

**ОБ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В
КОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОКЕРАМИКА**

**М.А.КУРБАНОВ, М.К.КЕРИМОВ, С.Н.МУСАЕВА, Ф.Г.АГАЕВ,
Э.А.КЕРИМОВ, Г.Х.КУЛИЕВА**

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Рассмотрены особенности формирования пьезоэлектрического эффекта в композите полимер–пьезокерамика посредством изучения межфазных электронно–ионных и поляризационных процессов, электретной разности потенциалов, пьезоэлектрического тока и физико – механических характеристик композитов. Установлено, что пьезоэффект в композитах полимер – пьезокерамика обусловлен остаточной доменной поляризацией в пьезочастицах, а величина пьезоэлектрического отклика при механическом возмущении определяется степенью деориентации доменов под действием механического напряжения при наличии поля граничных зарядов. Показано, что электретный заряд не вносит вклад в пьезоэлектрический отклик исследованной гетерогенной системы полимер-пьезокерамика.

Анализ результатов, полученных при изучении пьезоэффекта в полимерных диэлектриках, диспергированных пьезочастицами различных структур (ромбоэдрической - R_3 , смешанной - R_3+T , тетрагональной - T) показывает, что пьезоэффект в этих композитах обусловлен ориентацией доменов при поляризации пьезофазы и формированием квазинейтральной системы ориентированный домен - инжектированный заряд [1-4]. Стабильность доменов, ориентированных в поле инжектированных при поляризации зарядов достаточно высока, и поэтому после отключения внешнего поля поляризации (E_n) ориентационная доменная поляризация пьезофазы композита практически остается неизменной [4-9].

На остаточную поляризацию пьезофазы влияет степень локальной компенсации поля инжектированных в полимерную матрицу зарядов отдельными доменами пьезофазы на границах полимер – пьезоэлектрик. Локальное поле на границах раздела фаз стабилизирует ориентационную поляризацию доменов, и поэтому для получения максимальной остаточной поляризации поляризующее поле E_n должно быть приложено в течение достаточно большого времени и при достаточно высокой температуре T_n , чтобы обеспечит локальную компенсацию поля связанного заряда доменов зарядами, поступающими в объем композита за счет инъекции при поляризации. Отметим, что не все инжектированные заряды образуют с доменами пьезофазы квазинейтральную систему, часть их стабилизируется на различных ловушках полимерной матрицы (электретный заряд) и приводит к формированию электретной разности потенциалов (U_n). Электретная разность потенциалов композита полимер-пьезокерамика уменьшается с увеличением объемного содержания пьезофазы в нем [7]. Можно полагать, что электретный заряд при деформации (сжатии) композита в режиме прямого пьезоэлектрического эффекта будет генерировать пьезоэлектрическое напряжение.

Цель настоящей работы – выявление вклада электретного заряда в формирование пьезоэлектрического эффекта в композите полимер–пьезокерамика. В соответствии с указанной целью решались следующие задачи:

- исследование температурной зависимости электретной разности потенциалов U_n и пьезомодуля d_{33} композитов;
- исследование зависимости пьезомодуля d_{33} и стабилизированного в объеме композита при его поляризации заряда Q от объемного содержания пьезофазы Φ и напряженности электрического поля поляризации E_n ;

- исследование d_{33} и Q до и после воспроизведения в композите пьезоэлектрического эффекта в зависимости от E_n ;
- исследование упругих свойств композитов.

На Рис.1 приведены зависимости пьезомодуля d_{33} и стабилизированного в объеме при поляризации заряда Q от объемного содержания пьезофазы Φ и напряженности электрического поля поляризации E_n для композитов на основе поливинилиденфторида ПВДФ (полярный) и полиэтилена низкой плотности – ПЭНП (неполярный). В качестве пьезофазы использована пьезокерамика семейства цирконата титаната – свинца типа ПКР-3М. Видно, что характер изменения зависимостей и Q от Φ и E_n совпадают. Это показывает, что существует определенная взаимосвязь между величиной заряда и значением пьезомодуля пьезокомпозитов [1,2,9], хотя эти результаты не позволяют однозначно определить вклад электретенного заряда в значении d_{33} .

