

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 10, с. 1892–1897

УДК 541.64:537.228

### ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЬЕЗОФАЗЫ НА ПЬЕЗО- И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОКЕРАМИКА

© 2006 г. М. А. Курбанов, М. К. Керимов, С. Н. Мусаева, Э. А. Керимов

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

Поступила в редакцию 29.11.2005 г.

Принята в печать 18.05.2006 г.

Показано, что кристаллохимические параметры пьезофазы существенно влияют на пьезо- и пироэлектрические свойства композита ПЭВП–пьезокерамика семейства цирконата-титана свинца. С уменьшением электроотрицательности катионов и степени ковалентности связи В<sup>III</sup>–О из-за усиления адсорбционных взаимодействий между фазами полимера и пьезокерамики растет концентрация центров локализации заряда и уменьшается подвижность цепей полимерной фазы на границе раздела фаз, в результате чего увеличиваются пьезо- и пироэлектрические коэффициенты композитов.

Естественным шагом на пути создания новых высокоэффективных композитных пиро- и пироэлектрических материалов является обоснованный выбор их отдельных компонентов – фаз. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что межфазные взаимодействия, электронно-ионные и поляризационные процессы на границе раздела фаз являются определяющими факторами формирования в композитах полимер–пьезокерамика электретного, пьезо- и пироэлектрических эффектов [1–3]. При электротермополяризации композитов электронно-ионные и поляризационные процессы одной фазы (например, полимерной) непосредственно влияют на развитие аналогичных процессов в другой фазе (пьезокерамической) [4, 5]. Поэтому можно полагать, что межфазные взаимодействия и граничные поляризационные процессы зависят от структурных и электрофизических параметров фаз: полярности и надмолекулярной структуры полимерной матрицы, электроотрицательности

катионов, сегнетожесткости, спонтанной поляризации и деформации первовскитовой ячейки пьезофазы. Среди указанных структурных и электрофизических параметров необходимо выделить электроотрицательность катионов пьезофазы (пьезочастицы), так как электроотрицательностью определяется ее поверхностное состояние, а также вероятность образования химической связи между фазами – полимером и пьезочастицей. Поверхностное состояние пьезочастиц существенно влияет на формирование надмолекулярной структуры полимерной матрицы в участках контакта с пьезофазой. Надмолекулярная структура полимера на границах с пьезочастицей в свою очередь определяет концентрацию граничных носителей зарядов при электротермополяризации в поле, котором пьезофаза поляризуется в среде с низкой диэлектрической проницаемостью (полимер), образуя при этом квазинейтральную систему из ориентированных доменов и граничных зарядов [2, 3].

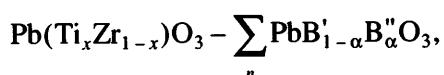
Цель настоящей работы – выявление взаимосвязи между электрофизическими характеристи-

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

ками композита полимер–пьезокерамика и электроотрицательностью катионов пьезофазы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной фазы выбрали ПЭВП. Пиро- и пьезоэлектрической фазой композита служили многокомпонентные сегнетоактивные твердые растворы семейства цирконата–титаната свинца. Такие многокомпонентные системы можно записать в виде



где  $n = 2, 3$ ;  $\alpha = 1/2, 1/3, 1/4$  ( $n$  – число компонентов,  $x$  – концентрация  $\text{PbTiO}_3$  в мол. % в сегнетоактивные твердые растворы) в зависимости от валентности  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$ . Систематизацию четырехкомпонентных систем  $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_\alpha\text{O}_3\text{--PbB}'''_{1-\beta}\text{B}''''_\beta\text{O}_3$  удобно производить, оставляя постоянным один из сложных оксидов  $\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_\alpha\text{O}_3$  ( $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ ) и изменяя другой  $\text{PbB}'''_{1-\beta}\text{B}''''_\beta\text{O}_3$ . В качестве катионов  $\text{B}'''_{1-\beta}\text{B}''''_\beta$  использовали  $\text{Nb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ ,  $\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3}$ ,  $\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}$ ,  $\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}$ ,  $\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}$ .

Пиро- и пьезоэлектрические композиты получали методом горячего прессования из гомогенной смеси порошков полимера и сегнетоактивного твердого раствора. Содержание пьезофазы в композите составляло 50 об. %, а размер частиц керамики – 63–100 мкм.

