на основе ПП и ПВДФ, наполненных BaTiO_3 , соответственно. Видно, что при использовании в качестве полимерной матрицы полипропилена диэлектрическая проницаемость неполяризованной композиции ПП+50% об. BaTiO_3 в зависимости от T сначала растет и достигает максимума в интервале температур от 353 до 373 К, а затем уменьшается. Минимальное значение достигается при температуре. Приблизительно равной 418 К, что на 20 К больше, чем в случае композиций на основе ПЭВП.

Здесь также наблюдается заметное уменьшение ϵ и $\text{tg } \delta$ после поляризации. Интересные результаты получены в случае использования в качестве полимерной матрицы полярного фтороуглеродистого полимера ПВДФ (рис. 7б). Температурная зависимость ϵ композиции ПВДФ+50% об. BaTiO_3 имеет более сложный характер,

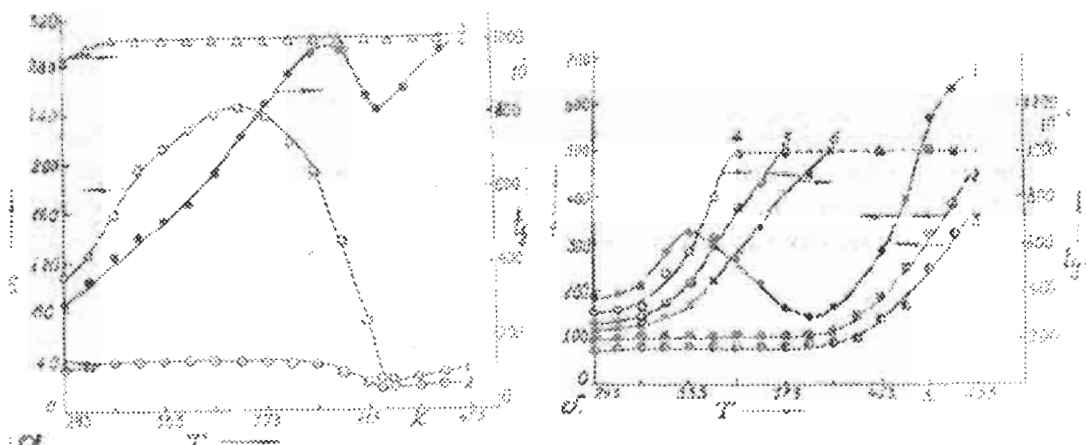


Рис. 7. Зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ от T .

а) 1,3 соответственно ϵ и $\text{tg}\delta$ до поляризации; 2,4 - ϵ и $\text{tg}\delta$ после поляризации при $T_{\text{п}} = 373 \text{ K}$ и $E_{\text{п}} = 3,0 \text{ MV/m}$; б) 1,4 соответственно ϵ и $\text{tg}\delta$ до поляризации; 2,5 - ϵ и $\text{tg}\delta$ после поляризации при $T_{\text{п}} = 373 \text{ K}$, $E_{\text{п}} = 1,0 \text{ MV/m}$; 3,6 - ϵ и $\text{tg}\delta$ после поляризации при $T_{\text{п}} = 373 \text{ K}$, $E_{\text{п}} = 2,0 \text{ MV/m}$.

она имеет экстремальные точки, причем первый максимум наблюдается при 333 К. а минимальное значение ϵ достигается при 383 К. Как для композиций на основе ПП и ПЭВП, так и для поливинилденфторидовой композиции при определенных значениях напряженности электрического поля поляризации $E_{\text{п}}$ первый максимум зависимости $\epsilon = F(T)$ практически исчезает. Наблюдается и заметное уменьшение $\text{tg}\delta$. Также результаты получены и для композиций на основе полиолефинов и фторуглеродистых полимеров, содержащих пьезокерамику с высокой температурой Кюри (рис.8).

