

УДК 541.64:537.228.1

РОЛЬ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ В ФОРМИРОВАНИИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ТЕРМОПОЛЯРИЗОВАННОМ КОМПОЗИТЕ ПОЛИМЕР–ПЬЕЗОКЕРАМИКА

© 2004 г. М. А. Курбанов, С. Н. Мусаева, Э. А. Керимов

Институт физики национальной академии наук Азербайджана
1143 Баку, пр. Г. Джавида, 33

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

Принята в печать 20.07.2004 г.

Исследованы температурно-полевые зависимости силы стационарного тока, рассчитаны значения энергии активации проводимости и напряженности локального электрического поля, действующего на пьезочастицу в полимерной фазе композита полимер–пьезокерамика. Показано, что именно наличие сильного локального поля на границе раздела полимер–пьезокерамика является причиной формирования сильного пьезоэлектрического эффекта в композите. Обнаружено, что при постоянном времени поляризации с увеличением напряжения поляризующего поля величина потенциального барьера на границе полимер–пьезокерамика уменьшается. Предложен возможный механизм этого эффекта.

При рассмотрении зарядового состояния полимерной фазы пьезокомпозита полимер–пьезокерамика необходимо учитывать увеличение гетерогенности структуры полимера вследствие его диспергирования пьезочастицами. Гетерогенность физической и химической структуры и связанные с ней изменения в энергетическом спектре полимера проявляют себя в способности локализовать заряды в полимерной фазе при электротермополяризации. Это в свою очередь приводит к формированию в композите полимер–пьезокерамика электротретных, пиро- и пьезоэлектрических эффектов [1–3]. Особенности распределения уровней энергии в квазизапрещенной зоне и локализации зарядов на них, а также связанные с ними эффекты в неупорядоченной системе полимер–пьезокерамика являются предметом исследования настоящей работы. Отметим, что именно степень неупорядоченности полимерной фазы будет определять структуру распределения локальных уровней в квазизапрещенной зоне, энергию активации электропроводности и, следовательно, перенос носителей заряда по полимерной фазе до границы пьезочастиц композита при его электротермополяризации.

E-mail: mKurbanov@physics.ab.az (Курбанов Мирза Абдулович).

Исследовали композиты на основе ПВДФ, ПП и пьезокерамик семейства цирконата–титаната–свинца (ЦТС) типа ПКР. Композиты получали методом горячего прессования при температуре 493 К и давлении 30 МПа. Образцы композита поляризовали при температуре $T_p = 393$ К, напряженностях электрического поля $E_p = 0.25$ –3 МВ/м и времени поляризации $t_p = 0.5$ ч. Объемное содержание пьезокерамики в композите варьировали в пределах 30–70%. Размер частиц пьезокерамики 50 мкм. Электропроводность исследованных при комнатной температуре образцов в зависимости от условий поляризации изменялась в пределах (8×10^{-11}) – (8×10^{-10}) Ом $^{-1}$.

В таблице приведены значения энергии активации проводимости W_a , рассчитанные из зависимости электропроводности от обратной температуры композита ПВДФ–ПКР–3М (50 об. %). Видно, что при постоянстве времени поляризации с ростом напряжения электрического поля поляризации энергия активации уменьшается, а величина пьезомодуля композитов увеличивается. Экспериментальные результаты по энергии активации W_a и пьезомодулю композитов d_{33} (таблица) показывают, что приемлемой моделью для композитов полимер–пьезокерамика является монотонное распределение локальных уровней энер-

гии в квазизапрещенной зоне. Все это позволяет считать, что плотность состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы монотонно спадает от края зоны подвижности вглубь квазизапрещенной зоны [4].

Напряженность эффективного поля $E_{\text{эфф}}$, действующего на пьезочастицу в композите ПП-ПКР-3М, согласно теории Фрелиха, равна

$$E_{\text{эфф}} = \frac{2\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_2} E_{\text{n}},$$

где $\epsilon = \epsilon_1 \left[1 + \frac{3\Phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - \Phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \right]$. Здесь ϵ , ϵ_1 и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости композита, полимера и пьезокерамики.

