

# Плазменная кристаллизация композитов полимер—сегнетопъезоэлектрическая керамика и их пьезоэлектрические свойства

© М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Э.А. Керимов,  
Х.С. Алиев\*, Г.Г. Алиев, Г.М. Гейдаров

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

\* Азербайджанский технический университет,  
Баку, Азербайджан

E-mail: mKurbanov@physics.ab.az

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 12 октября 2008 г.)

Показано, что при кристаллизации композита полимер—сегнетопъезоэлектрическая керамика в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры происходит сильное окисление полимерных цепей. Окисление полимерных цепей сопровождается увеличением межфазных взаимодействий и концентрации центров локализации зарядов или числа локальных уровней в квазиперешенной зоне полимерной фазы, которые приводят к увеличению при поляризации композита величины межфазных зарядов. Это заряды и окисление полимерных цепей способствуют эффективной поляризации доменов пьезофазы и, следовательно, увеличению пьезоэлектрических параметров композита.

PACS: 77.84.Lf, 77.65.-j

## 1. Введение

Интерес к пиро- и пьезоактивным композитным материалам связан с их структурно-морфологическим многообразием фаз, разнообразными зависимостями физических свойств от состава, структуры, микрогеометрии и электронного состояния границы раздела фаз [1–10]. Благодаря разнообразным сочетаниям физических и химических свойств фаз отличительной чертой пьезокомпозитов в режиме прямого пьезоэлектрического эффекта является высокая пьезочувствительность, которой не обладают традиционные сегнетопъезокерамики и полимеры в отдельности [10–18]. Однако для получения высокоэффективных матричных пьезоэлектрических композитов, работающих в режиме преобразования электрических сигналов в упругие волны, необходимо разработать новую технологию, позволяющую целенаправленно варьировать их пьезоэлектрические, механические, теплофизические, электромеханические характеристики, электронное состояние и электрические свойства границы раздела фаз [8–11, 15, 17, 18]. Так, например, пьезокомпозитные элементы, работающие в режиме генерации упругих волн, должны обладать высоким значением электромеханических параметров:  $K_{31}^2 Q_M$  (пьезоэлектрическая добротность),  $(d_{31} Y_{11}^F)^2$  (удельная акустическая мощность),  $K_{ij}^2 / \text{tg } \delta$  (электромеханический коэффициент полезного действия),  $Q_M$  (механическая добротность),  $Y_{11}^E$  (модуль Юнга) и минимальными механическими ( $Q_M^{-1}$ ) и диэлектрическими ( $\text{tg } \delta$ ) потерями [15, 17, 18]. Известно, что указанные характеристики композитов в основном определяются процессами, имеющими место на границе раздела фаз [1–10]. Межфазные взаимодействия в свою очередь определяются электроотрицатель-

ностью макромолекул полимерной матрицы, активностью поверхности и монодоменностью поляризованной пьезоэлектрической фазы композита. Для матричных композитов указанные эффекты могут быть достигнуты путем сильного окисления полимерных цепей (приобретение электроотрицательности) и увеличения зарядового состояния границы раздела фаз. Если исходить из фундаментального понятия, что всякие изменения физической и химической структур твердых тел, в частности полимера, будут сопровождаться возникновением в его квазиперешенной зоне локальных уровней, то вариацией концентрации и энергии активации этих уровней можно целенаправленно регулировать межфазные взаимодействия и электронное состояние границы раздела фаз композита полимер—пьезоэлектрическая керамика [12, 13, 17, 18]. Нами впервые была предложена плазменная технология кристаллизации композитов полимер—пьезоэлектрическая керамика, обеспечивающая изменение электронного состояния и межфазных взаимодействий на границе раздела фаз.

Цель настоящей работы — исследование влияния кристаллизации матричных композитов полимер—пьезоэлектрическая керамика в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры на их пьезоэлектрические и электромеханические свойства.

