

Пироэлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда

© М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Г. Агаев, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Поступила в Редакцию 11 мая 2004 г.
В окончательной редакции 12 июля 2004 г.)

Рассматривается влияние электротермозарядовой кристаллизации полимерной фазы композита полимер–пироэлектрик на его структуру и пироэлектрические свойства. Показано, что изменение структуры полимерной фазы при электротерморазрядовой кристаллизации приводит к заметному увеличению количества локализованных на границе раздела фаз носителей заряда при электротермополяризации и величины пироэлектрического коэффициента композита полимер–пирокерамика.

Ранее нами был предложен механизм пироэлектрического эффекта в композитах полимер–пирокерамика [1,2]. Основой этого механизма является наличие локальных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, стабилизация на них зарядов в процессе электротермополяризации и ориентация доменов пирофазы в поле этих зарядов с образованием квазинейтральной системы заряд–ориентированный домен. Комплексными исследованиями поляризационных и релаксационных явлений установлено, что величина пироэлектрического отклика в композитах полимер–пирокерамика определяется изменением эффективного дипольного момента этой квазинейтральной системы, которая формируется в процессе электротермополяризации из ориентированных доменов в пирочастицах и зарядов, стабилизированных в полимерной матрице на границе раздела фаз [1–3]. Поэтому способность полимерной фазы стабилизировать инжектированные в композит при электротермополяризации носители заряда должна быть определяющей в формировании пироэлектричества композита, так как с локализацией носителей зарядов на ловушках полимера возникает сильное локальное поле на пирочастицах, и, следовательно, условие для эффективной ориентации доменов. Конечно, аккумуляция носителей зарядов в композитах обусловлена наличием в энергетических структурах как пироэлектрической, так и полимерной фаз множества локализованных уровней, являющихся ловушками заряда [4–6]. Однако необходимо отметить, что процессы, связанные с локализацией инжектированных носителей зарядов в композитах в основном определяются гетерогенностью химической и физической структур полимерной фазы, хотя электронно-ионные и поляризационные процессы одной фазы (полимер) существенно влияют на развитие аналогичных явлений в другой фазе (пирокерамика) [3]. Действительно, наличие локальных состояний в энергетической структуре полимера вызывает понижение потенциальной энергии захваченного при электротермополяризации инжектированного носителя, и как следствие закрепление его в одном из

низких возможных энергетических состояний и локализацию на границе раздела фаз в пространственной области, размеры которой соответствуют протяженности породившего это состояние изменения потенциальной энергии.

Цель настоящей работы — исследование влияния гетерогенности структуры полимерной фазы, регулируемой осуществлением кристаллизации композита в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры, на пироэлектрические свойства композитов.

1. Методика эксперимента

Впервые предлагается новый технологический метод вариации гетерогенности структур полимеров и их композитов, заключающийся в кристаллизации, начинающейся с температуры плавления в условиях действия плазмы электрического разряда в воздушной среде — электротерморазрядовая кристаллизация. Рассматривается также влияние электротерморазрядовой кристаллизации на пироэлектрические свойства полимерных композитов.

Электротерморазрядовая кристаллизация осуществлялась следующим образом. После кратковременного прессования композита при температуре плавления верхний пуансон прессы отделялся от поверхности образца и к пуансону монтировалась специальная разрядная ячейка. Разрядная ячейка позволяла инициировать в ней электрические разряды в воздушной среде различной интенсивности. Электрический разряд возникал в воздушном слое толщиной 4 мм между тefлоновой пластинкой ячейки и образцом композита, т.е. был инициирован частичный разряд [7,8]. К ячейке прикладывалось синусоидальное электрическое напряжение амплитудой 15 кВ и частотой 50 Гц. Выбор частичного разряда для осуществления электротерморазрядовой кристаллизации обусловлен тем, что он позволяет равномерно обработать поверхность композита без заметного механического разрушения.

