

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-сегнетопъезокерамика 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 сегнетопъезокерамик 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 сегнетопъезоэлектрики 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 сегнетопъезокерамик 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 сегнетопъезоэлектриками.

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 .

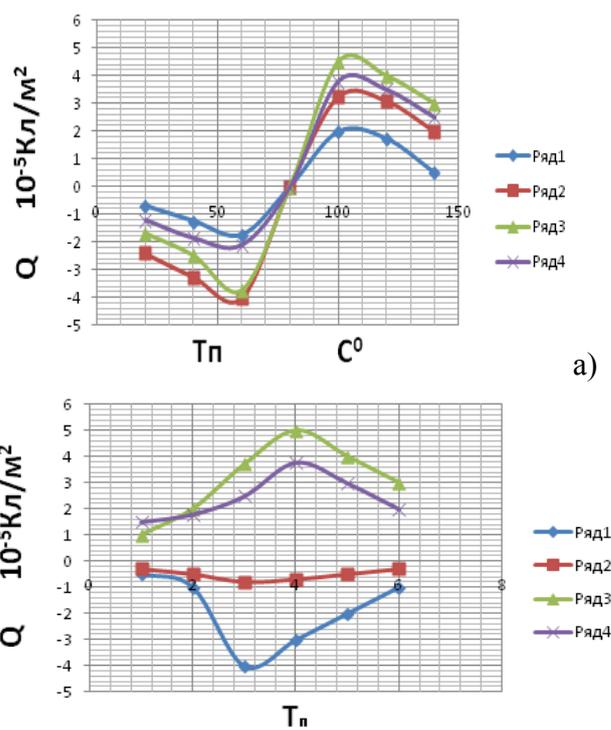


Рис. 1 Зависимость Q от T_n и E_n электретов из ПЭНП а) $Q=f(T_n)$; 1- $E_n=2$ МВ/м; 2- $E_n=3$ МВ/м; 3- $E_n=4$ МВ/м; 4- $E_n=5$ МВ/м.; б) $Q=f(E_n)$; 1- $T_n=60$ С⁰; 2- $T_n=80$ С⁰; 3- $T_n=0$ С⁰; 4- $T_n=100$ С⁰.

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

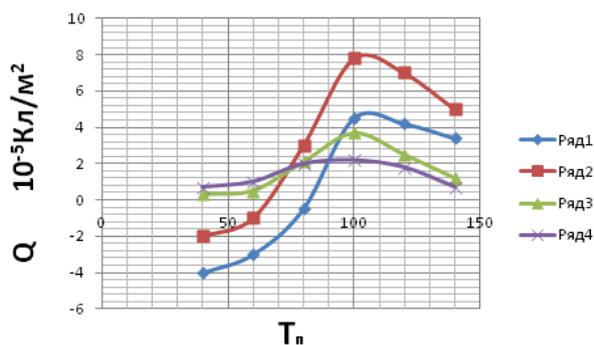


Рис.2 Зависимость Q от T_n . 1-ПЭНП; 2-ПЭНП+5%об.ЦТС-1; 3-ПЭНП+10%об.ЦТС-1; 4-ПЭНП+20%об.ЦТС-1; $E_n=4$ МВ/м

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.