



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76302

(13) C2

(51) МПК (2006)
G01N 21/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ КОНТРОЛЮ КРИТЕРІЇВ П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕЧОВИН

1

2

(21) 20040806771

(22) 12.08.2004

(24) 17.07.2006

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Гудим Людмила Іванівна, Докучаєва Людмила Ігорівна

(73) Гудим Людмила Іванівна, Докучаєва Людмила Ігорівна

(56) UA 37614 A, 15.05.2001

SU 1093952 A, 23.05.1984

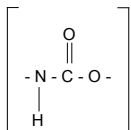
SU 635788, 07.10.1981

GB 866453, 26.04.1961

WO 2004/025276 A1, 25.03.2004

JP 2004163311, 10.06.2004

(57) Спосіб контролю критеріїв п'єзоелектричних властивостей речовин, за яким через зразок навантаженого діелектрика з фіксованою товщиною пропускають випромінювання і вимірюють спектральні параметри, який відрізняється тим, що через зразок пропускають ІЧ-випромінювання, реєструють спектри поглинання енергії коливань атомів в молекулярних групах -Si-O- ,



на частотах валентних коливань, за отриманими спектрами визначають спектральні параметри смуг поглинання - їх положення, інтегральну інтенсивність і їх зміни, пов'язані із зміною фізичних параметрів речовини - загального дипольного моменту $P_{\text{заг.}}$ та його складових: дипольного моменту електронів $P_{\text{ел.}}$ і дипольного моменту

електронів, так звані неподілені пари електронів $P_{\text{непод.пар.}}$, та зміну і розщеплення інтенсивності смуг поглинання, при цьому зміни інтегральної інтенсивності смуг поглинання визначають за формулою:

$$\Delta A = \frac{A_n}{A_0},$$

де:

ΔA - зміна інтегральної інтенсивності смуг поглинання;

A_0 - інтегральна інтенсивність смуг поглинання ненавантажених зразків;

A_n - інтегральна інтенсивність навантаженого зразка, де $n=1,2,3,\dots$ - навантаження, а по немонотонній зміні фізичних та спектральних параметрів залежно від монотонного механічного навантаження визначають критерії п'єзоелектричних властивостей речовин:

а) загальний дипольний момент

$$P_{\text{заг.}} = P_{\text{ел.}} + P_{\text{непод.пар.}}$$

б) розщеплення смуг поглинання енергії коливань атомних груп, що містять атоми з неподіленими парами електронів;

в) зміну об'єму, п'єзострикцію, як зміну мультиплітності, заборона на яку знімається під дією механічного навантаження,

після чого будують графіки, де на осі ординат відкладають зміну інтегральної інтенсивності, а на осі абсцис - механічне навантаження, і за графічною кривою контролюють критерії п'єзоелектричних властивостей речовин.

Винахід відноситься до визначення залежності між фізичними та спектральними параметрами кристалічних, полімерних, рідких та газоподібних речовин з урахуванням взаємодії молекул.

П'єзоелектричний ефект полягає в тому, що під дією механічних навантажень на гранях деяких кристалів з'являються електричні заряди протилежних знаків [1].

(13) C2

(11) 76302

(19) UA

Це застаріле визначення з довідників не відбиває властивостей п'єзоелектриків і не пояснює, чому кристалічні і не кристалічні полімери є п'єзоелектриками, навіть рідини та гази.

Всебічне пояснення п'єзоелектричних властивостей надає можливість використання різноманітних речовин в якості п'єзоелектриків в радіоелектроніці, комп'ютерах та інших галузях науки і техніки.

В якості прототипу вибрана [робота У.Харрисона "Электронная структура и свойства твердых тел". М. Мир, 1985, 381с.] [2].

"... деформація приводить до взаємного зсуву атомів в елементарній ґратці. У випадку оптичних коливань уздовж зсуву атомів в кристалі, виникає поляризація, що веде до накопичення зарядів. Будь-які викривлення кристалічної ґратки, зсувна деформація $\epsilon = \epsilon_{xy}$, викликає взаємне зміщення атомів у ґратці $\xi_{ez} a/A$ і до появи локального дипольного моменту, як і при оптичних коливаннях."

Кількісної згоди між цими значеннями не спостерігається, що пов'язане з помилками при визначенні відносних зміщень атомів в елементарній ґратці та частково з приблизним описом електронної структури.