Начиная с температуры плавления полимерной фазы композита, изменение температуры кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда осуществлялось ступенчато на начальной стадии охлаждения (по 10 К в течение 0.5 h), а затем со скоростью 0.25–2 К/min до температуры поляризации ~ 373 К или комнатной температуры. Изменение структуры исследовалось по ИК-спектрам полимерной фазы композита. В качестве полимерной фазы использованы полимеры: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП) и поливинилиденфторид (ПВДФ). Пирофазой являлись пирокерамики ромбоэдрической и тетрагональной структур с различной температурой Кюри (T_C) и пирокоэффициентом (γ): ПКР-7М ($T_C = 448$ К, $\gamma = 5.6 \cdot 10^{-4}$ С/м²К), ПКР-3М ($T_C = 533$ К, $\gamma = 5 \cdot 10^{-4}$ С/м²К) и ПКР-57 ($T_C = 463$ К, $\gamma = 6 \cdot 10^{-4}$ С/м²К).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены синхронно снятые пространственная (ЭОП-грамма) и временная (осциллограмма) картины развития электрического разряда в воздухе между тefлоновой пластинкой и композитом. Как видно из ЭОП-грамм и осциллограмм, электрический разряд в воздушном зазоре, ограниченном композитом и диэлектриком, сопровождается отдельными сериями дискретных микроразрядов. Каждый импульс напряжения на осциллограмме (осциллограмма 4 на рис. 1) соответствует одной серии микроразрядов. Каждая серия в свою очередь состоит из нескольких микроразрядов, возникающих с разных участков поверхности диэлектриков. Такой характер развития частичных разрядов (микроразрядов) позволяет равномерно обработать поверхность композита и, следовательно, осуществить эффективную кристаллизацию композита в условиях действия плазмы электрического разряда в воздухе с электроотрицательными компонентами.

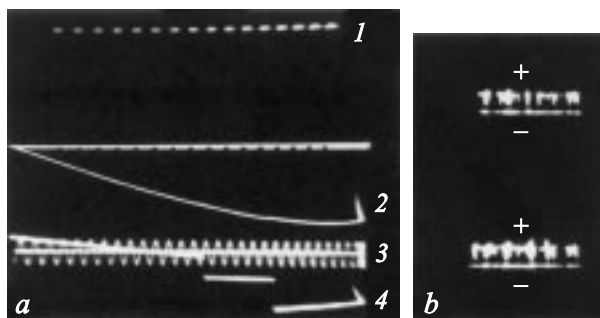


Рис. 1. Синхронно снятые электрические (а) и оптические (б) картины развития разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. В осциллограмме: 1 — затворные импульсы ЭОП, 2 — изменение напряжения на испытательной ячейке, 3 — калибрующее напряжение ($T = 200 \mu\text{s}$), 4 — импульсы напряжения в момент воздействия отдельных серий микроразрядов.

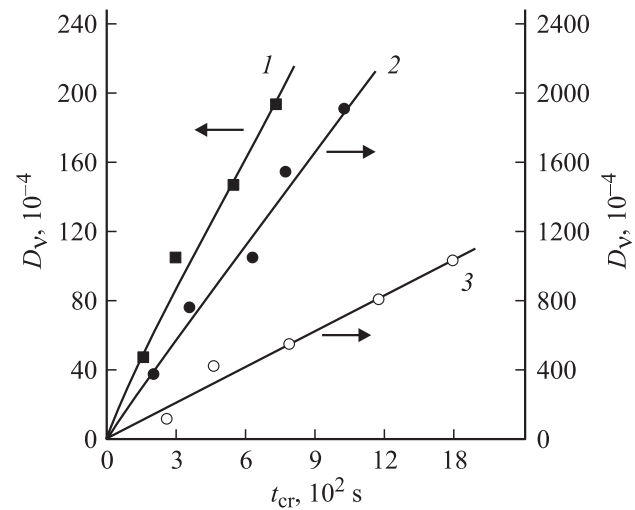


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита ПЭВП+50% vol. ПКР-57 при электротерморазрядовой кристаллизации. Скорость охлаждения — 2 К/min, $U_p = 11.8$ kV, $\Delta W = 1.4 \cdot 10^{-6}$ J. 1 — $\nu = 3380$ (ОН) cm^{-1} , 2 — $\nu = 1735$ (С=О) cm^{-1} , 3 — $\nu = 1280$ (С–О–С) cm^{-1} .

