

05;12

Пьезоэлектрические материалы на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов

© М.К. Керимов, М.А. Курбанов, А.А. Мехтили, Г.Г. Алиев, И.С. Султанахмедова,
Ф.Н. Татардар, У.В. Юсифова, Г.Х. Кулиева, Ф.Ф. Яхьяев

Институт физики НАН Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Поступило в Редакцию 7 июня 2010 г.)

Определены физико-технологические особенности создания нового класса высокоэффективных пьезоэлектрических материалов на основе гибрида матричных наноструктурированных и микропьезоэлектрических композитов, состоящих из полимерной матрицы, наноразмерной диэлектрической и микроразмерной пьезоэлектрической фаз. Показано, что наноструктурирование приповерхностной области пьезоэлектрических композитов полимер-цирконата-титаната-свинца приводит к существенному увеличению их пьезоэлектрических, механических и электромеханических характеристик. Предложен возможный механизм этого эффекта.

Введение

В настоящее время наиболее изученными электретными, пиро- и пьезоэлектрическими композитами являются матричные системы из полярных и неполярных полимеров, диспергированных сегнетопьезокерамическими частицами [1–12]. На основе этих композитов разрабатываются энергоемкие и маломощные акустоэлектрические и электроакустические преобразователи различных назначений. Отметим, что эксплуатация пьезоэлектрических преобразователей в различных условиях и режимах выявила их достоинства и недостатки. Так, например, полимерные пьезоэлектрические композиты в режиме приема акустических волн (механических возмущений) обладают высокой пьезочувствительностью, определяемой как $g_{ij} = d_{ij}/\epsilon\epsilon_0$, где d_{ij} — пьезомодуль, ϵ — диэлектрическая проницаемость пьезокомпозиционного элемента, ϵ_0 — электрическая постоянная [10,13]. Однако пьезоэлектрические композиты в режиме излучения упругих волн менее эффективны по сравнению с пьезокерамическими элементами из-за относительно низких значений коэффициента электромеханической связи K_{ij} , удельной акустической мощности $(d_{ij}Y)^2$ (Y — модуль Юнга), механической Q_M и пьезоэлектрической добротности $K_{ij}^2 Q_M$, электромеханического коэффициента полезного действия $(K_{ij}^2/\text{tg } \delta)$ и высокой механической податливости S_{11}^E [13]. Кроме указанных свойств, частотный диапазон амплитудно-частотной характеристики пьезокомпозиционных преобразователей не очень большой и величина выходного сигнала заметно уменьшается при $f \geq 7 \text{ kHz}$ [10,12–14]. Большое значение имеет применение пьезокомпозиционных элементов в качестве мощных источников излучения упругих волн для создания приемно-передающих акустических антенн обнаружения подводных объектов [13]. Однако невысокие значения электромеханических параметров $(d_{ij}^2 Y_{11}^2, K_{ij}^2/\text{tg } \delta, K_{ij}^2 Q_M, K_{ij}, Q_M)$ пьезокомпозиционных

элементов уменьшают эффективность акустических антенн в режиме излучения.

Если исходить из того фундаментального понятия, что физико-механические и, следовательно, электромеханические свойства матричных композитов зависят от подвижности макромолекул полимерной фазы и межфазного взаимодействия, то вариацией указанных факторов можно целенаправленно регулировать пьезоэлектрические и электромеханические характеристики композитов и сделать их эффективными для использования в создании энергоемких источников акустических волн. Успехи нанотехнологии позволяют решить эту задачу, если совместить матричные полимерные композиты с наноразмерными диэлектрическими и микроразмерными пьезокерамическими частицами. Можно полагать, что достижения в области нанотехнологий позволят создать как энергоемкие, так и маломощные пьезоэлектрические преобразователи. Разумеется, что главным компонентом пьезоэлектрических нанокомпозитов являются наноразмерные пьезоэлектрические частицы различных структур. Однако в настоящее время отсутствуют результаты, свидетельствующие о возможности получения сегнетопьезоэлектрических наночастиц из многокомпонентных пьезокерамических материалов семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС или PZT). Из литературы известно, что пьезокерамические материалы семейства цирконата-титаната-свинца имеют стабильную структуру и наиболее эффективны на сегодняшний день для разработки на их основе преобразователей, в частности приемно-передающих акустических антенн и различных сенсоров [4,5,10,12–14]. Нами впервые предлагается технология создания нового класса пьезоэлектрических композитов, одновременно сочетающих нано- и микрокомпозиты с единой полимерной матрицей (гибридная система). Предложенные нами полимерные нано- и микрогибридные материалы сочетают в себе фазы, ответственные как за создание маломощных, так и энергоемких преобразователей. Трудно представить

себе возможности создания на базе только нанокompозитов энергоемких пьезоэлектрических источников упругих волн. Авторами разработаны гибридные пьезоэлектрические композиты с использованием нанотехнологий, сочетающие в себе положительные свойства сегнетопьезокерамических материалов ЦТС различных структур (тетрагональная и ромбоэдрическая) и свойств (высокая температура Кюри, пьезомодуль, механическая добротность, модуль Юнга и большой коэффициент электромеханической связи и электромеханической характеристики) [12,13]. Принцип разработки гибридных нано- и микрокомпозитов основан на различии в температурах растворения и плавления областей полимерной фазы композита, структура которой сформирована под влиянием и не под влиянием поверхности микропьезоэлектрических частиц.

