

Пьезоэлектрические композиты с высокой устойчивостью пьезомодуля к воздействиям механического и температурного полей

© Г.А. Мамедов*, А.Е. Панич**, М.А. Курбанов, И.С. Султанамедова,
А.А. Мехтили***, Ф.Ф. Яхьяев, Ф.Н. Татардар

Институт физики НАН Азербайджана

Баку, Азербайджан

* Азербайджанский технический университет,

Баку, Азербайджан

** Ростовский государственный университет,

Ростов-на-Дону, Россия

*** ООО TRAST-T.S,

Баку, Азербайджан

E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Поступила в Редакцию 22 июля 2009 г.

В окончательной редакции 23 октября 2009 г.)

Предложены новые технологии повышения устойчивости пьезоэлектрического модуля d_{ij} композитов полимер–сегнетопьезокерамика к воздействию механического напряжения и температуры. Показано, что уменьшение электроотрицательности катионов или же ковалентности связи катион–кислород пьезофазы и осуществление циклической электротермополяризации и кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда приводят к увеличению устойчивости пьезоэлектрического модуля композитов полимер–пьезоэлектрическая керамика при механическом и температурном воздействиях. Предложен возможный механизм эффекта расширения диапазона устойчивости d_{ij} посредством кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда, уменьшения степени ковалентности связи катион–кислород пьезофазы и осуществления циклической электротермополяризации пьезоэлектрических композитов.

1. Введение

Практически во всех областях промышленности используются пьезоэлектрические и пьезоэлектрические измерительные преобразователи: в машиностроении и самолетостроении для регистрации вибрации, сил и моментов, ударных ускорений в процессе испытания и эксплуатации машин различных назначений [1–13]. Пиро- и пьезоэлектрические измерительные средства, в частности пьезокомпозитные, широко применяются для медицинской диагностики благодаря их высокой чувствительности [6–8,11,12], большой точности [6,7,12], акустической согласованности с биологическими объектами [1,6–9], высокой механической прочности [7,12] в широкой полосе частот измеряемых процессов (от долей Герца до 250 kHz [6–8,11,12]), простоте, удобству эксплуатации и малой стоимости изготовления [8,12]. Необходимо отметить, что эксплуатация пиро- и пьезоэлектрических преобразователей в различных условиях и режимах выявила их достоинства и недостатки, определила по-новому задаваемые требования к ним и нацелила на их совершенствование. Последнее осуществляется прежде всего за счет целенаправленной вариации электромеханических свойств и структуры пьезоэлектрического материала [14–16]. Известно, что причины изменения параметров пьезоэлектрических материалов под действием механического напряжения заключаются в перестройке со временем неустойчивых доменов

пьезофазы, переориентации их относительно направления поляризации и повороте вектора поляризации на угол 90 и 71° в зависимости от структуры элементарной ячейки [14–16]. Изменения необратимы и ускоряются при циклических температурных и механических воздействиях. В измерительных преобразователях во избежание погрешностей нагрев пьезокерамических и пьезокомпозитных материалов не следует доводить до температуры, близкой к фазовому переходу отдельных фаз. Поэтому необходимо увеличивать температуру фазового перехода и релаксационных явлений пьезоматериалов. По мере приближения к температуре фазового перехода зависимость пьезоэлектрических параметров от температуры становится более нелинейной. Этот вопрос более остро стоит для композитных пьезоматериалов, так как они состоят из резко различающихся по температуре фазового перехода фаз (полимер и сегнетопьезокерамика). Температура фазового перехода полимеров меньше, чем у сегнетопьезокерамик. Увеличение температуры фазового перехода пьезокомпозитов является весьма актуальной проблемой и во многом определяет эффективность преобразователей на их основе. Увеличение температуры фазового перехода полимерной матрицы композитов возможно в основном при повышении межфазных взаимодействий, ограничивающих подвижность макромолекул, путем усиления химических связей между полимером и поверхностью пьезокерамических частиц и создания сильно полярных центров, в частности

кислородных центров в полимерной фазе [17–25]. Кроме того, обратимость пьезоэлектрических свойств композитов после прекращения действия механического и температурного полей определяется возвращением деполяризованных (возмущенных) доменов пьезокерамической фазы в исходное положение под действием поля стабилизированных на локальных уровнях квазизапрещенной зоны полимерной матрицы зарядов. Следовательно, предел устойчивости пьезоэлектрического модуля к воздействию механического и температурного полей определяется и стабильностью зарядов, стабилизированных при электротермополяризации на локальных уровнях квазизапрещенной зоны полимерной фазы, к действию указанных факторов. Стабильность этих зарядов, как известно, непосредственно определяется энергией их активации. Полагаем, что целенаправленной вариацией концентрации локальных уровней с высокой энергией активации в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, изменением электроотрицательности катионов пьезофазы и кристаллизацией композитов в условиях одновременного воздействия температуры и плазмы электрического разряда можно более эффективно осуществить усиление межфазных взаимодействий и, следовательно, расширить область стабильности пьезоэлектрических свойств пьезокомпозитов к воздействиям механического и температурного полей.

