JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 130–133

СТРУМИ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ ДЕПОЛЯРИЗАЦIЇ ТА П'ЄЗОАКТИВНIСТЬ КОМПОЗИТIВ ПВДФ-ЦТС

О. Є. Сергєєва, С. Н. Федосов, А. М. Мiрак'ян, I. Таарiг
Одеська державна академiя харчових технологiй, кафедра фiзики
Україна, 270039, Одеса, вул. Канатна, 112
(Отримано 8 вересня 1995)

Наводяться результати дослiджень щодо впливу режимiв електризацiї та провiдностi полiмерної зв'язуючої на струми термостимульованої деполяризацiї (ТСД) i п'єзоактивнiсть полiмерних композитiв ПВДФ–ЦТС. Встановлено, що iз зростанням температури та напруженостi поля електризацiї залишкова поляризацiя збiльшується, а питома провiднiсть композита зменшується. Показано, що струми ТСД таких композитiв з високою точкою Кюрi не корелюють з п'єзоактивнiстю та величиною залишкової поляризацiї, яка зберiгається навiть при деструкцiї полiмерної зв'язуючої. Проаналiзовано вплив захоплених зарядiв на струми ТСД, якi мають термоелектретну природу, та на поляризацiю.

Ключовi слова: сеґнетополiмери, композити, п'єзоактивнiсть, термостимульована деполяризацiя.

PACS number(s): 77.84

Найбiльш важлива для практики властивiсть композитiв на основi сеґнетокерамiки i полiмерiв — їхня п'єзоелектрична активнiсть — зумовлена наявнiстю залишкової поляризацiї. Специфiчнi методи дослiдження поляризацiї в композитах ще недостатньо розробленi. Водночас з метою вивчення процесiв, якi вiдповiдають за формування i релаксацiю залишкової поляризацiї в неполярних електретах, широко застосовують метод термостимульованої деполяризацiї (ТСД) [1, 2]. Саме тому викликає певний iнтерес дослiдження методом ТСД сеґнетополiмерних композитiв та порiвняння отриманих результатiв з п'єзоактивнiстю, яку в даному випадку розглядають як показник рiвня залишкової поляризацiї [3].

Дослiдження було виконано на зразках композита товщиною 250 мкм, виготовлених методом гарячого пресування сумiшi порошкiв полiвiнiлiденфториду (ПВДФ) i сеґнетокерамiки ЦТС-19, узятих в об'ємному спiввiдношеннi 60:40. При такому спiввiдношеннi цi композити характеризуються оптимальним поєднанням добрих механiчних i п'єзоелектричних властивостей. З метою вивчення впливу полiмерної зв'язуючої на властивостi композита були використанi два порошки ПВДФ, якi вiдрiзнялися питомим опором завдяки рiзнiй концентрацiї йоногенних кiнцевих ґруп, що сприяють дисоцiацiї домiшок [4]. Питомий опiр ПВДФ при температурi 20^oC становив 10^{10} i 10^{12} Ом·м, а ЦТС-19 — 10^{10} Ом·м.

Металiзованi алюмiнiєм у вакуумi з обох бокiв зразки поляризували термоелектретним методом, для чого їх витримували протягом 50 хв при пiдвищенiй температурi в зовнiшньому електричному полi, а потiм охолоджували без вимикання поля. Змiнними параметрами були обранi температура поляризацiї (70–130^0C), поляризуюче поле (2–12 МВ/м) та електричний опiр полiмерної зв'язуючої. П'єзоелектричний коефiцiєнт вимiрювали статичним методом [5]. ТСД виконували в режимi короткого замикання з перiодичним увiмкненням послiдовного опору 220 МОм, що дало змогу в одному дослiдi отримати як кривi термострумiв, так i температурну залежнiсть електропровiдностi композита [6].

