

Влияние структурных и электрофизических параметров пирофазы на пироэлектрические свойства композита полимер–пироэлектрическая керамика

© М.К. Керимов, Э.А. Керимов, С.Н. Мусаева, А.Е. Панич*, М.А. Курбанов

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

* Ростовский государственный университет,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 августа 2006 г.)

Определена взаимосвязь между структурными и электрофизическими параметрами пирофазы и пироэлектрическими свойствами композитов на основе поливинилиденфторида, сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42) и пироэлектрических керамик семейства цирконата-титаната свинца различной структуры. Установлено, что значение пироэлектрического коэффициента композита определяется величиной реориентационной поляризации и подвижностью доменов пироэлектрической керамической фазы, зависящих от однородного параметра спонтанной деформации перовскитовой ячейки.

PACS: 77.70.+a, 77.84.Lf

Проблема прогнозирования и оптимизации пироэлектрических свойств, выбора отдельных фаз, а также технологических режимов получения композитов полимер–пироэлектрическая керамика является одной из важнейших задач пироэлектрического материаловедения [1–8]. Отметим, что интерес к композиционным пироэлектрическим материалам вызван чрезвычайно хорошими способностями к сохранению доменной ориентации и заряда, ответственных за формирование в них пироэлектрического эффекта, и возможностью их получения в виде гибких и тонких элементов, обладающих после поляризации высокими пирочувствительностью M_r ($M_r = \frac{\gamma}{c_V \cdot \epsilon \cdot D}$, где γ — пирокоэффициент, c_V — удельная теплоемкость, ϵ — диэлектрическая проницаемость, D — температуропроводность) и коэффициентом вибропомех $\frac{\gamma}{d_{33}}$ (где d_{33} — пьезомодуль) по сравнению с существующими пироэлектрическими материалами [1–3]. Ранее нами было показано, что величина пироэлектрического отклика в композитах определяется изменением эффективного дипольного момента взаимосвязанной квазинелинейной системы, состоящей из ориентированных доменов пирочастиц и зарядов, стабилизированных в полимере на границе раздела фаз полимер–пироэлектрическая керамика. При сочетании двух или нескольких компонентов, создании структур с определенной микрогеометрией (связностью) и управлении межфазными взаимодействиями и поляризационными процессами в отдельных фазах удается получить материалы, имеющие преимущества по сравнению с входящими в них компонентами [1,3,5,9,10]. Поэтому можно полагать, что концентрация аккумулированных при электротермополяризации на границе раздела фаз зарядов, в поле которых ориентируются домены, и вероятность образования квазинейтральной системы в основном зависят от физической и химической структур фаз.

Цель настоящей работы — определение влияния структуры и электрофизических параметров пироэлектрической фазы на пироэлектрические свойства композитов полимер–пироэлектрическая керамика.

1. Методика эксперимента

В качестве полимерной фазы выбраны полярные полимеры поливинилиденфторид (ПВДФ) и сополимер винилиденфторид с тетрафторэтиленом (Ф-42). Пироэлектрической фазой композита были керамики семейства ЦТС типа (пьезокерамика ростовская) ПКР тетрагональной (T), ромбоэдрической (Rh) и смешанной ($Rh + T$) структур: $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3$, где B' — Nb (V), W (VI); B'' — Li (I), Mg (II), Zn (II), Cd (II). Объемное содержание пирофазы в композите выбрано равным 50%, а размеры частиц (зерен) пироэлектрической керамики — 63–100 μm . Исследованный нами композит являлся матричным, т.е. имел связность 0–3.

В качестве структурных и электрофизических параметров пироэлектрической фазы выбраны однородный параметр спонтанной деформации (δ) перовскитовой ячейки, степень совершенных в процессе поляризации остаточных доменных переориентаций η , отличных от 180° (90° в тетрагональной фазе и 71° (109°) в ромбоэдрической фазе), и величина остаточной реориентационной поляризации P_r . Структурные и электрофизические параметры пироэлектрической фазы исследуемых композитов регулировались путем подбора состава, способствующего реализации в пироэлектрических керамиках тетрагональной, ромбоэдрической и смешанной структур. Однородный параметр деформации перовскитовой ячейки δ сегнетоактивных твердых растворов (САТР) представляет собой относительное