Известно, что в матричных пьезокompозитах, используемых в качестве пьезоэлектрических преобразователей, источником потерь механической и электрической энергии в основном является приэлектродная (или приповерхностная) область композитного элемента. Заметное уменьшение механической податливости (S_{11}^E), механической (Q_M^{-1}) и электрической ($\text{tg } \delta$) потерь и увеличение модуля Юнга (Y_{11}^E) приэлектродной области и композита путем применения нанотехнологии является актуальной задачей. Возможность „гибридизации“ различных по полимерной матрице и наночастиц композитов с целью получения материалов с новыми свойствами является актуальной проблемой, появление которой непосредственно связано с достижениями нанотехнологии [15,16].

Цель работы — физико-технологические особенности создания нового класса высокоэффективных пьезоэлектрических материалов на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов, состоящих из полимерной матрицы, наноразмерной диэлектрической и микропоразмерной пьезокерамической фаз.

Методика эксперимента

Рассмотрены матричные композиты (тип 0–3) на основе пьезокерамики семейства цирконата–титаната–свинца типа ПКР-7М (тетрагональная), термопластичного полимера полиэтилена высокой плотности ПЭВП с показателем текучести расплава 1.3 q/10 min (нагрузка 2.0 kq, температура 190°C) и диэлектрика диоксида кремния SiO₂. Выбор карбоцепного полимера полиэтилена обусловлен тем, что он характеризуется высокой воспроизводимостью по составу, строению и физико-химическим свойствам. Выбор пьезокерамики ПКР-7М (PZT-5Н) связан с тем, что она имеет высокий пьезомодуль ($d_{33} = 760 \cdot 10^{-12}$ C/N), модуль Юнга ($Y_{11}^E = 0.57 \cdot 10^{11}$ Pa) и диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{33}/\epsilon_0 = 5000$). Использован пирогенный диоксид кремния SiO₂ (аморфный) с размерами частиц от 50–70 nm. Форма частицы — сферическая, плотность 22 q/m² и удельная поверхность 200 m²/q, электропроводность 10^{-12} 1/Ω · m. Плазменная кристаллизация

композита способствует возникновению активных центров физической и химической природы в полимерной фазе [7,9,11]. Длительность воздействия разряда изменялась в пределах от 15 до 30 min в зависимости от свойств и объемного содержания полимера и пьезокерамики в композите, толщины газового зазора, где инициированы микропоразряды и приложенное к системе диэлектрик–газ–композит напряжение [7–9].

Выбранные наночастицы из диоксида кремния SiO₂ обладают значительной поверхностной и достаточно высокой химической активностью. Это обусловлено большой долей поверхности атомов по сравнению с общим числом в объеме частицы. Высокая поверхностная энергия нанобъектов приводит к возникновению необычных поверхностных свойств и реакций. Поэтому одной из проблем разработки полимерных нанокompозитов является эффективное диспергирование, стабилизация наночастиц и предотвращение их мобилизации в полимерной матрице композита. Указанные задачи решены с применением предложенной нами технологии модификации полимерной фазы, заключающейся в кристаллизации, начинающейся с температуры плавления в условиях действия плазмы электрического разряда в электроотрицательном газ–электротермоплазменная кристаллизация [7,9].

Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в условиях действия плазмы электрического разряда в полимерной фазе композита активных центров окисления и субмикроразмерных областей сшивания макромолекул для локализации диэлектрической наночастицы. Это приводит к образованию прочной структуры из частиц SiO₂, и окисленных и сшитых локальных областей макромолекул полимера. При этом наночастицы диэлектрика занимают активные участки в полимерной матрице, не разрушая макроструктуру пьезоэлектрического композита. Необходимо отметить, что усиление полимеров дисперсными нанонаполнителями является фундаментальным вопросом для создания полимерных материалов различных назначений [15,16]. Предполагается, что двумя главными факторами усиления являются размер частиц или удельная поверхность наполнителя и связь полимер–наполнитель [15,16]. Отметим, что среди всего обширного класса полимерных композитов новым типом наполненных материалов являются полимерные нанокompозиты (НК), в которых по крайней мере один из размеров дисперсной фазы (длина, ширина и высота) не превышает 100 nm [15,16]. Из-за ультрадисперсности неорганического диспергатора (наполнителя) такие системы могут обладать необычными электрическими [15,17–19], механическими [15,16], теплофизическими [19] свойствами, которые не имеют микрокомпозиты. Функциональными компонентами полимерных НК могут являться металлы, диэлектрики, полупроводники, органические и неорганические вещества [15,16]. Для наших исследований в качестве нанодиспергатора необходимо использовать диэлектрические ультрадисперсные частицы, так как электретный, пьезо- и пирозэлектрические

композиты приобретают указанные свойства после их электротермополяризации [12,13,20], что требует высокого диэлектрического сопротивления и электрической прочности. Композиты указанного типа получены из гомогенной порошковой смеси компонентов. Температура и давление прессования компонентов выбраны в пределах 437–463 К и 30 МПа соответственно. Толщина пьезокомпозита выбрана $250 \cdot 10^{-6}$ м, а диаметр пьезочастиц — $(160–200) \cdot 10^{-6}$ м. Пьезоэлектрический модуль композитов определен в квазистатическом режиме с точностью 10%.