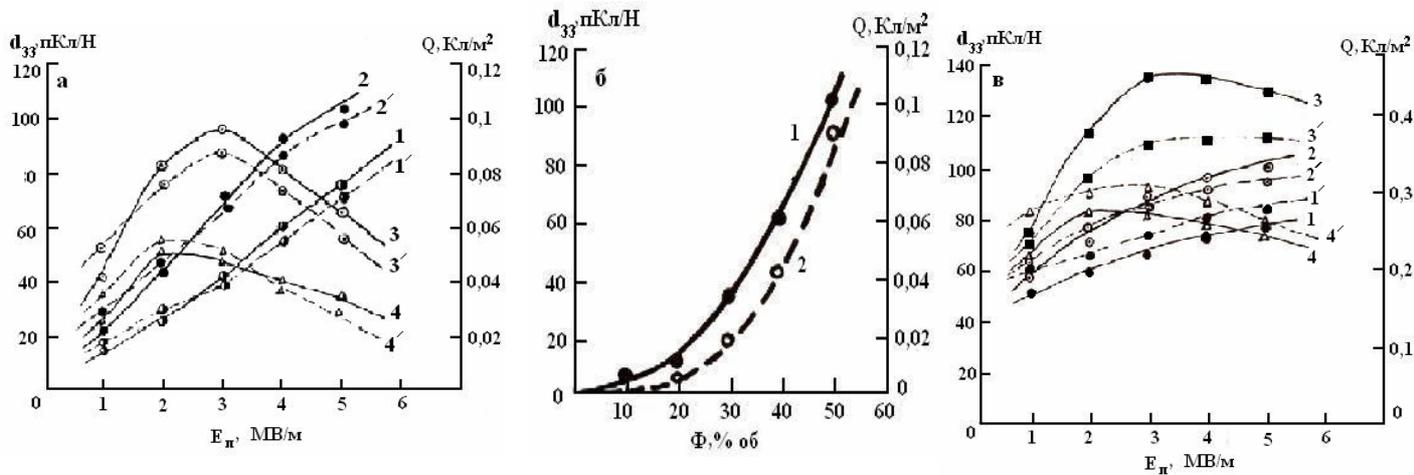


Рис.1.

Зависимости пьезомодуля d_{33} и стабилизированного заряда Q от E_n и Φ

а) ПЭНП+ПКР-3М. $\Phi=50\%$ об. 1, 2, 3, 3 - $d_{33}=f(E_n)$ соответственно полученных при $T_n=333, 353, 373, 393$ К. 1', 2', 3', 4' - $Q=f(E_n)$, полученных при $T_n=333, 353, 373, 393$ К, соответственно. б) ПЭНП+ПКР-3М, $E_n=4$ МВ/м, $T_n=373$ К. в) ПВДФ+ПКР-3М, $\Phi=50\%$ об., 1, 2, 3, 4 - $d_{33}=f(E_n)$, полученных при $T_n=373, 393, 413, 433$ К соответственно; 1', 2', 3', 4' - $Q=f(E_n)$.

Для выявления вклада электретенного заряда в пьезоэлектрическом отклике были исследованы температурные зависимости пьезомодуля и электретенной разности потенциалов композитов. Видно, что характер изменения температурных зависимостей d_{33} для композитов как на основе полярного, так и не полярного полимеров практически совпадают (Рис.2). Некоторое различие между ними заключается лишь в изменении температурного интервала стабильности d_{33} . Пьезоэлектрические свойства композита на основе другого неполярного полимера полипропилена (ПП) являются более стабильными в зависимости от температуры, так, например, d_{33} композита ПП и пьезокерамика типа ПКР-3М практически не изменяются приблизительно до 433К (Рис.2,а). Менее стабильными являются пьезоэлектрические композиции ПЭНП+ПКР-3М (Рис.2,в). Из результатов, приведенных на Рис.2, видно, что температура, при которой наблюдается спад U_n , заметно меньше, чем температура спада d_{33} . Например, для композита ПВДФ+ПКР-3М спад величины электретенной разности потенциалов начинается при температурах несколько выше комнатной, а спад величины d_{33} от температуры

М.А.КУРБАНОВ, М.К.КЕРИМОВ, С.Н.МУСАЕВА, Ф.Г.АГАЕВ, Э.А.КЕРИМОВ, Г.Х.КУЛИЕВА
 начинается при температурах выше 353К. Этот факт показывает, что в процессе термоэлектризации пьезокомпозита в его объеме образуются заряды, часть которых не участвует в пьезоэлектрическом отклике.