На рис. 2 приведены изменения оптической плотности полос (С–О–С; С=О; ОН), появившихся в ИК-спектре полимерной матрицы композита ПЭВП+ПКР-57 в процессе ее кристаллизации при одновременном воздействии температуры, электрического разряда и разрядного излучения. Полученные результаты показывают, что в процессе электроразрядовой кристаллизации структура полимерной матрицы подвергается интенсивному изменению. Действительно, возникновение в ИК-спектре групп С–О–С, С=О и ОН свидетельствует об изменении химической структуры макромолекул, усилении молекулярных взаимодействий за счет полярности этих групп и образовании между макромолекулами мостиков С–О–С. Безусловно, эти химические изменения сопровождаются изменением условия кристаллизации и, следовательно, физической структуры полимерной фазы композита.

На рис. 3 показаны температурные зависимости пиротока в нескольких последовательных циклах нагрева и охлаждения для пирокompозита ПП+50% vol. ПКР-57. Кривая 1 соответствует первому циклу нагрев–охлаждение и является невоспроизводимой частью пиротока. Кривые 2–4 соответствуют воспроизводимой части пиротока. Скорость нагрева (охлаждения) пироэлемента выбрана 6 К/min. Направление пиротока при охлаждении изменяется на обратное, но величина остается той же, что и при нагревании образца; иными словами, цикл нагрев–охлаждение дает симметричную картину температурной зависимости воспроизводимой части пиротока.

На рис. 4 приведены зависимости пирокоэффициента композита ПВДФ+ПКР-57 от объемного содержания (Φ , %) пирокерамической фазы. Видно, что при одинаковых условиях кристаллизации γ с увеличением Φ растет быстрее, чем по линейному закону. Однако пирокоэффи-

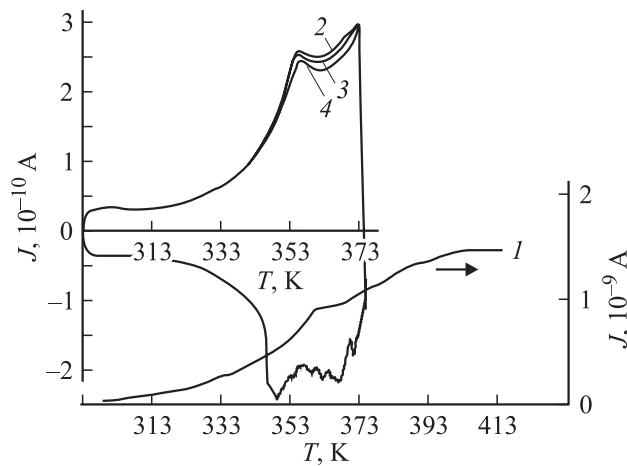


Рис. 3. Зависимости пиротока от температуры измерения композита ПП+50% vol. ПКР-57. $E_p = 8 \text{ MV/m}$, $T_p = 373 \text{ K}$, $t_p = 1 \text{ hour}$. 1 — невоспроизводимая часть пиротока, 2–4 — воспроизводимый пироток.

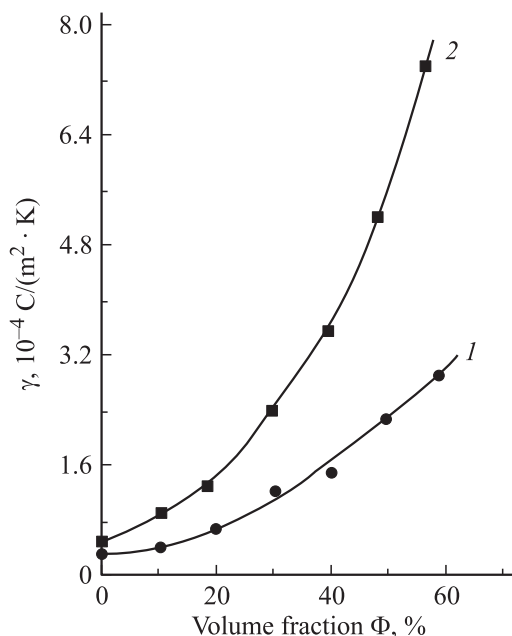


Рис. 4. Зависимость пироккоэффициента γ от объемного содержания Φ пирофазы в композите ПВДФ+ПКР-57. $T_p = 373 \text{ K}$, $E_p = 4 \text{ MV/m}$, $t_p = 1 \text{ hour}$, $T = 358 \text{ K}$. 1 — после термоструктуризации, 2 — после электротерморазрядовой кристаллизации.