Критеріями п'єзоелектричних властивостей є зміна фізичних параметрів під дією механічного навантаження (поля):

1. загального дипольного моменту та його складових;
2. механізм появи електричних зарядів на поверхні п'єзоелектрика;
3. зміна об'єму п'єзоелектрика та механізм, що викликає цю зміну.

Прототип не містить чіткого аналізу зміни фізичних параметрів під дією механічного навантаження (поля).

Всі діелектрики, тобто речовини, що не проводять електричний струм, містять у своєму складі атоми з неподіленими парами електронів O_2 , N_2 , Cl_2 , F_2 та інші.

1. Загальний дипольний момент діелектриків $P_{\text{заг}}$ складається з дипольного моменту електронів, що утворюють хімічні зв'язки між атомами $P_{\text{ел}}$, та з дипольного моменту електронів, що не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків, але знаходяться на валентній орбіті атомів, що утворюють хімічні зв'язки, так звані неподілені пари електронів $P_{\text{неп.ел}}$:

$$P_{\text{заг}} = P_{\text{ел}} + P_{\text{неп.ел}}$$

2. Розщеплення енергетичних рівнів, на яких знаходяться неподілені пари електронів, утворення нових енергетичних рівнів та перехід електронів між цими рівнями, викликає незкомпенсованість зарядів у молекулах і появу позитивного і негативного зарядів на поверхні п'єзоелектрика.

3. Зміна мультиплетності електронних станів суворо заборонена, але при взаємодії полів - магнітних (ефект Зеемана), електричних (ефект Штарка), а також механічних (ефект Кюрі) заборона знімається і зміна мультиплетності, ($S_0 \leftrightarrow T$) - перехід, відбувається. Електрони у стані S_0 займають один об'єм, а у стані T - інший, тому переходи $S_0 \leftrightarrow T$ викликають зміну об'єму - магніострикцію, електрострикцію, п'єзострикцію, появу спінових імпульсів.

Найбільш близькими по технічній реалізації до способу, що пропонується, є способи, при яких використовується кореляція між фізичними та спектральними параметрами [3,4].

Область застосування - електроніка, обчислювальна техніка, створення нового покоління спінових комп'ютерів (швидкість передачі інформації може бути доведена до 100млрд. біт/с), використання рідких, газоподібних речовин в якості п'єзоелектриків.

В основу винаходу покладена задача підвищення точності контролю критеріїв п'єзоелектричних властивостей та комп'ютеризація даних вимірювання.

Поставлена задача вирішується тим, що запропоновано спосіб використання кореляції між зміною фізичних і спектральних параметрів, шляхом спектральних вимірів навантажених і ненавантажених зразків речовини в ІЧ-діапазоні спектра та встановлення змін фізичних параметрів - загального дипольного моменту, складових дипольного моменту, розщеплення енергетичних рівнів, зайнятих неподіленими парами електронів, п'єзострикції (зміни об'єму) під дією механічного навантаження (тиск, розтягнення), що викликає зміни спектральних параметрів - положення

($\Delta\nu = \nu_{\text{ненав.}} - \nu_{\text{навант.}}$) та інтенсивності смуг поглинання енергії коливань атомних груп в молекулах речовин,

$$\Delta A = \frac{A_n}{A_0},$$

ΔA - зміна інтегральної інтенсивності смуг поглинання;

A_0 - інтегральна інтенсивність смуг поглинання ненавантажених зразків;

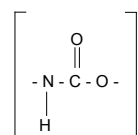
A_n - інтегральна інтенсивність навантажених зразків, де $n=1, 2, 3...$ - навантаження.

Суть винаходу: зразок діелектрика навантажують (тиск, розтягнення), фіксують товщину, пропускають ІЧ-випромінювання, вимірюють спектральні параметри, порівнюють спектральні параметри ненавантажених та навантажених зразків. В якості чутливих фізичних параметрів використовують дипольний момент, зміну мультиплетності, розщеплення електронних енергетичних рівнів, зміну об'єму, які визначають по зміні спектральних параметрів - монотонному зсуву смуг поглинання енергії коливань атомних груп в молекулах діелектрика, немонотонній зміні інтенсивності - збільшення інтенсивності смуг поглинання, зменшення інтенсивності смуг поглинання, розщеплення смуг поглинання при монотонному збільшенні навантаження.

На кресленнях зображено:

Фіг.1 ІЧ-спектр поглинання кварцу, SiO_2 , в області валентних коливань - Si-O - при різних тисках пресування 80, 100, 120, 140 Г

Фіг.2 ІЧ-спектр поглинання плівок зшитого поліуретану в області валентних коливань



- при різних навантаженнях -

0,48кГ/см², 0,64кГ/см², 0,90кГ/см².