Отметим, что процесс горячего прессования приводит к дополнительному очищению композита от молекулы растворителя и ликвидации микрофазного разделения нано- и микрокомпозитов на их границе. Таким образом, создается квазимонолитная структура, на основе которой получают пьезоэлектрические преобразователи различных назначений с высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими характеристиками. Объемное содержание наночастицы варьировано в пределе от 0.1 до 1%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что все физико-химические и технологические проблемы при разработке различных композитов, в том числе электретных, пиро- и пьезокомпозитов, успешно решаются, если к их исполнению подходить с точки зрения физикохимии дисперсных систем. Несмотря на то, что влияние наполнителя на процесс формирования физико-механических, электромеханических и пьезоэлектрических свойств до конца не исследовано, однако, известно, что вариацией размера частиц наполнителя и физико-химических свойств его поверхности можно целенаправленно уменьшить электрические и механические потери и увеличить механические, электромеханические и пьезоэлектрические характеристики пьезокомпозитов. Опыты по исследованию влияния дисперсности пьезокерамических наполнителей на физико-механические и пьезоэлектрические свойства пьезокомпозитов показали, что средние размеры частиц пьезокерамик с точки зрения высокого пьезомодуля (d_{ij}) должны быть в пределе 100–250 μm , а в случае наличия высокого модуля Юнга или низкого коэффициента податливости — меньше 50 μm (рис. 1). Видно, что пьезоэлектрический коэффициент и модуль Юнга композитов изменяются не симбатно в зависимости от размера частиц пьезофазы. С увеличением размера пьезокерамических частиц пьезокоэффициент композита монотонно растет, а модуль Юнга — уменьшается, что является причиной низкого значения удельной акустической мощности $(d_{ij}Y)^2$, коэффициента электромеханической связи K_{ij} , механической Q_M и пьезоэлектрической $K_{ij}^2 Q_M$ добротности и высокого значения механической податливости. Наблюдаемая тенденция к увеличению модуля Юнга компози-

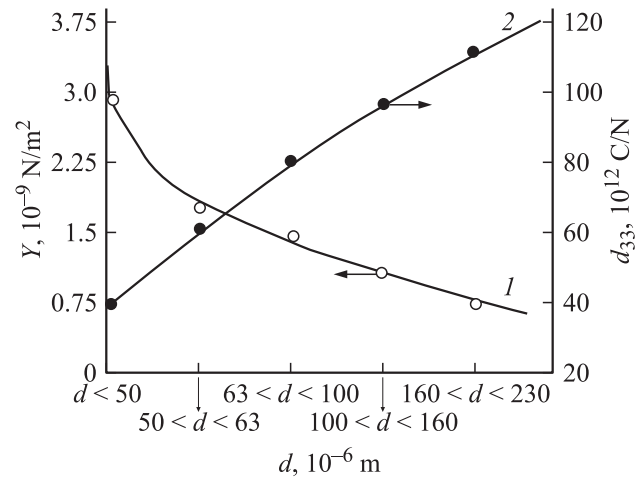


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга и пьезомодуля пьезоэлектрического композита ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М от размера частиц пьезофазы. 1 — зависимость модуля Юнга Y от размера частиц ПКР-7М; 2 — зависимость пьезомодуля d_{33} от размера частиц ПКР-7М. Условия поляризации микропьезокомпозита: $E_n = 3.6$ MV/m; $T_n = 383$ К; $t_n = 0.5$ h.

тов с уменьшением размера пьезокерамических частиц объясняется ростом усиливающего эффекта полимер-пьезочастица [15–19]. Необходимо отметить, что электретные и пьезоэлектрические свойства композитов с уменьшением размера пьезокерамических частиц заметно уменьшаются. Значит, необходимо разработать технологию, позволяющую одновременно сохранить высокие значения пьезоэлектрических параметров выбором размера пьезокерамических частиц в пределе 100–250 μm и увеличивать механические и электромеханические характеристики пьезоэлектрических композитов полимер-пьезокерамика.

С развитием нанотехнологии возникают новые возможности для разработки эффективных способов модификации физико-химических структур полимеров и, следовательно, целенаправленной вариации характеристик матричных композитов на их основе. Известно, что структурирование полимеров диэлектрическими или металлическими наночастицами со средним размером менее 100 nm существенно увеличивает контактную поверхность полимер-частица [14–16]. Благодаря этому эффекту заметно увеличиваются физико-механические свойства композитов полимер-наночастица по сравнению с композитами полимер-микрочастица.