циент электротермоструктуризованных композитов при прочих равных условиях поляризации (E_p и T_p) и температуры измерений (T) заметно больше, чем γ термоструктуризованных пироэлементов.

Исследованы также пироэлектрические характеристики композита на основе ПВДФ, наполненного частицами пирокерамики ПКР-3М, имеющей ромбоэдрическую структуру и относительно высокую температуру Кюри. Пирокерамика ПКР-3М, как и ПКР-57, характеризуется высоким пироэлектрическим коэффициентом и в

сочетании с низкой диэлектрической проницаемостью обеспечивает высокий фактор качества пироприемника, определяемый как $M_r = \gamma/\epsilon = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ C/m}^2\text{K}$ [9]. Высокие значения пироккоэффициента в окрестности комнатной температуры (рис. 5) делает этот композит эффективным с точки зрения изготовления на его основе пироэлементов. Из рис. 5 видно, что электротерморазрядовая кристаллизация композитов ПВДФ+ПКР-3М приводит к заметному увеличению их пироккоэффициентов по всему интервалу температуры измерения T , в том числе в окрестности комнатной температуры. Кроме этого, электротерморазрядовая кристаллизация приводит к заметному смещению температуры резкого роста пироккоэффициента и, следовательно, пиротока. Этот экспериментальный результат показывает, что электротерморазрядовая кристаллизация приводит также к увеличению межфазных взаимодействий, ограничивающих подвижности макромолекул полимерной фазы и релаксации зарядов на границе полимер-пирокерамика. Результаты исследования пироэлектрических свойств других композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрических разрядов, приведены в таблице.

Большое значение имеет рассмотрение кинетики накопления зарядов (электронов) на различных стадиях процесса кристаллизации в условиях действия разряда. На рис. 6, а приведены зависимости величины объемных зарядов, образовавшихся в композите ПЭВП+ПКР-57, от времени электротерморазрядной кристаллизации. Величина заряда определялась по спектрам тока деполяризации сразу после электротерморазрядовой кристаллизации. Низкие значения заряда на начальной стадии кристаллизации можно объяснить разрушением электронных ловушек под действием температуры, разряда и импульсов напряжения при разряде, возникающих при каждой серии микроразрядов, а также захватом электронов свободными радикалами полимерной фазы [10,11]. Необходимо отметить, что в переменных синусоидаль-

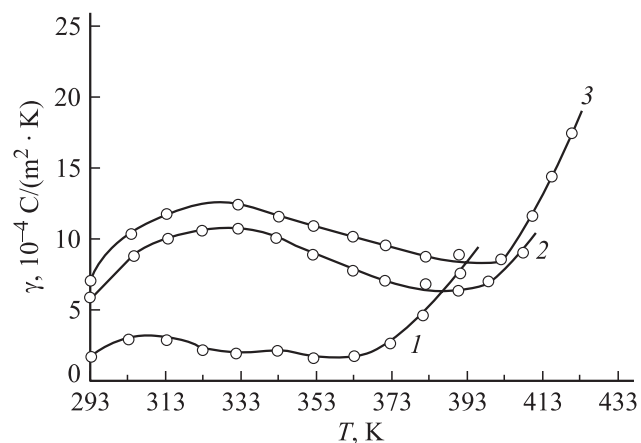


Рис. 5. Зависимость пироккоэффициента γ от температуры измерения T композита ПВДФ+50%vol. ПКР-3М. $T_p = 373 \text{ K}$, $t_p = 1 \text{ hour}$. 1 — после термоструктуризации $E_p = 1.5 \text{ MV/m}$, 2, 3 — после электротерморазрядовой кристаллизации при $E_p = 1.5$ и 3 MV/m соответственно.