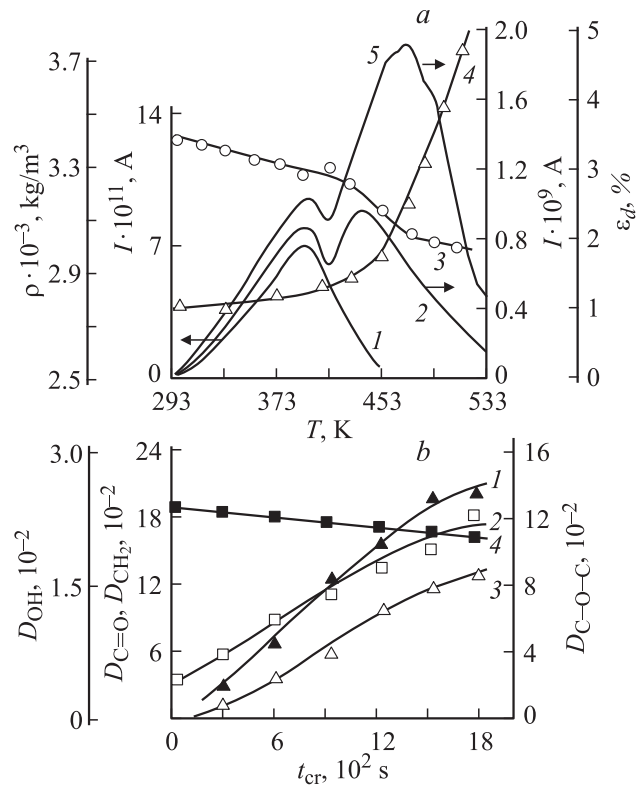
Для этой цели использован электрический разряд, возникающий в воздушной среде, ограниченной диэлектриками, т.е. в структуре металл—диэлектрик—газовая среда—композит—металл, который позволяет равномерно модифицировать композит по объему. С учетом того, что развитие этого типа разряда в указанной структуре сопровождается образованием ускоренных электронов и ионов, рекомбинационных излучений, активных

газовых продуктов и возникновением поверхностных электронно-ионных эффектов, необходимо оптимизировать режимы кристаллизации композитов в условиях действия плазмы электрического разряда.

## 2. Методика эксперимента

Рассмотрены матричные композиты (тип 0-3) на основе пьезокерамики типа ПКР-3М (ромбоэдрическая), ПКР-7М (тетрагональная), ПКР-57 (гетерогенная) структур и термопластичных полимеров полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), а также поливинилиденфторида Ф2МЭ. Композиты указанного типа получены из гомогенной порошковой смеси компоненты. Прессование композитов в воздушной среде осуществлялось в интервале температур 413–437 К в специальной прессформе из нержавеющей стали. Толщина пьезокompозита выбрана 200 мкм, а диаметр пьезочастиц — 100–60 мкм. Пьезоэлектрический модуль композитов определен в квазистатическом режиме с точностью 10%. Кристаллизация при одновременном воздействии плазмы электрического разряда, возникающего под действием высокого синусоидального напряжения, осуществлялась в несколько этапов. Первой этап — нагрев композита до температуры плавления; второй — выдержка его под действием разряда при этой температуре в течение 5–10 min, третий — при сохранении разряда охлаждение композита до температуры кристаллизации полимерной фазы со скоростью 0.5–4 К/min с целью направленного изменения химической и физической структур полимерной матрицы.

Температура плавления композитов, например ПЭВП-ПКР-3М, определялась по температуре второго пика спектра тока термодеполяризации (рис. 1, *a*, кривая 2) и температуре, соответствующей заметному росту объема из температурной зависимости плотности ( $\rho$ ) (рис. 1, *a*, кривая 3). Температура плавления является верхним пределом температурного интервала кристаллизации. Нижний предел температурного интервала кристаллизации определяется по началу заметного роста деформации (рис. 1, *a*, термомеханическая кривая 4) и объема (рис. 1, *a*, кривая 3) композитов. На практике за нижнюю границу температурного интервала кристаллизации принимали температуру на 10–20 К больше, чем температура, найденная по кривым 3 и 4 (рис. 1, *a*), что соответствует температуре кристаллизации полимерной фазы. Продолжительность кристаллизации  $t_{cr}$  ограничивается насыщением оптической плотности кислородсодержащих групп, появившихся в ИК-спектре полимерной фазы композита полимер–пьезокерамика в результате действия электрического разряда (рис. 1, *b*). В условиях наших экспериментов  $t_{cr}$  (или длительность воздействия разряда) изменялась в пределе от 15 до 30 min в зависимости от свойств и объемного содержания полимера и пьезокерамики в композите, толщины газового зазора, где инициированы