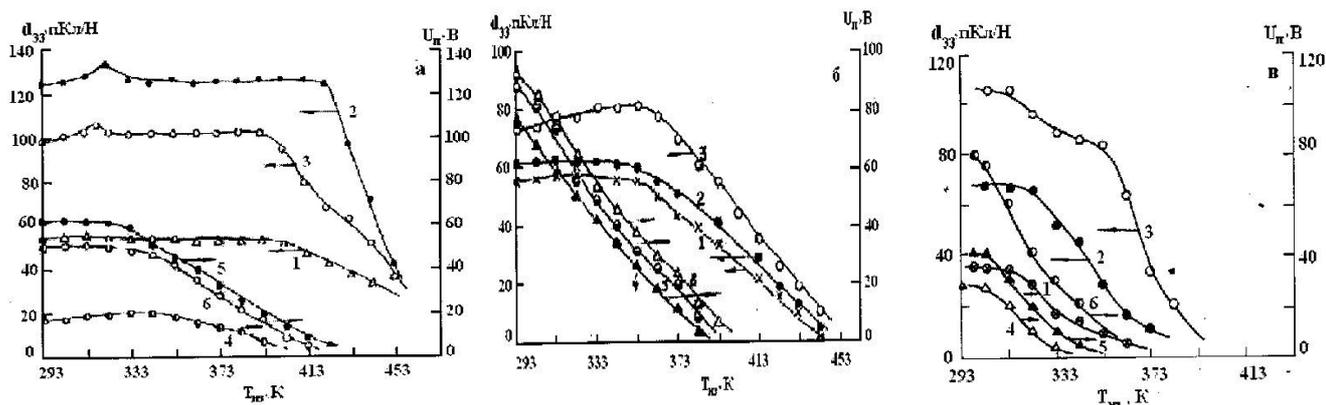
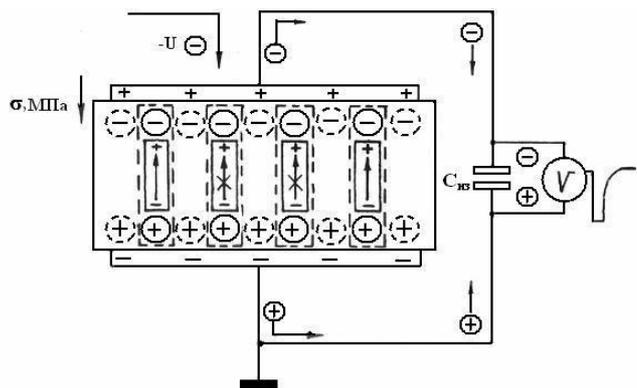


Рис.2.

Зависимости d_{33} и U_n от T_{uz} . а) ПП+ПКР-3М $\Phi=50\%$ об., $T_n=393$ К, 1, 2, 3 - $d_{33}=f(T_{uz})$, поляризованных при $E_n=1,5; 3; 4,5$ МВ/м, соответственно; 4, 5, 6 - $U_n=f(T_{uz})$, поляризованных при $E_n=1,5; 3; 4,5$ МВ/м, соответственно. б) ПВДФ+ПКР-3М $\Phi=50\%$ об., $T_n=393$ К, 1, 2, 3 - $d_{33}=f(T_{uz})$, соответственно поляризованных при $E_n=1,5; 3; 4,5$ МВ/м; 4, 5, 6 - $U_n=f(T_{uz})$ соответственно поляризованных при $E_n=1,5; 3; 4,5$ МВ/м. в) ПЭНП+ПКР-3М $\Phi=50\%$ об., $T_n=353$ К, 1, 2, 3 - $d_{33}=f(T_{uz})$, соответственно поляризованных при $E_n=1,5; 3; 4,5$ МВ/м; 4, 5, 6 - $U_n=f(T_{uz})$, соответственно поляризованных при $E_n=1,5; 3; 4,5$ МВ/м.