Як показано на рис. 1, у випадку прикладання полiв (4–8) МВ/м на залежностi п'єзокоефiцiєнта вiд напруженостi поляризуючого поля спостерiгається плато, при цьому п'єзоактивнiсть, а також i залишкова поляризацiя є вищi в низькоомних коомпозитах, нiж у високоомних. Це узгоджується з тезою про перерозподiл поля пiд час поляризацiї мiж наповнювачем та зв'язуючою компонентою пропорцiйно до їхнього ефективного опору. Температура електризацiї в цьому випадку не вiдiграє суттєвої ролi. Водночас у композитах з високоомною полiмерною матрицею п'єзоелектричний коефiцiєнт є практично пропорцiйним до температури (рис. 1).

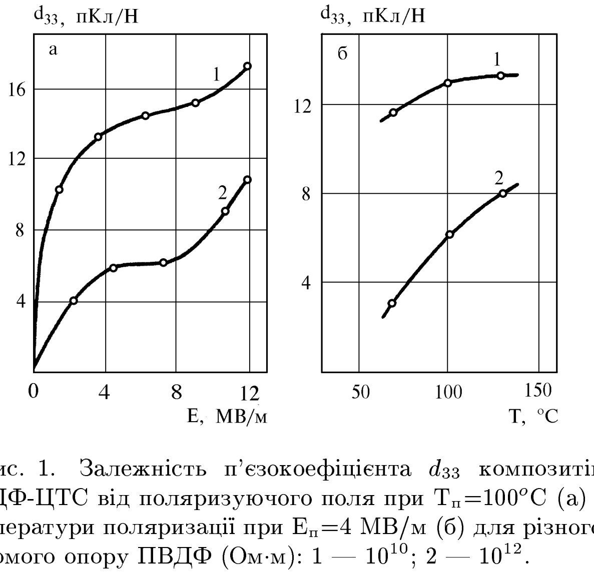

Рис. 1. Залежнiсть п'єзокоефiцiєнта d_{33} композитiв ПВДФ-ЦТС вiд поляризуючого поля при $T_п$=100^{o}C (а) i температури поляризацiї при $E_п$=4 МВ/м (б) для рiзного питомого опору ПВДФ (Ом·м): 1 — 10^{10}; 2 — 10^{12}.

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^{o}C у низькоомних і при 120–130^{o}C у високоомних композитах збільшується, 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 спрямлюється 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^{o}C) значно більша, ніж досліджений температурний діапазон, вибраний з урахуванням температури плавлення полімерної матриці ПВДФ (180^{o}C). Збереження піро- та п'єзоелектричних властивостей у композитах, які піддавали термостимульованій деполяризації, свідчить про наявність термостабільної

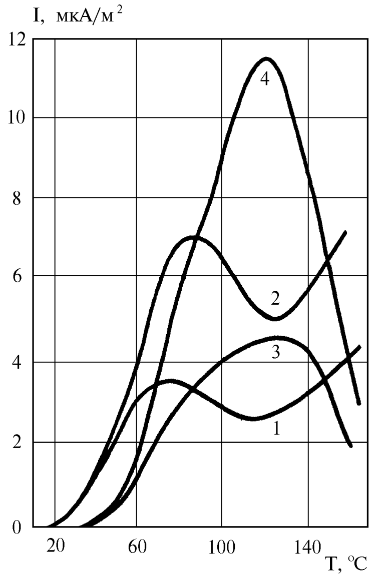

Рис. 2. Струми ТСД полімерних композитів, поляризованих у полі 2 MB/м (1, 3) та 12 MB/м (2, 4) при різних питомих опорах полімеру (Ом·м): 1, 2 — 10^{-10}; 3, 4 — 10^{-12}.

сеґнетоелектричної поляризації, яка не виявляєється в дослідах 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) випливає, що струм ТСД після його максимуму зменшується в діапазоні температур 70–120^{o}C у низькоомних і при 120–150^{o}C в високоомних композитах. В обох випадках провідність є в одному й тому ж інтервалі (3–7)$\times10^{-9}$Ом$^{-1}$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^{o}C для всіх зразків.