Пирокоэффициенты различных композитов после термокристаллизации и после электротерморазрядовой кристаллизации

Композиты	Φ , % vol.	T , К	Условия поляризации		γ , 10^{-4} C/m ² К	
			E_p , MV/m	T_p , К	после термокристаллизации	после электротерморазрядовой кристаллизации
ПВДФ+ПКР-7М	50	353	6	373	1.1	4.8
ПЭВП+ПКР-7М	50	353	6	393	0.55	2.7
ПЭВП+ПКР-57	50	353	6	373	0.82	4.2

ных электрических полях часть инжектированных зарядов при изменении полярности вновь поступает на электрод. Заряды же, локализованные на более глубоких ловушках, могут усиливать напряженность электриче-

ского поля в полимерном композите при каждом пробое воздушного зазора в процессе электротерморазрядовой кристаллизации. Электронная бомбардировка и наличие сильного локального поля также инициируют радикалообразование [8,10].

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм изменения пироэлектрических свойств композитов при их электротерморазрядной кристаллизации. Полагаем, что в процессе электрического нагружения системы композит-газовая среда-композит в ней возникают частичные разряды и создаются условия для инициирования в объеме полимерной фазы достаточно сложных физико-химических процессов при наличии электронно-ионной бомбардировки, излучения, локального разогрева места контакта канала микро разряда (рис. 1, *b*) с полимером, активных газоразрядных продуктов (O_3 , O , OH , NO). В совокупности эти компоненты частичного разряда определяют ряд особенностей в образовании, превращении и накоплении свободных радикалов, дающих начало всем структурным и энергетическим изменениям в полимерной фазе композита. Отметим, что структурные перестройки, сопровождающие переход от текучего к высокоэластичному и далее к стеклообразному состоянию при кристаллизации приводят к резкому изменению амплитуды вращательных сегментных движений. А под воздействием температуры и плазмы электрических разрядов указанные перестройки структуры и изменения амплитуды вращательных сегментных движений из-за электронно-ионных, деструктивных и окислительных процессов будут заметно отличаться. Поэтому по мере кристаллизации в условиях действия электрического разряда изменяются условия инжекции, генерации и переноса носителей заряда, а также их взаимодействия с макромолекулами. Под действием электронно-ионных бомбардировок и разрядного излучения при кристаллизации будут образовываться свободные радикалы, особенно в температурных областях, соответствующих текучему и высокоэластичному состояниям.

Относительно механизма образования свободных радикалов в полимерных диэлектриках, подвергнутых действию сильного электрического поля и разряда, сегодня нет полного понимания. Наиболее вероятным механизмом, удовлетворительно согласующимся с условиями при частичном разряде, является механизм, основанный на ионизации излучением разряда макромолекул с последующим распадом молекулярного катиона (M^+) на

