

ZnO-POLİMER ƏSASLI KOMPOZİTLƏRİN İNFRAQIRMIZI SPEKTRLƏRİNİN ANALİZİ VƏ KERAMİK FAZANIN DİELEKTRİK PARAMETRLƏRİNİN SPEKTROSKOPİYASI

Ş.M. ƏHƏDZADƏ, A.M. HƏŞİMOV, T.K. NURUBƏYLİ

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131,

e-mail: ahadzade79@mail.ru

Məqalədə ZnO-polimer əsaslı kompozitlərin infraqırmızı spektrləri çəkilmiş, keramik fazanın dielektrik parametrləri müxtəlif temperaturalarda dielektrik itkisinin, keçiriciliyin və dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətinin (ϵ') tezlikdən asılılıqları öyrənilmişdir. $2800-3000\text{sm}^{-1}$ intervalında valent rəqslərinə uyğun udulma spektrinin intensivliyi 1,5 dəfə, $1308-1465\text{sm}^{-1}$ intervalında isə polimerə məxsus deformasiya rəqslərinin intensivliyi təqribən 2 dəfə azalmışdır. Göstərilmişdir ki, kiçik tezliklərdə elektrik keçiriciliyi monoton olur, tezliyin artması ilə isə kəsgin olaraq artır. Həmçinin, tezlik artdıqca dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətinin (ϵ') dəyişməsi relaksasiya xarakteri daşıyır və (ϵ') monoton olaraq azalır, tezliyin 100Hz-dən 1MHz-ə qədər artması ilə dielektrik itkisinin qiyməti (D) təqribən 50 dəfə azalır.

Açar sözlər : kompozit varistorlar, keramika, polimer, infraqırmızı spektrlər, dielektrik itkisi, keçiricilik, dielektrik nüfuzluğu.
UOT: 621.315.61

GİRİŞ

Məlumdur ki, qeyri-xətti keçiriciliyə malik olduğuna görə yarımkeçirici materiallar energetika sahəsi üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə materialların tətbiqi ilə yüksək gərginlik xətlərində və yarımstansiyalarda sıçrayışla arta bilən zərərli gərginlik dalğalarının zəifləməsi təmin olunur.

Qeyd edək ki, ZnO və SiC kimi keramik yarımkeçiricilər varistor materiallarıdır. Çoxsaylı təcrübə nəticələri göstərir ki, bu materiallarda varistor effektinin əmələ gəlməsi bilavasitə kristallit-amorf fazanın sərhədlərində potensial baryerin olması ilə əlaqədardır [1, 4]. ZnO və SiC-nin belə bir quruluşa malik olması materiallarda bipolyar keçiriciliyi təmin edir və gərginliyin müəyyən bir qiymətində müqaviməti kəskin şəkildə dəyişdirir.

Son zamanlar mühafizə qurğularının yaradılmasının perspektivli istiqamətlərindən biri iki- və çoxfazlı materialların əsasında yaradılmış kompozit varistorlardır [8]. Qeyd etmək lazımdır ki, kompozit varistorların yaradılması ideyası yarımkeçirici keramikada varistor effektinin formalaşması modelindən irəli gəlir. Kompozit varistorlarda matrisa rolunu amorf faza kimi fəaliyyət göstərən polimer, kristallik fazanı isə ZnO və ya SiC keramikasının mikroskopik hissəcikləri təşkil edir. Komponentlərin bu cür sintezi polimer-yarımkeçirici keramika sərhəddində potensial baryerin, yəni varistor effektinin formalaşmasına gətirib çıxarır.

Polimer materiallar və onlar əsasında yaradılmış polimer kompozitlərin strukturunda xarici elektrofiziki faktorların təsiri altında baş verən fiziki və kimyəvi struktur dəyişikliklərin öyrənilməsi üçün ən çox tətbiq olunan spektroskopiya metodlarından biri infraqırmızı spektroskopiyadır [3, 6, 9]. Bu metodun geniş tətbiq olunmasının əsas səbəblərindən biri infraqırmızı diapazonda makromolekulların ayrı-ayrı fraqmentlərinin hərəkətinə uyğun udulma zolaqlarının mövcudluğudur. İnfraqırmızı spektroskopiya metodu dalğa uzunluğu $\lambda=2,5-25\ \mu\text{m}$ olan ($4000-400\ \text{sm}^{-1}$) infraqırmızı şüalar-

la, tədqiq edilən material arasındakı qarşılıqlı təsirə əsaslanmışdır.