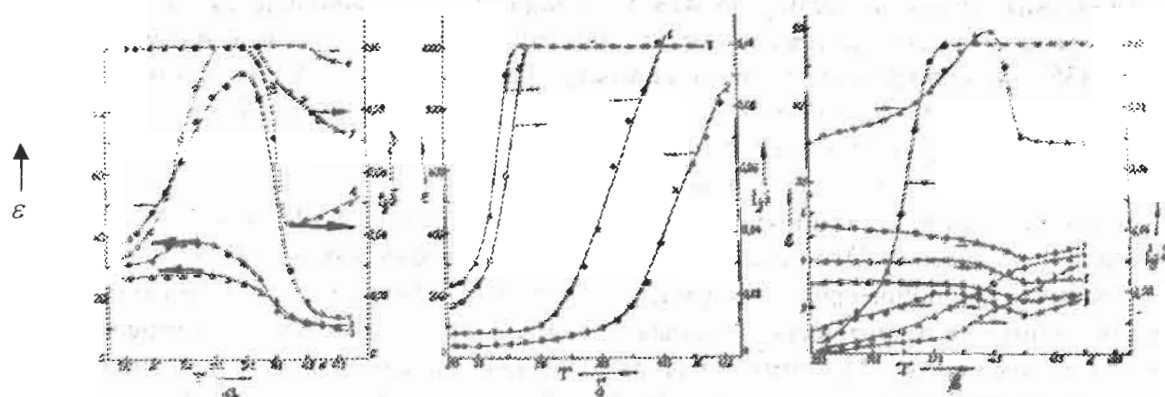


Рис. 8. Зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ от T .

а) ПЭВП + 50 % об. ПКР-3М. 1,4 соответственно ϵ и $\text{tg}\delta$ до поляризации; 2,5 - ϵ и $\text{tg}\delta$ после поляризации при $T_{\text{п}} = 353 \text{ K}$, $E_{\text{п}} = 1,5 \text{ MV/m}$; 3,6 - ϵ и $\text{tg}\delta$ после поляризации при $T_{\text{п}} = 353 \text{ K}$, $E_{\text{п}} = 3,0 \text{ MV/m}$; б) ПВДФ + 50% об. ПКР-3М. 3 до поляризации; 2,4 - после поляризации при $T_{\text{п}} = 373 \text{ K}$, $E_{\text{п}} = 3,0 \text{ MV/m}$; в) 1,2 - ϵ и $\text{tg}\delta$ композиции ПП + 50% об. ПКР-3М; 3,4 - ϵ и $\text{tg}\delta$ - ПП + 20% об. ПКР-3М; 5,6 - ϵ и $\text{tg}\delta$ ПП + 10% об. ПКР-3М; 7,8 - ϵ и $\text{tg}\delta$ ПП + 5% об. ПКР-3М.

Таким образом, полученные многочисленные результаты показывают, что электротермополяризация полимерных пьезокомпозиций приводит к заметному уменьшению их диэлектрических характеристик (ϵ , $\text{tg}\delta$). Циклическая термоэлектризация приводит еще и к дополнительному уменьшению ϵ и $\text{tg}\delta$ композиций, что можно успешно использовать для повышения пьезочувствительности пьезоэлементов на основе полимерных пьезокомпозиций. Для объяснения характера температурного изменения композиции до и после поляризации приведено исследование диэлектрических характеристик полимерной матрицы.

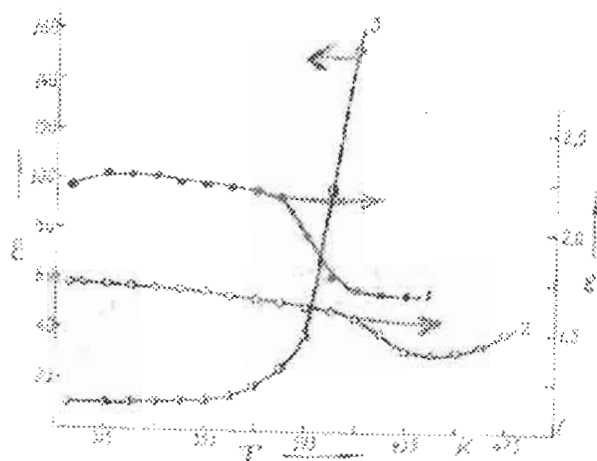


Рис.9. $\epsilon = F(T)$. 1 – ПЭВП; 2 – ПП; 3 – ПВДФ.