Цель представленной работы — разработка технологии создания пьезоэлектрических композитов с высокой стабильностью температурного и механического воздействий.

2. Методика эксперимента

Рассмотрены композиты на основе пьезокерамик ПКР-3М (ромбоэдрическая, $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3\text{—PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{—PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{—MnO}_2$), ПКР-7М (тетрагональная, $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3\text{—PbNb}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3\text{—PbSb}_{3/4}\text{Li}_{1/4}\text{O}_3\text{—S}_2\text{O}$) и термопластических полимеров (поливинилиденфторид ПВДФ, полиэтилен высокой плотности ПЭВП). Структура (ромбоэдрическая Rh , тетрагональная T) пьезофазы варьирована путем изменения концентрации компонента PbTiO_3 [14]. Выбор полимерной фазы определяется ее способностью сформировать на границе полимер—пьезокерамика слой с высоким электронным состоянием, обеспечивать эффективную поляризацию пьезочастиц и повышенные межфазные взаимодействия различной природы. Использован пьезокерамический наполнитель со средним размером частиц $200\ \mu\text{m}$. Пьезокомпозитные элементы со степенью наполнения пьезокерамической фазы 30–60 vol.% получены методом горячего прессования. Из гомогенной механической смеси порошков пьезокерамики и полимера формировался пьезокомпозитный элемент в виде дисков диаметром 30 mm и высотой $250 \cdot 10^{-3}\ \text{mm}$. Для композитов на основе ПВДФ или ПЭВП области температур и давления формирования

соответственно составляли 500–600 К и 30–100 МПа. Время прессования после достижения выбранной температуры равно 0.25 h. Поляризация металлизированных образцов композита проводилась в воздухе при приложении постоянного электрического поля напряженностью E_p от 1 до 6 MV/m при температуре $T_p = 353\text{—}420\ \text{K}$, время поляризации t_p выбрано равным 0.5 h. Пьезоэлектрический модуль композитов определен в квазистатическом режиме с точностью 10%. Технология и условия кристаллизации при одновременном воздействии плазмы электрического разряда и температуры подробно описаны в [18,19]. Межфазные взаимодействия в исследуемых композитах определяются активностью поверхности сегнетопьезокерамических частиц и электроотрицательностью макромолекул полимера. Осуществление кристаллизации композитов в условиях действия плазмы электрического разряда приводит к интенсивному окислению макромолекул и, следовательно, росту их электроотрицательности. Продолжительность плазменной кристаллизации ограничивалась насыщением оптической плотности кислородсодержащих групп (например, C=O), появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита в результате действия электрического разряда, и изменялась от 15 до 30 min. Барьерный разряд инициирован в газовой среде (толщиной 1.5 mm) системы диэлектрик—газ (воздух)—композит под действием напряжения частотой 50 Hz и амплитудой $10^4\ \text{V}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Если изменение параметров пьезоэлектрика от внешних полей (температурного, механического и электрического) является реверсивным, т.е. при возврате указанных полей к исходной величине параметры материала восстанавливаются без гистерезиса, то можно считать, что такой пьезоэлектрический материал является более эффективным. Соответствие выходного электрического сигнала измеряемой величине предполагает пропорциональность генерируемого пьезопреобразователем заряда Q механическому напряжению σ , т.е. $Q = d_{ij}\sigma$, где d_{ij} — пьезомодуль пьезоэлемента. Пьезоэлектрическим материалам присуща и нелинейная зависимость между зарядом Q (поляризуемостью P) и σ [6–9,14], которая имеет сложный характер, поскольку при механическом нагружении нелинейно меняются d_{ij} , диэлектрическая проницаемость ϵ_{ij} и упругие коэффициенты. Поэтому пьезоэлектрические свойства полярных полимеров, пьезокерамик и композитов линейны только в ограниченной области температурных и механических воздействий. Полученные эксперименты показывают, что зависимость между Q и σ для пьезокерамик и пьезокомпозитов заметно различается, а именно динамический диапазон линейного участка функции $Q = f(\sigma)$ для композитных материалов шире (рис. 1). Пьезомодуль d_{33} для пьезокерамик с увеличе-

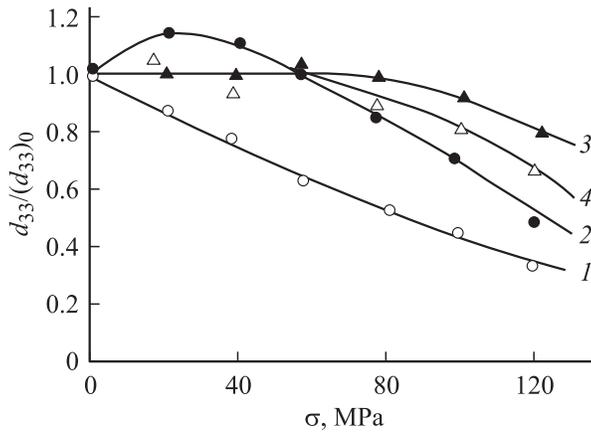


Рис. 1. Зависимость пьезомодуля d_{33} пьезокомпозитов и их пьезофазы от продольного сжатия. Для наглядности по оси ординат отложено отношение $d_{33}/(d_{33})_0$: 1 — для пьезокерамики ПКР-3М, 2 — для пьезокерамики ПКР-7М, 3 — для композита ПЭВП + ПКР-3М, 4 — для композита ПЭВП + ПКР-7М. Условия поляризации: $E_n = 3.5 \text{ MV/m}$, $T_n = 393 \text{ K}$, $t = 0.5 \text{ h}$. Продолжительность старения под действием механического напряжения $t_d = 10 \text{ h}$.