Спосіб відтворюється наступним чином. Речовину (кварц SiO_2) подрібнюють, додають KBr (для зменшення розсіювання випромінювання, щоб товщина всіх зразків була однаковою) пресують, фіксують товщину, затискають у кюветотримачі, вміщують у спектрофотометр UR-10, пропускають ІЧ-випромінювання, порівнюють ІЧ- спектри навантаженого і ненавантаженого зразка і визначають зміни фізичних параметрів: дипольного моменту, розщеплення електронних енергетичних рівнів; зміни положення смуг поглинання енергії коливань атомів в молекулах, інтегральної інтенсивності смуг поглинання, розщеплення смуг поглинання, монотонного (немонотонного) збільшення (зменшення) інтегральної інтенсивності смуг поглинання ІЧ-випромінювання на частотах валентно електронно-коливальних переходів в молекулярних групах кристалічної (SiO_2), полімерної (поліуретан - NHCOO-) речовини.

Приклад 1

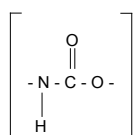
Готують таблетки суміші подрібненого кварцу (SiO_2) з KBr. Плівки поліуретану товщиною 0,02см вміщують кожну в кюветотримач і в спектрофотометр UR-10 з призмою NaCl, пропускають ІЧ- випромінювання в діапазоні 400-1800 см^{-1} . Записують ІЧ- спектри ненавантажених зразків речовини.

Приклад 2

Порошок кварцу з KBr пресують під тиском 80, 100, 120, 140кГ так, щоб товщина таблетки була фіксованою 0,02см, вміщують у кюветотримач і в спектрофотометр UR-10, записують спектр у вигляді смуг поглинання енергії коливань атомних груп в молекулярних групах [-Si-O-].

Приклад 3

Плівки зшитого поліуретану товщиною 0,05см розтягують вантажем 0,48; 0,64; 0, 90кГ/см² вміщують у кюветотримач, фіксують товщину і вміщують в спектрофотометр UR-10 з призмою NaCl, пропускають ІЧ- випромінювання в діапазоні 400-1800 см^{-1} , записують ІЧ- спектр поглинання енергії валентними коливаннями атомів в макромолекулі



поліуретану навантажених зразків

поліуретану 0,48кГ/см², 0,64кГ/см², 0,90кГ/см². Вимірюють оптичні густини смуг поглинання ненавантажених та навантажених зразків речовини, будують графіки смуг поглинання, де на осі ординат відкладають оптичну густину, а на осі абсцис частоти [см^{-1}] і розраховують інтегральні інтенсивності смуг поглинання валентними коливаннями атомних груп -Si-O- та -N-C-,

в молекулах кварцу та зшитого поліуретану.

Розраховують $\Delta A = \frac{A_n}{A_0}$ і будують графік, де на

осі ординат відкладають ΔA , а на осі абсцис навантаження. Немонотонна залежність вказує, що зміна дипольного моменту теж немонотонна. Вимірюють зсув положення смуг поглинання

$\Delta \nu = \nu_{\text{нен.}} - \nu_{\text{нав.}}$ ненавантажених і навантажених зразків, спостерігають монотонний зсув положення смуг поглинання в бік менших частот на 20-30 см^{-1} , а саме такий зсув спостерігається при електронних переходах із зміною мультиплетності. Значна зміна інтенсивності смуг поглинання визначається зміною дипольного моменту $P_{\text{заг}}$ та його складових $P_{\text{ел}}$ та $P_{\text{неп.ел.}}$. Зміна $P_{\text{ел}}$ незначна, а значна немонотонна зміна загального дипольного моменту $P_{\text{заг}}$, як видно з графіків, відбувається за рахунок зміни дипольного моменту неподілених пар електронів $P_{\text{неп.}}$, причому хід кривих однаковий для SiO_2 та зшитого поліуретану, що вказує на те, що природа (механізм) п'єзоефекту однакова для кристалів кварцу і полімеру (зшитого поліуретану) і обумовлена зміною стану (мультиплетності) неподілених електронних пар від S_0 до Т (атомів кисню в кварці та атомів азоту і кисню в зшитому поліуретані), тобто під дією навантаження відбувається зняття заборони на зміну мультиплетності, а п'єзоефект є такий же ефект, як ефект Зеємана і ефект Штарка. Їх поєднує магнітострикція, електрострикція, п'єзострикція, бо немонотонна зміна інтенсивності (оптичної густини) пов'язана із зміною дипольного моменту та об'єму, які займають електрони в стані S_0 та Т [3].