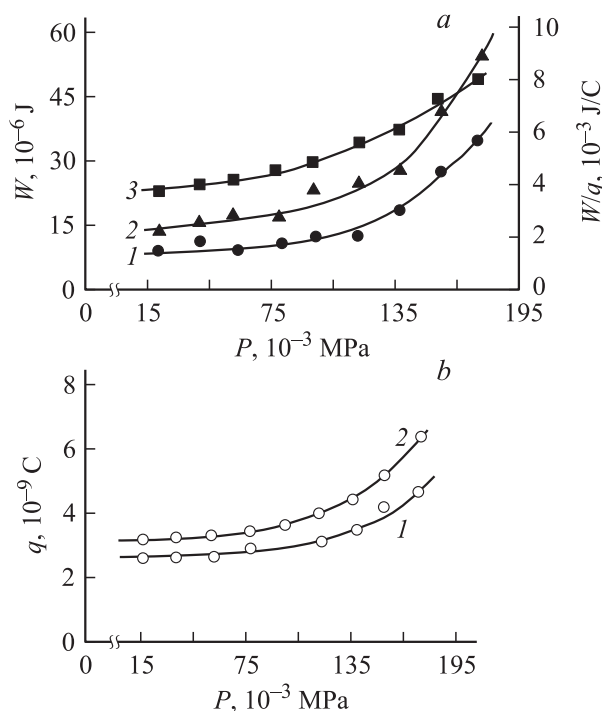
**Рис. 1.** *a*) Температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации (1, 2, 5), плотности (3) и относительной деформации  $\epsilon_d$  (4) ПЭВП (1) и композита ПЭВП + 50 vol.% ПКР-3М (2–4). 1 — ТСД ПЭВП, 2 — ТСД термокристаллизованного композита, 3 — плотность, 4 — термомеханическая кривая, 5 — ТСД композита, кристаллизованного в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры. *b*) Изменение оптической плотности ИК-поглощения кислородсодержащих и CH<sub>2</sub>-групп (показатель эрозии) полимерной фазы плазмотермокристаллизованного композита ПЭВП + ПКР-3М в зависимости от времени кристаллизации  $t_{cr}$ . Приложенное к системе диэлектрик–воздушная среда–композит напряжение (эффективное значение)  $U = 9$  kV, толщина зазора  $d = 1$  mm, давление воздушной среды  $P = 10^5$  Pa. 1 — C=O, 2 — OH, 3 — C–O–C, 4 — CH<sub>2</sub>.  $\Phi = 30$  vol.% показывает объемное содержание пьезофазы композита.

микроразряды, и амплитуды приложенного к системе диэлектрик–газ–композит напряжения. Параметры разряда в системе диэлектрик–воздушная среда–композит определялись методом синхронной регистрации вольт-кулоновской характеристики, пространственной картины развития плазменных каналов электронно-оптическим преобразователем и осциллограммы импульса напряжения (тока) разряда [19,20]. Прежде всего необходимо определить взаимосвязь между пьезоэлектрическими свойствами композитов и параметрами разряда ( $W$  — энергия,  $q$  — переносимый заряд), а также возможность управления этими параметрами. Известно, что параметры электрического разряда в структуре диэлектрик–газ–диэлектрик можно варьировать путем

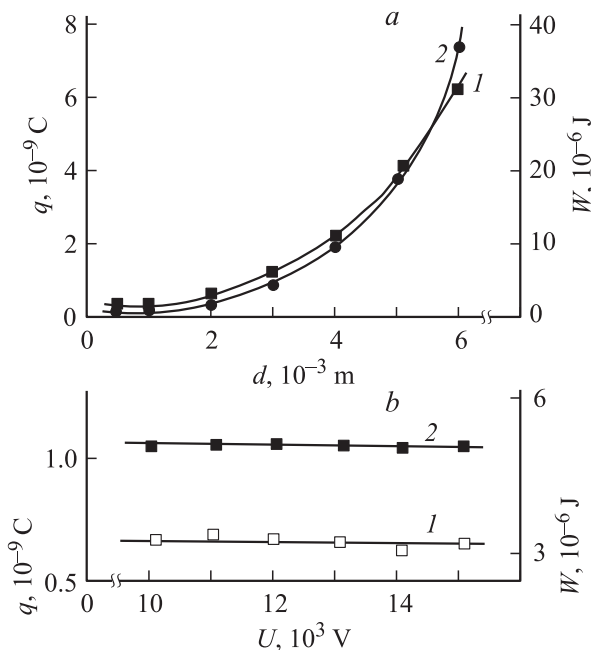
изменения давления ( $P$ ) и толщины ( $d$ ) газовой среды, приложенного к системе напряжения ( $U$ ) и электрофизических параметров ( $\epsilon$ ,  $\text{tg } \sigma$ ,  $\rho_v$  — удельная объемная плотность) диэлектриков, ограничивающих газовую среду [19–22]. Необходимость изменения давления газовой фазы и приложенного напряжения обусловлена возможностью регулировать более простыми методами длину свободного пробега заряженных частиц, энергетические параметры и спектр излучения разряда, а также концентрацию активных газообразных продуктов. Давление в системе диэлектрик–газовая среда–композит создавалось в специальной термовакуумной камере и измерялось измерителем давления типа ВИТ-3. В качестве основных параметров разряда выбраны энергия  $W$  и переносимый заряд  $q$  отдельных микрозарядов. В условиях проводимых экспериментов параметры  $W$  и  $q$  микрозарядов соответственно составляли:  $W = (0.98–45) \cdot 10^{-6} \text{ J}$ ,  $q = (0.22–6.5) \cdot 10^{-9} \text{ C}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Впервые нами было показано, что энергию и заряд микрозарядов можно определить путем синхронной регистрации их оптической картины развития и импульса напряжения или тока [14,15]. Оптическая картина