нием нагрузки в одних случаях сначала увеличивается, а затем, пройдя максимум, уменьшается (рис. 1, кривая 2); для другой пьезокерамики зависимость d_{33} от σ монотонно уменьшается (рис. 1, кривая 1). В случае пьезокомпозитов с пьезоэлектрической фазой ПКР-3М пьезомодуль d_{33} в зависимости от продольного сжатия сначала практически не изменяется и при достаточно высоком значении σ уменьшается (рис. 1, кривая 3). Такой характер изменения $d_{33} = f(\sigma)$ практически сохраняется для композита с пьезокерамикой ПКР-7М (кривая 4). Для наглядного построения графиков использовано отношение $d_{33}/(d_{33})_0$, где $(d_{33})_0$ — величина пьезомодуля при $\sigma = 0$.

Полученные многочисленные экспериментальные данные показывают, что после определенного значения σ (для исследованных нами композитов $\sigma \geq 80 \text{ МПа}$) отношение $d_{33}/(d_{33})_0 = f(\sigma)$ композитов уменьшается, причем степень уменьшения зависит от структуры, электрофизических и кристаллохимических характеристик пьезоэлектрической фазы: для композита на основе пьезофазы с относительно меньшим пьезомодулем, например пьезокерамики ПКР-3М (ромбоэдрическая структура, $d_{33} \approx 100 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$), отношение $d_{33}/(d_{33})_0$ плавно уменьшается; для композита с высоким пьезомодулем фазой, например ПКР-7М (тетрагональная структура, $d_{33} \approx 750 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$), отношение $d_{33}/(d_{33})_0$ более резко уменьшается. Раскрытие механизма этого интересного и достаточно сложного эффекта позволит разработать более эффективную технологию получения пьезокомпозитов. Ранними комплексными исследованиями поляризационных и релаксационных явлений в матричном композите полимер–пьезокерамика установлено, что зарядовое состояние полимерной фа-

зы играет определяющую роль в формировании пьезоэлектрического эффекта в нем, так как величина доменно-ориентационной (реориентационной) поляризации в частицах пьезофазы, ответственной за пьезосвойство и ее стабильность, определяется полем зарядов, стабилизированных в полимерной матрице на границе раздела полимера с пьезокерамикой [12,17–19,21–24]. А вероятность стабилизации носителей зарядов в полимерной матрице композита при электротермополяризации композита зависит от наличия локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной матрицы. От концентрации и энергии активации ионизованных локальных уровней квазизапрещенной зоны полимерной фазы зависит стабильность пьезомодуля композита к внешним воздействиям, в частности к механическому воздействию. Полагаем, что заметное уменьшение d_{33} композитов после определенной величины σ (рис. 1) непосредственно связано с опустошением ионизованных ловушек при сжатии или растяжении. Опустошение ионизованных уровней квазизапрещенной зоны полимерной фазы под действием механического возмущения сопровождается уменьшением электрического поля на границе раздела фаз и, следовательно, деполяризацией доменов пьезочастиц композита. При заданной величине механического напряжения σ степень опустошения локальных энергетических уровней квазизапрещенной зоны полимера, деполяризации доменов пьезофазы и уменьшение пьезомодуля d_{ij} композита определяются концентрацией энергетически глубоких ионизованных уровней (ловушек) квазизапрещенной зоны полимера на границе раздела полимер–пьезокерамика.

Нам также представляется, что в уменьшении отношения $d_{33}/(d_{33})_0$ могут играть немаловажную роль электромеханические эффекты, возникающие в пьезофазе при электротермополяризации и непосредственно зависящие от ее структуры и кристаллохимических параметров. Известно, что доменные повороты, отличные от 180° , сопровождаются изменением направления полярной оси и возникновением локального внутреннего напряжения в кристаллитах [14–16]. Степень возникновения внутреннего напряжения в случае 90° доменов (тетрагональная ячейка, ПКР-7М) больше, чем 71° (109°) доменов (ромбоэдрическая ячейка, ПКР-3М). Поэтому вероятность деполяризации 90° доменов под действием механического напряжения будет больше; следовательно, $d_{33}/(d_{33})_0$ будет меньше (кривые 3, 4 на рис. 1), хотя механодеполяризация происходит в поле граничных зарядов. Таким образом, в композитах с пьезофазой тетрагональной структуры (ПКР-7М), соответствующей относительно сегнетожесткому составу, решающую роль в уменьшении $d_{33}/(d_{33})_0$ в условиях действия механического напряжения, по видимому, играют как релаксация граничных зарядов, так и деполяризация доменов с относительно меньшей энергией активации, в частности 90° доменов тетрагональной структуры.

