

Summary

The anodic dissolution of molybdenum in aqueous-organic solutions contained organic solvents (isopropanol, ethylenglycol, glycerol, acetonitrile) and salts (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NH_4NO_3) was investigated. It was established, that the polarization curve shape depends strongly on mixed solvent viscosity. The diffusion stage is a limiting stage in aqueous-glycerol mediums. The anomalous effect of dissolution rate decreasing when the rate of disc electrode rotation increases in acetonitrile solutions was established.

М.А. Нуриев, А.М. Магеррамов, М.А. Курбанов, Р.С. Исмаилова, Х.А. Садыхов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

*Институт Радиационных проблем НАН Азербайджана
пр. Г. Джавида 31 а, г. Баку, Аз10143, Азербайджан*

Введение

Развитие пьезо- и электронной техники требует разработки новых высокоэффективных, активных материалов и преобразователей на их основе [1, 2]. Перспективы развития многих типов преобразователей тесно связаны с технологическими особенностями создания биморфных элементов из полимеров и композитов с неоднородной по толщине поляризацией и зависят от особенностей распределения поляризации и ее стабильности [2–5]. В ряде случаев полимерные композиты являются перспективными материалами для этих преобразователей [3, 6, 7] благодаря их высоким электретным, пьезо- и пироэлектрическим характеристикам [2, 3, 8]. Не менее важной особенностью пьезокомпозитов является и возможность регулирования этих характеристик путем варьирования типа связи, природы компонентов и условий поляризации. В зависимости от напряженности E_n и полярности поляризующего поля, температуры поляризации T_n , распределение и природа поляризации в пьезоэлементах может быть неоднородной [4, 9, 10]. Важное значение имеет изучение распределения зарядов, анизотропия пьезомодулей d_{33} и d_{31} , пьезочувствительности g_{33} и g_{31} по толщине в новых пьезокомпозитах. Эти вопросы изучаются методами теплового импульса, изгибных колебаний, акустических импульсов и др., а для создания биморфной структуры применяются все новые технологические приемы и способы. К настоящему времени нет систематических исследований по изучению особенностей распределения поляризации в пьезокомпозиты со связностью 0–3 в условиях действия градиента поляризующего поля E_n и режима поляризации.

Ранее нами рассмотрено получение бесшовного биморфа на основе композиционных материалов и приемника звука на его основе. Однако природа поляризационных процессов и зарядовое состояние этих материалов изучены недостаточно [6].

В данной работе описывается природа поляризационных процессов в композитах со связностью 0–3 в условиях, когда направление поляризующего поля параллельно поверхности элемента. В технической литературе данный способ известен как тангенциальная поляризация. В этом случае отличие от объемной однородной поляризации при перпендикулярном направлении поля E_n к поверхности поляризуемого образца, распределение поляризации по толщине носит неоднородный характер [6].

Методика эксперимента

При исследовании в качестве матрицы использовали полярный полимер поливинилиденфторид (ПВДФ), а в качестве наполнителя – пьезокерамику ПКР-33.

Образцы композиционного пьезоэлемента толщиной 220–250 мкм изготовлены путем горячего прессования смеси порошков ПВДФ/ПКР-33 при температуре 493 К. Содержание наполнителя в составах композита 50% об. Поляризующие электроды из алюминия припрессованы в процессе

изготовления образцов и расположены на одной поверхности пьезоэлемента в виде концентрических колец: круглый диаметром 10 мм в центре, кольцевой – по краю. Расстояние между электродами 5 мм. Величину стабилизированных зарядов определяли методом термостимулированной деполяризации (ТСД), а значения пьезомодуля d_{33} – статическим способом. Термотоки измерялись с помощью электрометрического усилителя У5-9 при скорости нагрева 4,5 К/мин и записывались на двухкоординатном самописце «Endim».

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны кривые тока ТСД для ПВДФ (кривая 1) и композита ПВДФ + ПКР-33 (кривая 2). Видно, что значение тока J , а следовательно, величина стабилизированных зарядов Q у композитных образцов больше по сравнению с образцами чистого ПВДФ. Кроме того, с введением наполнителя возрастает число пиков ТСД, и их температурное положение смещается в область высоких температур (кривая 2). Пики ТСД связаны с протеканием разных релаксационных процессов в пьезокомпозитах и, по-видимому, помогут понять природу пьезоэлектричества в неоднородно поляризованных образцах. По кривым тока ТСД методом “Буччи” [12] определены энергия активации E_a , частотный фактор ω и время релаксации τ при комнатной температуре. Расчетные данные приведены в табл. 1. Низкотемпературный пик при 373 К на кривой ТСД наблюдается только в композитах, относительно высокотемпературные пики при 413, 438 и 478 К – в полимере и композите. Возрастание интенсивностей пиков при введении пьезонаполнителя в полимер могут быть связаны с увеличением числа мелких ловушек типа дефектов в структуре полимера и появлением глубоких уровней захвата за счет возникновения межфазного слоя на границе раздела фаз.