Нами впервые предлагается использовать эффект наноструктурирования полимеров для создания нового класса пьезоэлектрических композитов. Общая модель и схема отдельной стадии предложенной технологии приведены на рис. 2. Технология состоит из следующих основных стадий: получение пьезокомпозита, состоящего из микропьезокерамической частицы, межфазного полимерного слоя и приповерхностной полимерной области (рис. 2, а); растворение приповерхностной полимерной фазы (области) и получение пьезокомпо-

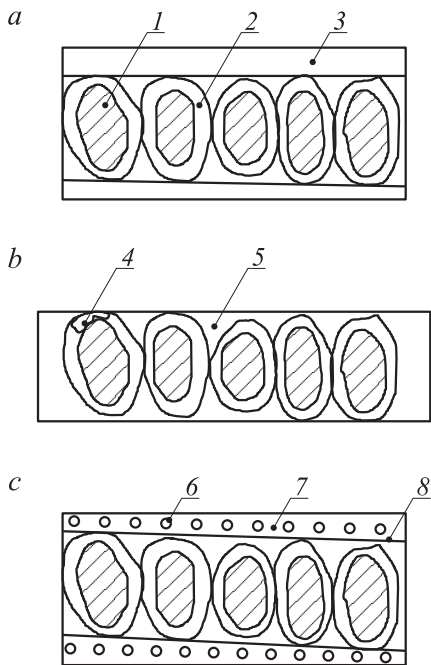


Рис. 2. Схема структурного формирования гибрида нано- и микропьезоэлектрических композитов ПЭВП–наночастица SiO_2 –пьезокерамика ПКР-7М: *a* — микропьезоэлектрический композит ПЭВП–ПКР-7М; *b* — микропьезоэлектрический композит в случае растворенного приповерхностного полимерного слоя; *c* — гибридный нано- и микропьезокомпозит ПЭВП– SiO_2 –ПКР-7М. 1 — пьезочастица; 2 — межфазный полимерный слой; 3 — приповерхностная полимерная область (фаза); 4 — межфазный слой в случае отсутствия приповерхностной полимерной области; 5 — пьезокомпозитная структура (подложка); 6 — наночастица SiO_2 ; 7 — наноструктурированный полимерный поверхностный слой; 8 — нано- и пьезогибридный композит.

зитной структуры (подложка), состоящей из пьезокерамической частицы и межфазного слоя, имеющего непосредственный контакт с пьезочастицей (рис. 2, *b*); наноструктурирование растворенной полимерной фазы (рис. 2, *a*, элемент 3) диэлектрической наночастицей SiO_2 ; химическое осаждение наноструктурированного растворенного полимера на поверхность пьезокомпозитной подложки и получение гибрида (рис. 2, *b*) из матричных систем полимер–наночастица и полимер–микропьезокерамическая частица. Для осуществления указанных технологических процессов важным фактором является выбор величины температуры растворения приповерхностной полимерной фазы композита. Эта температура должна быть заметно меньше чем температуры плавления межфазного полимерного слоя с целью сохранения цельности (монолитности) пьезокомпозитной подложки (рис. 2, *b*). Эта задача решена с применением метода термодеполяризационного анализа [21].

Полимерную матрицу пьезоэлектрического композита можно представить как сочетание из гибкой приповерхностной полимерной фазы (структура которой форми-

ровалась без влияния частиц диспергатора) и жесткой объемной фазы, структура и релаксационные свойства которой формировались под влиянием пьезокерамических частиц (рис. 2). Поляризация этого композита в условиях действия сильного электрического поля (E_n) и температуры (T_n) в течение определенного времени (t_n) (электротермополяризация) сопровождается инъекцией наравновесных носителей заряда в композит и с дальнейшей стабилизацией их на различных по энергиям захвата ловушках [1,2,6,8].

После завершения процесса поляризации осуществляем регистрацию термостимулированного депольризационного тока композита (рис. 3). В спектре термостимулированного депольризационного тока наблюдаются два максимума (рис. 3, кривая 2). Для определения механизма этих максимумов были зарегистрированы термостимулированные депольризационные токи предварительно поляризованного полимера, используемого в качестве матрицы (рис. 3, кривая 1). Видно, что в спектре термодепольризационного тока исходного полимера существует только один максимум. Сопоставление полученных спектров тока (для композита ПЭВП–50% ПКР-7М и исходного ПЭВП) (рис. 3) показывает, что первый максимум, наблюдаемый при температуре $T_1 = 393$ К, существует в обоих спектрах. А второй максимум, наблюдаемый при температуре $T_2 = 453$ К, существует только в спектре термостимулированного депольризационного тока композита ПЭВП–50% ПКР-7М. Параметры релаксационных процессов (энергия активации и время релаксации) и разница температур ($\Delta T = T_2 - T_1$) возникновения максимумов (рис. 3, второй спектр) можно определить по спектрам термостимулированного депольризационного тока композитов. Видно, что $\Delta T = 60$ К.