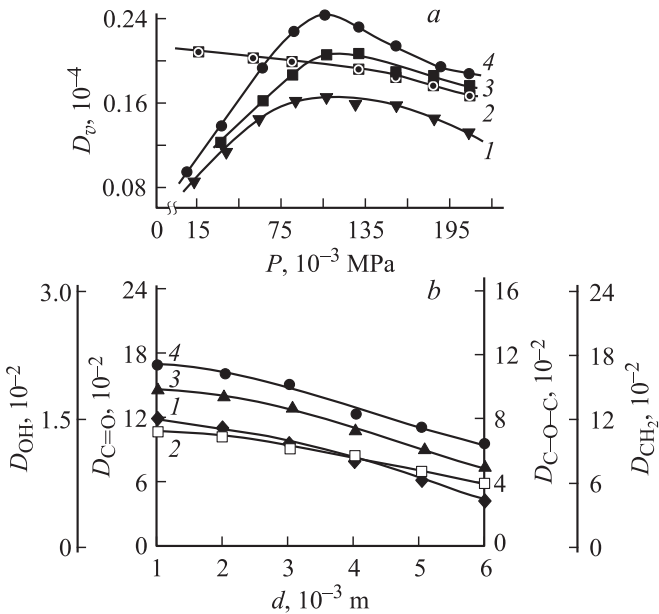
**Рис. 2.** а) Зависимости энергии  $W$  (1, 2) и отношения  $W/q$  (3) микрозарядов в системе диэлектрик–воздух–композит от давления газовой среды. Толщина зазора  $d$ , мм: 1 — 3, 2, 3 — 4. б) Зависимости заряда  $q$  микрозарядов от давления газовой среды для толщины зазора 3 (1) и 4 мм (2). Композит ПЭВП + 50 vol.% ПКР-3М.  $U = 11 \text{ kV}$ , толщина ПЭВП  $200 \mu\text{m}$ .



**Рис. 3.** а) Зависимости параметров  $q$  (1) и  $W$  (2) микрозарядов от толщины  $d$  газовой среды системы металл–диэлектрик (ПЭВП)–воздух–композит (ПЭВП + 30 vol.% ПКР-3М).  $P = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $U = 19.4 \text{ kV}$ , толщина ПЭВП  $600 \mu\text{m}$ . б) Зависимости параметров  $q$  (1) и  $W$  (2) микрозарядов от величины приложенного к системе диэлектрик–воздушная среда–композит напряжения  $U$ .  $P = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $d = 3 \text{ mm}$ .

микрозарядов регистрировалась лупой времени ЛВ-04 на базе электронно-оптического преобразователя типа УМИ-92. Необходимость применения ЛВ-04 связана с тем, что она обеспечивала высокое оптическое усиление и пространственное разрешение маломощных слабосветящихся каналов микрозаряда [23]. Погрешность определения  $W$  и  $q$  изменялась в пределе от 7 до 10%. Из рис. 2, а, б и 3, а видно, что с изменением величины давления (при  $d = \text{const}$ ) и толщины (при  $P = \text{const}$ ) газовой среды энергия  $W$  и заряд  $q$  микрозарядов сначала растут медленно, а затем с ростом давления или толщины воздушной фазы увеличиваются быстрее, чем по линейному закону. Параметры  $W$  и  $q$  практически не изменяются при вариации  $U$  от 9 до 16 kV, так как значение напряжения зажигания разряда в системе диэлектрик–воздушная среда–композит при  $d = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  не зависит от амплитуды приложенного напряжения [21,24].

Экспериментальные результаты показывают, что в ИК-спектре полимерной матрицы (ПЭВП) композита после его кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда появляются новые кислородсодержащие группы:  $\text{C=O}$ ,  $\text{C-O-C}$ ,  $\text{OH}$ , причем изменение ИК-спектра зависит от  $P$ ,  $d$  и  $U$ . На рис. 4, а, б и 5, а приведено изменение оптической плотности  $D_v$  ИК-спектра указанных выше групп в полимерной матрице, кристаллизованной в условиях



**Рис. 4.** а) Зависимости оптических плотностей  $D_v$  кислородсодержащих и  $\text{CH}_2$ -групп (показатель эрозии) от давления газовой среды. 1 —  $\text{OH}$ , 2 —  $\text{CH}_2$ , 3 —  $\text{C-O-C}$ , 4 —  $\text{C=O}$ . б) Зависимость оптической плотности кислородсодержащих групп, образовавшихся в полимерной фазе композита ПЭВП + 30 vol.% ПКР-3М при кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда, от толщины газовой среды (воздух). 1 —  $\text{CH}_2$ , 2 —  $\text{C-O-C}$ , 3 —  $\text{OH}$ , 4 —  $\text{C=O}$ . Время кристаллизации  $5 \cdot 10^2$  s; перенесенный заряд  $201 \cdot 10^{-9}$  C.

