

05

Новая технология создания пьезокомпозитных материалов с высокими пьезоэлектрическими и электромеханическими свойствами

© М.К. Керимов, М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева,
Г.М. Гейдаров, Г.Г. Алиев

Институт физики НАН Азербайджана, Баку
E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

Поступило в Редакцию 6 августа 2008 г.

Предложена новая технология получения пьезоэлектрических композитов с высокими пьезоэлектрическими и электромеханическими свойствами, заключающаяся в кристаллизации композитов при совместном воздействии плазмы электрического разряда и температуры (плазмотермокристаллизация).

PACS: 77.84.Lf, 77.65.-j

Пьезокомпозитные материалы полимер–пьезокерамика с типом связности 0–3, представляющие собой керамический порошок (диспергатор), равномерно распределенный в полимерной матрице (дисперсионная среда), являются наиболее эффективными пьезокомпозитами, предназначенными для создания различных преобразователей, работающих в режиме прямого пьезоэлектрического эффекта. Для этой цели необходимо, чтобы пьезокомпозитный элемент обладал высоким значением пьезомодуля (d_{ij}), коэффициента электромеханической связи (K_{ij}) и пьезочувствительности ($g_{ij} = d_{ij}/\epsilon_0\epsilon_{ij}$). Нет сомнения, что пьезокомпозиты на основе полярных полимеров, диспергированных пьезочастицами, представляют интерес и как преобразователи электрических сигналов в упругие волны [1–3]. Для этой области применения необходимо, чтобы пьезокомпозит обладал максимальным значением электромеханических параметров $K_{31}^2 Q_M$ (пьезоэлектрическая добротность), $(d_{31} Y_{11}^E)^2$ (удельная акустическая мощность), отношения $K_{ij}^2 / \tan \delta$ (электромеханический коэффициент полезного действия), механической

добротности Q_M , модулем Юнга Y_{11}^E и минимальными механическими (Q_M^{-1}) и диэлектрическими ($\text{tg } \delta$) потерями [3].

В данной работе впервые предлагается плазменная технология кристаллизации композитов полимер-пьезокерамика, позволяющая изменить электронное состояние границы раздела фаз, обеспечить интенсивное окисление полимерных макромолекул, повысить взаимодействие между сильноокисленной полимерной цепью и пьезокерамической частицей.

Рассмотрены композиты на основе керамической фазы PbZrO_3 – PbTiO_3 – $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3$ – $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ и термопластичной фторполимерной матрицы поливинилиденфторида Ф2МЭ (производства АОО „Пластполимер“, Санкт-Петербург). Структура (ромбоэдрическая Rh, тетрагональная T и гетерогенная Rh+T) пьезофазы семейства цирконата-титаната свинца (ЦТС) варьирована путем изменения концентрации компонента PbTiO_3 [4]. Использован пьезокерамический наполнитель со средним размером частиц $200 \mu\text{m}$. Пьезокерамические элементы со степенью наполнения пьезокерамической фазы 30–60 vol.% получены методом горячего прессования. Гомогенная смесь из порошков пьезокерамики и полимера формовалась в виде дисков диаметром 30 mm и высотой $250 \mu\text{m}$. Для композитов на основе полимерной фазы Ф2МЭ температура, время и давление формовки составляли 530–590 K, 0,25 h и 30–100 МПа соответственно. Поляризация металлизированных образцов проводилась в воздухе приложением постоянного электрического поля напряженностью (E_p) от 1 до 6 MV/m при температуре (T_p) 353–420 K. Время поляризации (t_p) выбрано 0,5 h. Пьезомодуль композитов определен в квазистатическом режиме с точностью 10%. Параметры K_{ij} , Q_M , Y_{11}^E измерены методом резонанса и антирезонанса [5] с точностью 5, 10 и 1,5% соответственно.

Метод кристаллизации при одновременном воздействии плазмы электрического разряда и температуры заключается в нагревании изделия до температуры плавления, выдержке его при этой температуре в течение 5–10 min и, не снимая действие разряда, с последующим охлаждением до температуры кристаллизации полимерной фазы со скоростью 0,5–4 K/min с целью направленного изменения химической (окисление) и физической (надмолекулярная) структур полимерной матрицы композита полимер–пьезокерамика. Температура плавления композита определялась по температуре третьего пика спектра тока термодеполяризации (рис. 1, кривая 2). Нижний предел температурного