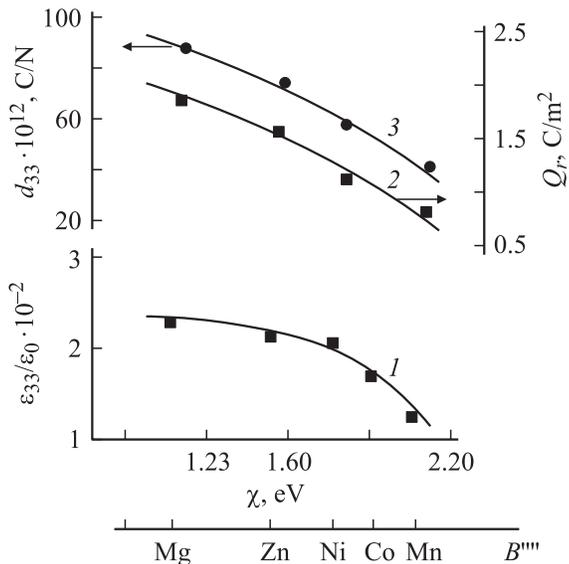


Рис. 2. Изменение параметров композита на основе ПЭВП в зависимости от электроотрицательности χ катионов — элементов B'''' пьезофазы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3-PbB'''_{1-\beta}B''''_{\beta}O_3$. 1 — диэлектрическая проницаемость композита ϵ_{33}/ϵ_0 , ϵ_0 — электрическая постоянная ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m), 2 — граничный заряд Q_r композита, 3 — пьезомодуль d_{33} композита. $E_n = 3.5$ MV/m, $T_n = 393$ K, $t = 0.5$ h.

Если нагрузки велики (например, для исследованных нами композитов $\sigma \geq 80$ МПа) и вызывают остаточные деформации пьезоэлемента, то происходят необратимая переориентация доменов, частичная деполаризация пьезофазы и релаксация граничных зарядов. Необходимо отметить, что необратимая переориентация доменов тесно связана с релаксацией граничных зарядов, причем чем выше их энергия активации, тем меньше вероятность необратимой переориентации доменов, так как последние находятся в поле граничных зарядов. Следовательно, необходимо увеличивать как концентрацию, так и энергию активации зарядов, стабилизированных на границе раздела фаз при электротермополяризации композитов. Такой результат можно получить с помощью циклической электротермополяризации и вариации кристаллохимических параметров пьезоэлектрической фазы (электроотрицательность ее катионов (B) и степень ковалентности $B-O$) композитов. Многокомпонентные пьезокерамические системы, которые мы использовали в качестве пьезофазы $PbTiO_3-PbZrO_3-PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3-PbB'''_{1-\beta}B''''_{\beta}O_3$ композита, отличаются друг от друга видом катионов B , входящих в сложные оксиды [14]. Систематизацию четырехкомпонентных систем в качестве пьезофазы композитов легко производить, оставляя постоянным один из сложных оксидов $PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3$ и изменяя $PbB'''_{1-\beta}B''''_{\beta}O_3$. В качестве катионов B'''' выбраны $Nb_{2/3}Mg_{1/3}$, $Nb_{2/3}Zn_{1/3}$, $Nb_{2/3}Ni_{1/3}$, $Nb_{2/3}Co_{1/3}$, $Nb_{2/3}Mn_{1/3}$, они рас-

положены по мере возрастания электроотрицательности их катионов B'''' [14,26,27]. На рис. 2 приведены параметры композитов в зависимости от электроотрицательности элементов B'''' . С увеличением электроотрицательности B'''' степень ковалентности $B''''-O$ растет. Видно, что с увеличением электроотрицательности B'''' монотонно уменьшаются параметры композитов (d_{33} , Q_r , ϵ_{33}). Это, как уже было отмечено выше, непосредственно определяется сопротивляемостью ионизованных при поляризации локальных энергетических уровней квазизапрещенной зоны полимерной фазы к воздействию механических напряжений, т.е. энергией активации нейтрализации полимерных ловушек механическим возмущением. Наряду с концентрацией локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы необходимо иметь большую глубину энергетического залегания ловушек. Данные, представленные на рис. 1 и 2, имеют большое значение как с точки зрения расширения температурной и механической областей устойчивости d_{33} , Q_r и ϵ_{33} , так и теоретически для раскрытия физико-технологических особенностей формирования пьезоэлектрического эффекта в композитах с учетом их структур и активационных эффектов при воздействии температурного, механического и электрического полей.