На рис.9 приведены температурные зависимости ϵ для ПЭВП (кривая 1), ПП (кривая 2) и ПВДФ (кривая 3). Видно, что диэлектрическая проницаемость ПЭВП до 373К практически не изменяется, а затем с ростом T заметно уменьшается и достигает минимума приблизительно в интервале температур от 398К до 413К. Для ПП диэлектрическая проницаемость до 413 К незначительно уменьшается и далее с ростом T заметно уменьшается, достигая минимума приблизительно в интервале от 433К до 443К. Диэлектрическая проницаемость ПВДФ с ростом T сначала медленно растет, а начиная с 370К скорость ее роста от T сильно возрастает. Таким образом, существует заметное различие между температурными зависимостями ϵ ПЭВП, ПП, ПВДФ и композиций на их основе. Первый максимум ϵ , наблюдаемый для композиций на основе указанных полимеров, отсутствует в $\epsilon = F(T)$ исходных (не заполненных) полимеров. Это показывает, что максимум зависимости $\epsilon = F(T)$ связан с присутствием в полимерной матрице пьезочастиц. Температура минимума ϵ исходных полимеров практически совпадает с температурой минимума ϵ композиций, созданных на их основе. Максимум в температурной зависимости ϵ композиций не связан с фазовым переходом пьезонаполнителей, так как его температура заметно отличается от температуры Кюри пьезокерамики. Кроме того, композиции ПЭВП+BaTiO₃ и ПП+BaTiO₃, содержащие одинаковые пьезокерамики с температурой Кюри 393 К (BaTiO₃), имеют минимальное значение ϵ при температурах 398 К (рис.6 а,б,в,г) и 425 К (рис.7 а) соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемый спад величины диэлектрической проницаемости полимеров и пьезокомпозиций на их основе связан с плавлением и, следовательно, с объемным расширением полимерной матрицы.

Рассмотрим возможные причины, приводящие к исчезновению первого максимума диэлектрической проницаемости, связанного с присутствием в полимерной матрице пьезочастиц.

Таблица 1.

Полимерная пьезокомпозиция	Степень увеличения пьезочувствительности $g_{33}^{об}/g_{33}$
ПП + ПКР-3М	1,53
ПЭНП + ПКР-3М	1,26
ПВДФ + ПКР-3М	1,4

Таблица 2.

Полимерная пьезоком- позиция	Условие Обработки	T_n , К	Время Обработки Об.час.	E_n , МВ/М	$\Delta\epsilon$	$tg\delta$	g_{33}	d_{33}
ПП+ПКР-3М	Циклическая Электро- поляризация	393	I+I+I	3	14	45	0,66	79
ПП+ПКР-3М	Длительная электротер- мообработка	393	3	3	9	91	0,45	70
ПП+ПКР-3М	Длительная термообра- ботка	393	3	-	9	-	-	65

Полимерная пьезокомпозиция является гетерогенной системой, состоящей из полимерной и сегнетопьезоэлектрической фаз с различной электропроводностью и диэлектрической проницаемостью. Поэтому, межслоевая поляризация в таких системах неизбежна. При термоэлектретировании пьезокомпозиции на границе ее между 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.

В заключение отметим, что самое большое увеличение пьезочувствительности после циклической термоэлектрополяризации достигается для композиции ПП+ПКР-3М. В таблице 1 приведено максимальное относительное увеличение величины g_{33} некоторых исследованных композиций, содержащих в качестве наполнителя 40% об. пьезокерамики ПКР-3М.

Еще лучшие преимущества циклической термоэлектризации видно из сравнительной таблицы 2, в которой приведены результаты измерения пьезоэлектрических и диэлектрических свойств композиций ПП+ПКР-3М, подвергавшихся длительной термоэлектризации (в течение 3 часов), термообработке (при отсутствии электрического поля) и трехкратной циклической электротермополяризации. Из таблицы видно, что циклическая электротермообработка является наиболее эффективным способом поляризации пьезокомпозиций.

- [1] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, РГУ, 1983.
- [2] Мэклин Э.Д. Терморезисторы. Москва. «Радио и связь». 1983.
- [3] Полупроводники на основе бария. Под ред. К.Окадзак. Москва. Энергоиздат. 1982.

KOMPOZİT POLİMER-PYEZOKERAMİKANIN PYEZOELEKTRİK PARAMETRLƏRİNİN TEXNOLOJİ ÜSULLARLA YÜKSƏLDİLMƏSİ

ƏLİYEV Q.Q., İMAMVERDİYEV S.Q., QURBANOV M.A.

Pyezoelektrik kompozitlərin siklik elektrotermopolyarizasiyası onların pyezomodulunu və pyezohəssaslığını artırır. Bu prosesdə polimer fazanın molekulyarüstü quruluşu kəskin dəyişir və fazalararası polyarizasiya prosesləri güclənir. Sərhəd polyarizasiya prosesləri polimer fazanın heteroqenliyindən asılıdır.

TECHNOLOGICAL RECEPTIONS OF INCREASE OF PIEZOELECTRIC PARAMETERS OF THE COMPOSITE POLYMER – PIEZOCERAMICS

ALIEV G.G., IMAMVERDIYEVA S.Q., KURBANOV M.A.

Cyclic electrothermal polarization leads to increase of piezomodule and piezosensitive. In this case super molecular structure of a polymer phase of a composite changes variable. Interphase polarization processes depend on heterogeneity of polymer phase.