удлинение приведенной перовскитовой ячейки вдоль полярной оси [11]. В силу своей однородности δ позволяет сопоставить непосредственно величины деформаций ячеек разной симметрии. Этот параметр принимается как основная структурная характеристика САТР [2,11]. Степень совершенных в процессе поляризации остаточных доменных перерориентаций, отличных от 180° , $\eta\%$ находится приблизительно в обратной зависимости от величины однородного параметра деформации и достигает максимальной величины в ромбоэдрической фазе, где δ минимальна. Реориентационная поляризация P_r составляет часть спонтанной поляризации P_S доменов кристаллитов и зависит от числа доменных поворотов, совершенных в процессе поляризации САТР. При осуществлении всех возможных поворотов реориентационная поляризация максимальна: величина ее при этом зависит от числа возможных направлений вектора спонтанной поляризации P_S в разных фазах [2,11].

Роль граничных зарядов в формировании пироэлектрического эффекта композитов изучена методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [12]. Структурные параметры (δ, η) определялись рентгеновским методом [11]. О доменных переориентациях в указанном методе судят по изменению интенсивностей соответствующих дифракционных максимумов.

Остаточная реориентационная поляризация P_r для керамик в основном определяется путем деполяризации образца под давлением вдоль его полярной оси [11,13]. Освободившийся при этом заряд Q собирается на конденсате большой емкости (до $10\mu\text{F}$), соединенной параллельно с образцом. По измеренному статическим вольтметром напряжению и известной емкости определяется заряд $Q = C \cdot U$, после чего рассчитываются величины P_r , как $P_r = \frac{Q}{S} = \frac{CU}{S}$, где S — площадь электрода образца.

Учитывая, что механическое напряжение (давление) приводит к необратимой деформации образца композита из-за его пластичности, достигаемой полимерной фазой, P_r композитов определено по их ТСД кривым (рис. 1). Этим же методом определен пирокоэффициент γ , являющейся мерой пироактивности композитов ($\Delta P_r / \Delta T$). Из рис. 1 видно, что ток при последовательных циклах нагрев–охлаждение постепенно уменьшается и начиная с 7–11 цикла воспроизводится по величине. Величина воспроизводимой части тока примерно в 10 раз меньше величины тока при первом цикле нагрева. Таким образом, термостимулированный ток состоит из воспроизводимой и невоспроизводимой частей. Невоспроизводимая часть тока связана с высвобождением носителей заряда из мелких ловушек на поверхности образца и в самой полимерной фазе. Воспроизводимая часть тока связана с изменением остаточной реориентационной поляризации пирокерамической фазы в зависимости от температуры [8,14,15]. Отметим, что только после достижения режима воспроизведения термостимулированного тока наблюдается симметричная картина пироэлектрического тока при цикле нагрев–охлаждение. Это является одним

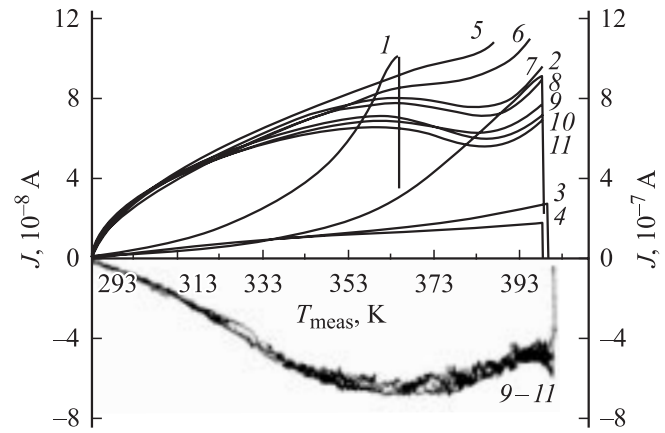


Рис. 1. Температурные зависимости тока деполяризации композита $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-\text{PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$. Объемное содержание пироэлектрической фазы в композите составляло 50%. Напряженность электрического поля (E_p), температура (T_p) и время (t_p) поляризации композитов выбраны: $E_p = 4.5 \text{ MV/m}$, $T_p = 373 \text{ K}$, $t_p = 0.5 \text{ h}$. Воспроизводимость пиротока достигается после восьмого цикла нагрев–охлаждение. Цифры 1–11 показывают последовательность циклов нагрев–охлаждение. Кривые 1–4 относятся к правой шкале, кривые 5–11 — к левой шкале.