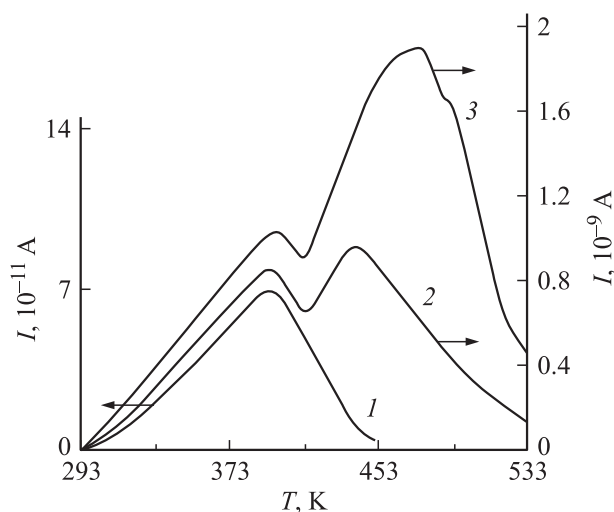


Рис. 3. Спектры термостимулированных депольризационных токов микропьезокомпозита ПЭВП + 50 vol.% ПКР-7М: 1 — для исходного ПЭВП; 2 — для термостимулированного микрокомпозита ПЭВП + 50 vol.% ПКР-7М; 3 — для композита, кристаллизованного в условиях действия плазмы электрического разряда. Условия поляризации: $E_n = 3.6$ MV/m; $T_n = 383$ К; $t_n = 0.5$ h.

Чем больше ΔT , тем лучше можно осуществить растворение приповерхностного слоя путем проведения процесса растворения при относительно высоких температурах. Ранее нами установлено, что кристаллизация пьезокompозитов на основе полиэтилена в условиях действия плазмы электрического разряда в воздушной среде сопровождается заметным сдвигом второго максимума спектра термостимулированного деполяризационного тока в сторону высоких температур (рис. 3, кривая 3). Видно, что ΔT , определяемая как $\Delta T = T_2 - T_1$, для плазмокристаллизованных композитов равна 80 К. Поэтому растворение приповерхностного слоя можно осуществить более точно и ускоренно с увеличением температуры его проведения. Такая заметная разница в температурах плавления полиэтилена ПЭВП и композита, созданного на его основе (ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М), позволяет с применением нанотехнологии создать гибридный наномикропьезоэлектрический полимерный композит с высокими пьезо- и электромеханическими и амплитудно-частотными характеристиками. Растворяя гибкие и относительно не жесткие части ПЭВП композита в растворителе (толуол) при температуре $T_1 \leq 373$ К, получили двойную систему: растворенная часть ПЭВП, структура сформирована не под влиянием частицы пьезокерамики; адсорбированная на поверхности пьезочастиц нерастворенная часть ПЭВП, структура которой сформирована под влиянием поверхности диспергатора. Затем в эту систему очень мелкими порциями вводим диэлектрические наночастицы SiO_2 и с небольшой скоростью перемешиваем в магнитной мешалке в течение 2–6 ч.

После диспергирования растворенной части ПЭВП наночастицами осуществляем осаждение наполненной (диспергированной) наночастицами полимерной фазы на поверхность не растворенной подложки композита ПЭВП–ПКР-7М с одновременным удалением молекулы растворителя нагреванием. Полученную твердую систему подвергаем горячему прессованию при температуре ≥ 453 К и давлении 30 МПа. Полученный композит, включающий в себя нано- и микрочастицы, поляризуется при температуре $T_n = 413$ К и напряженности электрического поля $E_n = 3 \cdot 10^6$ В/м в течение 0.5 ч. Если исходить из фундаментального понятия, что механизм взаимодействия полимерной матрицы с микро- или нанонаполнителями (диспергаторами) определяется химической и физической природой этих фаз (материалов), электронным свойством и электрическими параметрами межфазных границ (МФГ) при наличии глубоких ловушек в полимерной матрице, то можно полагать, что наибольший эффект в увеличении пьезоэлектрических и электромеханических параметров достигается при возникновении между диспергатором и полимером химических связей и значительных адгезионных и когезионных сил. Органическая фаза может захватить диэлектрическую наночастицу SiO_2 внутрь своеобразной „ловушки“ и способствовать процессу иммобилизации наночастиц.