Зміна температури поляризації, як видно з рис. 3,

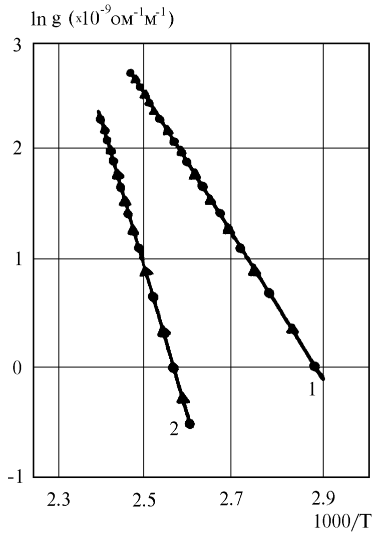

Рис. 3. Температурна залежність питомої провідності полімерних композитів, яку вимірювали в процесі ТСД. Питома провідність полімерної матриці при 20^{o}C, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$: 1 — 10^{-10}, 2 — 10^{-12}; Eп=2 Мв/м (•); Eп=12 Мв/м (▲).

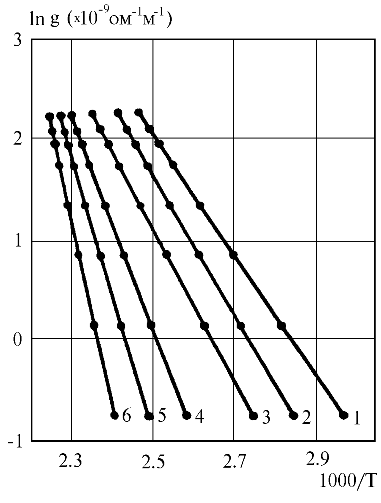

Рис. 4. Струми ТСД композитів ПВДФ-ЦТС, поляризованих при температурі 70^o C (1), 100^{o}C (2) і 130^{o}C (3). Питомий опір ПВДФ, Ом·м: а — 10^{12}, б — 10^{10}·Eп=12 Мв/м.

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 носіів 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 композитах такої кореляції не простежується, оскільки температура головного максимуму струму ТСД на 20–40^{o}С 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 сеґнетокераміці величина залишкової поляризації та її стабільність суттєво залежать від інжектованого об'ємного заряду [7], який, мабуть, компенсує деполяризуюче поле.

Аналогічні процеси повинні відбуватися і в композитах "полімерсеґнетокераміка". Водночас з урахуванням морфологічних особливостей умови для збереження стабільної поляризації в композитах є ліпшими, ніж у сеґнетокераміці, 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^o-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 деполяризуючого 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. Ліпатова [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 сеґнетокераміки, з якої був виготовлений цей композит [10].

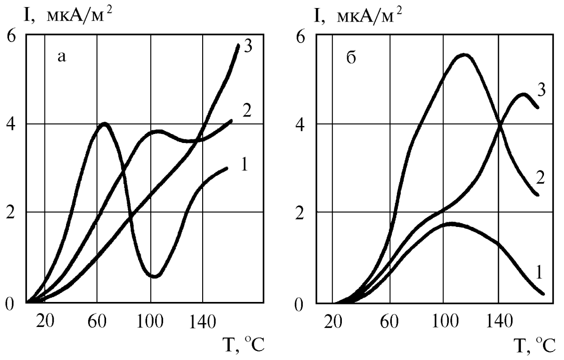

Рис. 5. Температурна залежність питомої провідності композитів ПВДФ-ЦТС, поляризованих при температурі 70^{o}С (1, 4); 100^{o}С (2, 5) та 130^{o}С (3, 6) при різному питомому опорі полімеру (Ом·м): 1–3 — 10^{10}; 4–6 — 10^{12}.

[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 Kepler, 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 Всесоюзн. конф. по физике сегнотоэлектриков (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. Шахтахтинский, 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 leeds to a reduction of the depth of the traps and to a partial release of the charge carriers. Pyro- and piezoelecrtical 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.