из показателей наличия пироэлектрического эффекта в материалах, в частности в композитах полимер–пироэлектрическая керамика [8,10,16]. Направление пироэлектрического тока при этом заменяется на обратное, но величина остается той же, что и при нагревании образца. Как видно из рис. 1, при изменении знака ток ТСД в начале охлаждения проходит через ноль вследствие резкого возрастания времен релаксации [16], а затем сильно возрастает, и из-за возобновления $\frac{dP}{dT}$ обеспечивается симметричность пироэлектрического тока за цикл нагрев–охлаждение. После наблюдения симметричной картины были сняты полные ТСД-спектры композита и по площади этих кривых определена величина остаточной реориентационной поляризации в композите.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости структурных и электрофизических параметров (δ, η, P_r) пироэлектрической фазы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-\text{PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$ и пирокоэффициента (γ) композитов на ее основе и ПВДФ в интервале концентрации $x = 0.1-0.9$ с малым шагом $\Delta x = 0.05$. Величина δ пироэлектрической фазы в зависимости от концентрации PbTiO_3 изменяется по сложному закону: с удалением от середины морфотропной области (МО) величина и степень изменения δ от Δx в тетрагональной фазе больше, чем в ромбоэдрической фазе. Параметр δ при приближении к МО со стороны тетрагональной

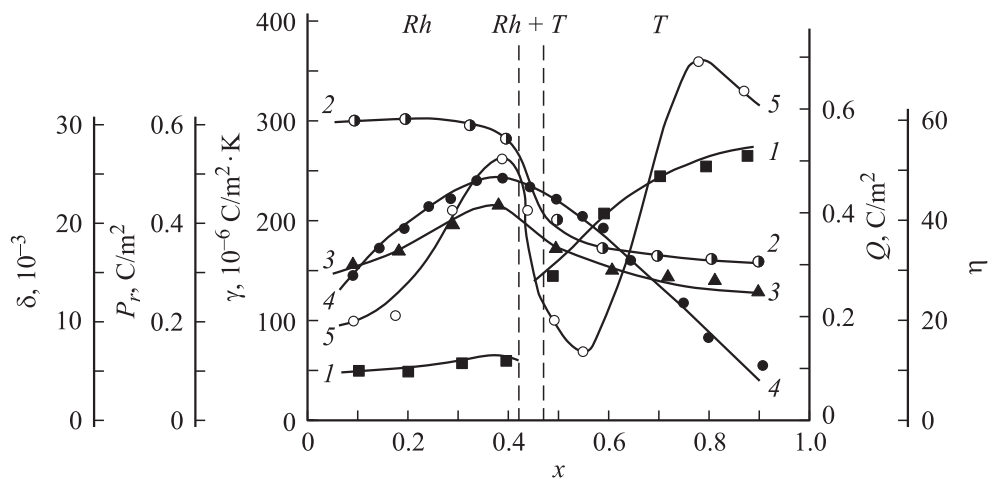


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров пироэлектрической фазы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3\text{--PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$ δ (1), η (2), P_r (3) и композита, полученного на основе $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3\text{--PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$ и ПВДФ Q (4), γ (5). Объемное содержание пироэлектрической фазы в композите составляло 50%. Напряженность электрического поля (E_p), температура (T_p) и время (t_p) поляризации компонентов выбраны: $E_p = 3 \text{ MV/m}$, $T_p = 393 \text{ K}$, $t_p = 0.5 \text{ h}$.

фазы заметно уменьшается; внутри МО скорость этого изменения растет, и минимальное значение δ оказывается на внутренней стороне ромбоэдрической границы морфотропной области; изменение δ при приближении к МО со стороны ромбоэдрической фазы менее заметно и после начального медленного подъема уменьшается вблизи МО. Степень совершенных в процессе поляризации остаточных доменных переориентаций пироэлектрической фазы η , отличных от 180° , находится приблизительно в обратной зависимости от величины однородного параметра деформации перовскитовой ячейки и достигает максимума в ромбоэдрической фазе, где δ минимально. В интервале от 0.1 до морфотропной области со стороны ромбоэдрической фазы η имеет небольшую тенденцию к уменьшению. Начиная с морфотропной области, η заметно уменьшается и стремится к стабилизации в тетрагональной фазе. Видно, что область заметного уменьшения η соответствует области резкого роста δ . Величина реориентационной поляризации P_r , так же, как и η , максимальна в ромбоэдрической фазе.