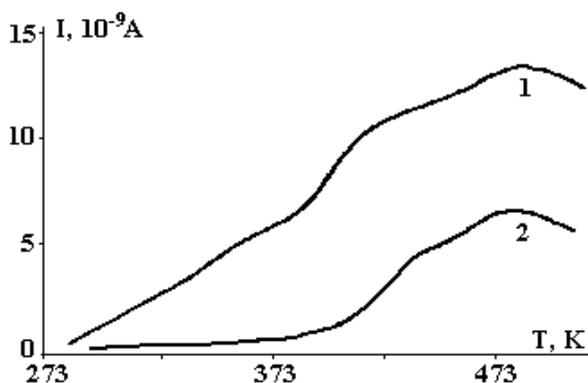


Рис.1. Кривые тока ТСД для ПВДФ (кривая 1) и композита ПВДФ+ПКР33 (кривая 2)

Расчетные значения параметров релаксационных процессов (табл. 1) подтверждают это предположение. Параметры (E_a , ω , τ), соответствующие первым двум пикам композита, несколько ниже в сравнении с соответствующими параметрами полимера. Те же параметры для третьего пика композита существенно превосходят соответствующие данные полимерной матрицы.

Таблица 1. Параметры релаксационных пиков ТСД поляризованных образцов ПВДФ и ПВДФ+ПКР-33

Параметры	ПВДФ		ПВДФ+ПКР-33		
	II	III	I	II	III
E_a , эВ	0,88	1,18	0,49	0,78	1,62
ω , Гц	$4,64 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$18 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^7$	10^{14}
τ , с	10^9	$22 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^4$	10^7	$2,5 \cdot 10^{14}$
T_{max} , К	438	478 – 480	363 – 368	425 – 430	480 – 485

Для выяснения связи этих максимумов с природой пьезоэффекта в композитах рассмотрим зависимость величины тока в максимумах J_{m1} , J_{m2} , J_{m3} от напряжения поляризации U_n (рис. 2). Известно, что в случае дипольной поляризации J_m пропорционален U_n ($J_m \perp U_n$), а в случае объемно-зарядовой поляризации J_m пропорционален U_n^2 ($J_m \perp U_n^2$) [12]. Из данных рис. 2 следует, что величины максимума J_{m1} и J_{m3} пропорциональны U_n^2 , и это характерно для пика ТСД, связанного с объемно-зарядовой поляризацией, а J_{m2} – пропорционален U в первой степени, что характерно для дипольного механизма поляризации [12].

Объемный заряд в композициях может образовываться по двум механизмам. Первый – инжекцией носителей заряда в композицию с электродов и воздуха. Релаксация этой части объемного заряда обуславливает первый максимум в ТСД. С увеличением напряжения, как видно из зависимости на рис. 2, максимальные значения тока падают. По нашему мнению, это связано с адсорбцией носителей заряда по поверхности. Второй механизм – это миграционная поляризация [5, 8]. Композиция состоит из двух компонентов, сильно отличающихся по своим электрическим свойствам. В сильном электрическом поле в этих системах происходит миграция носителей заряда, которые накапливаются на границах раздела фаз полимер–пьезоуполнитель и захватываются на глубоких ловушках.