В связи с этим нами были исследованы спектры термостимулированного деполаризационного тока поляризованных пьезокомпозитов [17–19]. Спектры термостимулированного деполаризационного тока позволяют получить информацию о зарядовом состоянии границы раздела фаз и стабильности граничного заряда Q_r в зависимости от электроотрицательности катионов пьезофазы композита. Спектры термостимулированного деполаризационного тока для ПЭВП и композитов ПЭВП– $PbTiO_3-PbZrO_3-PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3-PbB'''_{1-\beta}B''''_{\beta}O_3$ приведены на рис. 3. Композиты различаются электроотрицательностью катионов пьезофазы: Mn (2.12 eV), Co (1.84 eV), Ni (1.56 eV), Zn (1.32 eV) и Mg (1.23 eV) или степенью ковалентности катион–кислород ($B''''-O$), т.е. Mn–O, Co–O, Ni–O, Zn–O и Mg–O. Спектр термостимулированного деполаризационного тока для ПЭВП имеет один максимум, а спектры ТСД для композитов — два максимума. Природа этих максимумов и их вклады в формирование пьезоэлектрического эффекта в композитах полимер–сегнетопьезокерамика подробно описаны в [12,17–19]. Можно полагать, что электронное состояние границы раздела фаз композита определяется кроме физико-химической структуры полимерной матрицы и составом сложных оксидов, входящих в четырехкомпонентные пьезофазы. Удобной в данном случае характеристикой, как нам кажется, является электроотрицательность (ЭО) элементов B'''' пьезофазы в соответствующей степени окисления [14,26]. ЭО можно использовать при оценке химической связи катионов пьезофазы и межфазных взаимодействий полимер–пьезоэлектрическая керамика. От характера этих факторов зависят структура и элек-

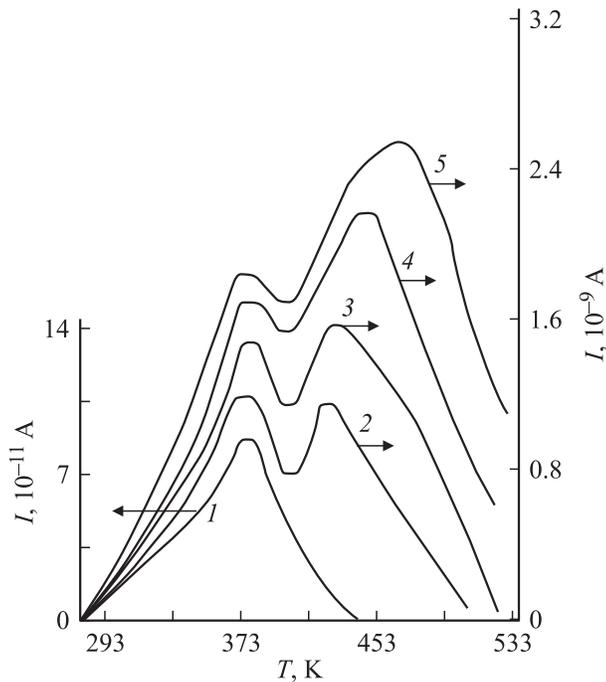


Рис. 3. Спектры термостимулированного депольризационного тока ПЭВП и композитов ПЭВП–PbTiO₃–PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃–PbNb_{2/3}B^{IV}_{1/3}O₃. 1 — для ПЭВП, 2–5 — для композитов на основе пьезофазы с катионом Mn (2), Ni (3), Zn (4) и Mg (5). Условия поляризации композитов: E_n = 4.5 MV/m, T_n = 393 K, t = 0.5 h, объемное содержание пьезофазы Φ = 50 vol.%.

тронное состояние межфазного слоя композита. Кроме того, о характере химической связи судят по разности ЭО составляющих элементов: с уменьшением этой разности возрастает степень ковалентности связи. Используя это фундаментальное понятие для рассматриваемой связи B^{IV}–O, можно сделать вывод о том, что возрастание степени ковалентности этой связи обусловлено возрастанием ЭО элемента (катиона) B^{IV}, так как при этом уменьшается разность между ЭО элементов B^{IV} и кислорода (B^{IV}–O). Полагаем, что с увеличением степени ковалентности связи B^{IV}–O заметно уменьшается взаимодействие между полимерными цепями и поверхностью пьезофазы, т. е. уменьшаются межфазные взаимодействия. Это в свою очередь сопровождается увеличением подвижности полимерных цепей в окрестности поверхности пьезокерамических частиц, уменьшается энергия активации зарядов, аккумулированных на границе раздела фаз, ограничивается область полимерной фазы, структура которой формируется под влиянием поверхности пьезочастиц. Указанные факторы очень хорошо отражены в спектрах термостимулированного депольризационного тока (рис. 3). На основе этих спектров можно сделать вывод о том, что использование в качестве пьезофазы сегнетопьезокерамики с катионами низкой электроотрицательности и ковалентности B^{IV}–O приводит к усилению адсорбционных вза-

имодействий между полимерной и пьезоэлектрической фазами, сдвигу второго максимума спектра в сторону высоких температур. Растет концентрация центров локализации зарядов на границе раздела фаз, уменьшается подвижность цепей макромолекул полимерной фазы и увеличивается величина энергии активации стабилизированных в процессе поляризации на границе раздела фаз носителей электрических зарядов и, следовательно, локальное поле на пьезочастицах. В пользу предложенного в первом приближении механизма влияния электроотрицательности катионов пьезофазы композитов на стабильность их пьезоэлектрических параметров свидетельствуют и экспериментальные результаты по температурной зависимости d₃₃, приведенные на рис. 4. Видно, что характер изменения d₃₃ = f(T) для композитов на основе пьезофазы с катионами как с высокой (Mn), так и с низкой (Mg) электроотрицательностью практически совпадает. Различие между ними заключается в изменении величины и температурного интервала стабильности значения d₃₃. Пьезомодуль композита с пьезофазой низкой электроотрицательности более стабилен: d₃₃ композита на основе пьезофазы с катионом Mg практически не изменяется до 463 K (кривая 2), а d₃₃ композита с катионом Mn — до 433 K (кривая 1).