Для композитов полимер–пьезокерамика $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$ и, следовательно,

$$E_{\text{эфф}} = \frac{3(1 + 2\Phi)\epsilon_1}{(1 - \Phi)\epsilon_2} E_{\text{n}}$$

Для $\Phi = 0.5$, $\epsilon_1 = 2.2$, $\epsilon_2 = 400$ и оптимальной напряженности электрического поля поляризации $E_{\text{n}} = 3$ МВ/м величина $E_{\text{эфф}} \approx 0.2$ МВ/м. Таким образом, напряженность поля, действующего на частицу в процессе поляризации, значительно меньше приложенного поля поляризации, E_{n} и коэрцитивного поля пьезокерамики и, следовательно, частицы керамики в композите ПП-ПКР-3М (50 об. %) не должны поляризоваться. Однако, как видно из рис. 1, композит ПП-ПКР-3М (50 об. %) при $T_{\text{n}} = 393$ К и изменении E_{n} от 0.25 до 3 МВ/м имеет достаточно высокий пьезомодуль $d_{33} = 120$ пКл/Н. Это показывает, что пьезочастицы эффективно поляризованы, и они, по-видимому, находятся под влиянием сильного локального электрического поля. Необходимо определить причины возникновения сильного электрического поля, способствующего эффективной поляризации пьезочастиц, находящихся в окружении полимерной фазы. Учитывая распределение частиц в композите (дискретность) и достаточно высокую гетерогенность как физической, так и химической структуры отдельных фаз, можно допустить, что электрическое поле на пьезочастице имеет локальный характер. Причинами возникновения сильного локального поля на пьезочастицах в композите являются наличие локализованных состояний высокой плотности в квазизапрещенной зоне по-

Напряжение поляризации, энергия активации электропроводности и пьезомодуль различных композитов

Композит*	Напряжение поляризации, В	W_A , эВ	$d_{33} \times 10^{-12}$, Кл/Н
ПВДФ-ПКР-3М	50	0.69	10
	200	0.63	32
	400	0.57	56
	600	0.47	106
	50	0.72	12
ПП-ПКР-3М	200	0.68	28
	400	0.63	59
	600	0.45	120
	50	0.68	10
ПП-ЦТС-19	400	0.64	48
	600	0.59	66

* $h = 200$ мкм.

лимерной фазы и стабилизация в них электронов, инжектированных в процессе электротермополяризации.

Для определения величины заряда, концентрации локальных состояний, а также величины локального поля на пьезочастицах нами получены вольт-амперные характеристики композитов (рис. 2). Видно, что вольт-амперная характеристика композита ПВДФ-ПКР-7М состоит из двух участков. Первый участок сублинейный. На этом

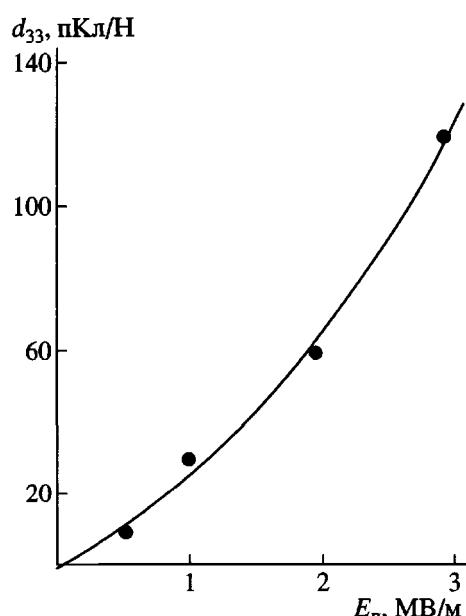


Рис. 1. Зависимость пьезомодуля d_{33} от напряженности электрического поля поляризации.

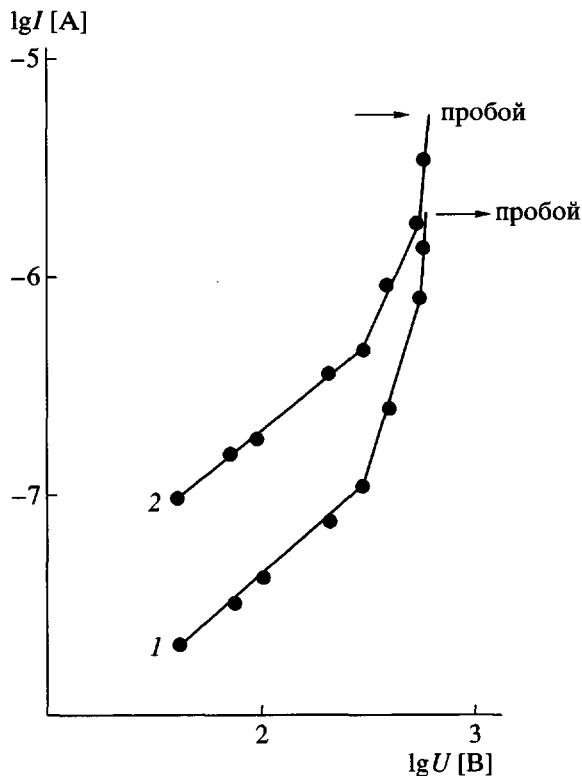


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики композита ПВДФ-ПКР-7М. Содержание ПКР-7М в композите 30 (1) и 40 об. % (2).