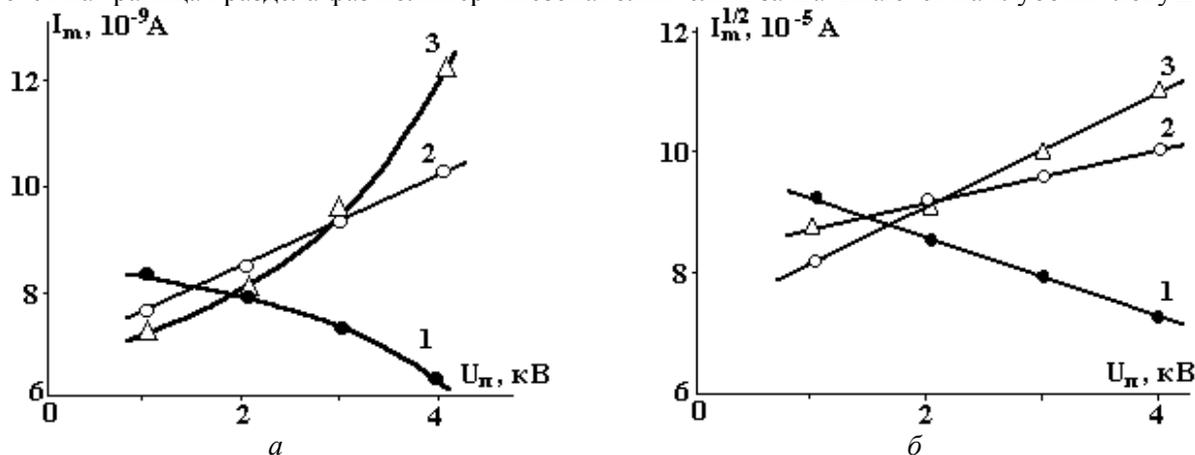


Рис. 2. Зависимости величины тока в максимумах I_m (а) и $I_m^{1/2}$ (б) от напряжения поляризации U_n , 1 – 3 - нумерации соответствующих максимумов

Линейный вид зависимости максимального значения тока J_{m2} от напряжения U_n на рис. 2 соответствует второму пику ТСД образцов композита, который характерен для дипольной поляризации. Этот пик наблюдается на спектрах ТСД как у полимера, так и у композитов на его основе.

Для выяснения условий формирования пьезоэлектричества и ее связи с зарядовым состоянием каждого максимума на формирование пьезоэффекта была проведена термоочистка поляризованных образцов, суть которой заключается в следующем: тангенциально поляризованный образец после измерения пьезомодуля d_{33} разделяли на две равные части, а затем снимали полный спектр ТСД для одной части образца (кривая 1, рис. 3). Вторую часть сперва нагревали до температуры несколько выше соответствующей температуре максимума второго пика (кривая 2). Затем, на охлажденном до комнатной температуры пьезоэлементе измеряли пьезомодуль d_{33} и снимали полный ток ТСД (кривая 3).

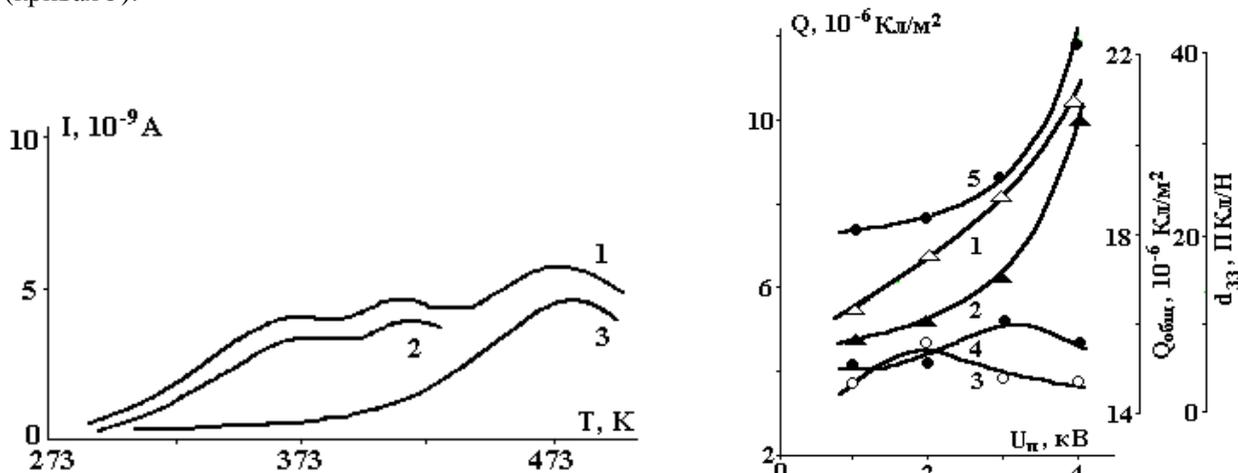


Рис. 3. Кривые тока ТСД для композита ПВДФ+ПКРЗЗ до (1) и после термоочистки (2 и 3)

Рис.4. Зависимости изменения величины пьезокоэффициента d_{33} , (1), общего заряда (2) и заряда по каждому пику (3-5) от напряжения поляризации U_n

В табл. 2 приведены значения пьезокоэффициента d_{33} и значения накопленного заряда Q до и после термоочистки. Видно, что при термоочистке изменение значения пьезокоэффициента d_{33} составляет 26%; при этом изменения значений заряда Q составляет ~ 60%.