Ранее нами было показано, что при кристаллизации композита полимер–пьезоэлектрическая керамика в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры происходит сильное окисление полимерных цепей, приводящее к увеличению как концентрации, так и энергии активации центров локализации зарядов или числа локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы композита [22–24]. Это в свою очередь сопровождается увеличением при электротермополяризации величины межфазных зарядов, способствующих эффективной поляризации доменов пьезофазы и, следовательно, увеличению пьезоэлектрических свойств. Циклическая поляризация — это процесс нагрев-охлаждение в условиях действия электрического поля заранее элек-

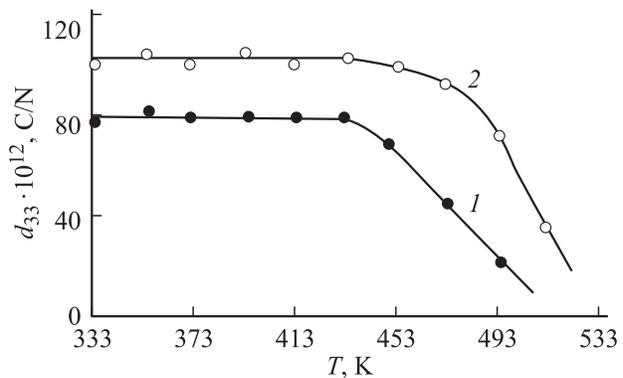


Рис. 4. Температурные зависимости d₃₃ композитов ПЭВП–PbTiO₃–PbZrO₃–PbB^{IV}_{1-α}B^{IV}_αO₃–PbB^{IV}_{1-β}B^{IV}_βO₃. 1, 2 — композиты на основе пьезофазы с катионом B^{IV} = Mn и Mg соответственно. E_n = 4.5 MV/m, T_n = 393 K, t_n = 0.5 h.

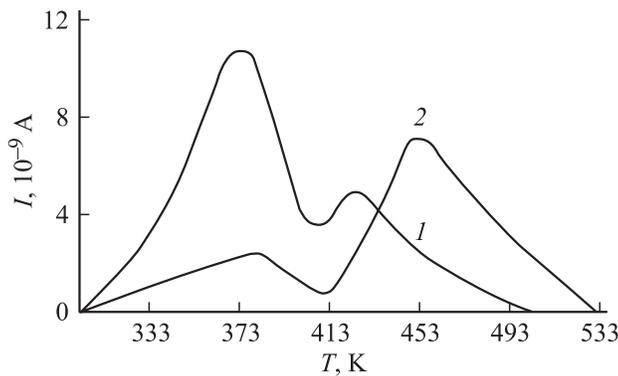


Рис. 5. Влияние циклической электротермополяризации на спектры термостимулированного депольризационного тока композита ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М. 1 — после первой поляризации при $E_n = 3.5$ MV/m, $T_n = 373$ K, $t_n = 0.5$ h; 2 — после третьего цикла поляризации при $E_n = 3.5$ MV/m. Образцы композита нагреваются до 413 K, а затем охлаждаются до комнатной температуры.

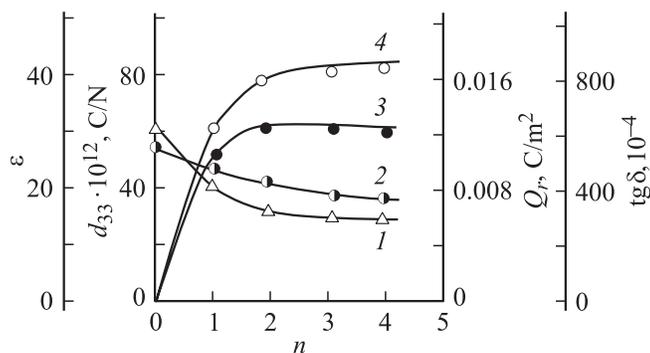


Рис. 6. Зависимости $\text{tg } \delta$ (1), ϵ (2), Q_r (3) и d_{33} (4) от числа n циклов электротермополяризации. Первичная поляризация осуществлена при $t_n = 0.5$ h, $E_n = 3.5$ MV/m, $T_n = 373$ K; ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М. Второй, третий и четвертый циклы поляризации осуществлены при $E_n = 3.5$ MV/m в случае нагрева до 413 K и охлаждения до комнатной температуры.

