

POLİMER – PİROKERAMİKA KOMPOZİTLƏRİN VƏ ONLARIN KOMPONENTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ ARASINDA ƏLAQƏ

H.Q. HƏSƏNOV, E.Ə. KƏRİMOV

Milli Aerokosmik Agentliyi Elmi Tədqiqat Aerokosmik İnformatika İnstitutu

M.Ə. QURBANOV, S.N. MUSAYEVA

Azərbaycan MEA H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
Bakı, AZ-1143, H. Cavid pr., 33

Polimer-pirokeramika kompozitlərin reorientasiya polarizasiyasının (P_r), dielektrik nüfuzluğunun $\left(\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}\right)$, pyezomodulunun d_{31} ,

piroelektrik əmsalının (γ) piroelektrik fazanın PbTiO_3 komponentinin konsentrasiyasından asılılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kompozitlərin və onların komponentlərinin konsentrasiya asılılıqları fərqlidir. Göstərilmişdir ki, bu effekt əsasən kompozitdə pirohissəciklərin səthinin təsiri nəticəsində polimer fazasının ifrat molekulyar quruluşunun PbTiO_3 - ün konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişməsi və onda gedən elektron-ion və polarizasiya prosesləri ilə əlaqədardır.

Hal-hazırda seqnetoaktiv bərk məhlullar (SABM) əsasında yaradılmış piroelektrik çeviriciləri texnikada geniş tətbiq olunur. Bir fazalı klassik piroelektrik materialların texnologiyasının təkmilləşdirilməsi son həddə yaxınlaşdıqca və tətbiqləri ilə əlaqədar olaraq çox tələbləri ödəmədikləri üçün pyezo-, piroelektrik materialların yeni növü – çoxfazlı kompozit materiallar yaradılır. Polimer – SABM əsasında kompozitlər yüksək effektivliyə malik piroelektrik materiallar olduğu üçün onların elektrofiziki və piroelektrik xassələrinin kompozitin tərkibindən, fazaların strukturundan, kristallofiziki və kimyəvi parametrlərindən asılılığının tədqiq edilməsi aktual məsələlərdəndir. Polimer – SABM kompozitdə piroelektrik effektinin formalaşmasında fazalararası sərhəddə polarizasiya prosesində toplanmış yük daşıyıcıların böyük əhəmiyyətə malik olması müəyyən olunmuşdur [1-4]. Ona görə də yüksək piroelektrik xassələrə malik kompozitlərin yaradılmasında aktual məsələlərdən biri də fazaların struktur heterogenliyinin və fazalararası fiziki (sərhəddə polimer matrisanın ifrat molekulyar quruluşunun piroelektrik hissəciklərin təsiri şəraitində formalaşması), kimyəvi (pirohissəciklə polimer makromolekullar arasında donör-akseptor tipli rabitələrin yaranması) effektlərin kompozitdə polarizasiya prosesində sərhəddə elektrik yük daşıyıcılarının stabilizasiyasında və piroelektrik effektinin formalaşmasında rolunun öyrənilməsidir. Göstərilən problemin həlli üçün polimer – SABM kompozitlərin və onların komponentlərinin elektrofiziki xassələri arasındakı əlaqənin təyin edilməsi mühüm amillərdən biridir.

İşin əsas məqsədi polimer – PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ və polimer - PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ kompozitlərin reorientasiya polarizasiyası (P_r), dielektrik nüfuzluğu $\left(\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}\right)$, pyezomodulu d_{31} , piroelektrik əmsalı (γ) ilə piroelektrik fazanın uyğun parametrləri arasındakı əlaqənin təyin edilməsidir.

