

Влияние технологии модификации композитов полимер–пьезокерамика на их пирозлектрические свойства

М. К. Керимов, М. А. Курбанов, А. А. Байрамов,
Ф. Н. Татардар, Г. Х. Гулиева, О. А. Алиев

*Институт физики национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: azad.bayramov@yahoo.com*

Исследованы пирозлектрические свойства композитов полимер–пирозлектрическая керамика, компоненты которых были предварительно модифицированы в условиях действия плазмы барьерного разряда, и пирозлектрические свойства композитов, кристаллизованных в условиях одновременного воздействия плазмы барьерного разряда и температуры. Показано, что более эффективной технологией с точки зрения повышения пирозлектрических свойств является плазменная кристаллизация композитов. Высокое и стабильное пирозлектрическое состояние при плазменной кристаллизации формируется в случае создания в квазизапрещенной зоне полимерной фазы локальных уровней с энергией активации больше, чем энергия деориентации доменов пирофазы композита.

Ключевые слова: полимерные композиты, пирозлектрическая керамика, плазма барьерного разряда, плазменная кристаллизация.

УДК 541.64:537.228.1

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что причинами формирования пьезо- и пирозлектрических эффектов в сильном гетерогенном композите полимер–пьезокерамика являются образование в процессе электротермополяризации квазинейтральной системы электрон-ориентированный домен на границе раздела фаз и изменение дипольного момента этой системы при приращении температуры и механического напряжения [1–3]. Эффективность сформированной квазинейтральной системы прежде всего зависит от структуры пьезоэлектрической фазы, концентрации и энергии активации локальных уровней квазизапрещенной зоны центров локализации носителей заряда, полимерной фазы [3]. Поверхностные и электронные состояния отдельных компонентов и межфазных границ композитов влияют на их пьезо- и пирозлектрические свойства [4–6]. В условиях наших экспериментов композиты получают путем механического смешивания порошков полимера и пьезокерамики.

Существует более простая технология – электроразрядовая обработка поверхности дисперсных частиц: искровая, факельная, тлеющая, коронная [7, 8]. Однако модификация поверхности микродисперсных порошков вышеуказанными типами разряда в большинстве случаев сопровождается обугливанием и изменением химической структуры частиц. Имеет место электрический разряд в газе между диэлектрическими стенками (барьерный разряд). Особой чертой этого вида разряда является мало-

мощность микроразрядов из-за заторможенности развития каналов диэлектрическими барьерами. При этом разряды с большим выходом синтезируют химически активные продукты: атомарный кислород, озон, гидроксильные группы, окиси азота и т.д. Кроме этого, при наличии барьерного разряда образуются ионизирующее излучение, акустические волны, электроны, ионы с высокой энергией. Указанные физические факторы способствуют развитию фотохимических, термохимических, физических эффектов в диэлектриках, ограничивающих газовую фазу экспериментальной ячейки, где возникает электрический разряд. В связи с этим композит полимер–пьезокерамика и его компоненты модифицированы в условиях действия разрядов в электроотрицательном газе между диэлектрическими барьерами [8]. В наших экспериментах барьерный разряд формируется в системе металл–диэлектрик–воздушная среда–обрабатываемая частица–диэлектрик–металл. Отличительными чертами этого вида разряда от других (корона, тлеющий, факельный) являются также: 1) возможность равномерной обработки поверхности частиц отдельных фаз (полимер и пьезокерамика); 2) обеспечение равномерной обработки поверхности композита в процессе кристаллизации.

Цель работы: 1) определение влияния модификации поверхности частиц фаз и кристаллизации композита полимер–пьезокерамика в условиях действия плазмы барьерного разряда на их пирозлектрические свойства; 2) исследование влияния кристаллизации композита при одновременном воздействии плазмы барьерного раз-

ряда и температуры на пьезоэлектрические свойства.

Поставленные задачи, связанные с модификацией поверхности частиц фаз и кристаллизацией композитов в условиях действия плазмы барьерного разряда, решались следующим образом: 1) модификацией поверхности полимерных частиц под действием плазмы барьерного разряда; 2) модификацией поверхности пьезокерамических частиц под действием плазмы барьерного разряда; 3) модификацией смеси порошков полимера и пьезокерамики под действием плазмы барьерного разряда; 4) кристаллизацией композита при одновременном воздействии плазмы барьерного разряда и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазменная модификация (обработка) частиц полимера и пьезокерамики осуществлялась в следующих режимах [1–3]: 1) в реакторе, в зоне развития разряда, находятся только частицы полимера; 2) в реакторе, в зоне развития разряда, находятся только частицы пьезокерамики; 3) модификация гомогенной смеси из пьезокерамических и полимерных частиц с объемным содержанием фаз 50% каждый в условиях действия плазмы барьерного разряда; 4) кристаллизация композитов при температуре реактора меньше на 10–20 К температуры плавления полимерной матрицы.

В качестве полимерного компонента использованы полипропилен (ПП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и поливинилиденфторид (ПВДФ), а в качестве пьезоэлектрического – спеченные керамики семейства цирконата-титаната свинца типа ПКР (пьезокерамика ростовская). Пьезофазой являлись пьезокерамики ромбоэдрической и тетрагональной структуры с различной температурой Кюри (T_C) и пьезокоэффициентом (γ): ПКР-7М (тетрагональная T , $T_C = 448$ К, $\gamma_p = 5,6 \cdot 10^{-4}$ С/м²К), ПКР-3М (ромбоэдрическая Re, $T_C = 533$ К, $\gamma_p = 5 \cdot 10^{-4}$ С/м²К) и ПКР-57 (гетероструктурный T+Re, $T_C = 463$ К, $\gamma_p = 6 \cdot 10^{-4}$ С/м²К).