тротермополяризованных композитов. После первичной поляризации пьезокомпозитов измеряются d_{33} , Q_r , ϵ_{33} и далее осуществляется нагрев их до температуры, соответствующей температуре минимума спектра термостимулированного депольризационного тока после первого большого максимума (рис. 5, спектр 1), а затем образцы охлаждаются до комнатной температуры. После каждого цикла определяются величины d_{33} , Q_r и ϵ_{33} (рис. 6) и измеряются спектры термостимулированного депольризационного тока. Видно, что первичный цикл нагрев-охлаждение сопровождается значительным уменьшением первого максимума, заметным смещением второго максимума спектра термостимулированного поляризационного тока в сторону высоких температур и увеличением его амплитуды (рис. 5, спектр 2). Значительное уменьшение первого максимума

обусловлено нейтрализацией ловушек с низкой энергией активации (≤ 0.45 eV) в полимерной фазе. Изменение параметров второго максимума (температура формирования, величина релаксированных зарядов и энергия активации) связано с электронно-ионными и поляризационными процессами, имеющими место на границе раздела фаз композита [12,18,21–24]. Циклическая электротермополяризация приводит к перегруппировке неравновесных носителей электрических зарядов между неглубокими ($E_a \leq 0.4$ eV, первый максимум) и глубокими ($E_a = 0.9–1.2$ eV, второй максимум) локальными уровнями квазизапрещенной зоны полимерной матрицы на границе раздела фаз. Конечно, часть носителей электрических зарядов, освободившихся из неглубоких локальных уровней квазизапрещенной зоны полимерной фазы, нейтрализуется на электродах композита, а другая часть ионизирует более глубокие локальные уровни, что приводит к увеличению как величины граничных зарядов Q_r (рис. 6, $Q_r = f(n)$; рис. 5, спектр 2, второй максимум), так и их температуры релаксации (рис. 5, спектр 2). Именно указанные факторы являются причинами увеличения параметров d_{33} , Q_r и уменьшения диэлектрических параметров $\text{tg } \delta$ и ϵ_{33} (рис. 6) в зависимости от числа n циклов нагрев-охлаждение в поле E_n , а также расширения области стабильности указанных характеристик в условиях действия температурного и механического полей. Поэтому способность полимерной фазы стабилизировать инжектированные в композит при электротермополяризации неравновесные носители заряда должна быть определяющей в формировании пьезоэлектричества композита, так как с локализацией носителей заряда на ловушках полимерной фазы возникает сильное локальное поле на пьезочастицах (пьезофаза) и, следовательно, условие для эффективной ориентации доменов. Конечно, аккумуляция носителей заряда в композитах на границе раздела полимер–сегнетопьезокерамика обусловлена наличием в квазизапрещенной зоне полимера множества локализованных уровней с высокой энергией активации. Наличие глубоких локальных состояний в энергетической структуре полимерной фазы определяется гетерогенностью химической и физической структур полимера. Впервые предлагается новый технологический метод вариации спектра локальных уровней квазизапрещенной зоны полимерной фазы композитов кристаллизацией их в условиях одновременного действия температуры и плазмы электрического разряда в воздушной среде с электроотрицательными компонентами [18,22]. Показано, что при кристаллизации композитов в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры происходит сильное окисление полимерных цепей [18,23,24]. Окисление полимерных цепей сопровождается увеличением межфазных взаимодействий и концентрации локальных уровней в квазизапрещенной зоне полимерной фазы. Образовавшиеся кислородные центры в результате электротермоплазменного окисления являются глубокими ловушками для инъекти-

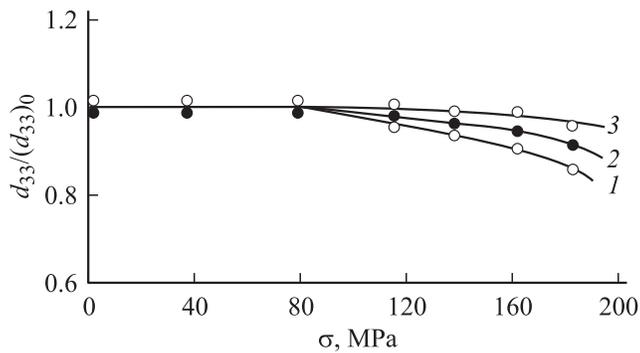


Рис. 7. Зависимость пьезомодуля d_{33} пьезокомпозитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда, от продольного сжатия. 1 — ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М, 2 — ПЭВП–50 vol.% ПКР-3М, 3 — ПЭВП–50 vol.% ПКР-7М (после циклической поляризации). Условия поляризации композитов после их электротермоплазменной кристаллизации: $E_n = 3.5$ MV/m, $T_n = 393$ K, $t_n = 0.5$ h.

