

СТРУМИ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ ДЕПОЛЯРИЗАЦІЇ ТА П'ЄЗОАКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ПВДФ-ЦТС

О. Є. Сергєєва, С. Н. Федосов, А. М. Мірак'ян, І. Тааріс
Одеська державна академія харчових технологій, кафедра фізики
Україна, 270039, Одеса, вул. Канатна, 112
(Отримано 8 вересня 1995)

Наводяться результати досліджень щодо впливу режимів електризації та провідності полімерної зв'язуючої на струми термостимульованої деполаризації (ТСД) і п'єзоактивність полімерних композитів ПВДФ-ЦТС. Встановлено, що із зростанням температури та напруженості поля електризації залишкова поляризація збільшується, а питома провідність композита зменшується. Показано, що струми ТСД таких композитів з високою точкою Кюрі не корелюють з п'єзоактивністю та величиною залишкової поляризації, яка зберігається навіть при деструкції полімерної зв'язуючої. Проаналізовано вплив захоплених зарядів на струми ТСД, які мають термоелектретну природу, та на поляризацію.

Ключові слова: сегнетополімери, композити, п'єзоактивність, термостимульована деполаризація.

PACS number(s): 77.84

Найбільш важлива для практики властивість композитів на основі сегнетокераміки і полімерів — їхня п'єзоелектрична активність — зумовлена наявністю залишкової поляризації. Специфічні методи дослідження поляризації в композитах ще недостатньо розроблені. Водночас з метою вивчення процесів, які відповідають за формування і релаксацію залишкової поляризації в неполярних електретах, широко застосовують метод термостимульованої деполаризації (ТСД) [1, 2]. Саме тому викликає певний інтерес дослідження методом ТСД сегнетополімерних композитів та порівняння отриманих результатів з п'єзоактивністю, яку в даному випадку розглядають як показник рівня залишкової поляризації [3].

Дослідження було виконано на зразках композита товщиною 250 мкм, виготовлених методом гарячого пресування суміші порошоків полівініліденфториду (ПВДФ) і сегнетокераміки ЦТС-19, узятих в об'ємному співвідношенні 60:40. При такому співвідношенні ці композити характеризуються оптимальним поєднанням добрих механічних і п'єзоелектричних властивостей. З метою вивчення впливу полімерної зв'язуючої на властивості композита були використані два порошки ПВДФ, які відрізнялися питомим опором завдяки різній концентрації йоногенних кінцевих груп, що сприяють дисоціації домішок [4]. Питомий опір ПВДФ при температурі 20°C становив 10^{10} і 10^{12} Ом·м, а ЦТС-19 — 10^{10} Ом·м.

Металізовані алюмінієм у вакуумі з обох боків зразки поляризували термоелектретним методом, для чого їх витримували протягом 50 хв при підвищеній температурі в зовнішньому електричному полі, а потім охолоджували без вимикання поля. Змінними параметрами були обрані температура поляризації (70–130°C), поляризуюче поле (2–12 МВ/м) та електричний опір полімерної зв'язуючої. П'єзоелектричний коефіцієнт вимірювали статичним

методом [5]. ТСД виконували в режимі короткого замикання з періодичним увімкненням послідовного опору 220 МОм, що дало змогу в одному досліді отримати як криві термострумів, так і температурну залежність електропровідності композита [6].

Як показано на рис. 1, у випадку прикладання полів (4–8) МВ/м на залежності п'єзоефіцієнта від напруженості поляризуючого поля спостерігається плато, при цьому п'єзоактивність, а також і залишкова поляризація є вищою в низькоомних композитах, ніж у високоомних. Це узгоджується з тезою про перерозподіл поля під час поляризації між наповнювачем та зв'язуючою компонентою пропорційно до їхнього ефективного опору. Температура електризації в цьому випадку не відіграє суттєвої ролі. Водночас у композитах з високоомною полімерною матрицею п'єзоелектричний коефіцієнт є практично пропорційним до температури (рис. 1).