Композиты получены из гомогенной смеси порошков полимера и пьезокерамики, предварительно модифицированных в условиях действия плазмы барьерных разрядов методом горячего прессования. Заключительным этапом изготовления пьезоэлектрических композитов является их электротермополяризация [3]. Величина зарядов, стабилизированных на границе раздела фаз композитов при их электротермополяризации, определена методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [9], пьезоэлектрический коэффициент γ композитов – из температурной зависимости их пьезоэлектрического тока.

Предлагается новый технологический метод вариации гетерогенности структур полимеров и их композитов, заключающийся в кристаллизации, начинающейся с температуры плавления композита в условиях действия плазмы барьерного разряда в воздушной среде, – плазменная кристаллизация. Плазменная кристаллизация осуществлялась следующим образом. После кратковременного прессования композита при температуре плавления верхний пуансон прессы отделяется от поверхности образца и к нему прикрепляется 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 тефлоновой пластинкой ячейки и образцом композита, то есть был инициирован барьерный разряд [8]. К ячейке прикладывалось синусоидальное электрическое напряжение амплитудой 15 кВ, частотой 50 Гц. Начиная с температуры плавления полимерной фазы композита, изменение температуры кристаллизации в условиях действия плазмы барьерного разряда осуществлялось ступенчато на начальной стадии охлаждения (по 10 К в течение 0,5 часа), а затем со скоростью $(0,25 \div 2)$ К/мин до температуры поляризации ~ 373 К, или комнатной температуры. Изменение структуры исследовалось по ИК-спектрам полимерной фазы композита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показаны зависимости величин пьезоэлектрического коэффициента γ_p и электрических зарядов Q_p , стабилизированных на границе раздела фаз композитов ПЭВП+50% об. ПКР–57 и ПП+50% об. ПКР–57, от времени модификации t_m полимерной фазы в условиях действия плазмы электрического разряда.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) композиты на основе полимерной матрицы, предварительно модифицированной плазмой электрического разряда, имеют заметно высокий пьезоэлектрический коэффициент (рис. 1а, кривые 1 и 2);

2) в композитах на основе предварительно обработанной (в условиях действия плазмы электрического разряда) полимерной фазы в процессе электротермополяризации стабилизируются большие заряды, и зависимость $Q_p = f(t_m)$ имеет линейный характер (рис. 1а, кривая 3). Необходимо также определить, как влияет модификация частиц пьезоэлектрической фазы композитов на их пьезоэлектрические свойства. Нами выбраны два режима модификации пьезоэлектрических частиц: при температуре 293 К и при температу-

ре, которая на 10–20 К меньше, чем температура Кюри.

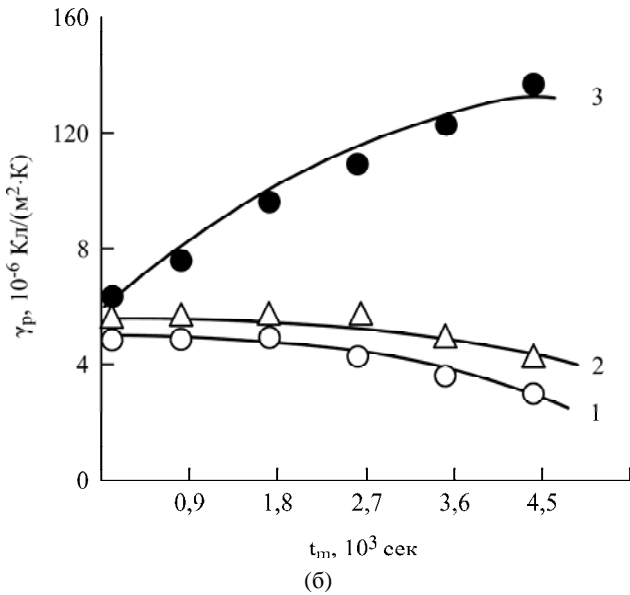
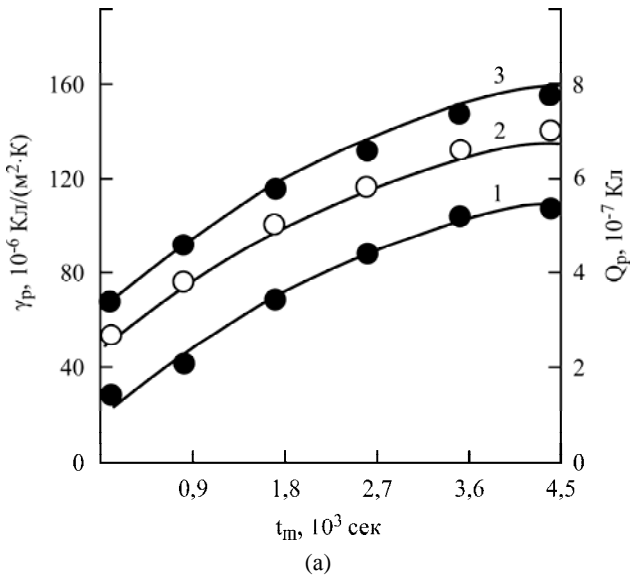


Рис. 1. Зависимости пьезоэлектрического коэффициента γ_p композитов ПЭВП+50% об. ПКР-57 (1), ПП+50% об. ПКР-57 (2), электрических зарядов Q_p (3) от времени модификации t_m полимерной фазы (а). $E_p = 2$ МВ/м, $T_p = 393$ К, $t_p = 0,5$ час, $T_{из} = 353$ К. Зависимости коэффициента γ_p модифицированного композита ПП+50% об. ПКР-57 от времени модификации (б). 1 – композит с модифицированной фазой САТР; 2 – композит с модифицированной фазой САТР при температуре реактора, меньшей температуры $T_m = 413$ К плавления полимерной матрицы; 3 – композит, в котором совместно модифицированы порошки САТР и полимера. $E_p = 2$ МВ/м, $T_p = 393$ К, $t_p = 0,5$ час.