Результаты, приведенные на Рис.1 и Рис.2, позволяют предложить модель (Рис.3), на основе которой можно рассматривать возникновение пьезоэлектрического отклика в композите при воздействии механического напряжения.

Рис.3.

Модель пьезо- и пирокомпозитов.

Рассмотрим модель пьезоэлемента из композита с электродами на поверхностях (Рис.3), в которой N доменов с моментом $p=ql$ ориентированы по полю поляризации или под некоторым углом φ к направлению E_n . Заряд, индуцируемый на электродах при сжатии, зависит, в основном, от полного числа ориентированных диполей, их дипольного момента и угла между векторами E_n и p . Хотя в среднем направление всех доменов после поляризации зафиксировано, приложенное механическое напряжение может вызвать изменение в их пространственном расположении и, следовательно, изменение среднего значения их эффективного дипольного момента. Во всех случаях изменение поверхностного заряда полностью обратимо, если поляризация пьезокомпозита будет стабильно. Таким образом, изменение эффективного дипольного момента, вызванное приложенным механическим напряжением, приводит к изменению поверхностного заряда

$$\Delta Q = N\Delta(qlh^{-1} \cos \varphi). \quad (1)$$

Изменение дипольного момента доменов пьезочастиц за счет изменения длины l их диполей, пропорциональной изменению размера (толщины) h пьезокомпозита при сжатии и угла между векторами дипольных моментов доменов

и напряженности электрического поля E_n , можно рассматривать как изменение эффективного дипольного момента.

1. Пьезоэффект за счет инжектированных зарядов. При однородной деформации присутствие инжектированных зарядов не должно приводить к пьезоэлектрическому отклику. Если свойства материала или результирующая деформация неоднородны, то не скомпенсированные инжектированные заряды могут вызвать определенный электрический отклик на механическое возбуждение. Пьезокомпозит является системой, имеющей фазы с различной диэлектрической проницаемостью и деформационными свойствами. Поэтому можно предположить, что в такой системе инжектированные заряды, не участвующие в образовании квазинейтральной системы ориентированный домен - локализованный электрон, при сжатии могут вносить весомый вклад в пьезоэлектрический отклик. Однако многочисленные экспериментальные результаты по пьезоэлектрическим свойствам полимерных композитов не подтвердили этого предположения. Из Рис.2 видно, что хотя с увеличением температуры величина электретной разности потенциалов, пропорциональной электретному заряду, уменьшается, однако значение d_{33} в некотором температурном интервале практически не изменяется. Это показывает, что свободные объемные заряды, создающие электретную разность потенциалов и, следовательно, эффективный электретный заряд, не вызывают пьезоэлектрического отклика. Действительно, если считать, что пьезоэлектрический отклик определяется, в основном, концентрацией инжектированных зарядов, то увеличение или уменьшение величины этих зарядов в объеме композита должно соответствующим образом привести к изменению ее пьезоэлектрического коэффициента d_{33} . На Рис.4 приведены изменения пьезомодуля композита на основе сополимера винилиденфторид с тетрафторэтиленом Ф-42 и 50% об. пьезокерамики ПКР – 3М в зависимости от E_n после поляризации (d_{33}^0) и после воспроизведения (d_{33}^n) в ней пирозэффекта.