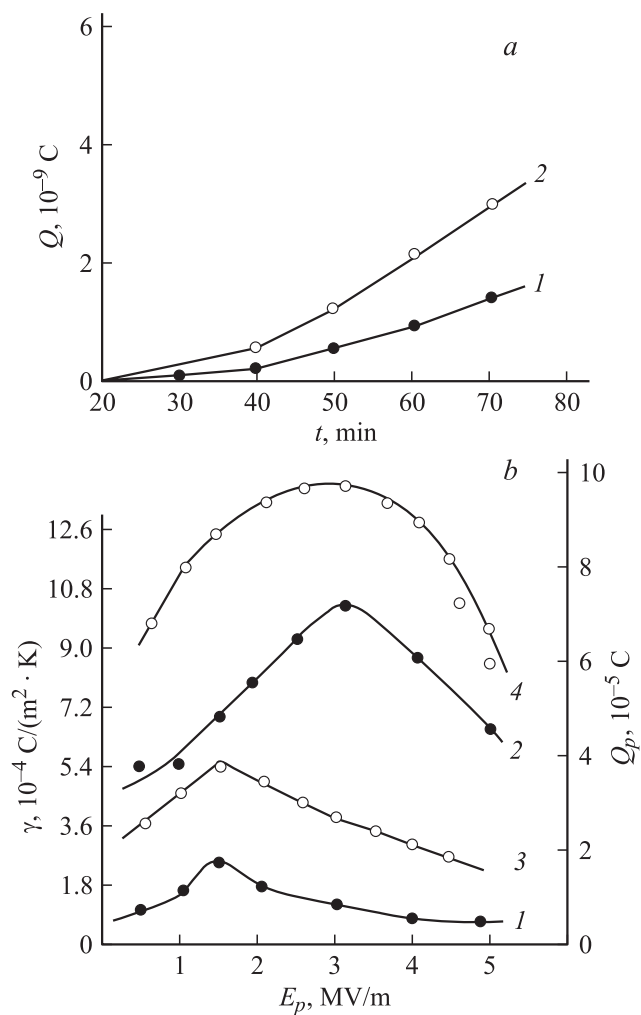


Рис. 6. *a* — зависимость стабилизированного заряда Q от времени охлаждения в процессе электротерморазрядовой кристаллизации композита ПЭВП+40%vol. ПКР-57. Скорость охлаждения 1.5 K/min. 1 — напряжение обработки $U = 16$ kV, 2 — $U = 18$ kV. *b* — зависимости пирокоэффициента γ (1, 2) и заряда Q_p (3, 4), накопленного в процессе поляризации, от напряженности электрического поля поляризации E_p композита ПВДФ+ПКР-3М. $T_p = 373$ К, $t_p = 1$ hour, $T = 373$ К. 1, 3 — после термокристаллизации; 2, 4 — после электротерморазрядовой кристаллизации.

свободный радикал (R_1^\bullet) и катионный фрагмент R_2^\bullet [10],



В ионизированных макромолекулах химические связи возбуждены, вследствие чего они относительно легко распадаются, и начинаются окислительные процессы [10], непосредственно приводящие к возникновению новых локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимера и, следовательно, дополнительных ловушек для носителей заряда, что экспериментально подтверждается результатами, приведенными на рис. 6. Эффективная аккумуляция зарядов на границе полимер–пирокерамика и высокая доменно-ориентационная поляризация пирофазы (кривые 3, 4 на рис. 6, *b*) приводят к заметному увеличению пирокоэффициента (кривые 1 и 2 на рис. 6, *b*) композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда.

Полученные результаты указывают на перспективность применения технологии электротерморазрядовой кристаллизации для разработки высокоэффективных активных композитов. Однако дать исчерпывающее объяснение этих интересных результатов сегодня не представляется возможным, так как эти исследования находятся на начальной стадии. Можно сказать, что в композитах полимер–пирокерамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда, заметно растут пироэлектрические свойства и концентрация аккумулярованных при электротермополяризации носителей заряда.

Полученные результаты позволяют сделать следующий важный вывод: для разработки высокоэффективных пирокомпозитов на основе полимер–пирокерамика необходимо увеличивать плотность локализованных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы и на границе раздела фаз, что может быть достигнуто использованием электротерморазрядовой кристаллизации полимерной фазы композитов.

Список литературы

- [1] М.Г. Шахтагтинский, Б.А. Гусейнов, М.А. Курбанов, Ю.Н. Газарян, А.О. Гулиев. ФТТ **25**, 12, 3722 (1983).
- [2] М.Г. Шахтагтинский, Б.А. Гусейнов, М.А. Курбанов, Ю.Н. Газарян, А.О. Гулиев. Докл. АН АзССР **XL**, 10, 34 (1984).
- [3] A.I. Mamedov, M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva, A.Sh. Gasanov. Fizika **4**, 3, 50 (2001).
- [4] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. Мир, М. (1983). 488 с.
- [5] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1997). 230 с.
- [6] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [7] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, А.О. Оруджев, Г.Г. Алиев, И.Н. Оруджев. Изв. НАН Азербайджана. Сер. физико-матем. и техн. наук **5**, 46 (2003).
- [8] М.А. Багиров, Н.А. Нуралиев, М.А. Курбанов. ЖТФ **3**, 629 (1972).
- [9] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезоэлектрические материалы. РГУ, Ростов-на-Дону (1983). 154 с.
- [10] Х.Б. Гезалов, М.К. Керимов. ЖТФ **52**, 7, 1386 (1982).
- [11] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. Наука, М. (1984).