Результаты исследования показывают, что предварительная модификация пьезочастиц под действием плазмы электрического разряда заметно уменьшает пьезоэлектрические свойства композитов (рис. 1б, кривые 1 и 2). Совместная модификация частиц компонентов композита приводит к увеличению пьезоэлектрического коэффициента, как в случае композитов, у кото-

рых модифицирована только полимерная фаза (рис. 1а, кривая 1, 2, рис. 1б, кривая 3).

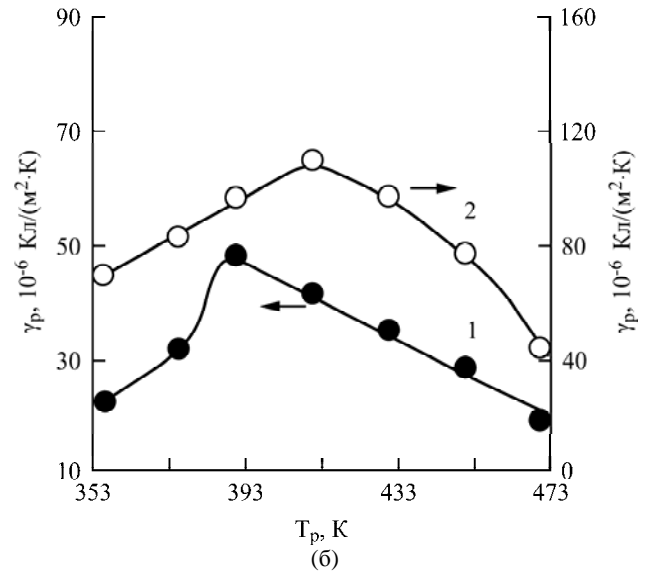
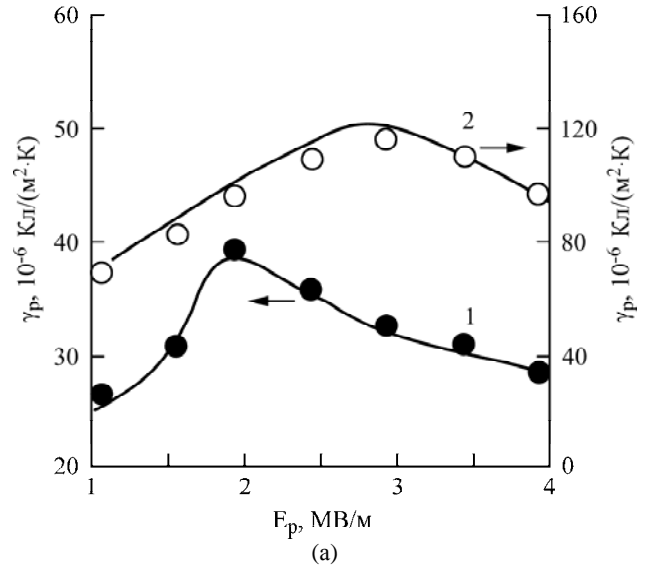


Рис. 2. Зависимости пьезоэлектрического коэффициента γ_p композита ПЭВП+50% об. ПКР-57 от напряженности электрического поля E_p при t_m , с (а): 1 – 0; 2 – $4,5 \cdot 10^3$. $T_p = 393$ К, $t_p = 0,5$ час. Зависимости коэффициента γ_p композита ПЭВП+50% об. ПКР-57 от температуры T_p поляризации при t_m , с (б): 1 – 0; 2 – $4,5 \cdot 10^3$. $E_p = 2$ МВ/м, $t_p = 0,5$ час.

Исследования зависимостей пьезоэлектрического коэффициента от напряженности электрического поля E_p и температуры T_p поляризации (рис. 2) позволяют определить причины увеличения коэффициента γ_p в композитах, полимерная фаза которых предварительно модифицирована в условиях действия плазмы электрического разряда. Полученные результаты показывают: 1) зависимости $\gamma_p = f(E_p)$ и $\gamma_p = f(T_p)$ имеют экстремальный характер; 2) величина максимума зависимостей $\gamma_p = f(E_p)$ и $\gamma_p = f(T_p)$ композитов с предварительно модифицированной матрицей заметно больше; 3) положение максимумов этих