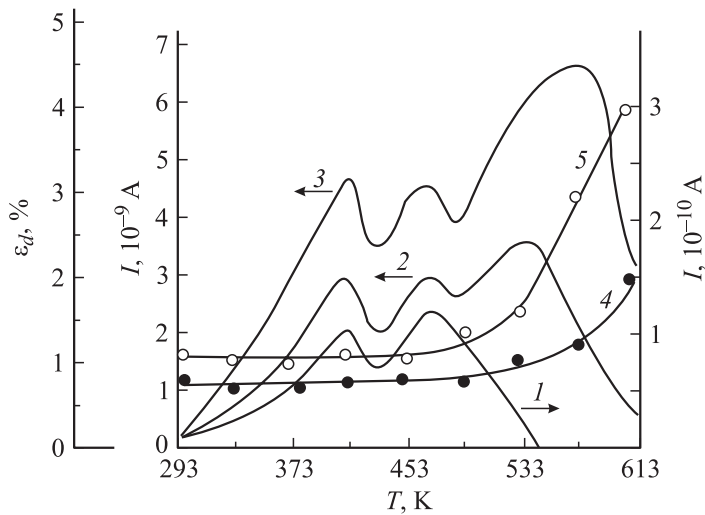


Рис. 1. Температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации (ТДС) (1, 2, 3) и деформации ε_d (4, 5) композита $\Phi 2MЭ + PbZrO_3 - PbTiO_3 - PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3 - PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$. 1 — $\Phi 2MЭ$; 2 — термокристаллизованный композит; 3 — плазмотермокристаллизованный композит; 4 — термокристаллизованный композит; 5 — плазмотермокристаллизованный композит.

интервала кристаллизации определяется по началу заметного роста деформации (рис. 1, термомеханическая кривая 4) композитов. Продолжительность кристаллизации ограничивалась насыщением оптической плотности кислородосодержащих групп (например, $C=O$), появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита в результате действия электрического разряда, и изменялась в пределе от 15 до 30 min. В качестве основных параметров разряда выбраны энергия (W) и переносимый заряд (q) отдельных микрозарядов [6]: $W = 0.98 \cdot 10^{-6} J$, $q = 0.22 \cdot 10^{-9} C$. Разряд инициирован в газовой среде (толщиной $2 \cdot 10^{-3} m$) системы диэлектрик–воздух–композит (барьерный разряд) под действием напряжения частотой 50 Hz и амплитудой $10^4 V$.

На рис. 2 приведены электромеханические и пьезоэлектрические характеристики термо- и плазмотермокристаллизованных композитов. Сопоставление параметров указанных пьезокомпозитов показывает, что