Qeyri-bircins materialların daşınma xüsusiyyətlərini öyrənərkən materialın dielektrik parametrlərinin (dielektrik keçiriciliyi, dielektrik itkiləri və s.) dispersiyasının təhlilinə mühüm yer verilir. Keçiriciliyin effektiv qiymətlərinin və dielektrik itki əmsalının tezlikdən asılılığı dispers fazanın və matrisanın elektrofiziki parametrlərindən asılıdır.

Qeyd edək ki, qeyri-bircins dielektriklərin dispersiya nəzəriyyəsinin tərkib hissəsi olan çoxkomponentli sistemlərin effektiv parametrlərinin analitik hesablamaları özlüyündə çox mürəkkəb riyazi bir məsələdir.

Çoxkomponentli materialları öyrənərkən, kompozitlərin həndəsi quruluşunu, komponentlərin elektrik keçiriciliyi və dielektrik xassələrindən əlavə tezlik parametrlərinin tədqiqi vacib məsələdir. Bütün bunlar materialların elektrik spektroskopiyasının tədqiqini zəruri edir [5].

İşdə qarşıya qoyulan məqsəd ZnO-polimer əsaslı kompozitlərin infraqırmızı spektrlərinin analizi və doldurucu kimi istifadə olunmuş ZnO keramikasının dielektrik parametrlərinin spektroskopiyasıdır. Bu məqsədlə kompozitlərin infraqırmızı spektrləri çəkilmiş, ZnO varistorunun müxtəlif temperaturalarda dielektrik itkisinin, keçiriciliyinin və keçiriciliyin həqiqi qiymətinin (ϵ') tezlikdən asılılıqları öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

ZnO əsaslı keramik varistorların şixtəsinin hazırlanması üçün 100 qram çəkiddə $96,5\text{ZnO}+0,5\text{Bi}_2\text{O}_3+0,5\text{Co}_3\text{O}_4+0,5\text{MnO}_2+0,5\text{B}_2\text{O}_3+1\text{Sb}_2\text{O}_3+0,5\text{ZrO}_2$ (mol.%-lərlə) maddələrindən ibarət olan kütlə kürə şəkilli dəyirməndə 60 mikron (μ) və daha kiçik ölçüyə qədər xırdalanır. Bu kütlədən qranular alınıldıqdan sonra, 40 ton güc tətbiq etməklə, presləmə yolu ilə hündürlüyü 10 mm, diametri 20mm olan nümunələr hazırlanır. Bundan sonra isə alınmış nümunələr sintez olunmaq üçün elektrik sobasına yerləşdirilir

və 150°C/s sürətlə 900°C temperaturdan 200°C/s sürətlə 1250°C temperatura qədər qızdırılır. Preslənmiş şaybaların sintezi hava mühitində 2 saat müddətində aparılır. Soba söndürüldükdən sonra nümunələr 7-8 saat müddətində soyudulur[10].

Sintez olunmuş silindrsəkilli nümunələr hər iki tərəfdən cilalanır, sonra isə səthinə hopdurulma yolu ilə nazik alüminium elektrod qatı (3-4 mkm) çəkilir.

Tutum, müqavimət və dielektrik itkisi E7-20 cihazı vasitəsilə ($10^2 - 10^6$ Hz) tezlikdə və 300-450 K temperaturda ölçülmüşdür. Nümunəyə 1V ölçü gərginliyi verilmişdir.

Kompozit nümunələrin alınması aşağıdakı kimi aparılmışdır:

Əvvəlcə şixtənin komponentləri- aşqarlı sink oksid əsaslı varistor keramikası (C) və polietilen (PE) lazımı miqdarda çəkilir, çini kürəli dəyirməyə 60 mkm və daha kiçik ölçüyə qədər xırdalanır. Sonra

alınmış qarışıq presformaya yerləşdirilir və proses aşağıdakı ardıcılıqla davam edir:

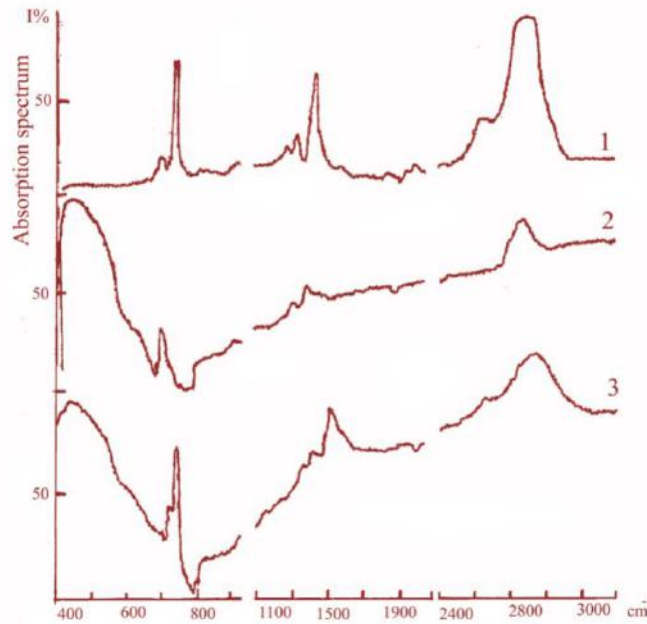
a) Əvvəlcə şixtə 20 dəqiqə müddətində $P=1$ MPa təzyiq altında ərimə temperaturuna qədər, ($T=160^\circ\text{C}$) qızdırılır;

b) Sonra presin təzyiqi $P=15$ MPa-la qədər qaldırılır, ərimiş şixtə bu təzyiqdə 5 dəqiqə müddətində saxlanılır;

c) Alınmış nümunələr suda möhkəmlətmə üsulu ilə soyudulur.

Alınmış kompozitlərin səthinə gümüş pastasının köməyi ilə 10 mm diametrdə ölçü elektrodları çəkilir [7]. Sintez olunan nümunələrin qalınlığı 40 μ -na bərabərdir.

Şəkil 1-də 100%Pe, 100% ZnO və 10% C+90% Pe kompozitlərinin infraqırmızı spektrləri çəkilmişdir. 400-10 sm^{-1} oblastı uzaq, 12500-4000 sm^{-1} isə yaxın infraqırmızı oblasta aiddir.



Şəkil 1. Kompozit varistorların udulma spektri: Pe (100%), 2- C (100%), 3- 10%(C)+90%(%) Pe

Şəkil 1-dən görünür ki, polimerə ZnO-nun əlavə edilməsi polietilenə məxsus infraqırmızı spektrə təsir etmişdir. O cümlədən, 2800-3000 sm^{-1} intervalında valent rəqslərinə uyğun udulma spektrinin intensivliyi təqribən 1,5 dəfə azalmışdır. Bundan başqa, 1308-1465 sm^{-1} intervalında polimerə məxsus deformasiya rəqslərinin intensivliyi təqribən 2 dəfə azalmışdır.

Infraqırmızı spektroskopiyanın polimerlərin kimyəvi analizi üçün geniş tətbiqinin əsas səbəblərindən biri də makromolekulların rəqsi hərəkət spektrinin spesifikliyi, infraqırmızı şüalara həssaslıq və baş vermiş kimyəvi, fiziki struktur dəyişikliklərinin həm keyfiyyət, həm də kəmiyyət baxımından analizinin sadəliyi-dir.

Polimerlərin rəqs spektrlərinin keyfiyyət baxımından analizi, qrup və xarakteristik rəqslərin konsepsiyasına əsaslanır. Qrup və xarakteristik tezliklər metodunun istifadə edilməsi makromolekulların həm kimyəvi strukturlarının, həm də molekulyarüstü quruluşlarını kifayət qədər tez təyin etməyə imkan verir.

Hesab edirik ki, infraqırmızı spektroskopiyanın tətbiqi ilə aşkar edilmiş həm kimyəvi, həm də fiziki struktur dəyişiklikləri son nəticədə kompozit varistorun əsas parametrləri olan açılma gərginliyi və volt-ampere xarakteristikasının qeyri-xəttiliyinin variasiyasının mexanizmlərini düzgün təyin etməyə imkan verir.

Qeyd edək ki, polimerlərdə baş verən hər cür fiziki və kimyəvi struktur dəyişiklikləri ZnO-polimer fazasında formalaşmış potensial baryerin parametrlərinə və onu makroskopik xarakteristikalarına çox böyük təsir edir[2;11].