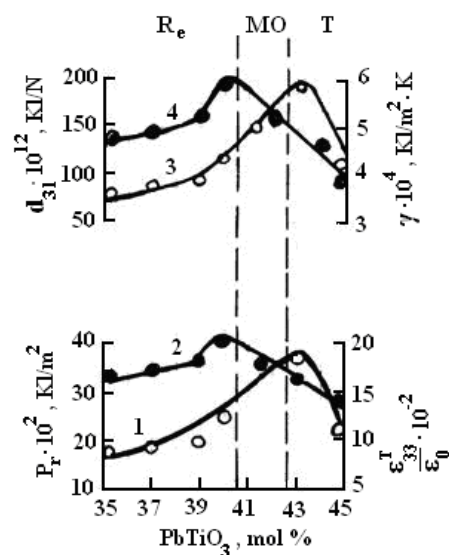
Eksperimentin metodikası

Polimer faza kimi polyar polimer polivinildenftorid (PVDF) götürülmüşdür. Piroelektrik faza kimi birinci PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ və poli-

mer - PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbW}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{O}_3$ və ikinci tərkibli çoxkomponentli SABM – dan istifadə edilmişdir. Piroelektrik kompozitlər polimer və pirokeramika tozlarının homogen qarışığından isti preslənmə metodu ilə alınmışdır. Pirofazanın kompozitdə həcmi tərkibi 50% - dir. Pirokeramika hissəciklərin ölçüləri $63 \div 100$ mkm seçilmişdir. Kompozitlərin reorientasiya polarizasiyası termostimullaşmış depolyarizasiya (TSD) metodu ilə təyin edilmişdir. Bu metodla həm də kompozitin piroelektrik əmsalı təyin edilmişdir [5]. Pyezoelektrik modul d_{31} statik metod ilə ölçülmüşdür [6].

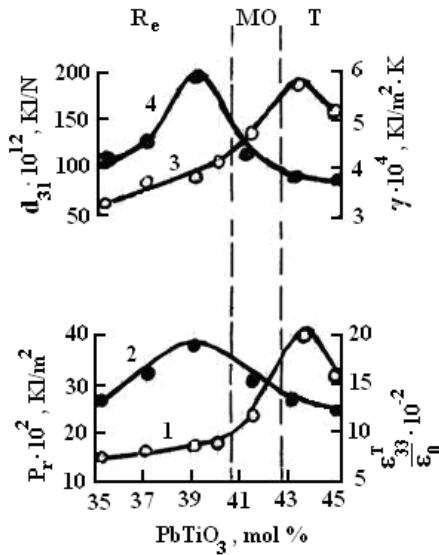
Eksperiment

Hər iki tərkibin makroskopik xarakteristikalarının ($\epsilon, P_r, d_{ij}, \gamma_p$) PbTiO_3 komponentinin konsentrasiyasından (mol%) asılı olaraq dəyişməsi uyğun olaraq şəkil 1 və şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 1. Pirofazanın elektrofiziki parametrlərinin $\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$ (1),

P_r (2), d_{31} (3), γ (4) PbTiO_3 -ün konsentrasiyasından asılılıqları. 1-ci tərkib üçün [7,8].



Şək. 2. Pirofazanın elektrofiziki parametrlərinin $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1),

P_r (2), d_{31} (3), γ (4) $PbTiO_3$ -ün konsentrasiyasından asılılıqları. 2-ci tərkib üçün [7,8].

Polimer-pirokeramika kompozitlərdə pirofaza kimi götürülən tərkiblərin hər birində $PbTiO_3$ -in molekulyar faizlərlə konsentrasiyasını dəyişib polimer matrisaya salsaq və alınmış kompozitin xarakteristikalarını təyin etsək, onda pirokeramik fazanın makroskopik parametrləri ilə kompozitin uyğun parametrləri arasında əlaqəni tapa bilərik. Məsələnin bu cür həlli nəinki kompozitlə pirokeramik fazanın parametrləri arasındakı əlaqəni tapmağa, həm də pirokeramikanın strukturunun pirokompozitin xassələrinə təsirini təyin etməyə imkan verir, çünki götürülən $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 - \sum P_b B'_{1-\alpha} B''_{\alpha} O_3$

sistemində $PbTiO_3$ komponentinin konsentrasiyasını dəyişməklə, sistem romboedrik strukturdan (R_e) morfotrop oblastı (heterogen struktur R_e+T) keçərək tetraqonala (T) çevrilir. Romboedrik – tetraqonal keçidi $PbTiO_3$ mürəkkəb oksidin konsentrasiyasının 40,5 – 42,5 mol. % - nə uyğundur.