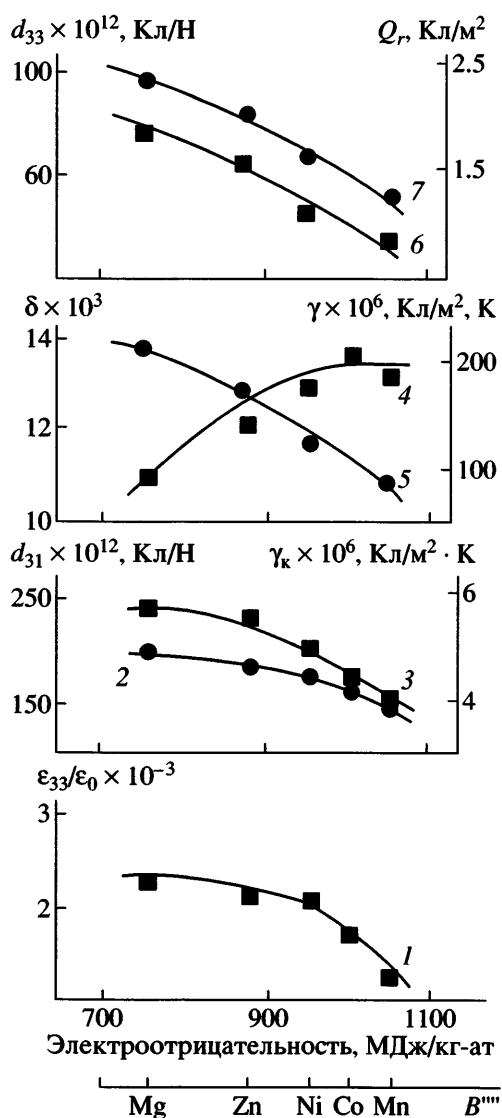
Отметим, что исследованные многокомпонентные системы отличаются друг от друга электроотрицательностью катионов  $\text{B}$ , входящих в сложные окиси и предопределяющих различие их свойств, например сегнетоустойчивости [6]. Сегнетоустойчивость пьезокерамик определяется в значительной степени величиной локальных упругих напряжений, возникающих при переориентации доменов. С повышением этих напряжений сегнетоустойчивость возрастает и уменьшается податливость доменов внешним воздействиям, в частности действиям температурного и электрического полей при электротермополяризации. В качестве меры сегнетоустойчивости удобно принять спонтанную деформацию первовскитовой ячейки вдоль полярной оси, выраженную в форме однородного

параметра деформации  $\delta$  [6, 7]. Величину  $\delta$  для использованных нами сегнетоактивных твердых растворов определяли рентгеновским методом [6]. Роль граничных зарядов в формировании пьезо- и пироэлектрического эффектов композитов изучали методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [8]. Пьезоэлектрические модули  $d_{31}$  и  $d_{33}$  находили статическим методом [9]. Пироэлектрический коэффициент  $\gamma$  для композитов получали из температурной зависимости пироэлектрического тока, измеренного квазистатическим методом [8].

Известно, что электроотрицательность используется для оценки состояния химической связи и структуры пьезокерамик [6] и поверхностного состояния неорганических диспергаторов в полимерной матрице (адгезионное и адсорбционное взаимодействия и способность образования с контактирующей фазой химической связи донорно-акцепторного типа) [10, 11]. О характере химической связи судят по разности электроотрицательности составляющих элементов: с уменьшением такой разности возрастает степень ковалентности связи [12]. Применяя это правило к рассматриваемой связи  $\text{B}'''-\text{O}$ , приходим к выводу, что к увеличению степени ковалентности такой связи приводит возрастание электроотрицательность элемента  $\text{B}'''$ , поскольку при этом уменьшается разность между электроотрицательностью элементов  $\text{B}'''$  и  $\text{O}$  (кислород), а у кислорода во всех случаях электроотрицательность выше, чем у элементов  $\text{B}'''$  в соответствующих валентных состояниях. Иными словами, электроотрицательность элемента  $\text{B}'''$  можно считать мерой ковалентности связи  $\text{B}'''-\text{O}$ .