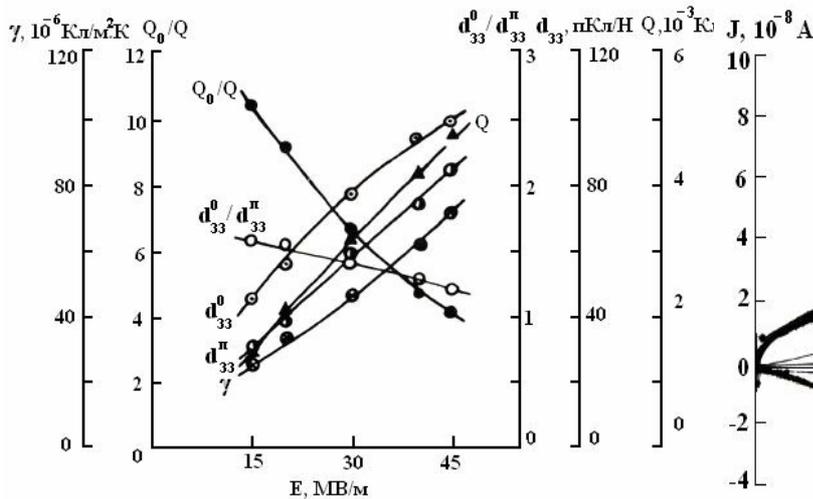


Рис.4.

Зависимости пиро- и пьезокоэффициента, величины заряда композитов от E_n .

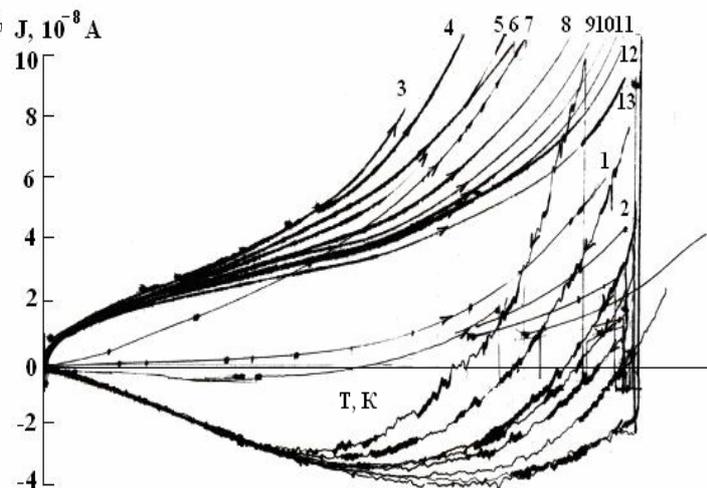


Рис.5.

Температурный ход пьезоэлектрического тока пьезокомпозита Ф-42+50% об. ПКР-3М, $E_n=2$ МВ/м, $T_n=35$ К.

Пирозэффект в композите достигается путем нагрева и охлаждения поляризованных образцов с определенной скоростью (Рис.5). Из этого рисунка видно, что, начиная с 10 – 12 цикла, пироток воспроизводится по величине, т.е. при

последующих циклах нагрева до 373К величина пиротока практически не уменьшается. Начальное уменьшение пиротока связано с переносом инжектированных зарядов, стабилизированных на мелких ловушках, во внутреннем поле поляризованных композитов. На модели (Рис.3) эти заряды показаны в кругах пунктирными линиями. Если эти заряды играли бы заметную роль в пьезоэффекте, то тогда мы наблюдали бы соответствующие уменьшения d_{33} .

На Рис.4 показаны зависимости d_{33}^0 / d_{33}^n и Q_0 / Q^n , а также величины заряда Q после воспроизведения пироэффекта от напряженности электрического поля поляризации. Из рисунка видно, что при заданной E_n степень изменения (уменьшения) заряда и пьезомодуля, т.е. d_{33}^0 / d_{33}^n и Q_0 / Q^n после стабилизации пироэлектрического эффекта, не одинакова, так например, для композита, поляризованного при $E_n=1,5\text{МВ/м}$, отношение $d_{33}^0 / d_{33}^n \approx 1,5$, а $Q_0 / Q^n \approx 10,5$. Этот экспериментальный результат является подтверждением сделанного нами предположения о том, что присутствие нескомпенсированных доменами пьезофазы зарядов в объеме не вносит существенного вклада в пьезоотклик композитов полимер-пьезокерамика.