Polimer fazanın kompozitin piroelektrik xassələrinin formalaşmasında rolu daha mürəkkəbdir. Fazalararası sərhəddə gedən müxtəlif təbiətli qarşılıqlı təsirlər, fazalararası kimyəvi rabitələrin yaranması, kristallaşma prosesində polimer fazanın ifrat molekulyar quruluşunun pirokeramik hissəciklərin səthinin aktivliyindən asılı olaraq formalaşması kompozitin piroelektrik xassələrinə bilavasitə təsir edən istilik-fiziki parametrlərini kəmiyyətə təyin edən əsas amillərdir. Pirokompozitin bir fazasındakı (polimer) elektron-ion, polyarizasiya prosesləri digər fazadakı (pirokeramika) analogi proseslərin inkişafına təsiri son nəticədə piroelektrik kompozitin qalıq reorientasiya polyarizasiyasını və piroəmsalını təyin edir. Pirofaza kimi götürülən 1-ci və 2-ci tərkibli seqnetoaktiv bərk məhlullarda $PbTiO_3$ komponentinin konsentrasiyasını dəyişməklə polimer fazada kompozitin piroelektrik xassələrinə təsir edə bilən proseslərin intensivliyini müəyyən qədər idarə etmək olar. Bu tərkibləri bir-birindən fərqləndirən, pirokompozitlərin fizikasını və texnikasını işləmək baxımından əhəmiyyətli edən faktorlar aşağıdakılardır:

- 1-ci (şək. 1) və 2-ci (şək. 2) tərkiblərin dielektrik nüfuzluğunun $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ maksimumları tetraqonal oblastda yerləşir,

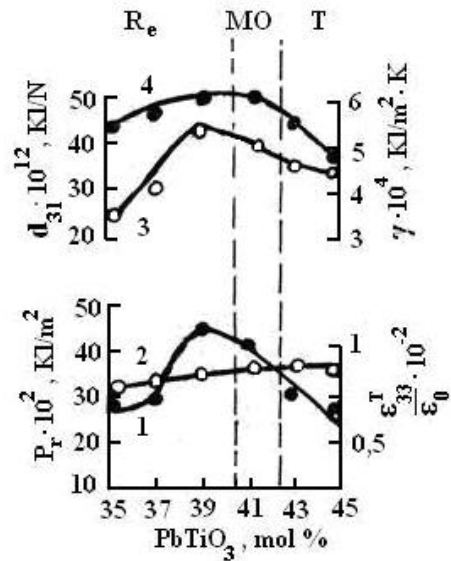
lakin 2-ci tərkibin $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ maksimumu tetraqonal oblastın nisbətən daha dərinliklərinə tərəf sürüşür;

- tərkiblərin reorientasiya polyarizasiyası $PbTiO_3$ -ün konsentrasiyasından asılıdır və romboedrik oblastda maksimal qiymətə çatır, sonra isə morfotrop və tetraqonal oblastlarda kəskin azalır;

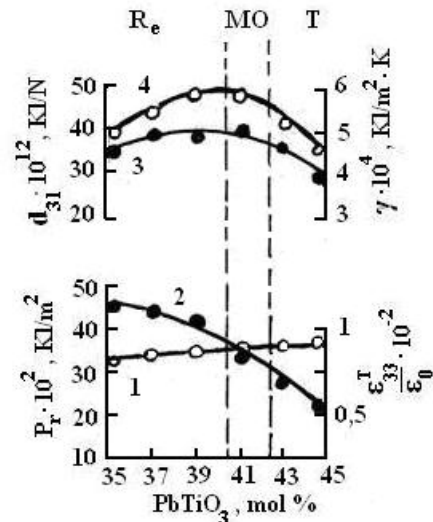
- öyrənilən tərkiblərin piroelektrik əmsallarının konsentrasiya asılılıqları fərqlənir (şək. 1 və 2) ;

- hər iki tərkibə daxil olan kationların elektromənfiliyindən asılı olaraq onların seqnetosərtliyi və ya domen strukturunun istiliyə qarşı dayanıqlığı dəyişir;

- 1- ci tərkibə Nb, Zn, Mg, 2- ci tərkibə isə Nb, Zn, W, Mg kationları daxildir və 2- ci tərkibdə elektromənfiliyi kiçik olan kationların sayı çoxdur.