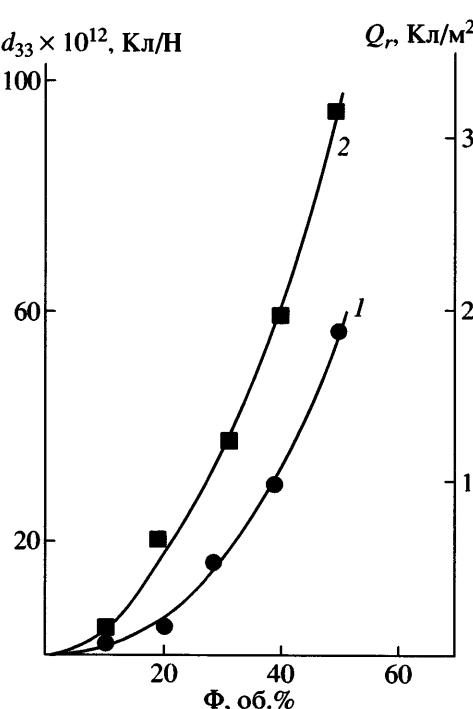
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим параметры твердых сегнетоэлектрических растворов  $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbNb}_{2/3}\text{ZnO}_3\text{--PbB}'''_{1-\beta}\text{B}''''_\beta\text{O}_3$  и композитов на их основе в зависимости от электроотрицательности элементов  $\text{B}'''$  (рис. 1). Величины электроотрицательности выбирались с учетом того, что соответствующие элементы могут находиться в различных состояниях окисления. Как следует из рис. 1, в последовательности катионов, которой соответствует увеличение электроотрицательности ( $\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ), происходит монотонное изменение параметров пьезофазы ( $\epsilon, \gamma_k, d_{31}$  и  $\delta$ ) (кривые 1–4).



**Рис. 1.** Изменение параметров пьезофазы, композита на ее основе и ПЭВП в зависимости от электроотрицательности катионов – элементов  $B'''$ : 1 –  $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$  для пьезофазы; 2 – пирокоэффициент пьезофазы  $\gamma_k$ ; 3 – пьезомодуль пьезофазы  $d_{31}$ ; 4 –  $d$  для пьезофазы [6]; 5 – пироэлектрический коэффициент композита  $\gamma$ ; 6 – граничный заряд композита  $Q_r$ ; 7 – пьезомодуль композита  $d_{33}$ .  $E_n = 3.5 \text{ МВ/м}$ ,  $T_n = 393 \text{ К}$ ,  $t_n = 0.5 \text{ ч}$ .

Выявленные связи параметров пьезофазы с видом катиона  $B'''$  и со степенью ковалентности связи  $B'''-O$  (кристаллохимическими параметрами) полезны для выбора пьезофазы при определении оптимального состава пиро- и пьезокомпозитов разного назначения. Указанные кристаллохимические параметры позволяют также определить некоторые особенности механизмов развития электронно-ионных и поляризационных



**Рис. 2.** Зависимость граничного заряда  $Q_r$  (1) и пьезомодуля  $d_{33}$  (2) от объемного содержания пьезофазы  $\Phi$  для композита ПЭВП +  $+ Pb(TiZr)O_3-PbNbZnO_3-PbNbMgO_3$ .  $E_n = 3.5 \text{ МВ/м}$ ,  $T_n = 393 \text{ К}$ ,  $t_n = 0.5 \text{ ч}$ .

процессов на границе полимерной и пьезокерамической фаз.

На рис. 1 приведены также пьезомодуль  $d_{33}$ , пирокоэффициент  $\gamma$  и величина стабилизированного при поляризации на границе раздела фаз заряда  $Q_r$  в зависимости от электроотрицательности катионов пьезофазы композитов. Видно, что при увеличении электроотрицательности происходит монотонное уменьшение  $\gamma$ ,  $Q_r$  и  $d_{33}$  (кривые 5, 6 и 7). Отметим, что в отличие от величин  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $\gamma_k$  и  $\gamma$  параметр  $\delta$  заметно увеличивается при росте электроотрицательности катионов. Можно считать, что параметры пьезокомпозитов  $\gamma$ ,  $d_{33}$  и  $Q_r$  тем ниже, чем выше электроотрицательность катионов  $B'''$ , степень ковалентности связи  $B'''-O$ ,  $\delta$  и сегнетожесткость пьезофазы. Для выявления механизма полученного эффекта можно исходить из того, что пьезоэлектрический модуль пьезокомпозита  $d_{33}$  зависит в основном от двух величин – остаточной поляризации  $P_r$ , определяемой величиной  $Q_r$ , и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , как это следует из соотношения

$$d \sim \varepsilon P_r,$$

справедливость которого подтверждается в работах [6, 7]. Необходимо проследить связь  $Q_r$  или  $P_r$  с электроотрицательностью катионов  $B'''$  и степенью ковалентности связи  $B'''-O$ , а также основным структурным параметром  $\delta$ .