2. Пьезоотклик за счет изменения эффективного дипольного момента доменов. При сжатии эффективный дипольный момент доменов уменьшается, и соответственно освобождается компенсирующая домены часть инжектированных зарядов, захваченных на границах полимер – пьезочастицы, которая вызывает пьезоотклик. На Рис.3 уменьшение эффективного дипольного момента доменов условно представлено как деполяризация диполей, отмеченных крестиками, а эквивалентное освобожденным зарядам, свободные заряды, регистрируемые внешним индикатором, изображены кружками со стрелкой. Проведенные эксперименты показали, что во всех случаях знак пьезоэлектрического отклика соответствует знаку положительного пьезоэффекта, т.е. знак пьезоотклика совпадает со знаком поляризующего поля (Рис.3). Совпадение знака пьезоотклика со знаком поляризующего поля показывает, что именно процессы изменения эффективного дипольного момента ориентированных доменов при сжатии и освобождение компенсирующих доменов зарядов вызывают пьезоотклик и определяют величины пьезомодуля полимерных композитов. Чем больше будет число ориентированных доменов и их дипольный момент, тем больше будет накапливаться компенсирующих их зарядов на граничных слоях, захваченных глубокими граничными ловушками. Это экспериментально подтверждается результатами, приведенными на Рис.1 и Рис.4, свидетельствующими о симбатном изменении Q и d_{33} в зависимости от E_n . Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что пьезомодуль (пьезоотклик) в полимерных пьезокомпозитах определяется, в основном, числом (N) и эффективными дипольными моментами ориентированных доменов пьезочастиц, а также степенью изменения эффективного дипольного момента ориентированных доменов при механическом возмущении.

3. Присутствие электретного заряда может привести к определенному отклику на механическое воздействие при условии деформации, неоднородности свойств материала или результирующей деформации. Пусть электрон находится на определенной глубине в объеме композита от электрода. При механическом возмущении, например при сжатии, уменьшается расстояние электрод-электрон. Это может привести к росту величины индуцированного на электроде заряда, поскольку большая часть силовых линий, исходящих из электрона в полимерной фазе, достигает электрода. Однако с увеличением объемного содержания пьезофазы способность композита деформироваться в условиях действия механического

напряжения уменьшается и следовательно, уменьшится степень модуляции индуцированного на электроде заряда. В [10] пьезоотклик $\left(\frac{dQ}{d\sigma}\right)$ с учетом величины и степени изменения остаточной поляризации пьезоэлектрического полимера, а также изменением его геометрических размеров при деформации выражается формулой

$$\frac{dQ}{d\sigma} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dq}{d\sigma} - 2\mu \cdot \frac{Q}{\xi}, \quad (2)$$

где S - элементарная площадь поверхности электрода композита; σ - механическое напряжение; μ - коэффициент Пуассона; ξ - модуль упругости. Первый член этого выражения учитывает изменения величины остаточной поляризации, а второй – геометрических размеров пьезокомпозита при деформации на сжатие под действием механического поля.

В Таблице 1 приведены величины модуля упругости ξ композиции на основе ПВДФ и пьезокерамики ЦТС в зависимости от Φ . Видно, что с увеличением Φ модуль упругости пьезокомпозита растет, и его величина приближается к модулю упругости чистой пьезокерамики. Коэффициент Пуассона с увеличением объемного содержания пьезонаполнителя уменьшается и приближается к значению μ для пьезокерамик. Так, например, для ПВДФ $\mu=0,49$, а для пьезокомпозита ПВДФ+50%об. ЦТС $\mu=0,42$, что близко к коэффициенту Пуассона пьезокерамики ЦТС, для которой μ изменяется 0,33 – 0,45 [11]. Поэтому вклад второго члена в пьезоэффекте полимерных композитов невелик и уменьшается по мере увеличения объемного содержания пьезонаполнителя.

Таблица 1.

Концентрационная зависимость модуля упругости композита ПВДФ+ЦТС.

Объемное содержание керамики Φ , в %	0	10	20	30	40	50	60	70
$\xi, 10^9 \text{ Н/м}^2$	0,79	0,81	0,95	1,20	1,50	1,90	2,40	3,1

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что электретный заряд не вносит вклада в пьезоэлектрический отклик, и пьезоэффект в пьезоэлектрических композитах обусловлен остаточной доменной поляризацией в пьезочастицах, а величина пьезоэлектрического отклика при механическом возмущении определяется степенью изменения этой поляризации под действием механического напряжения.