Şək. 3. Pirokompozitlərin elektrofiziki parametrlərinin P_r (1), $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (2), d_{31} (3), γ (4) $PbTiO_3$ -ün konsentrasiyasından asılılıqları.



Şək. 4. Pirokompozitlərin elektrofiziki parametrlərinin $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1),

P_r (2), d_{31} (3), γ (4) $PbTiO_3$ -ün konsentrasiyasından asılılıqları.

Şək. 3 və 4-də piroelektrik kompozitlər üçün tərkibdən asılı olaraq elektrofiziki xarakteristikaların dəyişməsi verilmişdir. Çox aydın görünür ki, pirofaza kimi işlədilən piroelektrik keramikaların elektrofiziki xarakteristikalarının tərkibdən asılılıqları ilə onlar əsasında alınmış pirokompozitlərin uyğun xarakteristikaları arasında oxşarlıq çox azdır. Pirofazanın tərkibdən asılı olaraq $\varepsilon^T/\varepsilon_0$, γ , P_r , γ/ε^T parametrləri üçün alınmış dəqiq maksimumlar pirokompozitlərin uyğun xarakteristikaları üçün alınmışdır (şək. 3 və 4). Hər tərkibin xarakteristikaları γ -nın maksimal qiymətinə uyğun konsentrasiya üçün (PbTiO₃, mol %) hesablanmışdır. Şək. 1, 2 və şək. 3, 4-ün müqayisəsi göstərir ki, pirokompozitlər üçün additivlik prinsipi ödənmir. Kompozitin makroskopik parametrləri $\left(\frac{\gamma_p}{\varepsilon_{33}^T}, \frac{\gamma_p}{d_{31}}, \frac{\gamma_p}{\varepsilon_{33}^T C_V D}\right)$ ancaq pirokeramik fazanın parametrləri ilə təyin olunmuşdur. Bu onu göstərir ki, kompozitlərdə piroelektrik effektinin formalaşması daha mürəkkəb proseslərin nəticəsidir və polimer fazanın mühüm rolunu əks etdirir. Lakin polimer matrisanın rolunu təyin edərkən onu heç zaman piroelektrik fazadan təcrid formada aparmaq olmaz. Digər tərəfdən məlumdur ki [7-10], γ materialların piroaktivliyinin ölçüsüdür və $\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta T}$ kimi təyin olunur.

Burada P - polyarizasiyadır. Bu kəmiyyət monokristalda spontan polyarizasiyaya P_s , pirokeramikada və pirokompozitdə qalıq reorientasiya polyarizasiyasına bərabərdir. Bu fundamental faktorlardan istifadə edərək γ -nın artırılması üçün tələb olunan şərtlər haqqında fikir söyləmək olar. Heç şübhəsiz ki, bu şərtlər kompozitin komponentlərinin strukturu (R_e, T ,

R_e+T , sferolitlik, polyarlıq, amorf luq), kristallokimyəvi və kristallofiziki parametrləri (elektromənfilik və $B''-O$ rabitələrin kovalentliyinin dərəcəsi, perovskit özəyin bircins spontan deformasiyası 180°-li domenlərdən fərqli domenlərin öz səmtinin dəyişməsi qabiliyyəti, domenlərin ölçüləri və yürüklüyü), elektro- və istilik-fiziki xarakteristikaları ($P_r, \varepsilon, tg\delta, \gamma, d_{ij}, c_V, D$) ilə əlaqəli olmalıdır. Pirokompozitlərin fiziki strukturu yüksək heterogenlidir, çoxfazlı sistemdir və fazalararası keçid təbəqəyə malikdir. Fazalararası keçid təbəqənin olması və fazaların (üzvi – polimer və qeyri-üzvi – pirokeramika) xarakteristikalarının bir-birindən kəskin fərqlənməsi kompozitdə elektrotermopolyarizasiya zamanı kifayət qədər mürəkkəb elektron-ion və polyarizasiya proseslərinin yaranmasını təmin edir. Belə ki, polimer-pirokeramika sərhəddində elektron, ion və polyarizasiya prosesləri əsasən pirohissəciyin təsiri altında formalaşmış polimer matrisanın ifrat molekulyar quruluşundan asılıdır.

Nəticə.