Полученные нами экспериментальные результаты показывают, что значение  $d_{33}$  для композитов при всех содержаниях пьезофазы определяется величиной стабилизированного на границе раздела фаз заряда  $Q_r$  (рис. 2), находимого по площади второго максимума спектра ТСД (рис. 3). Именно локальное поле на границе раздела фаз, созданное  $Q_r$ , осуществляет реориентационную поляризацию в пьезофазе и определяет величину  $P_r$  [2, 4, 5]. Значит, мы должны определить причину заметного изменения величины и стабильности  $Q_r$  и, следовательно, локального поля на границе полимер–пьезофаза в зависимости от электроотрицательности катионов  $B'''$  и степени ковалентности связи  $B'''-O$  пьезокерамики. В первом приближении можно выделить три фактора.

1. Зависимость структуры полимерной матрицы на границе раздела фаз и ее зарядового состояния от электроотрицательности катионов  $B'''$  и степени ковалентности связи  $B'''-O$  пьезофазы.

2. Влияние электронно-ионных и поляризационных процессов одной фазы (полимерной) на аналогичные процессы в другой фазе (пьезоэлектрической).

3. Изменение межфазных взаимодействий на границе полимер–пьезокерамика в зависимости от кристаллохимических параметров пьезофазы.

Зарядовое состояние пьезокомпозита и границы раздела фаз, а также величина и стабильность граничного заряда  $Q_r$  изучены по спектрам токов ТСД. Спектры токов ТСД для ПЭВП и композитов ПЭВП–пьезокерамика  $Pb(TiZr)O_3-PbNbZnO_3-PbNbMgO_3$  (композит А) и ПЭВП– $Pb(TiZr)O_3-PbNbZnO_3-PbNbMnO_3$  (композит В) приведены на рис. 3. Все образцы поляризовались при одинаковых условиях: температура  $T_n = 393$  К, напряженность электрического поля поляризации  $E_n = 4$  МВ/м. Спектр ТСД для ПЭВП имеет один максимум, а спектры ТСД для композитов – два максимума. Параметры второго максимума зависят от выбранной пьезофазы: ампли-

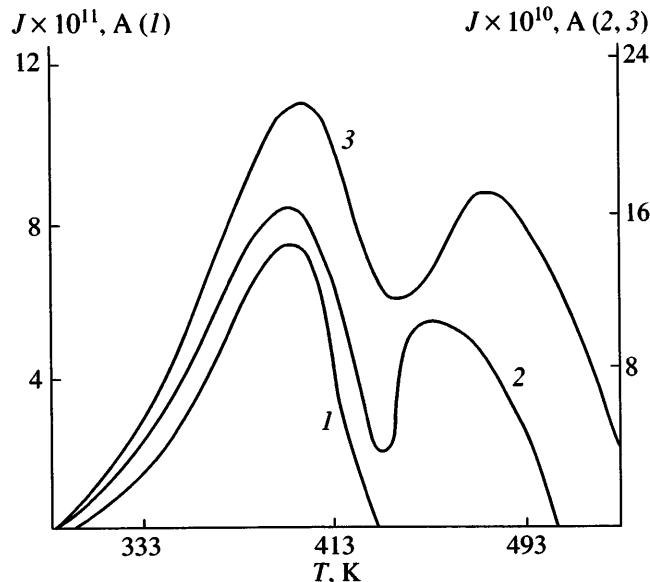


Рис. 3. Спектры токов ТСД для ПЭВП (1) композитов на основе ПЭВП (2, 3). 2 – композит В, 3 – композит А.

туда этого максимума и температура его возникновения для композита А больше, чем для композита В. Ранее нами было установлено, что первый максимум спектра ТСД композитов обусловлен релаксацией заряда, захваченного на ловушках в полимерной матрице, и температура его возникновения практически не зависит от пьезофазы [5]. Второй максимум спектра ТСД композитов обусловлен релаксацией заряда, захваченного на ловушках, находящихся в граничном слое полимера вблизи частиц пьезофазы, и деориентацией доменов пьезокерамики [5]. Поэтому по площади второго максимума ТСД определена величина граничного заряда  $Q_r$ . Изменение амплитуды и температуры возникновения второго максимума спектра ТСД для исследуемых композитов свидетельствует о том, что свойства и структура полимерной матрицы на границе с пьезофазой существенно отличаются от таковых у исходного полимера. Надмолекулярная структура слоя матрицы вблизи поверхности частиц пьезокерамики формируется под влиянием пьезофазы и зависит от электроотрицательности ее катионов  $B'''$  и степени ковалентности связи  $B'''-O$ .