Модель, позволяющая обосновать возможности создания нано- и микрогибридных пьезоэлектрических матричных композитов, представлена на рис. 2. Обоснование возможности получения нано- и микрогибридных композитов основывается как на предположении, так и на экспериментальных результатах. Полагаем, что при получении матричных пьезоэлектрических композитов как методом химического осаждения, так и методом горячего прессования образуется приповерхностный слой, обогащенный полимерной фазой (модель — рис. 2, а). Экспериментальным подтверждением этого предположения является наличие или существование в спектре термодеполяризационного тока предварительно поляризованных композитов максимума, соответствующего чистому не диспергированному полимеру. На рис. 3 приведены спектры термостимулированного деполяризационного тока композита на основе полиэтилена высокой плотности и пьезокерамики ПКР-7М (промышленный аналог PZT-5Н). Первый максимум в спектре тока термодеполяризации композита (рис. 3, кривая 2) соответствует максимуму тока термодеполяризации (рис. 3, кривая 1) полиэтилена. Спектр термостимулированного деполяризационного тока чистого ПЭВП имеет один максимум при температуре ~ 393 К, а спектр термостимулированного деполяризационного тока композита имеет два максимума, один из которых по положению практически совпадает с положением максимума термостимулированного деполяризационного тока ПЭВП, а второй наблюдается при 453 К. Сравнение и анализ указанных спектров показывают, что максимумы выделяются достаточно четко и заметно отличаются по температурному расположению, что является весьма важным фактором при создании нано- и микропьезоэлектрических композитов. Сдвиг второго максимума в сторону высоких температур свидетельствует о повышении энергии активации центров локализации носителей заряда, ответственных за формирование этого максимума. Анализ спектра токов термостимулированной деполяризации и определение энергетических параметров центров делокализации (энергия активации E_a , частотный фактор ω и время релаксации τ при 293 К) и поляризационных процессов позволяют оптимизировать технологические режимы получения нано- и микрогибридных пьезо-, пироэлектрических и электретных композитов. Параметры E_a , ω и τ для композита ПЭВП–ПКР-7М приведены в табл. 1. Сравнение результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что энергия активации первого максимума спектра термостимулированного деполяриза-

Таблица 1. Параметры E_a , ω и τ для композита ПЭВП–ПКР-7М

Параметры	ПЭВП	Композит ПЭВП–ПКР-7М	
		I максимум	II максимум
E_a, eV	0.5	0.46	0.95–1.25
ω, Hz	$6.5 \cdot 10^3$	$6.31 \cdot 10^3$	$2.24 \cdot 10^8$
τ, s	$1.4 \cdot 10^7$	$1.27 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^8$

Таблица 2. Пьезоэлектрические, механические, электрофизические и электромеханические параметры микропьезокомпозиита ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М

Параметры	Пьезокомпозиаты	
	ПЭВП–50 vol.% ПКР-7	ПЭВП–0.4 vol.% SiO ₂ –49.6 vol.% ПКР-7М
ϵ_{33}/ϵ_0	100	140
K_{31}	0.15	0.22
K_{33}	0.25	0.38
$d_{31}, 10^{12} \text{C/N}$	50	80
$d_{33}, 10^{12} \text{C/N}$	89	150
Q_m	16	96
$Y, 10^{-10} \text{ Pa}$	1.6	8.6
$\text{tg } \delta \cdot 10^2; E = 5 \cdot 10^3 \text{ V/m}$	0.145	0.06
$(d_{31}Y)^2, (\text{Kl/m}^2)^2$	0.64	47.5
$K_{31}^2 Q_m$	0.36	4.7
$K_{33}^2 / \text{tg } \delta$	43	240
$K_{31}^2 Q_m \epsilon_{33}/\epsilon_0$	36	658
Диаметр пьезоэлемента, 10^{-3} m	20	20
Толщина пьезоэлемента, 10^{-6} m	250	250
Диаметр пьезочастиц, 10^{-6} m	160–200	160–200
Диаметр наночастиц, 10^{-9} m	50–70	50–70
Структура пьезофазы	Тетрагональная	Тетрагональная
Структура наночастиц SiO ₂	Аморфная	Аморфная

ционного тока композиции ПЭВП–ПКР-7М совпадает по величине с энергией активации максимума деполяризованного тока чистого полимера. Это говорит о том, что эти максимумы обусловлены молекулярными процессами одного материала.

Отметим также, что энергия активации, соответствующая первому максимуму, практически не зависит от состава и структуры пьезоэлектрических частиц, используемых в качестве диспергатора композита. Это также указывает на то, что первый максимум спектра термополяризованного тока обусловлен молекулярными процессами полимерной фазы, структура которой не формируется под влиянием пьезокерамических частиц, т.е. молекулярными процессами приповерхностного слоя (рис. 2).

Второй максимум в спектрах термодеполяризованного тока обусловлен релаксацией заряда в полимерной фазе, структура которого формируется под влиянием пьезоэлектрических частиц, где молекулярные процессы заметно ограничены. По этой причине температура возникновения второго максимума заметно больше по сравнению с температурой возникновения первого максимума (рис. 3). Растут параметры ω и τ и энергия активации электронных и молекулярных процессов, формирующих второй максимум, приведенные в табл. 1. Таким образом, при тщательном подборе режимов растворения (температура, время и тип растворителя) существует возможность, не разрушая физическую структуру полимер–пьезокерамическая частица (объем 2, рис. 2), растворить приповерхностную полимерную фазу (объем 1, рис. 2) и осуществить следующие технологические процессы, содействующие созданию нового класса пьезоэлектрических материалов на основе ги-

брида матричных нано- и микрокомпозитов, состоящих из полимеров, наноразмерной SiO₂ и микроразмерной пьезокерамики:

- в среде толуола при температуре меньше температуры возникновения первого максимума (T_1) спектра термодеполяризованного тока осуществить растворение приповерхностной полимерной фазы пьезокомпозитного элемента (рис. 2, объем 1);

- ввести наночастицы (40–70 nm) SiO₂ в раствор полимерной фазы и обеспечивать их равномерное распределение в растворителе;

- предотвратить процесс мобилизации наночастиц;

- осуществить химическое осаждение растворенного полимера с наночастицами на поверхность пьезокерамического композита с удалением молекулы толуола;

- осуществить горячее прессование пьезокомпозитного элемента между диэлектрическими пуансонами из тефлона при температуре, близкой к температуре формирования второго максимума спектра термодеполяризованного тока, и, следовательно, получить наномикрогибридный пьезоэлектрический элемент.