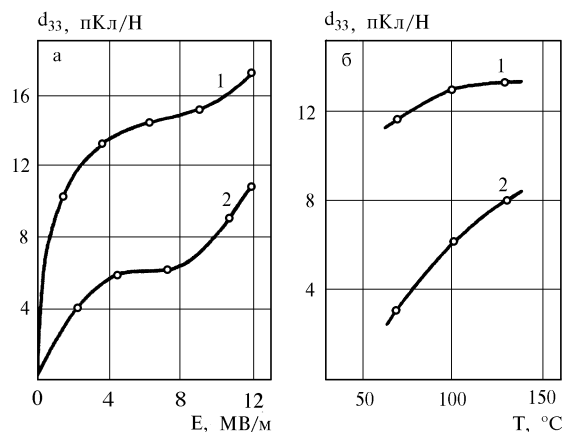


Рис. 1. Залежність п'єзоефіцієнта d_{33} композитів ПВДФ-ЦТС від поляризуючого поля при $T_p=100^\circ\text{C}$ (а) і температури поляризації при $E_p=4$ МВ/м (б) для різного питомого опору ПВДФ (Ом·м): 1 — 10^{10} ; 2 — 10^{12} .

Вплив величини поляризуючого поля на струми ТСД композитів показано на рис. 2, з якого видно, що зі зростанням поля піки струму ТСД при 70–80°C у низькоомних і при 120–130°C у високоомних композитах збільшуються, але їх форма та місце розташування не змінюються. Це вказує на те, що релаксаційні процеси, пов'язані з піками ТСД, є однаковими незалежно від поляризуючого поля і відрізняються тільки кількісно. Поляризуюче поле не впливає на температурну залежність провідності, яка спрямовується в напівлогарифмічних координатах і характеризується енергією активації 0.52 та 1.1 еВ у низькоомних та високоомних композитах відповідно. Термоструми на рис. 2 тільки частково мають релаксаційну природу, оскільки під час охолодження змінюється напрям струму, а під час повторного нагрівання струм з'являється знову, але менший за величиною. Отже, залишкова поляризація в процесі ТСД повністю не відпалюється, і тому піки струмів на рис. 2 не пов'язані з її значенням. Це зумовлено тим, що температура фазового переходу ЦТС (290°C) значно більша, ніж досліджений температурний діапазон, вибраний з урахуванням температури плавлення полімерної матриці ПВДФ (180°C). Збереження піро- та п'єзоелектричних властивостей у композитах, які піддавали термостимульованій деполяризації, свідчить про наявність термостабільної

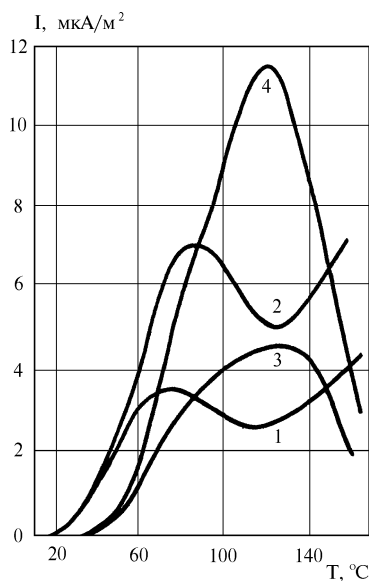


Рис. 2. Струми ТСД полімерних композитів, поляризованих у полі 2 МВ/м (1, 3) та 12 МВ/м (2, 4) при різних питомих опорах полімеру (Ом·м): 1, 2 — 10^{-10} ; 3, 4 — 10^{-12} .

сегнетоелектричної поляризації, яка не виявляється в дослідгах з деполяризації. Піки струму ТСД зумовлені, можливо, процесом релаксації нестійкої частини об'ємної поляризації та захопленого заряду в полімерній матриці, який пояснюється збільшенням молекулярної рухливості на границях поляризованих зерен кераміки та полімеру, що призводить до зменшення глибини уловлювачів заряду та виходу з

них частини захопленого заряду. З порівняння положення максимумів струму ТСД з температурною залежністю ефективної провідності $g(T)$ (рис. 3) впливає, що струм ТСД після його максимуму зменшується в діапазоні температур 70–120°C у низькоомних і при 120–150°C в високоомних композитах. В обох випадках провідність є в одному й тому ж інтервалі $(3-7) \times 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Цей факт свідчить про взаємозв'язок струмів ТСД з провідністю, тобто про об'ємно-зарядову природу піків на рис. 2. Видно також, що максимуми струмів ТСД не пов'язані з температурою поляризації, яка становила 100°C для всіх зразків.