На рис. 4 представлены зависимости изменения величины зарядов по первому (Q_1), второму (Q_2), третьему (Q_3) пикам от напряжения поляризации U_p , а также зависимости величин общего заряда ($Q_{об}$) и пьезокоэффициента d_{33} от напряжения поляризации U_p .

Таблица 2. Влияние термоочистки на величину пьезомодуля d_{33} и значения остаточного заряда Q

Токи ТСД образцов, ПВДФ/ПКР-33	d_{33} , пКл/Н	$Q_{об}, 10^{-6}$, Кл/м ²
До термоочистки	28	10,2
После термоочистки	20,5	3,75
Разницы	7,5(26%)	6,45(60%)

Видно, что зависимость $d_{33}(U_p)$ коррелирует с зависимостями $Q_3(U_p)$, соответствующими третьему пику и общему заряду $Q_{об}(U_p)$. Это и подтверждает, что пьезоэффект в системе полимер-пьезонаполнитель обусловлен преимущественно взаимосвязью заряда, относящегося к третьему пику и поляризации в пьезочастице, а третий пик появляется за счет деполяризации заряда, накопленного в граничном слое полимера с наполнителем.

В заключение отметим, что в формировании пьезоэффекта в композитах при их тангенциальной поляризации основная роль отводится объемным зарядам, накопленным на границе раздела фаз полимер-пьезонаполнитель. По-видимому, эти заряды находятся во взаимодействии с локальными полями, создаваемыми доменами пьезочастиц, и образуют стабильную взаимосвязанную систему с достаточно высокими значениями $E_{акт}$ (табл.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Горохов А.В., Закржевский В.И., Соколова И.М. и др.* Применение пьезополимеров в электронной технике (обзор). Пластические массы. 1988. № 6. С. 29–31.
2. *Сесслера Г.* Электреты. М., 1983.
3. Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения. Труды межд. науч.- техн. конф. «Пьезотехника-99», Т. 1 – 2. Ростов-на-Дону, 1999. С. 279.
4. *Соколов В.Г., Кочервинский В.В.* Преобразователи на полимерных пленках с неоднородной поляризацией (обзор) // Материалы III Всесоюзной конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М., 1987.
5. *Звоник В.А., Быстрова Р.М., Сыркин Л.Н.* Пьезоэлектрические композиционные материалы с повышенной объемной пьезоактивностью. В сб.: Пьезоэлектрические материалы и преобразователи. Ростов, 1987. С. 7–10.
6. *Нуриев М.А., Магеррамов А.М.* Микрофон на основе пьезокомпозиционных материалов // Физика. 1999. Т. 6. № 2. С. 46 – 48.
7. *Рамазанов М.А., Панахова З.Г.* Пьезокомпозиционный датчик для регистрации артериальных пульсовых волн // ПТЭ. 1997. № 5. С. 132 – 133.
8. *Курбанов М.А.* Электретный, пьезо-пирозлектрический, варисторный и позисторный эффекты в полимерных композиционных диэлектриках: Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. Баку, 1985.
9. *Feuillard F.G., Certon D., Levassart F.* Propagation of lamb waves in 1–3 piezocomposites and their application to liquid sensors // Ferro electric. 1999. V. 224. № 1 – 4. P. 13 – 20.
10. *Лушейкин Г.А.* Полимерные пьезоэлектрики. М., 1990.
11. *Vucci C., Capeletti R., Fieshi R., et. al.* Nuovo Ci mento Suppl. 1966. V. 4. P. 607 – 629.
12. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризованного анализа. М., 1988.
13. Спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.

Поступила 22.07.03

Summary

Polarizing processes and charging conditions of composites on the basis of polar polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) with piezoceramic filler PKR-33 as well as a method of thermostimulation depolarization have been investigated. It is found that TSD peaks are connected with different relaxation processes in piezocomposites and can characterize a nature of piezoelectricity in non-uniform polarized samples. It's established, that piezoeffects in compositions are caused by a volumetric charge saved on interphase border polymer-piezofiller. These charges and domains of piezoparticles form the interconnected stable system.