действия плазмы электрических разрядов, возникающих при различных давлениях  $P$ , толщинах воздушного зазора  $d$  и напряжениях  $U$  газовой фазы системы диэлектрик–газ–композит. Видно, что изменение оптической плотности  $D_v$  указанных групп в зависимости от давления газовой среды имеет экстремальный характер: сначала растет, а затем заметно уменьшается. Изменения оптической плотности  $\text{C=O}$ -,  $\text{C-O-C}$ - и  $\text{OH}$ -групп в зависимости от толщины воздушного зазора и приложенного к системе диэлектрик–воздушный зазор–композит напряжения также имеет сложный характер (рис. 4, б и 5, а). Анализ рис. 2–5 и их сопоставление позволяют сделать следующие выводы.

1) Зависимости  $D_v = f(P)$ ,  $W = f(P)$  и  $q = f(P)$  заметно различаются (рис. 2, а, б и 4, а).

2) Заметный рост энергии и заряда микрозаряда в зависимостях  $W = f(P)$  и  $q = f(P)$  после  $P = 0.102$  МПа (рис. 2, а, б) свидетельствует об изменении механизма разряда с увеличением давления.

3) Совпадение значений давления в максимумах зависимостей оптической плотности кислородсодержащих групп (рис. 4, а) с давлением, при котором наблюдается заметный рост энергии и заряда микрозаряда (рис. 2, а, б), указывает на взаимосвязь между физико-химическими процессами, происходящими в канале разряда и в объеме полимерной матрицы.

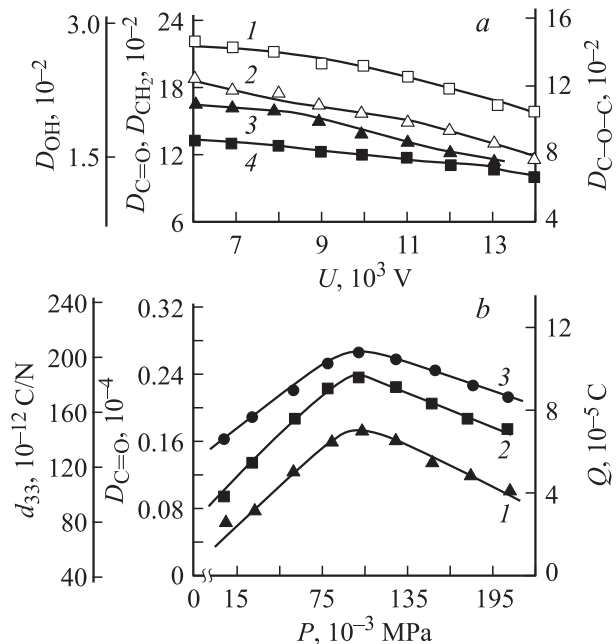
4) Не наблюдается корреляции между окислением полимерной фазы (рис. 4, а) композита и энергией заряженных частиц микрозаряда, определяемой как  $\frac{W}{q}$  (рис. 2, а, кривая 3).

5) Резкое уменьшение концентрации кислородсодержащих групп в композитах при давлениях газовой среды выше 0.1 МПа не связано только с потерей массы полимерной фазы, так как степень потери  $\text{CH}_2$ -групп (показатель эрозии полимера [24,25]) меньше степеней уменьшения оптической плотности кислородсодержащих групп в зависимости от давления после экстремальной области (рис. 4, а).

6) Концентрация кислородсодержащих групп определяет интенсивность окисления полимерной фазы композита [24,25].

7) Заметный рост параметров  $W$  и  $q$  разряда в зависимости от  $d$  при  $d > 2 \cdot 10^{-3}$  мм совпадает с уменьшением концентрации кислородсодержащих групп в полимерной фазе композита при изменении  $d$  (рис. 3, а и 4, б).

8) Зависимости  $D_v = f(U)$  (рис. 5, а),  $W = f(U)$  и  $q = f(U)$  (рис. 3, б) различаются, что свидетельствует



**Рис. 5.** а) Зависимости оптических плотностей  $D_v$  кислородсодержащих и  $\text{CH}_2$ -групп от величины приложенного к системе диэлектрик–газовая среда–композит напряжения  $U$ . 1 —  $\text{C=O}$ , 2 —  $\text{OH}$ , 3 —  $\text{C-O-C}$ , 4 —  $\text{CH}_2$ .  $t_{\text{cr}} = 15 \cdot 10^2$  s,  $d = 1$  мм,  $P = 10^5$  Па,  $\Phi = 30$  vol.%. б) Зависимости пьезомодуля  $d_{33}$  (1),  $D_{\text{C=O}}$  (2) и заряда  $Q$  (3) от давления газовой среды, где инициирован электрический разряд. Композит ПЭВП + 50 vol.% ПКР-3М. Напряженность электрического поля  $E_p = 3$  MV/m, температура поляризации  $T_p = 373$  К и время поляризации  $t_p = 0.5$  h. Образцы композита кристаллизованы в условиях действия плазмы электрического разряда в газовой среде толщиной 4 мм.