Концентрационные зависимости пирокоэффициента γ композитов с керамической фазой ромбоэдрической структуры в широком интервале значений x практически совпадают с аналогичными зависимостями, полученными для величины P_r керамик, используемых в качестве пироэлектрической фазы. Однако на расстоянии 15–25% mol PbTiO_3 от середины МО в сторону тетрагональной неожиданно происходит резкое увеличение γ , что не наблюдалось для η и P_r . Концентрационную зависимость пирокоэффициента γ композитов с керамической фазой ромбоэдрической структуры и его рост при $x \approx 0.4$ можно связать с изменением доменных ориентаций η , отличных от 180° , в областях концентрации PbTiO_3 , где η и P_r имеют высокие значения, а δ — низкие. Концентрационную зависимость пирокоэффициента γ композитов с керамической фазой тетрагональной

структуры до $x \approx 0.8$ можно связать с низкой η , P_r и высокой δ . Заметный рост γ в композитах с тетрагональной керамикой при $x \approx 0.8$ можно в первом приближении связать с 180° доменными поворотами при поляризации, вызывающими снятие эффекта зажатия антипараллельных доменов. Наряду с этим следует учитывать вклад 90° доменов в пироэлектрический отклик композитов с пиррофазой тетрагональной структуры. Известно, что доменные повороты, отличные от 180° , сопровождаются изменением направления полярной оси и возникновением внутреннего напряжения в кристаллитах [11]. Степень возникновения внутреннего напряжения в случае 90° доменов (тетрагональная ячейка) больше, чем 71° (109°) доменов (ромбоэдрическая ячейка). Поэтому вероятность деполяризации и реполяризации 90° доменов в поле зарядов, стабилизированных на границе раздела, за цикл нагрев–охлаждение будет больше. Таким образом, в композитах с пиррофазой тетрагональной структуры при $x \approx 0.8$, соответствующей сегнетожесткому составу, решающую роль в увеличении γ композитов, по-видимому, играют следующие процессы: снятие эффекта сжатия антипараллельных доменов и, следовательно, увеличение их подвижности; деполяризация и реполяризация ориентированных 90° доменов с относительно меньшей энергией активации в поле граничных зарядов. В ромбоэдрической фазе композита решающую роль в изменении γ играют следующие процессы: увеличение подвижности доменов вследствие понижения δ ; уменьшение доменных границ из-за роста η , так как рост η сопровождается частичной монодоменизацией [8,11]. Такое изменение пирокоэффициента композитов в зависимости от структуры пиррофазы непосредственно связано со стабилизацией инжектированных при поляризации зарядов Q на границе раздела фаз, приводящей в свою очередь к образованию сильного локального поля [17] и квазинейтральной системы заряд–ориентированный

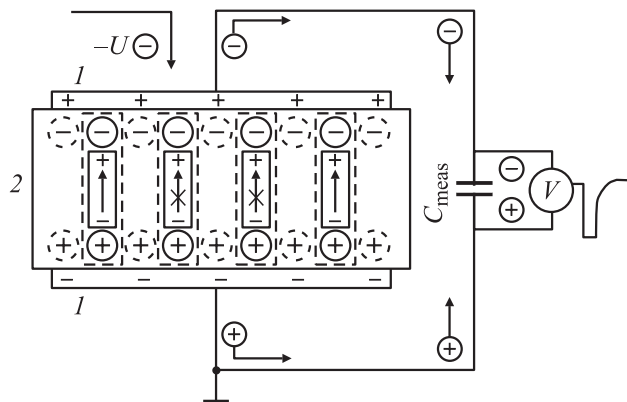


Рис. 3. Модель пироэлектрического композита. 1 — электроды; 2 — пироэлектрический элемент; C_{meas} — измерительный конденсатор; V — вольтметр.

домен. На рис. 2 также сопоставлены концентрационные зависимости δ , η , P_r и Q . Видно, что концентрационные зависимости $\eta = f(x)$ и $Q = f(x)$ являются в большей или меньшей степени сходными. Величина Q достигает максимального значения в ромбоэдрической фазе, где δ минимально, а η , P_r имеют высокие значения. Концентрационные изменения пирокоэффициента γ и Q носят практически одинаковый характер в широком интервале x , за исключением области, находящейся от середины МО на расстоянии 15–25% mol PbTiO₃ в тетрагональной фазе.