участке сила тока I пропорциональна U^n , где n близко к единице. После сублинейной области имеет место инжекция носителей, и ток начинает расти быстрее. Второй участок вольт-амперной характеристики описывается “ловушечным” квадратичным законом $I \sim U^n$, где $n \geq 2$.

Концентрацию уровней прилипания можно определить по формуле [4]

$$n_0 = 1.1 \times 10^6 \frac{\epsilon U_{\text{пл}}}{d^2} \text{ см}^{-3} \quad (1)$$

Здесь $U_{\text{пл}}$ – напряжение, соответствующее предельному заполнению ловушек (это напряжение, при котором начинается участок вертикального роста тока); d – толщина образца.

Вычисление по формуле (1) дает $n_0 = 1.1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Используя приведенное значение n_0 , можно найти число ловушек $N_{\text{л}}$ в объеме V композита

$$N_{\text{л}} = n_0 V,$$

а затем вычислить заряд Q , захваченный ловушками, как $Q = eN$, где e – заряд электрона, N – число частиц наполнителя. Средний заряд q , приходящийся на одну частицу наполнителя, вычисляется как $q = Q/N$. Число пьезочастиц в композите

определяется формулой $N = \frac{V_{\text{пл}}}{V_0}$, где $V_{\text{пл}}$ – объем

пьезокерамики (пьезофазы) в композите, V_0 – объем одной сферической пьезочастицы. Зная величину q и площадь поверхности отдельной частицы, рассматриваемой как шар, определяем поверхностную плотность заряда $\sigma = q/S$ и, следовательно, напряженность электрического поля на частице

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (2)$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$, ϵ – диэлектрическая проницаемость композита. В условиях нашего эксперимента значения диэлектрические проницаемости композитов с пьезокерамиками ромбоздрической (ПКР-3М) и тетрагональной (ПКР-7М) структуры, измеренные на частоте 1 кГц, равны 60 и 80 соответственно. Напряженность локального электрического поля равна $\sim 1000 \text{ МВ/м}$. Если в формуле (2) вместо диэлектрической проницаемости композита взять диэлектрическую проницаемость пьезофазы ПКР-3М и ПКР-7М ($\epsilon = 400$ и 5000), то рассчитанная напряженность локального электрического поля на частицах будет равна 200 и 16 МВ/м соответственно.

Таким образом, неупорядоченность полимерной фазы и связанное с ней наличие в квазизапрещенной зоне локальных уровней высокой плотности определяют формирование сильного локального поля и пьезоэлектрический эффект в композите полимер–пьезокерамика.

Полученные результаты важны для разработки высокой технологии пьезокомпозитов. Они показывают, что для создания высокоэффективных пьезокомпозитов на основе полимера и пьезокерамики необходимо увеличивать гетерогенность структуры полимерной фазы и, следовательно, плотность локализованных состояний в ее квазизапрещенной зоне. В композите полимер–пьезокерамика полимерная фаза должна способствовать аккумулированию инжектированных при электротермополяризации зарядов на границе раздела фаз и обеспечивать эффек-

тивность поляризации пьезокерамических частиц в полимерной среде с относительно низкой диэлектрической проницаемостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахтахтинский М.Г., Курбанов М.А., Гусейнов Б.А., Газарян Ю.Н., Рамазанов М.А., Кулиев М.М., Гарагашов А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 3.
2. Шахтахтинский М.Г., Петров В.И., Гусейнов Б.А., Курбанов М.А., Газарян Ю.Н., Лебедин А.А., Гулиев А.О. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 20. № 2. С. 241.
3. Курбанов М.А., Оруджев А.О., Наджафов Р.И., Мусаева С.Н. // Тр. III Междунар. конф. "Электрическая изоляция-2002". Санкт-Петербург, 2002. С. 78.
4. Ламперт М.А., Марк Г. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.

The Role of Polymer Phase Disorder in Piezoelectric Effect for a Thermally Polarized Polymer–Piezoceramic Composite

M. A. Kurbanov, S. N. Musaeva, and E. A. Kerimov

*Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan,
pr. Dzhavida 33, Baku, 1143 Azerbaijan*

Abstract—Temperature–field dependences of steady-state current intensity are studied; the activation energy of electrical conductivity and the intensity of a local electric field acting on a piezoparticle in the polymer phase of the polymer–piezoceramic composite are calculated. The presence of a strong local field at the polymer–piezoceramics interface is shown to stand behind the development of a strong piezoelectric effect in the composite. At a constant polarization time, the potential barrier at the polymer–piezoceramics interface is found to decrease with increasing the polarizing field intensity. A feasible mechanism of this effect is proposed.