об изменении условий синтеза в каналах разряда газообразных продуктов ( $O$ ,  $O_3$ ,  $NO$ ,  $OH$ ) и окислении полимерной матрицы с изменением приложенного напряжения  $U$ .

Далее рассмотрим влияние режимов кристаллизации на пьезоэлектрические и электромеханические свойства композитов. На рис. 5, *b* представлено изменение пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  и величины заряда  $Q$ , стабилизированного на границе полимер–пьезоэлектрическая керамика при электротермополяризации композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда при различных давлениях  $P$ . Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что величины максимумов зависимостей  $d_{33} = f(P)$  и  $D_{C=O} = f(P)$  совпадают, что свидетельствует о тесной взаимосвязи между указанными параметрами. Уменьшение величин  $d_{33}$ ,  $Q$ ,  $C=O$ -группы при  $P > 0.1$  МПа можно связать с изменением механизма развития микропоразрядов и условий протекания вторичных процессов в их плазменных каналах. Под вторичными процессами понимается синтез активных газообразных продуктов в каналах микропоразрядов, возникновение фотонов за счет рекомбинации носителей заряда и их поглощение, поверхностные рекомбинационные и химические эффекты. Электронная и ионная бомбардировка, а также указанные вторичные процессы разряда в конечном итоге определяют интенсивность окисления (образование кислородных центров) и эрозии полимерной фазы композита, т.е. изменение оптической плотности ИК-поглощения  $C=O$ -,  $OH$ -,  $C-O-C$ - и  $CH_2$ -групп. Именно концентрация кислородных центров (глубокие ловушки) определяет величину и стабильность носителей зарядов, аккумулярованных на границе раздела фаз в процессе поляризации плазмотермокристаллизованного композита, что видно из сопоставления экспериментально полученных кривых  $Q = f(P)$  и  $D_{C=O} = f(P)$  (рис. 5, *b*). Увеличение межфазных взаимодействий, концентрации и энергии активации центров локализации носителей зарядов в результате кристаллизации композита ПЭВП + 50 vol.% ПКР-3М при одновременном воздействии плазмы электрического разряда видно также из полученных спектров тока термостимулированной деполяризации (ТСД) (рис. 1, *a*, кривые 1, 2 и 5). Кривая 1 соответствует ТСД поляризованного ПЭВП, кривые 2 и 5 — термокристаллизованного и плазмотермокристаллизованного соответственно. Все образцы поляризовались при одних условиях: температура, напряженность электрического поля и время поляризации соответственно равны 393 К, 4 MV/m и 0.5 h. Спектр ТСД чистого ПЭВП имеет один максимум при температуре  $\sim 393$  К, а спектры ТСД композитов имеют два максимума, один из которых по положению практически совпадает с положением максимума ТСД ПЭВП, а второй наблюдается при 440 К (для термокристаллизованного) и 473 К (для плазмотермокристаллизованного). Сравнение спектров ТСД композитов, кристаллизованных в различных условиях, показывает, что они различаются не только расположе-

нием максимумов, но и величиной тока в максимумах и, следовательно, величиной высвободившегося заряда, непосредственно зависящей от концентрации центров локализации (кислородных центров) носителей электрического заряда. Сдвиг второго максимума ТСД плазмотермокристаллизованных композитов в сторону высоких температур и увеличение его амплитуды свидетельствуют о повышении энергии активации и концентрации центров локализации носителей заряда, ответственных за формирование этого максимума. Температурное расположение второго максимума ТСД спектра определяется подвижностью полимерных цепей или макромолекул на границе раздела фаз, которая в свою очередь непосредственно зависит от межфазных взаимодействий [26–28]. Увеличение межфазных взаимодействий в плазмотермокристаллизованных композитах существенно влияет на их пьезоэлектрические и электромеханические свойства (табл. 1 и 2). На основе сильнополярного полимера поливинилиденфторида Ф2МЭ и пьезокерамик различных структур получены композиты в двух режимах кристаллизации: термокристаллизованные и плазмотермокристаллизованные. Экспериментальные результаты показывают, что для всех указанных в таблицах структур ( $Ph$ ,  $T$  и  $Ph + T$ ) пьезофазы плазмотермокристаллизованные композиты имеют высокие пьезоэлектрические и электромеханические характеристики по сравнению с термокристаллизованными. Самый большой прирост параметров получается для композитов с гетерогенной ( $Ph + T$ ) пьезофазой (табл. 1 и 2). Более точное определение механизма влияния пьезофазы с гетерогенной структурой ( $Ph + T$ ) на физико-химические процессы, происходящие на границе полимер–пьезочастица композита при плазменной кристаллизации, остается предметом исследования и дискуссии. Следует начать с анализа экспериментальных данных об усилении межфазных взаимодействий и возникновении дополнительных условий монодоменизации в гетерогенной пьезофазе композита при плазмотермокристаллизации. Изменится и диффузионная способность композита к активным газовым компонентам плазмы электрического разряда при плазмотермокристаллизации в случае использования в качестве пьезофазы сегнетопьезокерамики различных структур ( $Ph$ ,  $T$  и  $Ph + T$ ), так как надмолекулярная структура полимерной матрицы на границе раздела фаз изменится в зависимости от структуры и поверхностного состояния пьезочастиц. Однако многочисленные экспериментальные данные позволяют однозначно сделать вывод о том, что в процессе плазмокристаллизации в композитах с пьезофазой гетерогенной структуры ( $Ph + T$ ) формируется межфазный слой с высоким зарядовым состоянием. Этот слой способствует увеличению межфазных взаимодействий, локального электрического поля на границе раздела фаз, а также пьезоэлектрических и электромеханических параметров системы полимер–пьезокерамика.