Как уже было отмечено, что чем будет больше температурная разность между температурами возникновения максимумов в спектре термодеполяризованного тока композита ($\Delta T = T_2 - T_1$), тем более точно можно оптимизировать технологические режимы получения нано- и микрогибридных пьезоэлектрических композитов.

Наши исследования показали, что внедрение специальной технологии наноразмерной частицы SiO₂ в композит полиэтилен–ПКР-7М привело к значительному улучшению свойств преобразователя на его основе, таких как модуль упругости, механической добротности

(табл. 2), электромеханических, зарядового состояния (рис. 4) и диапазона частотной зависимости выходного сигнала в режиме излучения упругих волн (рис. 5).

Хорошо распределенные в полиэтиленовом приповерхностном слое композита наночастицы SiO₂ заставляют полимерные цепочки вести себя как более длинные или более высокомолекулярные цепочки. Полимерная фаза в приповерхностном слое оказывается намного прочнее (высокий модуль упругости), чем можно ожидать в случае микрокомпозита. Высокие механические свойства гибридных пьезокомпозитов проявляются в изменении пьезоэлектрических, электромеханических и электрических характеристик, которые в конечном итоге приводят к заметному росту, величины зарядового состояния (величина межфазного заряда, температура его релаксации, рис. 4) и электроакустического сигнала (рис. 5). Обращает на себя внимание эффект отсутствия первого максимума в спектре термостимулированного деполяризационного тока гибридного нано- и микропьезокомпозита полимер-SiO₂-ПКР-7М. В спектре термостимулированного тока наблюдается один максимум, причем температура появления его заметно перемещается в сторону высоких температур. Отсутствие первого максимума и перемещение температуры формирования второго максимума в сторону высоких температур непосредственно связаны с наноструктурированием полимерной фазы наночастицами SiO₂, приводящим к заметному ограничению молекулярных движений макромолекул полимерной фазы. По этой причине растут модуль упругости, механическая добротность (табл. 2) и температура релаксации зарядов, стабилизированных на границе полимер-пьезокерамика в процессе электротермополяризации (рис. 4). Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что для гибридных нано- и микропьезокомпозитов величина зарядов, стабилизированных на границе раздела фаз при поляризации, заметно растет и, следовательно, растут d_{ij} и K_{ij} [8,9,11]. Эффект роста пьезоэлектрических, механических и электромеханических параметров в гибридных пьезокомпозитах более ярко выражается в росте величины выходного

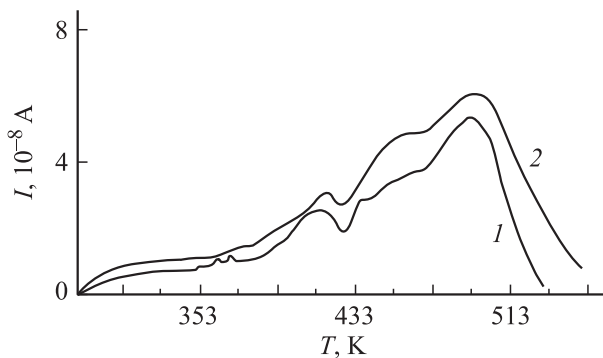


Рис. 4. Спектры термостимулированных деполяризационных токов гибридных нано- и микропьезокомпозитов ПЭВП + SiO₂ + ПКР-7М. 1 — ПЭВП + 0.2 vol.% SiO₂ + 49.8 vol.% ПКР-7М; 2 — ПЭВП + 0.4 vol.% SiO₂ + 49.6 vol.% ПКР-7М. $E_n = 3.6$ MV/m; $T_n = 383$ K; $t_n = 0.5$ h.