Действительно, экспериментальные данные по адсорбции полимеров из растворов показывают, что величина адсорбции одних и тех же высокомолекулярных веществ меняется в широких

пределах в зависимости от природы применяемого адсорбента [11]. Учитывая это, мы полагаем, что пьезочастицы с близкой удельной поверхностью, но разными кристаллохимическими параметрами обладают различной способностью к адсорбции и, следовательно, к формированию надмолекулярной структуры полимерной матрицы и образованию в ней ловушек для стабилизации инжектированных при поляризации зарядов. Вследствие этого поверхностные явления в композитах полимер–пьезоэлектрик играют существенную роль в их пьезо- и пироэлектрических свойствах.

Центральным вопросом проблемы поверхностных явлений в пьезо- и пирокомпозитах является адсорбция элементов полимерных цепей на поверхности пьезочастиц. Именно она определяет особенности структуры граничного слоя, его зарядового состояния, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, а значит, и молекулярную подвижность цепей и их релаксационные свойства, и следовательно, способность границы стабилизировать заряды, ответственные за формирование пиро- и пьезоэлектрических свойств в композите полимер–керамика.

На основе спектров ТСД можно сделать вывод о том, что использование в качестве пьезофазы керамики с катионами высокой электроотрицательности и ковалентности связи  $B'''-O$  приводит к уменьшению адсорбционных взаимодействий между полимерной матрицей и пьезочастицами и появлению второго максимума спектра ТСД при относительно низких температурах. С уменьшением электроотрицательности катионов  $B'''$  и степени ковалентности связи  $B'''-O$  усиливаются адсорбционные взаимодействия между фазами, растет концентрация центров локализации зарядов на границе раздела фаз, уменьшается подвижность цепей полимерной фазы. В результате второй максимум имеет сравнительно большую амплитуду и формируется при относительно высоких температурах. Высокий заряд границы и интенсивные граничные поляризационные процессы, наблюдаемые при использовании в качестве пьезофазы керамики с катионами  $B'''$ , обладающими меньшей электроотрицательностью,

являются причинами роста пиро- и пьезоэлектрических коэффициентов композитов (рис. 1).

Таким образом, кристаллохимические параметры пьезофазы – электроотрицательность катионов  $B'''$  и степень ковалентности связи  $B'''-O$  существенно влияют на молекулярную подвижность цепей полимера на границе полимер–пьезофаза, зарядовое состояние границы, поляризационные процессы фаз и, следовательно, на пьезо- и пироэлектрические свойства композитов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что высокие пьезо-, пироэлектрические параметры композита полимер–пьезокерамика реализуется тогда, когда в качестве пьезофазы используются сегнетоактивные твердые растворы с катионами меньшей электроотрицательности и низкой степени ковалентности связи катион– $O$ . Этот вывод важен для разработки технологии матричных пьезо- и пироэлектрических композитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шахтахтинский М.Г., Курбанов М.А., Гусейнов Б.А., Газарян Ю.Н., Рамазанов М.А., Кулиев М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 3.
- 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. 29. № 2. С. 241.
- Курбанов М.А., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2100.
- Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Г., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 4. С. 686.
- Mamedov A.I., Kurbanov M.A., Musaeva S.N., Gasanov A.Sh. // Физика. (Институт физики НАН Азербайджана). 2001. Т. 4. № 3. С. 50.
- Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезоэлектрические материалы. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского гос. ун-та. 1983.
- Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Под ред. Лайнс М., Гласс А. М.: Мир, 1981.
- Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981.

9. Лущейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990.
10. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов: Высшая школа, 1980.
11. Липатов Ю.С., Сергеева М.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
12. Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. М.: Мир, 1974.

### Effect of Crystalllochemical Parameters of a Piezophase on Piezoelectric and Pyroelectric Properties of a Polymer–Piezoceramic Composite

**М. А. Kurbanov, М. К. Kerimov, S. N. Musaeva, and E. A. Kerimov**

*Institute of Physics, Azerbaijanian National Academy of Sciences,  
pr. G. Dzhavida 33, Baku, AZ 1143 Azerbaijan  
e-mail: mKurbanov@physics.ab.az*

**Abstract**—The piezoelectric and pyroelectric properties of the composites based on HDPE and lead–zirconate–titanate piezoceramics are shown to depend on the crystalllochemical parameters of the piezophase. As the electroconductivity of cations and covalence of the B<sup>III</sup>–O bonds decrease owing to enhanced adsorption interactions between polymer phases and the piezoceramic, the concentration of charge localization sites increases and the mobility of polymer chains at the interface decreases. As a result, piezoelectric and pyroelectric coefficients tend to increase.