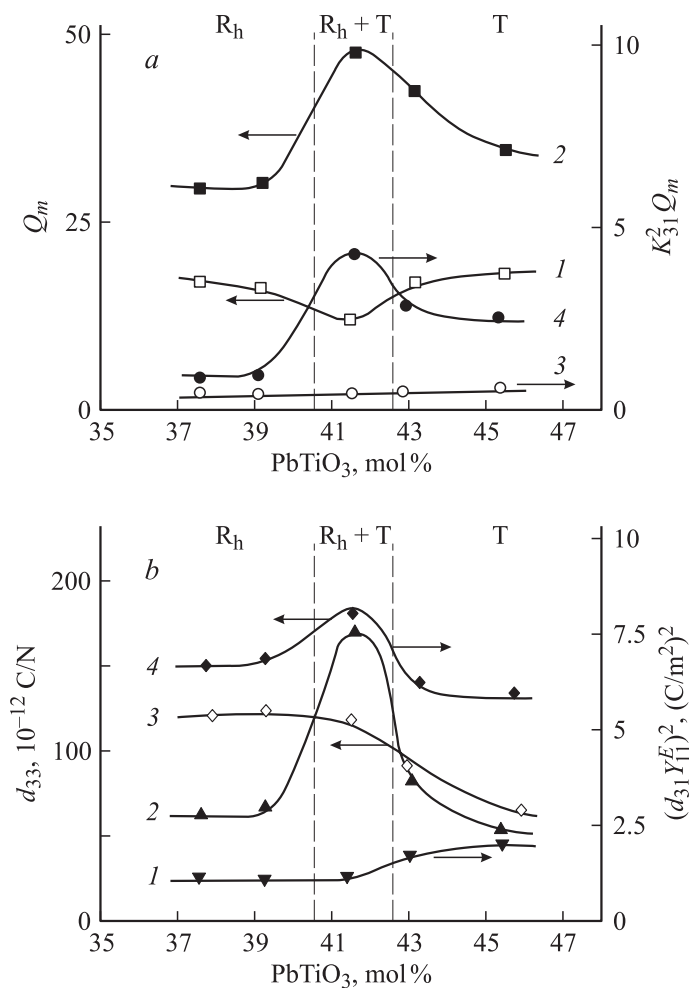


Рис. 2. *a* — зависимости механической Q_M (2, 2) и электромеханической $K_{31}^2 Q_M$ (3, 4) добротностей от концентрации компонента $PbTiO_3$ пьезофазы термокристаллизованного (1, 3) и плазмотермокристаллизованного (2, 4) композита; *b* — зависимости пьезоэлектрического d_{33} (1, 2) и электромеханического $(d_{ij} Y_{11}^E)^2$ (3, 4) параметров от концентрации компонента $PbTiO_3$ пьезофазы термокристаллизованного (1, 3) и плазмотермокристаллизованного (2, 4) композита $\Phi 2MЭ + PbZrO_3 - PbTiO_3 - PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O_3 - PbW_{1/2}Mg_{1/2}O_3$.

композиты, кристаллизованные в условиях совместного воздействия плазмы электрического разряда и температуры для всех структур, обладают высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими свойствами. В большинстве случаев параметры плазмотермокристаллизованных композитов имеют максимумы не в ромбоэдрической Rh или тетрагональной T фазе, как в случае термокристаллизованных, а смещены в область морфотропного фазового перехода (МФП) (рис. 2). Это показывает, что плазмотермокристаллизация может смещать положения максимумов параметров Q_M , d_{33} , $K_{31}^2 Q_M$, $(d_{31} Y_{11}^E)^2$, $K_{ij}^2 / \text{tg } \delta$ в область МФП, значительно увеличивая при этом их величину во всех значениях концентрации компонента PbTiO_3 пьезофазы.

Рассмотрим полученные в данной работе конкретные экспериментальные результаты, которые позволяют в некоторой мере раскрыть механизм полученного эффекта. Если межфазные взаимодействия, определяемые физико-химической структурой и поверхностным состоянием фаз (полимер и пьезочастица), при плазмотермокристаллизации растут и степень роста зависит от структуры пьезофазы, то можно сделать вывод о том, что по-разному формируется структура межфазного слоя в зависимости от концентрации PbTiO_3 и этот слой по-разному реагирует на воздействие электрического разряда. Показателем роста межфазного взаимодействия является заметное отличие токов термостимулированной деполяризации (ТСД) (рис. 1, кривые 2, 3) и термомеханических кривых (рис. 1, кривые 4, 5) термокристаллизованных и плазмотермокристаллизованных композитов. Естественно полагать, что усиление межфазных взаимодействий будет сопровождаться уменьшением подвижности макромолекул полимерной матрицы на границе раздела фаз. Это приводит к смещению максимума третьего пика спектра ТСД плазмотермокристаллизованных композитов. Такой же эффект получается при сопоставлении термомеханических кривых композитов: температура заметного роста деформации плазмотермокристаллизованных композитов смещается в сторону высоких температур.

По изменениям ИК-спектра композита $\Phi 2\text{M}\Theta + 30 \text{ vol. \% PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ можно заключить, что непосредственное воздействие плазмы электрического разряда приводит к образованию в полимерной фазе гидроксильных (ОН) и карбонильных (С=О) групп, а действие активных газообразных соединений разряда ведет к появлению полос продуктов реакций с озоном, атомарным кислородом и окисями азота.

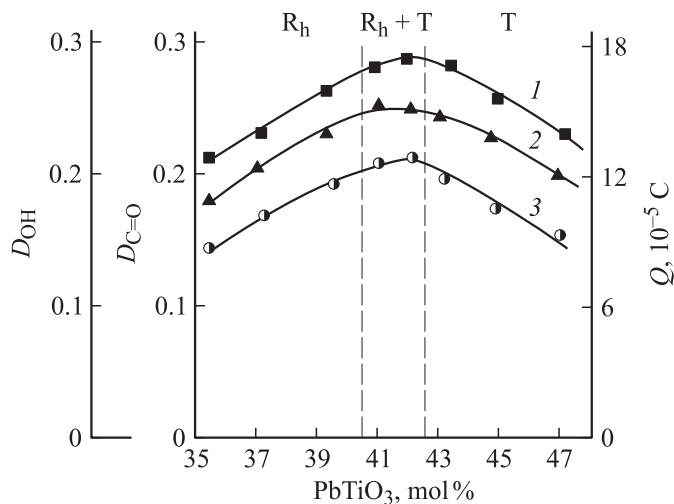


Рис. 3. Зависимости граничного электрического заряда (1), оптической плотности ИК-поглощения карбонильных С=О (2) и гидроксильных ОН (3) групп матрицы Ф2МЭ от концентрации компонента PbTiO₃ пьезофазы композита Ф2МЭ+30% vol. PbZrO₃-PbTiO₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃-PbW_{1/2}Mg_{1/2}O₃.