**Таблица 1.** Электромеханические и электрофизические параметры термостатизированных композитов с пьезофазой ромбоэдрической (*Ph*), гетерогенной (*Ph + T*) и тетрагональной (*T*) структур

Параметр	Пьезоэлектрический композит		
	с пьезофазой <i>Ph</i> -структуры	с пьезофазой <i>Ph + T</i> -структуры	с пьезофазой <i>T</i> -структуры
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	108	180	110
$K_{31}$	0.16	0.17	0.157
$K_{33}$	0.264	0.273	0.282
$d_{31} \cdot 10^{12}, C/N$	56	60	50
$d_{33} \cdot 10^{12}, C/N$	120	114	89
$Q_M^\sigma$	16	12	18
$Y_{11}^E \cdot 10^{-10}, Pa$	1.7	1.72	2.5
$\text{tg } \delta \cdot 10^2 (E = 5 \cdot 10^3 V/m)$	0.10	0.145	0.15
$(d_{31} Y_{11}^E)^2, (C/m^2)^2$	1.0	1.1	1.6
$K_{ij}^2 Q_M^\sigma$	0.41	0.35	0.44
$K_{33}^2 / \text{tg } \delta$	69.7	51.4	53
$K_{31}^2 Q_M^\sigma \cdot \varepsilon_{33} / \varepsilon_0$	44.24	62.4	42.8
Диаметр образца, mm	20	20	20
Толщина, $\mu m$	270	270	270
Диаметр частиц пьезофазы, $\mu m$	160–200	160–200	160–200

Примечание.  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость,  $K_{31}$  — коэффициент электромеханической связи при тангенциальной поляризации,  $K_{33}$  — коэффициент электромеханической связи при объемной поляризации,  $d_{31}$  — пьезоэлектрический модуль при растяжении,  $d_{33}$  — пьезоэлектрический модуль при сжатии,  $Q_M^\sigma$  — механическая добротность,  $Y_{11}^E$  — модуль Юнга,  $\text{tg } \delta$  — тангенс диэлектрических потерь,  $(d_{31} Y_{11}^E)^2$  — удельная акустическая мощность,  $K_{ij}^2 Q_M^\sigma$  — пьезоэлектрическая добротность,  $K_{33}^2 / \text{tg } \delta$  — электромеханический коэффициент полезного действия,  $K_{31}^2 Q_M^\sigma \cdot \varepsilon_{33} / \varepsilon_0$  — силовая характеристика пьезоэлемента.

**Таблица 2.** Электромеханические и электрофизические параметры плазмостатизированных композитов с пьезофазой ромбоэдрической (*Ph*), гетерогенной (*Ph + T*) и тетрагональной (*T*) структур

Параметр	Пьезоэлектрический композит		
	с пьезофазой <i>Ph</i> -структуры	с пьезофазой <i>Ph + T</i> -структуры	с пьезофазой <i>T</i> -структуры
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	115	186	118
$K_{31}$	0.173	0.3	0.25
$K_{33}$	0.32	0.51	0.42
$d_{31} \cdot 10^{12}, C/N$	70	76	61.4
$d_{33} \cdot 10^{12}, C/N$	152	167	135
$Q_M^\sigma$	30	48	42
$Y_{11}^E \cdot 10^{-10}, Pa$	1.7	1.72	2.5
$\text{tg } \delta \cdot 10^2 (E = 5 \cdot 10^3 V/m)$	0.05	0.07	0.075
$(d_{31} Y_{11}^E)^2, (C/m^2)^2$	2.8	7.5	3.7
$K_{ij}^2 Q_M^\sigma$	0.9	4.2	2.63
$K_{33}^2 / \text{tg } \delta$	204	371	235
$K_{31}^2 Q_M^\sigma \cdot \varepsilon_{33} / \varepsilon_0$	103.5	803.2	310.348
Диаметр образца, mm	20	20	20
Толщина, $\mu m$	270	270	270
Диаметр частиц пьезофазы, $\mu m$	160–200	160–200	160–200