Зміна температури поляризації, як видно з рис. 3,

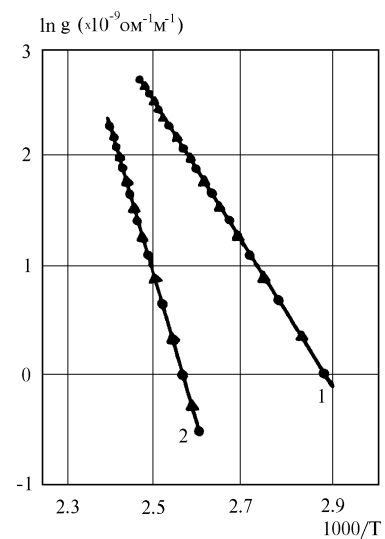


Рис. 3. Температурна залежність питомої провідності полімерних композитів, яку вимірювали в процесі ТСД. Питома провідність полімерної матриці при 20°C, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$: 1 — 10^{-10} , 2 — 10^{-12} ; $E_{\text{п}}=2$ МВ/м (●); $E_{\text{п}}=12$ МВ/м (▲).

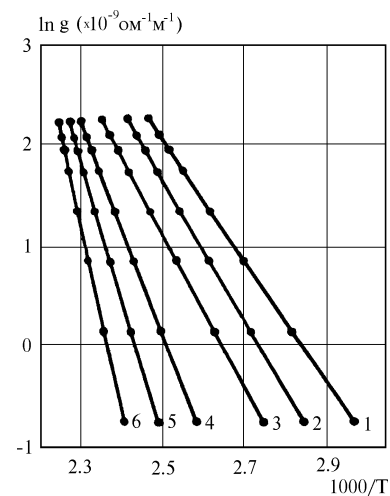


Рис. 4. Струми ТСД композитів ПВДФ-ЦТС, поляризованих при температурі 70° С (1), 100° С (2) і 130° С (3). Питомий опір ПВДФ, Ом·м: а — 10^{12} , б — 10^{10} . $E_{\text{п}}=12$ МВ/м.

впливає на температурну залежність провідності, а саме: зі зростанням температури енергія активації збільшується як в низькоомних, так і у високоомних композитах, тоді провідність зменшується. Зменшення провідності зумовлене захопленням частини носіїв заряду на межах поляризованих кристалітів. Справді, з порівняння даних рис. 1 та рис. 5 випливає, що зі зростанням температури поляризації залишкова поляризація збільшується, а питома провідність зменшується. Максимуми струму ТСД в високоомних композитах (рис. 4) з'являються при температурі поляризації, що свідчить про термоелектретну природу цих піків. У низькоомних композиціях такої кореляції не простежується, оскільки температура головного максимуму струму ТСД на 20–40°C більша від температури поляризації, але й ці піки зв'язані, ймовірно, з релаксаційними процесами у полімерній матриці, а не з залишковою поляризацією. Відомо, що в сегнетокераміці величина залишкової поляризації та її стабільність суттєво залежать від інжектваного об'ємного заряду [7], який, мабуть, компенсує деполаризуюче поле.

Аналогічні процеси повинні відбуватися і в композитах "полімерсегнетокераміка". Водночас з урахуванням морфологічних особливостей умови для збереження стабільної поляризації в композитах є кращими, ніж у сегнетокераміці, де внаслідок затиснення меж, механічних напруг та обмеження у вільному об'ємі відбувається неповна поляризація, частина якої відразу ж релаксує після вимкнення зовнішнього поля.

Відомо, що в ЦТС відбувається тільки 53% 90°-х переорієнтацій диполів під дією зовнішнього поля, з яких після зняття поля залишаються лише 44% орієнтованих диполів [8]. В композитах частинки наповнювача є більш вільними, ніж у кераміці, що створює

умови для захоплення заряду на їхніх межах і збереження сильної залишкової поляризації за рахунок більш повної компенсації деполаризуючого поля. Якщо навіть частинки кераміки перебувають у контакті одна з одною, то вони не утворюють жорсткої сітки і легко допускають зміну орієнтації диполів під час поляризації.