На рис. 3 приведены изменения оптической плотности ИК-поглощения ОН и С=О групп (показатели окисления макромолекул) полимерной матрицы в зависимости от концентрации компонента PbTiO₃. Видно, что окисление полимерной фазы при плазмотермокristаллизации наиболее сильно выражено для композитов на основе пьезокерамики гетерогенной структуры (Rh + T + промежуточная фаза) [7,8]. Сложная морфология этой пьезофазы, по-видимому, обуславливает интенсивное окисление полимерной матрицы при плазмотермокristаллизации и создает условие для возникновения сильного локального поля на пьезочастицах на границе полимер-пьезокерамика при электротермополяризации. Экспериментальными показателями возникновения сильного локального электрического поля на границе раздела фаз для плазмотермокristаллизованных композитов с гетерогенной пьезофазой являются полученные нами ТСД спектры (рис. 1, кривые 2, 3) и концентрационные зависимости величины граничного заряда (рис. 3, кривая 1). Из рис. 3 видно, что величина граничного

заряда достигает максимального значения в области морфотропного фазового перехода. Если исходить из того фундаментального понятия, что всякие изменения физической и химической структур полимерной фазы будут сопровождаться возникновением в квазизапрещенной зоне полимера локальных уровней, то вариацией концентрации и энергии активации этих уровней можно целенаправленно регулировать электронное состояние границы раздела фаз [9–12], приводящее, в свою очередь, к увеличению пьезоэлектрических и электромеханических свойств композитов. Если плазмотермокристаллизация композита с пьезофазой гетерогенной структуры ($R_h + R +$ промежуточная фаза) сопровождается формированием более чувствительного к действию электрического разряда межфазного слоя, то можно полагать, что в квазизапрещенной зоне полимерной фазы возникают высокие по концентрации и энергии активации локальные уровни из-за интенсивного окисления (увеличения электроотрицательности) макромолекулы полимера (рис. 3, кривые 2, 3).

Отметим, что более точное определение механизма влияния структуры пьезофазы в области морфотропного перехода на электронные состояния, электрофизические и физико-механические свойства границы полимер–пьезочастица в композите при плазменной кристаллизации остается предметом исследования. При этом необходимо изучить атомную структуру межфазных границ и природу граничных дефектов, являющихся центрами локализации граничных зарядов. Однако многочисленные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что в процессе плазмотермокристаллизации в композитах с пьезофазой гетерогенной структуры между фазами формируется слой с высокими зарядовым состоянием и межфазными взаимодействиями, что весьма важно для создания технологии более высокоэффективных активных и нанокompозитов.

Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с. (*Lines M.E., Glas A.M. Principle and application of Ferroelectrics and Related Materials: Clarendon, Oxford, 1979*).
- [2] Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения. М.: Мир, 1981. 527 с. (*Barfoot J.C., Taylor G.W. Polar Dielectrics and their Applications, Macmillan Press. London, 1979*).

- [3] Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.
- [4] Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезоэлектрические материалы. Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. 145 с.
- [5] Окадзаки К. Пособие по электротехническим материалам. М.: Энергия, 1979. 431 с.
- [6] Багиров М.А., Курбанов М.А., Шкилев А.В. // ЖТФ. 1971. Т. 34. В. 6. С. 25.
- [7] Багиров М.А., Бурзиев К.С., Курбанов М.А. // ЖТФ. 1979. Т. 49. В. 2. С. 30.
- [8] Демченко О.А., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Турик А.В., Разумовская О.А., Дудкина С.И. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 3. С. 62.
- [9] Керимов М.К., Курбанов М.А., Агаев Ф.Г., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 4. С. 686.
- [10] Керимов М.К., Керимов Э.А., Мусаева С.Н., Панич А.Е., Курбанов М.А. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 5. С. 877.
- [11] Курбанов М.А., Керимов М.К., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // ВМС. Сер. Б. 2006. Т. 48. № 10. С. 1892.
- [12] Курбанов М.А., Мусаева С.Н., Керимов Э.А. // ВМС. Сер. Б. Т. 46. № 12. С. 2100.