рованных неравновесных носителей при поляризации. Увеличение межфазных взаимодействий за счет роста электроотрицательности полимерных цепей и возникновение кислородных центров с высоким сродством к носителям заряда приводят к увеличению стабильности d_{33} композита к механическим воздействиям (рис. 1, 7). Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что для расширения области температурного и механического воздействий, в которой происходит обратимая переориентация доменов пьезофазы композитных пьезоэлектрических материалов, необходимо усиливать локальное поле на границе раздела фаз, которое обеспечивает обратимость доменов в положении первоначальной ориентации после действия механического возмущения. Для этого необходимо увеличивать в полимерной фазе как концентрацию, так и энергию активации центров локализации зарядов, инжектированных в композит при электротермополяризации. Повышается взаимодействие между сильно окисленной полимерной цепью и поверхностью пьезо-керамической частицы, ограничивается подвижность кинетических элементов макромолекул и, следовательно, увеличивается энергия активации процесса опустошения центров локализации зарядов, поле которых обеспечивает величину и стабильность реориентационной поляризации пьезофазы композита. На рис. 7 сопоставлены зависимости $d_{33}/(d_{33})_0 = f(\sigma)$ композитов различных составов и кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда. Видно, что пьезокомпозиты, кристаллизованные в условиях действия плазмы электрического разряда, с пьезофазой как с низкой, так и с высокой электроотрицательностью обладают широкой областью механических воздействий, в которой происходит обратимая переориентация доменов пьезофазы.

4. Заключение

Установлено, что кристаллизация в условиях действия плазмы электрического разряда, осуществление циклической электротермополяризации и уменьшение электроотрицательности катионов пьезофазы (или степени ковалентности катион–кислород) способствуют расширению предела устойчивости пьезоэлектрического модуля к воздействиям механического и температурного полей из-за увеличения межфазных взаимодействий и формирования на границе раздела фаз энергетически глубоких центров стабилизации неравновесных носителей заряда.

Список литературы

- [1] Применение ультразвука в медицине. Физические основы / Под ред. К. Хилла. Мир, М. (1989). 567 с.
- [2] В.З. Партон, Б.А. Кудрявцев. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел. Наука, М. (1988). 470 с.
- [3] Г.М. Свердлин. Гидроакустические преобразователи и антенны. Судостроение, Л. (1980). 232 с.
- [4] Р. Колакот. Диагностика повреждений. Пер. с англ. Мир, М. (1989). 512 с.
- [5] В.В. Малов. Пьезорезонансные датчики. Энергоиздат, М. (1989). 272 с.
- [6] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. Радио и связь, М. (1989). 288 с.
- [7] А.И. Михайлов, В.И. Минаев, Т.Ф. Новикова, О.С. Гаврилова. Пьезоактивные композиционные материалы на основе сегнетокерамики и полимеров. М. (1987). 18 с.
- [8] В.В. Ермакин, А.Е. Панич, В.Г. Смотраков, М.А. Курбанов. Междунар. науч.-практ. конф. „Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий“ (Пьезотехника-2005). Ростов н/Д (2005). С. 234.
- [9] С.Е. Квашнин. Ультразвуковые электроакустические преобразователи и волноводы — инструменты для медицины. МГТУ, М. (1999). 250 с.
- [10] Б.С. Аронов. Электромеханические преобразователи из пьезоэлектрической керамики. Энергоатомиздат, Л. (1990). 272 с.
- [11] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. ЖТФ **71**, 9, 26 (2001).
- [12] М.А. Курбанов. Электретный, пьезо-, пирозлектрический, варисторный, позисторный и пьезорезисторный эффекты в полимерных композиционных диэлектриках. Автореф. докт. дис. ИФАН, Баку (1985). 39 с.
- [13] А.И. Морозов, В.В. Проклов, Б.А. Станковский. Пьезоэлектрические преобразователи для радиоэлектронных устройств. Радио и связь, М. (1981). 164 с.
- [14] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезоэлектрические материалы. РГУ, Ростов н/Д (1983). 156 с.
- [15] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. Полярные диэлектрики и их применения. Мир, М. (1981). 287 с.
- [16] М. Лайнс, А. Глас. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы. Мир, М. (1987). 735 с.

- [17] М.А. Курабнов, М.К. Керимов, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. Высокомолекулярные соединения Б **48**, 10, 1892 (2006).
- [18] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Г. Агаев, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. ФТТ **47**, 4, 686 (2005).
- [19] М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. Высокомолекуляр. соединения А **46**, 11, 1 (2004).
- [20] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. Мир, М. (1983). 235 с.
- [21] М.К. Керимов, Э.А. Керимов, С.Н. Мусаева, А.Е. Панич, М.А. Курбанов. ФТТ **49**, 5, 877 (2007).
- [22] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева, Г.М. Гейдаров, Г.Г. Алиев. Письма в ЖТФ **35**, 2, 166 (2009).
- [23] М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Э.А. Керимов, Х.С. Алиев, Г.Г. Алиев, Г.М. Гейдаров. ФТТ **51**, 6, 1154 (2009).
- [24] М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Г.Г. Алиев, Г.М. Гейдаров. ЖТФ **79**, 7, 63 (2009).
- [25] В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Наука и техника, Минск (1987). 231 с.
- [26] А.С. Поваренных. В кн.: Зап. Укр. отд. Всесоюз. минерал. о-ва. АН УССР, Киев (1962). С. 3.
- [27] М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин. Строение вещества. Высш. шк., М. (1967). 310 с.