Sintez olunmuş nümunələrin dielektrik nüfuzlunun (ϵ') həqiqi və minimum qiymətləri, tutumu (C) və dielektrik itkisi (D) aşağıdakı formul vasitəsilə müəyyən olunmuşdur:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \quad (1)$$

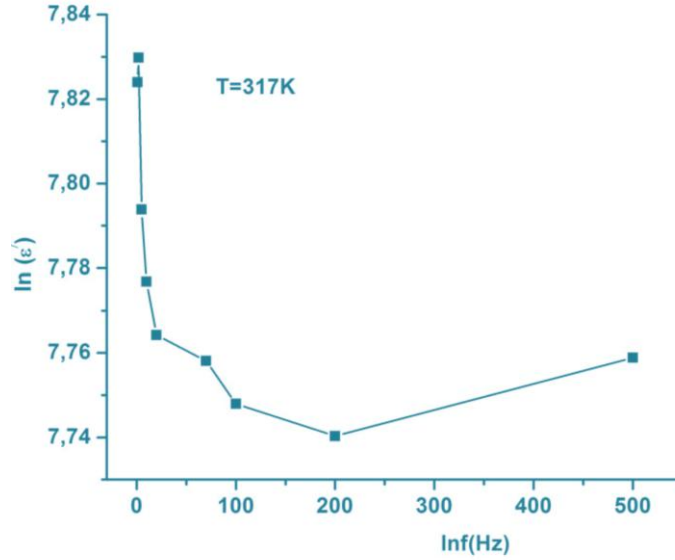
$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}} \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon}{\sqrt{1+D^2}} D \quad (3)$$

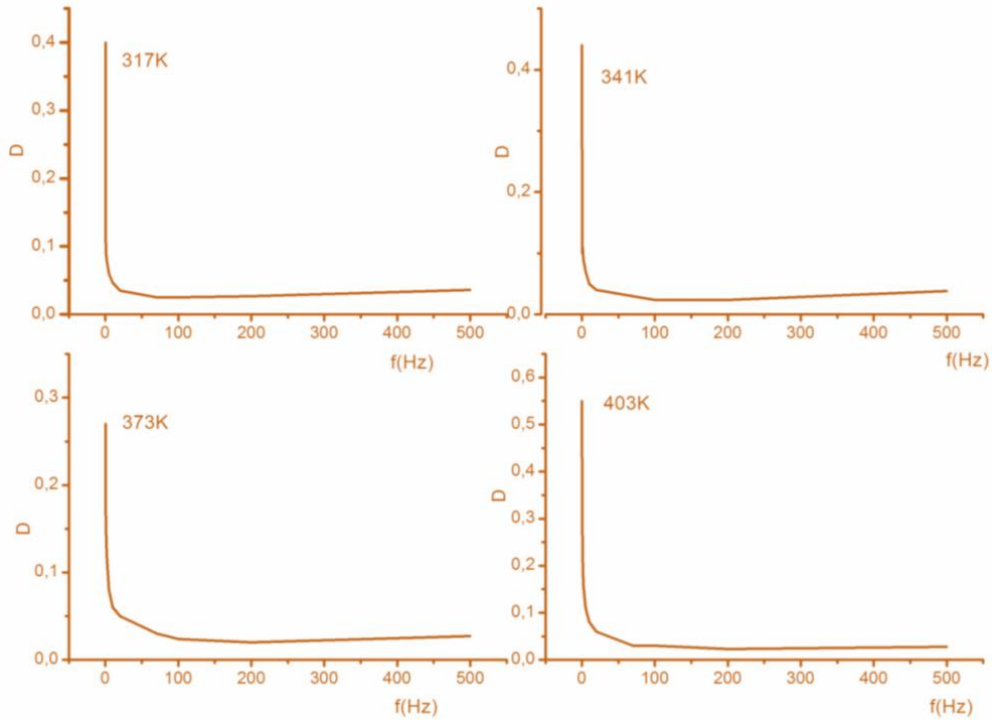
$$\sigma = 2\pi f \varepsilon'' D \quad (4)$$

D - dielektrik itkisi; ε' - dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiyməti; ε'' - dielektrik nüfuzluğunun minimum qiyməti; C – kondensatorun tutumu. $\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}^1$.

Qeyd etmək lazımdır ki, qeyri-bircins matrisalarda əsasən Maksvel-Vaqner polyarizasiyası baş verir. Bu polyarizasiyanı çox zaman makroskopik, yaxud səth polyarizasiyası (bəzən fazalararası, qatlararası) da adlandırırırlar. Təcrübənin nəticələri şəkil 2, 3, 4-də göstərilmişdir.