#### 4. Заключение

Таким образом, все представленные в работе результаты подтверждают вывод о том, что термокристаллизация композитов полимер—пьезоэлектрическая керамика при одновременном воздействии плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе (воздухе) приводит к существенному изменению химической структуры полимерной фазы и следовательно, к усилению межфазных взаимодействий, образованию центров локализации носителей заряда в ней и увеличению пьезоэлектрических и электромеханических параметров композитов. Заметное увеличение зарядового состояния (способность стабилизировать носители электрического заряда при электротермополяризации), пьезоэлектрического модуля и электромеханических параметров композитов, кристаллизованных при одновременном воздействии температуры и плазмы электрического разряда, указывает на необходимость развития и оптимизации тепловых, электрических и физических режимов (параметров) этой технологии. Показано, что в плазмотермокристаллизованных композитах наблюдаются эффекты, обусловленные совместным действием активных кислородсодержащих продуктов и вторичных процессов электрического разряда: существенное окисление полимерной фазы, образование в ней центров захвата носителей заряда большой концентрации и энергии активации, усиление межфазных взаимодействий, способствующих формированию высокого пьезоэлектрического эффекта в композитах полимер—сегнетоэлектрическая керамика.

#### Список литературы

- [1] С.В. Глушанин, В.Ю. Тополов. Письма в ЖТФ **27**, 15, 15 (2001).
- [2] В.Ю. Тополов, А.Е. Панич, М.А. Курбанов. Наномикросистемная техника **1**, 34 (2006).
- [3] J.E. Smay, J.I. Cesarano, A.V. Tuttle, J.A. Lewis. J. Appl. Phys. **92**, 10, 6119 (2002).
- [4] Q.M. Zhang, X. Geng. J. Appl. Phys. **76**, 10, 6014 (1994).
- [5] Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. Письма в ЖТФ **30**, 8, 40 (2004).
- [6] В.В. Еремкин, А.Е. Панич, В.Г. Смотряков. Письма в ЖТФ **31**, 15, 80 (2005).
- [7] В.И. Алешин, Е.С. Цихоцкий, В.К. Яценко. ЖТФ **74**, 1, 62 (2004).
- [8] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, Ф.Г. Агасв, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. ФТТ **47**, 4, 686 (2005).
- [9] М.К. Керимов, Э.А. Керимов, С.Н. Мусаева, А.Е. Панич, М.А. Курбанов. ФТТ **49**, 5, 877 (2007).
- [10] М.А. Курбанов, М.К. Керимов, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. Высокомолекуляр. соединения Б **48**, 10, 1892 (2006).
- [11] М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. Высокомолекуляр. соединения Б **46**, 12, 2100 (2004).
- [12] Г.А. Лушкейкин. Полимерные электреты. Химия, М. (1990). 184 с.
- [13] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. Мир, М. (1983). 488 с.
- [14] М.А. Курбанов, М.К. Керимов, С.Н. Мусаева, Э.А. Керимов. Высокомолекуляр. соединения Б **48**, 10, 1892 (2006).

- [15] И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. Радио и связь, М. (1989). 284 с.
- [16] Полукристаллические полупроводники / Под ред. Г. Харбеке. Мир, М. (1989). 337 с.
- [17] Дж. Барфут, Дж. Тейлор. Полярные диэлектрики и их применения. Мир, М. (1981). 278 с.
- [18] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы. Мир, М. (1981). 735 с.
- [19] М.А. Багиров, М.А. Курбанов, А.В. Шкилев. ЖТФ **41**, 6, 25 (1971).
- [20] М.А. Багиров, К.С. Бурзиев, М.А. Курбанов. ЖТФ **49**, 2, 30 (1979).
- [21] С.Н. Койков, А.Н. Цикин. Электрическое старение твердых диэлектриков. Энергия, Л. (1968). 186 с.
- [22] В.В. Базуткин, В.П. Ларионов, Ю.С. Пинталь. Техника высоких напряжений, изоляция и перенапряжения в электрических системах. Энергия, М. (1986). 297 с.
- [23] И.П. Зайдель, Г.И. Куренко. Электронно-оптические преобразователи. Сов. радио, М. (1978). 108 с.
- [24] М.А. Багиров, В.П. Малин, С.А. Абасов. Электрическое старение полимерных диэлектриков. Азерб. гос. изд-во, Баку (1987). 208 с.
- [25] Р.Х. Абрамов, М.А. Багиров, В.П. Малин, В.А. Осолонов. Высокомолекуляр. соединения Б **16**, 8, 604 (1974).
- [26] А.С. Фрейдин, Р.А. Турусов. Свойства и расчет адгезионных соединений. Химия, М. (1990). 255 с.
- [27] Поверхности раздела в полимерных композитах / Под ред. Э. Плюдемана. Мир, М. (1976). 290 с.
- [28] Ю.С. Липатов. Межфазные явления в полимерах. Наук. думка, Киев (1980). 260 с.