1. М.А.Курбанов, М.Г.Шахтактинский, Б.А.Гусейнов, *Высокомолекулярные соединения*, **29Б** №1 (1987) 3.
2. М.А.Курбанов, С.Н.Мусаева, Э.А.Керимов, *ВМС, сер. А*, №11 (2004) 2100.
3. М.А.Kurbanov, S.N.Musaeva., E.A.Kerimov, *Fizika*, № 1-2 (2004) 24 .
4. М.К.Керимов, М.А.Курбанов, Ф.Г.Агаев, С.Н.Мусаева, Э.А.Керимов, *ФТТ*, **47** (2005) 686.
5. М.К.Керимов, М.А.Курбанов, А.А.Гарибов, И.А.Фараджзаде, Э.А.Керимов, Р.Б.Ибрагимов, *Azerbaijan National Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, XXIV №2 (2003) 87.
6. Y.Yamada, T.Veda, T.Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 4328.

7. M.M.Kuliev , S.N.Niftiev, S.N.Musaeva, I.A.Faradzade, M.G,Shakhtakhtinsky, M.A.Kurbanov, *Fizika*, **6** № 4 (2000) 3.
8. А.М.Маггеррамов, *Структурное и радиационное модифицирования электретных и пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Диссер. д.ф.-м.н. Баку, Элм*, (2001) 325.
9. М.Г.Шахтактинский, В.М.Петров, Б.А.Гусейнов, М.А.Курбанов, А.А.Лебедин, А.О.Гулиев, *Высокомолекулярные соединения*, **29Б** №2 (1987) 241.
10. Г.А.Лушейкин, *Полимерные электреты, Москва, Химия*, (1984) 184.
11. Е.Г.Фесенко, А.Я.Данцигер, О.Н.Разумовская, *Новые пьезокерамические материалы, Ростов– на– Дону, РГУ*, (1983) 154.

**POLİMER-PYEZOKERAMİKA KOMPOZİTLƏRDƏ PYEZOELEKTRİK EFFEKTİNİN
FORMALAŞMASININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ HAQQINDA**

M.Ə.QURBANOV, M.K.KƏRİMOV, S.N.MUSAYEVA, F.Q.AĞAYEV, E.A.KƏRİMOV, G.X.QULİYEVA

Fazalararası elektron-ion və polyarlaşma proseslərinin, elektret potensiallar fərqinin, piroelektrik cərəyanın və kompozitlərin fiziki-mexaniki xassələrinin öyrənilməsi ilə polimer-pyezokeramika kompozitlərdə pyezoelektrik effektinin formalaşmasının xüsusiyyətlərinə baxılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, polimer-pyezokeramika kompozitlərdə pyezoelektrik effekti pyezohissəciklərdə qalıq domen polyarlaşması nəticəsində yaranır, mexaniki həyəcanlanmada pyezoelektrik əmsalın qiyməti isə sərhəd yüklərin sahəsində domenlərin deoriyentasiyasının mexaniki gərginlik nəticəsində dəyişmə dərəcəsi ilə təyin olunur. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan polimer-pyezokeramika heterogen sistemlərdə elektret yükü pyezoelektrik əmsala təsir etmir.

**ON FEATURES OF FORMATION OF THE PIEZOELECTRIC EFFECT IN
POLYMER-PIEZOCERAMIC COMPOSITES**

**M.A.KURBANOV, M.K.KERIMOV, S.N.MUSAEVA, F.G.AGAEV,
E.A.KERIMOV, G.X.GULIEVA**

Features of formation of the piezoelectric effect in a polymer – piezoceramic composite by studying of the interphase electron-ion and polarizing processes, an electret potential differences, a pyroelectric current and physico-mechanical characteristics of composites are considered. It is established, that the piezoeffect in polymer –piezoceramic composites is caused by residual domain polarization in piezoparticles, and the magnitude of the piezoelectric response at mechanical excitation is determined by a degree of domain reorientation at presence of a field of boundary charges under the action of a mechanical pressure. It is shown, that the electret charge does not bring the contribution to the piezoelectric response in the investigated polymer-piezoceramic heterogeneous system.

Редактор: Г.Аждаров