Şəkil 2. Dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin tezlikdən asılılığı.



Şəkil 3. Müxtəlif temperaturalarda dielektrik itkisinin tezlikdən asılılığı.

Şəkil 2-də müxtəlif temperaturalarda dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətinin (ε') tezlik asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, tezlik artdıqca dielektrik nüfuzluğunun həqiqi qiymətinin (ε') dəyişməsi relaksasiya xarakteri daşıyır və (ε') monoton olaraq azalır. Dəyişmənin belə xarakterdə olması dipol və miqrasiya polyarizasiyası ilə əlaqədardır. Temperaturun art-

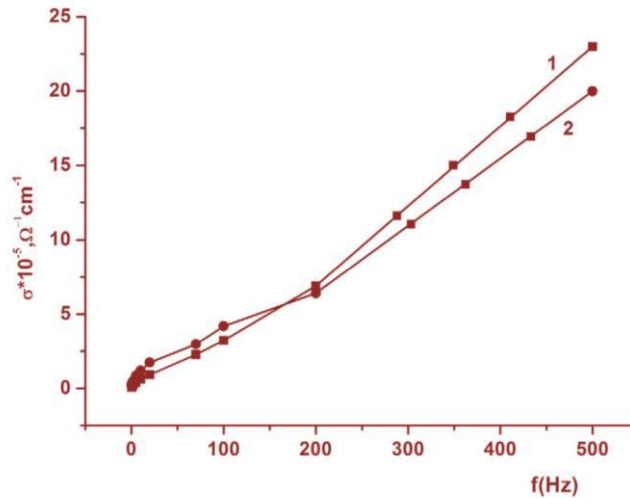
ması ilə dipolların relaksasiya müddəti azalır, yüritküyü isə artır. Bu da, öz növbəsində dielektrik nüfuzluğunun artmasına səbəb olur. Tezlikdən asılı olaraq (ε')-nun qiymətinin aşağı düşməsi dipolların gecikməsi və polyarizasiya prosesində iştirak edən elektronların azalması ilə izah olunur [5].

Şəkil 3-də ZnO varistorunun müxtəlif temperatur-

larda dielektrik itkisinin tezlikdən asılılığı verilmişdir.

Şəkildən 3-dən görünür ki, tezliyin 100Hz-dən 1MHz-ə qədər artması ilə dielektrik itkisinin qiyməti (D) təqribən 50 dəfə azalır.

Şəkil 4-də müxtəlif temperaturalarda keçiriciliyin tezlikdən asılılığı verilmişdir.



Şəkil 4. Müxtəlif temperaturalarda keçiriciliyin tezlikdən asılılığı. 1-317 K , 2-403K.

Şəkil 4-dən görünür ki, kiçik tezliklərdə elektrik keçiriciliyi monoton olur, tezliyin artması ilə isə kəskin olaraq artır. Elektrik keçiriciliyi (σ), $\sigma \approx f^{0,8}$ qanunauyğunluğu ilə dəyişir. Qeyd edək ki, tədqiq olunan temperaturalarda $\sigma = f(F)$ asılılığı eyni xarakter daşıyır. Qeyd olunan elektrik keçiriciliyinin temperatur-tezlik dispersiyasının analizindən məlum olur ki, varistorlarda Fermi səviyyəsinə yaxın olan lokallaşmış sahələrdə sıçrayış mexanizmi ilə keçiriciliyin olması mümkündür [5].

NƏTİCƏ

Polimer materiallar və onlar əsasında yaradılmış polimer kompozitlərin strukturunda xarici elektrofiziki

faktorların təsiri altında baş verən fiziki və kimyəvi struktur dəyişikliklərinin öyrənilməsi üçün infraqırmızı spektroskopiyanın tətbiqi zəruridir. Həmçinin, keçiriciliyin effektiv qiymətlərinin və dielektrik itki əmsalının tezlikdən asılılığı dispersiyanın və matrisanın elektrofiziki parametrlərindən asılıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer fazada hər cür fiziki və kimyəvi struktur dəyişiklikləri son nəticədə ZnO-polimer kompozit varistorların fəzalararası sərhəddində formalaşmış potensial baryerin parametrlərinə və bunlarla sıx əlaqədə olan kompozit varistorun makroskopik xarakteristikalarına təsir edir.