Polyar polimerdən və çoxkomponentli SABM-dan [$PbZrO_3 - PbTiO_3 - PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3 - PbB''_{1-\beta}B''''_{\beta}O_3$;

$B''_{1-\beta}B''''_{\beta}$ ($Nb_{2/3}Mn_{1/3}$; $Nb_{2/3}Co_{1/3}$; $Nb_{2/3}Zn_{1/3}$; $Nb_{2/3}Ni_{1/3}$; $Nb_{2/3}Mg_{1/3}$)] ibarət kompozitlərin xarakteristikaları – komponentlərin strukturu və elektrofiziki parametrləri arasındakı asılılıqlar əsasında piroelektrik materialların yaradılmasının fiziki-texnoloji xüsusiyyətləri müəyyən edilmişdir.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] M.K. Kerimov, M.A. Kurbanov, E.A. Kerimov and et all. Fizika tverdogo tela, 2005, t. 47, p. 686-690.</p> <p>[2] M.K. Kerimov, E.A. Kerimov, A.E. Panich and et all. Fizika tverdogo tela, 2007, t. 49, p. 877-880.</p> <p>[3] M.A. Kurbanov, M.K. Kerimov, S.N. Musaeva, E.A. Kerimov. VMS, 2006, ser.B, t.48, №10, p. 1892-1897.</p> <p>[4] M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva, E.A. Kerimov. VMS, 2004, ser.B, t.46, №12, p. 2100-2103.</p> <p>[5] Yu.A. Qoroxovatskiy. Osnovi termodepolyarizatsionnogo analiza. Moskva: Nauka.1981. 175 p.</p> <p>[6] Q.A. Lusheykin. Polimernie pyezoelektriki. Moskva: Ximiya.1990. 176 p.</p> | <p>[7] A.Ya. Dantsiger Segnetoelektricheskie tverdie rastvori mnogokomponentnix system slojnix oksidov i visokoeffektivnie pyezokeramicheskie materialy na ix osnove: Dis. ... dokt. f.-m.n. Rostov na Donu: 1985, 480 p.</p> <p>[8] E.G. Fesenko, A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya. Novie pyezokeramicheskie materialy. Rostov na Donu: RGU, 1983, 145 p.</p> <p>[9] Dj. Barfut, Dj. Teylor. Polyarnie dielektriki i ix primeneniye. Moskva: Mir,1981. 527 p.</p> <p>[10] M.A. Kurbanov. Elektretniy, pyezo-, piroelektricheskiy, varistorniyy i pozistorniyy effekti v polimernix kompozitsionnix dielektrikax: Dis. ... dokt. f.-m.n. Baku: 1985, 473 p.</p> |
|--|---|

X.G. Гасанов, Е.А. Керимов, М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР-ПИРОКЕРАМИКА И ИХ КОМПОНЕНТОВ

Исследованы зависимости реориентационной поляризации (P_r), диэлектрической проницаемости $\left(\frac{\varepsilon_{33}^T}{\varepsilon_0}\right)$, пьезомодуля d_{31} ,

пироэлектрического коэффициента γ композитов полимер-пирокерамика от концентрации компонента PbTiO₃ пироэлектрической фазы. Определено, что концентрационные зависимости композитов и их компонентов отличаются. Показано, что этот эффект, в основном, связан с изменением надмолекулярной структуры полимерной фазы под действием поверхности пирочастиц композита в зависимости от концентрации PbTiO₃ и электронно-ионными, поляризационными процессами, происходящими в ней.

Kh.G. Gasanov, E.A. Kerimov, M.A. Kurbanov, S.N. Musaeva

INTERRELATION BETWEEN ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER - PYROCERAMICS COMPOSITES AND THEIR COMPONENTS

The dependences of a reorientation polarization (P_r), a dielectric permittivity $\left(\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}\right)$, a piezomodulus d_{31} , a pyroelectric coefficient γ of polymer - pyroceramics composites from concentration of the PbTiO_3 component of a pyroelectric phase are investigated. It is determined, that the concentration dependences of composites and their components differ. It is shown, that this effect, basically, is connected to change of a super molecular structure of a polymer phase under action of a pyroparticles surface of a composite depending on the PbTiO_3 concentration and an electron-ion, polarizing processes occurring in her.

Received: 10.03.08