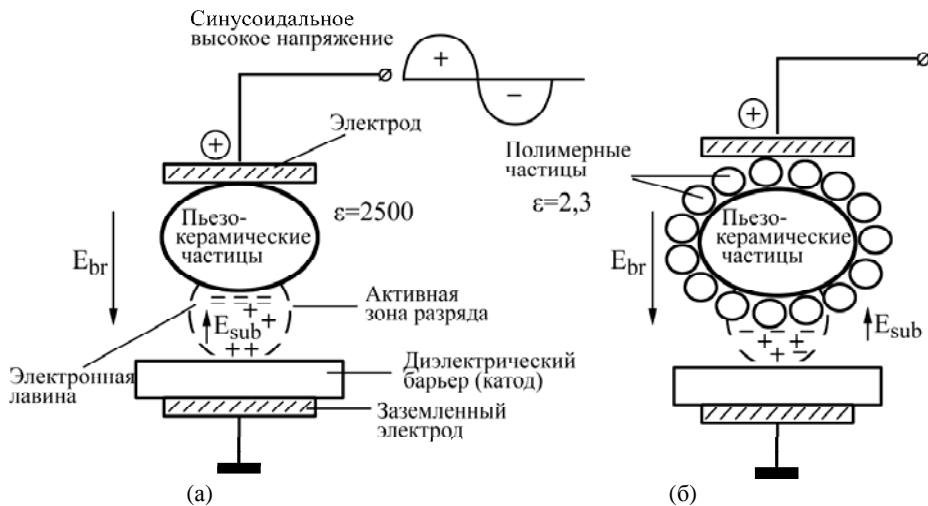


Рис. 3. Модель элементарных процессов модификации частиц фаз в условиях действия плазмы электрического разряда. (а) реактор наполнен частицами САТР; (б) – реактор наполнен гомогенной смесью из частиц полимер и САТР.

зависимостей для композитов с модифицированной матрицей смещается в сторону больших E_p и T_p .

Полученные экспериментальные результаты (рис. 1) в первом приближении можно объяснить следующим образом. Модификация частиц пьезокерамики плазмой барьерного разряда в первом и втором режимах приводит к заметному уменьшению пьезоэлектрического коэффициента (рис. 1б, кривые 1 и 2). Для определения механизма этого эффекта необходимо рассматривать элементарные процессы, происходящие как в самом реакторе, так и в частицах пьезокерамики.

Смещение максимумов указанных зависимостей для композитов с модифицированной полимерной матрицей в сторону высоких E_p и T_p свидетельствует об усилении межфазных взаимодействий и увеличении энергии активации центров локализации зарядов.

Немаловажной является также взаимосвязь между объемными электронно-ионными и доменно-ориентационными процессами, происходящими в частицах пьезокерамики, и развитием электрических разрядов в реакторе. Действительно, модификация электронно-ионных состояний поверхностного слоя частиц пьезокерамики с доменной структурой – одно из основных явлений, определяющих перераспределение электрического поля в системе металл–диэлектрик–газовая среда–частица пьезокерамики–газовая среда–диэлектрик–металл (рис. 3).

Процессы, происходящие в плазменном канале разряда в электроотрицательной среде (воздушная среда), приводят к постепенной зарядке поверхности частицы пьезокерамики и диффузии зарядового слоя в его объем. В первом приближении постараемся определить некоторые особенности этих процессов. При заданных размерах частиц и с увеличением их диэлектрической проницаемости произойдут более интенсивное

поступление зарядов по микроплазменным каналам на поверхности частиц пьезокерамики и их захват на различных ловушках. Естественно полагать, что такое поступление зарядов на поверхности частиц пьезокерамики приведет к заметному уменьшению электрического поля в газовых включениях и, следовательно, их погашению. Далее произойдет постепенное нагружение зарядов в объем частиц, а это в свою очередь будет способствовать росту электрического поля в микровключениях и подготовке к следующему возникновению плазменного канала. Таким образом, растут вероятности экранирования доменов и зарядки поверхности частиц пьезокерамики. Более трудным является интерпретация полученных экспериментальных результатов, относящихся к пироккомпозитам, компоненты которых модифицированы одновременно в условиях действия плазмы электрического разряда (рис. 1б, кривая 3). Заметный рост пьезокоэффициента композита при совместной модификации компонентов свидетельствует о том, что наличие полимерных частиц якобы уменьшает интенсивность электронно-ионных процессов на поверхности частиц пьезокерамики и, следовательно, эффекта экранирования их доменов.

Пока трудно описать полную картину процесса модификации поверхности фазы пьезокерамики под действием разряда при наличии частиц полимера. Однако можно сказать, что эффекты, происходящие как на поверхности, так и в объеме частиц пьезокерамики, непосредственно связаны с ионизационными и рекомбинационными процессами, протекающими в плазменном реакторе. Нахождение взаимосвязи между энергетическими параметрами разряда (энергия разряда, или величина заряда) реактора и пьезоэлектрическим коэффициентом композитов позволит оптимизировать технологические режимы модификации отдельных фаз под действием плазмы

электрического разряда. Здесь в первую очередь необходимо определить, как изменяется энергия разряда в реакторе при использовании в качестве модифицируемых частиц полимера, пьезокерамики и их гомогенной смеси.

Эксперименты показали, что при прочих равных условиях (размер частиц, толщина и давление воздушного слоя реактора, величина высокого напряжения на реакторе) в случае пьезокерамики энергия реактора достигает самых высоких значений: $W/S = (14-16) \text{ Дж/м}^2$. Минимальное значение энергии реактора $W/S = 5 \text{ Дж/м}^2$ имеет место при использовании в качестве модифицируемой фазы частицы полимера. Промежуточное значение $W/S = (6-8) \text{ Дж/м}^2$ энергии реактора получалось, когда модифицируемыми частицами служила смесь порошков полимера и пьезокерамики. Энергия реактора определялась на основе вольт-кулоновой характеристики реактора [7, 8]. Для объяснения этого эффекта составим элементарную модель реактора (рис. 1), наполненного частицами фаз композита в отдельности.