Точність вимірювання положення смуг поглинання складає $\pm 10\text{см}^{-1}$, похибка вимірювання 2%, а похибка вимірювання інтенсивності - 5%.

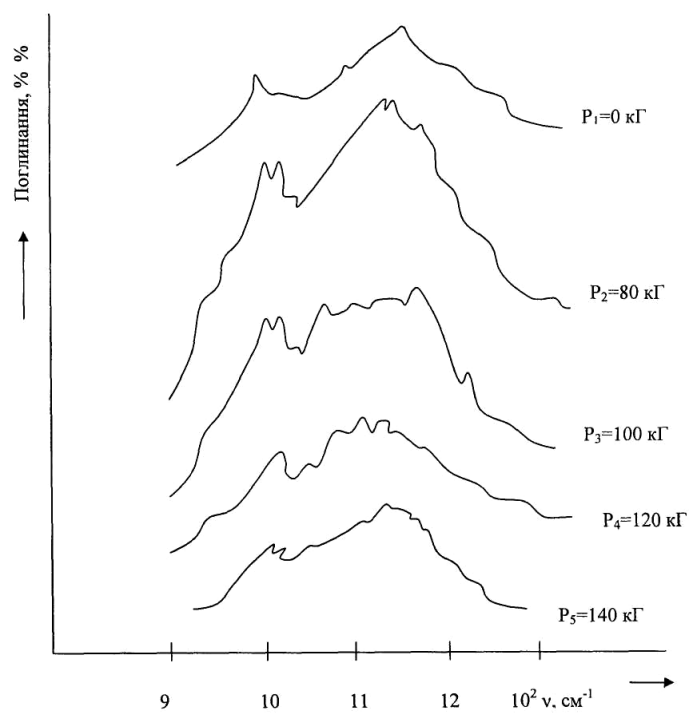
Здатність кристалів кварцу та полімерів змінювати поляризацію та об'єм широко застосовується в радіоелектроніці, акустиці, приладобудуванні та ін.

Неподілені пари електронів, у стані S_0 займають один об'єм, а у стані Т - інший і переходи $S_0 \leftrightarrow T$ супроводжуються зміною об'єму - імпульсом. Один імпульс - один біт інформації.

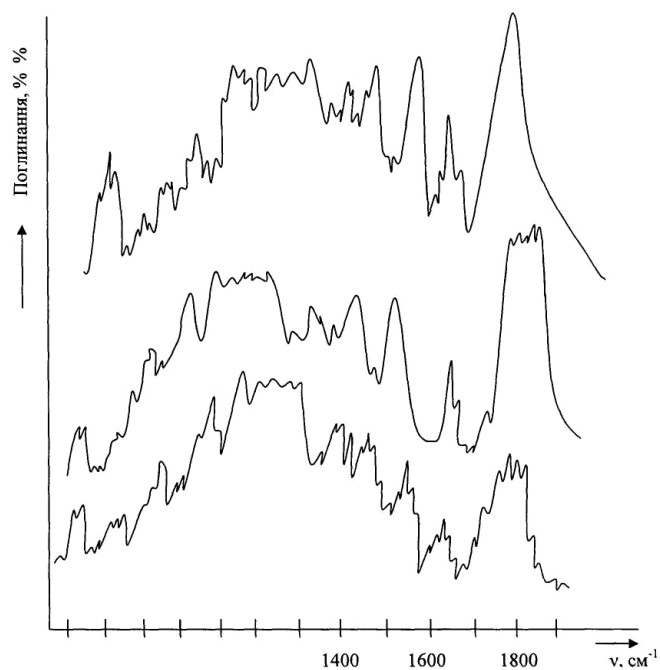
П'єзоефект є таким же ефектом, як ефект Зеємана і ефект Штарка і супроводжується п'єзострикцією як магнітострикція і електрострикція.

Література:

1. Б.М.Яворский и А.А.Детлаф "Справочник по физике для инженеров и студентов вузов" Изд. "Наука", М, 1964, 847с.
2. У.Харрисон "Электронная структура и свойства твердых тел" Мир, М., 1985, 381с.
3. Л.И.Гудим SU 1450583 А1, 1988.
4. Л.И.Гудим, Л.И.Докучаева UA 37614 А6 G01N21/35.
5. Л.Салем, Электроны в химических реакциях, "Мир", М., 1985, 288с.



Фіг.1



Фіг.2