Згідно з теорією Ю. С. Липатова [9] глибокому захопленню зарядів сприяє знижена молекулярна рухливість у міжфазовому шарі, а також великомасштабні флуктуації потенціалу на поверхні частинок під час поляризації. Завдяки цьому зерна наповнювача можуть бути поляризовані в композитах значно сильніше, ніж у масивній кераміці. Саме цим, можливо, пояснюється аномалія, яка простежується в деяких випадках, коли п'єзоелектрична активність композита більша ніж сегнетокераміки, з якої був виготовлений цей композит [10].

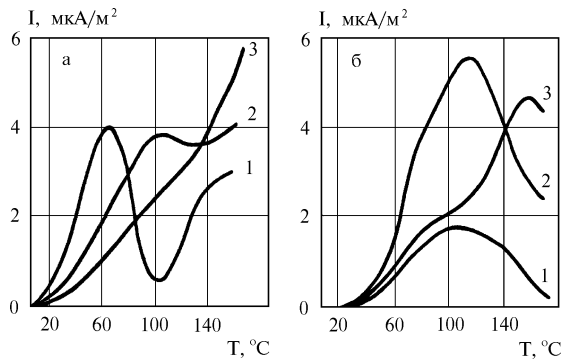


Рис. 5. Температурна залежність питомої провідності композитів ПВДФ-ЦТС, поляризованих при температурі 70°C (1, 4); 100°C (2, 5) та 130°C (3, 6) при різному питомому опорі полімеру (Ом·м): 1–3 — 10¹⁰; 4–6 — 10¹².

[1] J. van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets* (Elsevier, Amsterdam, 1975).
 [2] Ю. А. Гороховатский, Г. А. Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Наука, Москва, 1991).
 [3] R. G Kerper, R. A. Anderson, *Adv. Phys.* **41**, 1 (1992).
 [4] Л. Я. Мадорская, Н. Н. Логинова, Ю. А. Паншин, А. Н. Лобанов, *Высокомол. соед. А* **25**, 2144 (1983).
 [5] Г. А. Лушейкин, *Полимерные пьезоэлектрики* (Химия, Москва, 1990).

[6] S. N. Fedosov, *Materials Science* **16**, 211 (1990).
 [7] П. С. Нестеренко, Е. И. Бондаренко, И. А. Трифонов, *Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков* (Киев, 1986), с. 84.
 [8] М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (Мир, Москва, 1981).
 [9] Ю. С. Липатов, *Межфазные явления в полимерах* (Наукова думка, Киев, 1980).
 [10] М. Г. Шахтагинский, М. В. Петров, Б. А. Гусейнов, *Высокомол. соед. А* **29**, 241 (1987).

THERMALLY STIMULATED DEPOLARIZATION AND PIEZOACTIVITY IN PVDF-PZT COMPOSITES

A. E. Sergeeva, S. N. Fedosov, A. M. Mirakyan, I. Taarig
Odessa State Academy of Food Technologies, Department of Physics
 112 Kanatna Str., Odessa UA-270039, Ukraine

The results are presented on how electrization parameters and conductivity of a polymer matrix affect the thermally stimulated depolarization currents and piezoactivity of PVDF-PZT composites. The investigated composites contained a low-resistive (10 Ohm.m) and high-resistive (10 Ohm.m) polymer matrices. Piezoactivity was

shown to be higher in low-resistive composites. It was found that the remanent polarization increased and the specific conductivities decreased with the electrization temperature increase. A decrease in conductivity is explained by a partial trapping of the charge carriers at the boundary of the polarized crystalites. The TSD current peaks were found to have been brought about by the relaxation of the unstable part of the polarization and the trapped space charge caused by the intensification of the molecular mobility at the boundaries between the polarized crystalites and the polymer. This leads to a reduction of the depth of the traps and to a partial release of the charge carriers. Pyro- and piezoelectrical properties of composites were retained in the samples subjected to the stimulated depolarization which indicates that thermostable residual polarization existed but was not exposed in the TSD experiments.