Предположим, реактор наполнен только частицами пьезокерамики (рис. 3а). После достижения напряженности поля E_{np} в воздушном зазоре, ограниченном частицей пьезокерамики и диэлектрическим барьером, значения, равного или близкого к его пробивному напряжению, с поверхности диэлектрического катода инициируется начальная лавина. В результате ее развития на противоположных поверхностях воздушного зазора, ограниченного пьезокерамикой и диэлектрическим катодом, образуется скопление зарядов (зарядное пятно). Электрическое поле в воздушном зазоре в месте возникновения лавины в процессе ее развития является суперпозицией двух полей: внешнего \vec{E}_{np} и поля осевших на

поверхности частиц пьезокерамики зарядов $\vec{E}_{осев}$, то есть $\Delta E = E_{np} + (-E_{осев})$. Емкость ΔC единицы поверхности ΔS частицы пьезокерамики с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{САТР}$ и толщиной частицы d можно оценить как $\Delta C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{САТР} \Delta S}{d}$. Заряд Δq , приходящий на рас-

сматриваемый участок ΔS частицы пьезокерамики, вызывает на нем изменение напряжения, равное $\approx \Delta q / \Delta S$, то есть $\Delta U = \frac{\Delta q \cdot d}{\epsilon_0 \epsilon_{САТР} \Delta S}$. При этом

приблизительно на столько же снижается напряжение в воздушном зазоре. Из формулы видно, что спад напряжения на воздушном зазоре при каждой раскатке лавины обратно пропорционален диэлектрической проницаемости частицы пьезокерамики. Если не учитывать уменьшение плотности поверхностных зарядов за счет объемной и поверхностной проводимостей пьезоке-

рамики из-за малости времени формирования отдельной лавины (10^{-8} с) [8], то снижение напряжения в зазоре после начальной лавины зависит от диэлектрической проницаемости и толщины частицы пьезокерамики.

Можно допустить, что при формировании отдельного канала разряда генерация электронных лавин по нему будет продолжаться до тех пор, пока поле осевших зарядов не снизит величину внешнего поля до того значения, при котором дальнейшая генерация лавин станет невозможной, то есть погаснет разряд в системе частица пьезокерамики–воздушный зазор–диэлектрик. С увеличением ϵ модифицируемых компонентов, например в случае пьезокерамики, на поверхность частицы будет оседать больше зарядов в результате пробега большого числа лавины и поверхностная плотность зарядов на частице будет расти. Естественно полагать, что увеличение числа лавин будет сопровождаться ростом энергии отдельных плазменных каналов. Это приведет к возникновению на поверхности модифицируемых частиц большого градиента плотности заряда. Произойдет постепенная диффузия этих зарядов в объем частицы, и в ней возникнут участки локальных напряжений. В случае частиц пьезокерамики эти заряды могут полностью экранировать домены и, следовательно, лишать их возможности участвовать в процессе электротермополяризации композитов. Такое уменьшение поляризованности частиц пьезокерамики после их модифицирования в условиях действия плазмы электрического разряда, по нашему мнению, является главной причиной уменьшения пироэлектрического коэффициента композитов, полученных на основе модифицированной пьезокерамики.

Заметное уменьшение энергии разряда в реакторе при совместном использовании частиц полимера и пьезокерамики в процессе гомогенизации порошков фаз приводит к тому, что на поверхность сильнополярной пьезокерамики оседают полимерные частицы (модель на рис. 3б). Поэтому ионизационная зона разряда (или плазменные каналы) имеет непосредственный контакт с полимерными частицами, в окружении которых находятся частицы пьезокерамики. Такое допустимое расположение частиц полимера и пьезокерамики приводит к заметному уменьшению зоны контакта плазменных каналов с частицами пьезокерамики. Энергия разряда в реакторе в основном определяется электрофизическими параметрами частиц полимера. Поэтому заметной модификации частиц пьезокерамики не происходит. А это в свою очередь приводит к уменьшению экранирования доменов пьезокерамики в процессе плазменной модификации.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что плазменную модификацию следует осуществлять в полимерной фазе, не допуская по возможности внедрения зарядов в сегнетопьезоактивную фазу. Нельзя оставлять без внимания роли возможной диффузии активных газообразных продуктов разряда в субмикроскопических и микроскопических порах пьезоэлектрических частиц. Такая диффузия активных газообразных продуктов в пьезочастицах наряду с инжектированными зарядами может сильно экранировать домены и лишать их участия в формировании реориентационной поляризации, определяющей величину пьезоэлектрического коэффициента композитов. Экспериментальное подтверждение этого предположения – заметное уменьшение γ пьезоэлектрических композитов, состоящих только из предварительно модифицированной пьезокерамической фазы – частиц (рис. 1б, кривая 1). Таким образом, только эффективная модификация полимерной фазы в условиях действия плазмы электрического разряда сопровождается ростом пьезоэлектрических свойств композитов.

При любых способах модификации пьезоэлектрических композитов не следует осуществлять контакт пьезоэлектрических частиц с зоной развития плазмы электрического разряда, и по возможности интенсивную модификацию следует ограничивать только в полимерной матрице. Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что предварительная обработка только порошкообразной полимерной фазы плазмой электрического разряда хотя и приводит к заметному изменению ее структуры и, как следствие, росту пьезокоэффициента композита (рис. 1), но часто ограничивает процесс модификации на поверхности полимерных частиц. Относительно высокая поверхность порошкообразного полимера приводит к аккумуляции эффекта модификации только на приповерхностных слоях полимерной фазы. Поэтому для увеличения степени модификации нами предложена новая технология получения пьезоэлектрических композитов с высокими пьезоэлектрическими свойствами, заключающаяся в кристаллизации композитов при совместном воздействии плазмы электрического разряда и температуры. В основе этой технологии лежат эффекты, возникающие при плазмотермокристаллизации композитов: окисление полимерных цепей, усиление межфазного взаимодействия, увеличение концентрации локальных уровней с высокой энергией активации в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, аккумуляция на границе раздела фаз зарядов и возникновение сильного локального поля на пьезочастицах в процессе поляризации.