- [1] Sh.M. Ahadzadeh, A.M. Hashimov. Possibility varistor effect of different properties in polymers, Bilbao, Spain, ICTPE-2016, p.181-18.
- [2] Ю.П. Емец. Дисперсия диэлектрической проницаемости трех и четырехкомпонентных матричных сред. ЖТФ, Том 73, вып.3, 2003, с. 42-52.
- [3] Под редакцией Б.И. Сажина. Электрические свойства полимеров, Ленинград, Химия, 1986, 223.
- [4] Ş.M. Əhədzadə. ZnO-polimer əsaslı kompozit varistorlarda istifadə olunan polimerlərin elektrik möhkəmliyində rolu, Fizika jurnalı, №2,2021, səh.8-12.
- [5] Ф.Харирчи, Ш.М.Гасанли, Ш.М.Азизова, Дж.Дж.Халилов. Спектроскопия диэлектрических параметров варисторов на основе ZnO, Электронная обработка материалов, 2012, 48(1) 58–62.
- [6] Ş.M. Əhədzadə. Elektrik qaz boşalma prosesinin ZnO-polimer kompozit varistorunun rentgen spektrlərinə təsiri, Fizika jurnalı, №1, 2016, səh.11-14.
- [7] A.M. Həşimov, K.B. Qurbanov, Ş.M. Həsənlı, R.N. Mehdişadə, Ş.M. Əzizova, X.B. Bayramov. Nazik təbəqəli kompozit varistorun hazırlanma üsulu, Azərbaycan Respublikası Standartlaşdırma, metrologiya və Patent üzrə dövlət Agentliyi. I 2007 0172.
- [8] A.M. Hashimov, Sh.M. Hasanli, R. N. Mehtizadeh, Kh. B. Bayramov, Sh. M. Azizova. Zinc Oxide and Polymer Based Composite Varistors, Physica status solidi (PSS), Vol. 3(c), 8, 2006, 2871- 2875.
- [9] M.A. Kurbanov, I.S. Sultanahmedova, G.M. Geydarov, G.G. Aliyev. Piezoelectric properties of composites polymer-ceramic piezoelectric crystallized under the action of an electric discharge plasma, Journal of

Technical Physics, Volume 79 (7), no. 7. 2009, p.63-69.

- [10] *M. Əhədzadə.* ZnO varistorlarının əsas parametrlərinin təyini və sintez prosesinin optimallaşdırılması, Energetikanın problemləri, № 4, 2021, səh 22-28.

[11] *Ş.M. Əhədzadə.* ZnO-polietilen əsaslı varistorlarının elektrik və mexaniki xassələrinin təyini, Energetikanın problemləri, № 4, 2019, səh 18-24.

Sh.M.Ahadzade, A.M.Hashimov, T.K.Nurubeyli

ANALYSIS OF THE IR SPECTRA OF COMPOSITES BASED ON ZnO POLYMERS AND SPECTROSCOPY OF THE DIELECTRIC PARAMETERS OF THE CERAMIC PHASE

Infrared spectroscopy should be used to study physicochemical structural changes in the structure of polymeric materials and polymer composites based on them under the action of external electrophysical factors. Also, the frequency dependence of the effective values of the conductivity and the dielectric loss factor depends on the electrophysical parameters of the dispersed phase and the matrix.

It should be noted that any physicochemical structural changes in the polymer phase ultimately affect the parameters of the potential barrier formed at the interphase boundary of ZnO-polymer composite varistors and the macroscopic characteristics of the composite varistor closely related to them.

Ш.М.Ахадзаде, А.М.Гашимов, Т.К.Нурубейли

АНАЛИЗ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZnO-ПОЛИМЕРОВ И СПЕКТРОСКОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КЕРАМИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Инфракрасную спектроскопию необходимо использовать для изучения физико-химических структурных изменений в структуре полимерных материалов и полимерных композитов на их основе под действием внешних электрофизических факторов. Также частотная зависимость эффективных значений проводимости и коэффициента диэлектрических потерь зависит от электрофизических параметров дисперсной фазы и матрицы.

Следует отметить, что любые физико-химические структурные изменения в полимерной фазе в конечном итоге влияют на параметры потенциального барьера, образующегося на межфазной границе ZnO-полимерных композиционных варисторов и на тесно связанные с ними макроскопические характеристики композиционного варистора.