Рассмотрим теперь роль заряда, стабилизированного на граничных слоях полимера, в формировании пироэлектрического эффекта в композитах на основании модели (рис. 3), согласно которой N доменов с моментом P ориентированы по полю поляризации или под некоторым углом φ к направлению E_n . Заряд, индуцируемый на электродах при нагреве, зависит от полного числа ориентированных диполей, их дипольного момента и угла между векторами E_n и P . Тепловое воздействие вызывает изменение среднего значения эффективного дипольного момента квазинейтральной системы заряд-ориентированный домен. При температурном воздействии на пироэлемент эффективный дипольный момент доменов уменьшается и соответственно освобождается компенсирующая домены часть инжектированного заряда, которая вызывает пироотклик. На рис. 3 уменьшение эффективного дипольного момента условно представлено как деполяризация диполей, отмеченных крестиками, а эквивалентные освобожденным зарядам свободные заряды, регистрируемые во внешней цепи, изображены кружками со стрелками. Совпадение знака пироотклика композита со знаком поляризующего поля показывает, что именно изменение эффективного дипольного момента ориентированных доменов при нагреве и освобождении компенсирующих домены зарядов вызывает пироотклик и определяет величину пирокоэффициента. Чем больше число ориентированных доменов и компенсирующий их заряд, стабилизированный в гранич-

ном слое, тем больше пироотклик в композите. При концентрациях 15–25% mol PbTiO₃ ($x \approx 0.8$) пьезофаза представляет собой сегнетожесткую керамику с температурой Кюри 673 К. Ориентация 90° доменов этой керамики в поле инжектированных зарядов сопровождается возникновением относительно высоких внутренних напряжений, и поэтому энергия деполяризации и реполяризации этих доменов в поле инжектированных зарядов будет меньше. Следовательно, чувствительность квазинейтральной системы, состоящей из этих доменов, к изменению температуры будет больше. Это, как нам представляется, является причиной резкого увеличения пирокоэффициента композитов при концентрациях 15–25% mol PbTiO₃ в пироэлектрической фазе.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют целенаправленно выбрать пироэлектрическую фазу пироэлектрических композитов различных назначений.

Авторы выражают благодарность А.Я. Данцигер за любезное представление образцов пьезокерамик ПКР и их основных характеристик.

Список литературы

- [1] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. Радио и связь, М. (1989). 288 с.
- [2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [3] Г.А. Лушейкин. Полимерные электреты. Химия, М. (1984). 184 с.
- [4] K.L. Ng, H.L.W. Chan, C.L. Choy. IEEE Trans: Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr. **47**, 1308 (2000).
- [5] C.W. Nan, G.J. Weng. J. Appl. Phys. **88**, 416 (2000).
- [6] F. Levassort, V. Lethiecq, C. Millar, L. Pourcelot. IEEE Trans: Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr. **45**, 1497 (1998).
- [7] С.В. Глушанин, В.Ю. Тополов, А.В. Криворучко. Письма в ЖТФ **30**, 69 (2004).
- [8] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Г. Агаев, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. ФТТ **47**, 686 (2005).
- [9] M.G. Shakhhtakhtinsky, M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva. Fizika **2**, 40 (1996).
- [10] М.Г. Шахтактинский, Б.А. Гусейнов, М.А. Курбанов и др. ВМС **1**, 3 (1987).
- [11] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезоэлектрические материалы. РГУ, Ростов-на-Дону (1983). 154 с.
- [12] Ю.А. Гороховатский. Основы термополяризационного анализа. Наука, М. (1981). 175 с.
- [13] Е.Г. Фесенко и др. Поляризация пьезокерамики. РГУ, Ростов-на-Дону (1968). 133 с.
- [14] М.Г. Шахтактинский, Б.А. Гусейнов, М.А. Курбанов, Ю.Н. Газарян, А.О. Гулиев. ФТТ **25**, 3722 (1983).
- [15] A.I. Mamedov, M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva, A.Sh. Gasanov. Fizika **4**, 50 (2001).
- [16] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. Мир, М. (1983). 486 с.
- [17] М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. ВМС, сер. А **11**, 2100 (2004).