На рис. 4 приведены синхронно снятые пространственная (ЭОП-грамма) и временная (осциллограмма) картины развития электрического разряда в воздухе между тефлоновой 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 (рис. 4, осциллограмма 4) 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.

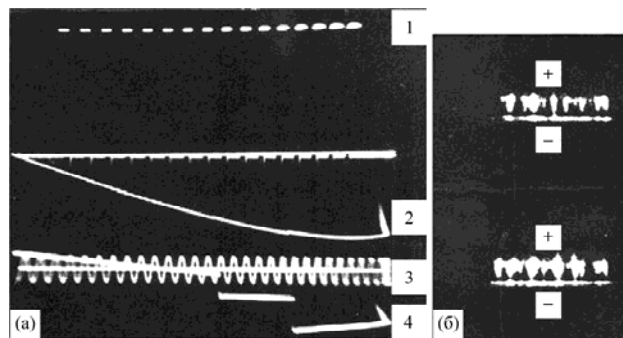


Рис. 4. Синхронно снятые электрические (а) и оптические (б) картины развития разряда в воздушном зазоре, ограниченном диэлектриками. В осциллограмме: 1 – затворные импульсы ЭОП; 2 – изменение напряжения на испытательной ячейке; 3 – калибрующее напряжение ($T = 200$ мкс); 4 – импульсы напряжения в момент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

На рис. 5а приведены изменения оптической плотности полос (C-O-C; C=O; OH), 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 C-O-C, C=O и OH групп свидетельствует об изменении химической структуры макромолекул, усилении молекулярных взаимодействий за счет полярности этих групп и образовании между макромолекулами C-O-C мостиков. Безусловно, эти химические изменения сопровождаются и изменением условий кристаллизации, и, следовательно, физической структуры полимерной фазы композита.

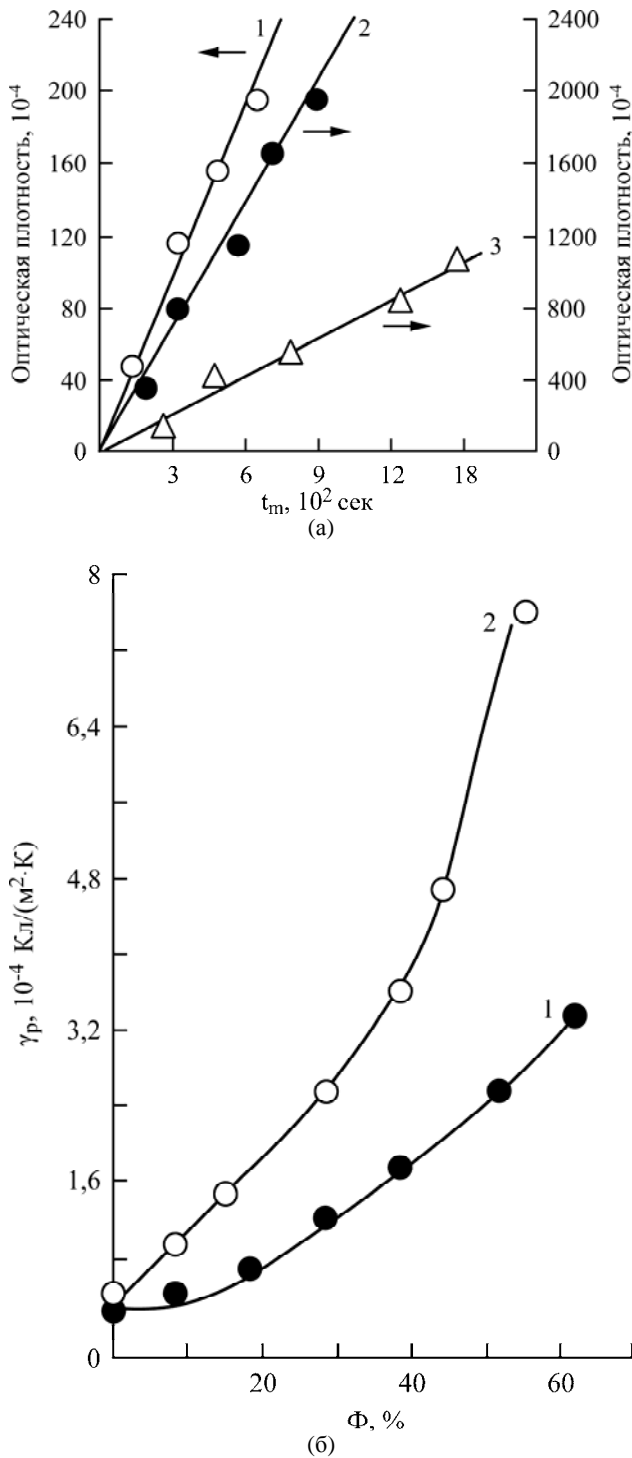


Рис. 5. Изменение оптической плотности полос, появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита ПЭВП+50% об. ПКР-57, при электротерморазрядовой кристаллизации (а). Скорость охлаждения 2 К/мин; $U_p = 118$ кВ; $\Delta W = 1,4 \cdot 10^{-6}$ Дж. ν , см⁻¹: 1 – 3380(ОН); 2 – 1735(C=O); 3 – 1280(C-O-C). Зависимость пирокoeffициента γ_p от объемного содержания Φ пирофазы в композите ПВДФ+50 об.% ПКР-57 (б). $T_p = 373$ К, $E_p = 4$ МВ/м; $t_p = 1$ час и $T = 358$ К. 1 – после термокристаллизации; 2 – после электротерморазрядовой кристаллизации.