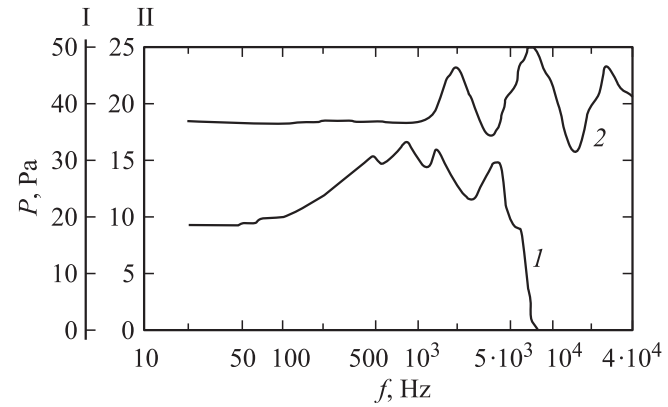


Рис. 5. Амплитудно-частотные характеристики выходного акустического сигнала в паскалях (Pa) электроакустических преобразователей на основе микропьезокомпозита ПЭВП + 50 vol.% ПКР-7М и гибридного нано- и микропьезокомпозита ПЭВП + 0.4 vol.% SiO₂ + 49.6 vol.% ПКР-7М. 1 — для микропьезокомпозита ПЭВП + 50% ПКР-7М (шкала I) напряжение возбуждения $U = 25$ V; 2 — для гибридного нано- и микропьезокомпозита ПЭВП + 0.4 vol.% SiO₂ + 49.6 vol.% ПКР-7М (шкала II) напряжение возбуждения $U = 5$ V. Условия поляризации пьезокомпозитных элементов: $E_n = 3.6$ MV/m; $T_n = 383$ K; $t_n = 0.5$ h.

сигнала и расширении частотного диапазона излучения упругих волн электроакустического преобразователя на их основе (рис. 5).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- 1) обогащенный полимером приповерхностный слой микропьезокомпозитного элемента является областью погашения акустических волн;
- 2) низкие значения электромеханических $((d_{ij}Y)^2, K_{ij}, K_{ij}^2 Y)$ и механических (Q_M, Y) характеристик микропьезокомпозитов обусловлены наличием у них приповерхностного полимерного слоя;
- 3) диспергирование приповерхностного полимерного слоя пьезокомпозитов наноразмерными частицами позволяет в широких пределах целенаправленно варьировать пьезоэлектрические, электромеханические и механические характеристики пьезоэлектрических композитов;
- 4) на основе гибрида полимерных матричных микропьезокомпозитов и нанокомпозитов можно создать новый класс пьезоэлектрических материалов и их преобразователей с высокими электромеханическими характеристиками;
- 5) предложена новая технология стабилизации и иммобилизации наночастиц в полимерной фазе, основанная на создании локальных активных центров, осуществляемая кристаллизацией композитов в условиях одновременного воздействия температуры и плазмы электрического разряда;
- 6) оптимизировать технологию осаждения наноструктурированной полимерной фазы в растворе на поверхности пьезокомпозитной подложки.

Заключение

В заключение необходимо отметить, что предлагаемые данные о возможности создания нового класса пьезокомпозитных материалов на основе гибрида матричных нано- и микрокомпозитов являются результатами начальной стадии исследования. Следует оптимизировать технологические режимы получения матричного наноструктурированного полимера и микрокомпозитов и их гибридов, а именно

— определить оптимальное содержание и распределение наночастиц SiO_2 в поверхностном слое композита;

— оптимизировать режимы модификации отдельных фаз и кристаллизации композитов в условиях действия плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе с целью создания центров локализации и равномерного распределения наночастиц SiO_2 в поверхностном полимерном слое композита;

— использовать в качестве нанофазы различные металлические, диэлектрические и сегнетопъезокерамические частицы;

— исследовать влияние кристаллохимических и кристаллофизических свойств полимерной и пьезокерамической фаз на пьезоэлектрические характеристики гибридных пьезокомпозитов;

— разработать на основе гибридных пьезокомпозитов сенсоры и энергоемкие преобразователи различных назначений.

Список литературы

- [1] Тополов В.Ю., Панич А.Е., Курбанов М.А. // Нано- и микросхемная техника. 2006. № 1. С. 34–38.
- [2] Ермакин В.В., Панич А.Е., Смотраков В.Г., Курбанов М.А. // Тез. межд. науч.-практ. конф. „Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектр. приборостроения и технологий“. Пьезотехника. Ростов-на-Дону, 2005. С. 234–239.
- [3] Zhang Q.M., Geng X. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 10. P. 6014.
- [4] Глушанин С.В., Тополов В.Ю. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 15. С. 15.
- [5] Smau J.E., Cesarano J.I., Tuttle A.B., Lewis J.A. // J. Appl. Phys. 2002. Т. 92. N 10. P. 6119.
- [6] Курбанов М.А., Керимов М.К., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // ВМС. Сер. Б. 2006. Т. 48. Вып. 10. С. 1892.
- [7] Керимов М.К., Курбанов М.А., Ашаев Ф.Г., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 4. С. 686.
- [8] Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 5. С. 877.
- [9] Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Керимов Э.А., Алиев Х.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 6. С. 1154.
- [10] Нуриев М.А. // Автореф. канд. дис. Баку, 2004. 21 с.
- [11] Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 7. С. 63.
- [12] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы. М.: Мир, 1981. 735 с.

- [13] Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь. 1989. 288 с.
- [14] Свердлин Г.М. Гидроакустические преобразователи и антенны. Л.: Судостроение, 1980. 232 с.
- [15] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- [16] Чвалун С.Н. // Природа. 2000. Т. 7. С. 22–30.
- [17] Суздаев И.П. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. 592 с.
- [18] Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
- [19] Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003. 288 с.
- [20] Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Электретные пластмассы: Физика и материаловедение. Минск: Наука и техника, 1987. 231 с.
- [21] Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981. 152 с.