На рис. 5б приведены зависимости пирокoeffициента 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 пирокoeffициент электротермокристаллизованных композитов при прочих равных условиях поляризации (E_p и T_p) и температуры измерений (T) заметно больше, чем γ термокристаллизованных пироэлементов.

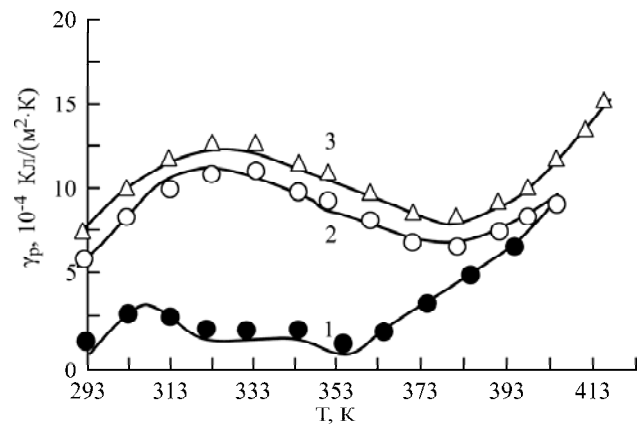


Рис. 6. Зависимость пирокoeffициента γ_p от температуры измерения T композита ПВДФ+50% об. ПКР-3М. $T_p = 373$ К, $t_p = 1$ час. 1 – после термокристаллизации при $E_p = 1,5$ МВ/м; 2, 3 – после электротерморазрядовой кристаллизации при $E_p = 1,5$ (кривая 2) и 3 МВ/м (кривая 3).

Были 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 $M_r = \gamma/\epsilon = 1,4 \cdot 10^{-6}$ С/м²К [8]. Высокие значения пирокoeffициента в пределах комнатной температуры (рис. 6) делают этот композит эффективным с точки зрения изготовления на его основе пироэлементов. На рис. 6 видно, что электротерморазрядовая кристаллизация композитов ПВДФ+ПКР-3М приводит к заметному увеличению их пирокoeffициентов по всему интервалу температуры измерения T , в том числе в пределах комнатной температуры. Кроме того, электротерморазрядовая кристаллизация приводит к заметному смещению температуры резкого роста пирокoeffициента 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.

Большое значение имеет рассмотрение кинетики накопления зарядов (электронов) на различных стадиях процесса кристаллизации в условиях действия разряда. На рис. 7а приведены

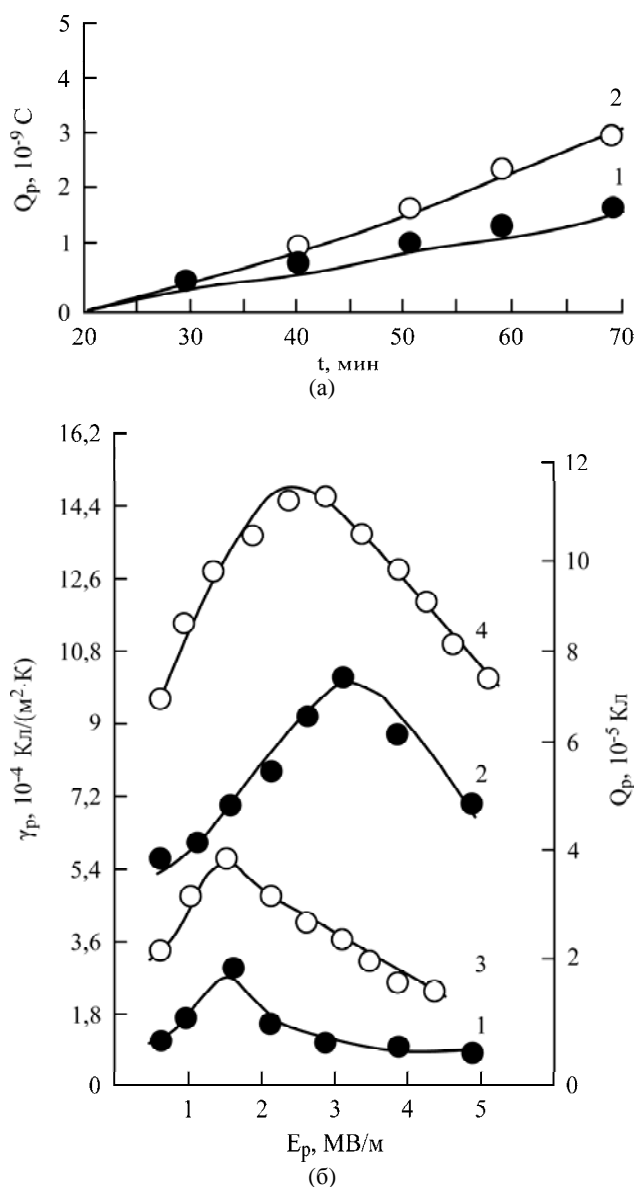


Рис. 7. Зависимость стабилизированного заряда Q_p от времени охлаждения в процессе электротерморазрядовой кристаллизации композита ПЭВП+40%об. ПКР-57 (а). Скорость охлаждения 1,5 К/мин. U_p , кВ: 1 – напряжение обработки 16; 2 – 16. Зависимости пирокоэффициента γ_p (1, 2) и заряда Q_p (3, 4), накопленного в процессе поляризации, от напряженности электрического поля поляризации E_p композита ПВДФ+ПКР-3М (б). $T_p = 373$ К, $t_p = 1$ час, $T = 373$ К. 1, 3 – после термокристаллизации; 2, 4 – после электротерморазрядовой кристаллизации.

зависимости величины объемных зарядов, образовавшихся в композите ПЭВП+ПКР-57, от времени плазменной кристаллизации. Величина заряда определялась по спектрам тока деполяризации (ТСД) сразу после электротермоплазменной кристаллизации. Низкие значения заряда на начальной стадии кристаллизации можно объяснить разрушением электронных ловушек под действием температуры и импульсов напряжения, возникающих при каждой серии микроударов, а также акцептированием электронов свободными радикалами полимерной фазы [7, 8]. Полученные результаты позволяют предложить

следующий механизм изменения пирозлектрических свойств композитов при их электротермоплазменной кристаллизации. Считаем, 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 микроудара (рис. 4б) 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, далее к стеклообразному состоянию при кристаллизации, приводят к резкому изменению амплитуды вращательных сегментальных движений. А при наличии температуры и действия плазмы электрических разрядов указанные перестройки структуры и изменения амплитуды вращательных сегментальных 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. В ионизированных макромолекулах химические связи возбуждены, вследствие чего они относительно легко распадаются, и закладывается начало окислительных процессов, непосредственно приводящих к возникновению новых локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимера и, следовательно, дополнительных ловушек для носителей заряда, что экспериментально подтверждается результатами, приведенными на рис. 7. Эффективная аккумуляция зарядов на границе полимер–пирокерамика и высокая доменно-ориентационная поляризация пирофазы приводят к заметному увеличению пирокоэффициента композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты указывают на перспективность применения технологии электро-

термоплазменной кристаллизации для разработки высокоэффективных активных композитов. Однако дать исчерпывающее объяснение этим интересным результатам на сегодняшний день не представляется возможным, так как исследования находятся на начальной стадии. Можно считать, что в композитах полимер–пирокерамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда, заметно растут пьезоэлектрические свойства и концентрация аккумулярованных на границе раздела фаз при электро-термополяризации носителей заряда.

Для разработки высокоэффективных пирокерамических композитов на основе полимер–пирокерамика необходимо увеличивать плотность локализованных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной фазы на границе раздела фаз, что может быть достигнуто использованием плазменной кристаллизации композитов. Энергия активации созданных при плазменной кристаллизации локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы должна быть больше, чем энергия деориентации доменов пьезоэлектрической фазы композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kurbanov M.A., Musaeva S.N., Kerimov E.A. The Role of Polymer Phase Disorder in Piezoelectric Effect for a Thermally Polarized Polymer-piezoceramic Composite. *Polymer Science, Ser. B.* 2004, **46**(11–12), 359–361.
2. Kurbanov M.A., Kerimov M.K., Musaeva S.N., Kerimov E.A. Effect of Crystallochemical Parameters of a Piezophase on Piezoelectric and Pyroelectric Properties of a Polymer-piezoceramic Composite. *Polymer Science, Ser. B.* 2006, **48** (5), 262–266.
3. Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. Влияние структурных и электрических параметров пьезоэлектрической фазы на пьезоэлектрические свойства композита полимер–пьезоэлектрическая керамика. *Физика твердого тела.* 2007, **49**(5), 925–929.
4. Bechstedt F. and Enderlein R. *Semiconductor Surfaces and Interfaces.* Akademie-Verlag, Berlin, 1988. p. 476.
5. Меден А., Шо Н. *Физика и применение аморфных полупроводников.* Перевод с англ. С.А. Костылева. М.: Мир, 1991. 670 с.
6. Першенков В.С., Попов В.Д., Шальнов А.В. *Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем.* М.: Энергоатомиздат, 1998. 253 с.
7. *Электрические свойства полимеров.* Под ред. Б.И. Сажина. Ленинград: Химия, 1986. 350 с.
8. Багиров М.А., Нуралиев Н.Э., Курбанов М.А. Исследование разряда в воздушном зазоре между диэлектриками и метод подсчета числа импульсов. *Журнал технической физики.* 1972. **12**(3), 629–634.
9. Гороховатский Ю.А. *Основы термодеполяризационного анализа.* М.: Наука, 1981. 173 с.

Поступила 03.07.12

Summary

Under investigation have been pyroelectric properties of polymer-pyroelectric ceramic composites whose components had been previously modified by the electric discharge plasma effect, as well as pyroelectric properties of composites crystallized under the simultaneous action of the barrier discharge plasma and temperature. Plasma crystallization of composites is shown to be a more effective technology with the view of improvement of pyroelectric properties. By plasma crystallization a high and stable pyroelectric state is formed in case of the formation of the local level phase in the quasi-gap of the polymer, with the activation energy being higher than deorientation energy of composite pyrophase domains.

Keywords: polymer composites, pyroelectric ceramic, barrier discharge plasma, plasma crystallization.