

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**POLİMER-SEQNETOPYEZOKERAMİKA
KOMPOZİTLƏRDƏ PYEZO-, PİROELEKTRİK
EFFEKTŁƏRİN FORMALAŞMASINDA RELAKSASIYA
VƏ TERMİKİ HADİSƏLƏRİN ROLU**

İxtisas: 2203.01 - Elektronika

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Zamir Atamoğlu oğlu Dadaşov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutu "Nano- və aktiv kompozitlər fizikası" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Mirzə Əbdül oğlu Qurbanov

Rəsmi opponentlər: AMEA-nın müxbir üzvü,
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Oqtay Əbil oğlu Səmədov

Fizika elmləri doktoru, dosent
Elçin Əhməd oğlu Kərimov

Fizika-riyaziyyat elmləri namizədi, dosent
Sabir Allahyar oğlu Əliyev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA Fizika İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.14 Dissertasiya şurasının bazasında yaradılmış BED 1.14 Birdəfəlik dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın həqiqi üzvü,
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Nazim Timur oğlu Məmmədov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

Fizika elmləri doktoru, dosent
Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva

Elmi səmmanın sədri:

Fizika elmləri doktoru, dosent
Tahir Cümşüd oğlu İbrahimov



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Hazırda texnikanın bütün sahələrinin, o cümlədən hərbi əhəmiyyətli texniki sistemlərin artan tələblərinə cavab verən çox funksiyalı materialların–yəni smart materialların yaradılması ön planda durur. Bu mühüm məsələnin həlli əsasən yarımkeçiricilər, seqnetopyezkeramikalar, polimerlər və maye kristallar əsasında smart materiallar yaradılması ilə aparılır. Eksperimental nəticələrin analizi göstərir ki, yalnız yeni ayrı–ayrı smart materiallarını sintez etməklə texnikanın və hərbi əhəmiyyətli materialların artan tələbatlarını ödəmək mümkün deyildir. Məhz buna görə də, mövcud olan çoxlu sayda müxtəlif aktiv, passiv dielektriklərin imkanlarını birləşdirməklə və onların əsasında yeni və daha yüksək xarakteristikalara malik smart materiallar sintez edilir. Belə materiallar polimer matrisalı mikro- və nanoölçülü seqnetopyezofazalı kompozitlərdir. Kompozitlərin çox fazalılığı onlarda fazalararası sərhəddə elektron-ion, polyarlaşma, deformasiya və kimyəvi effektlərin (hadisələrin) yaranmasına səbəb olur. Bütün çoxfazalı sistemlər üçün xarakterik amil onlarda elektrik sahəsinin, temperaturun və mexaniki gərginliyin təsiri ilə xassələri asanlıqla idarə oluna bilən müxtəlif relaksasiya müddətinə malik relaksatorların olmasıdır. Hər relaksatorun özünəməxsus relaksasiya müddəti vardır və smart kompozit materialın makroskopik xarakteristikalarını, stabilliyini və istismar temperatur intervalını təyin edir. Bundan əlavə, polimer materialların, o cümlədən kompozitlərin xarakteristikalarının yeni, xarici fiziki və kimyəvi faktorların təsiri şəraitində dəyişməsi onlar əsasında yaradılan çeviricilərin (sensorların) və elektrotexniki qurğuların işlənməsində nəzərə alınmalıdır. Son zamanlar geniş yayılmış orqanik polimerlərin pyezo-, piroelektrik materiallarda, optoelektronikada, termiki qurğularda və alternativ enerji mənbələri sistemlərində tətbiqi, alınma texnologiyasının sadəliyi və iqtisadi baxımından sərfəli olması onları perspektivli materiallar olaraq ön plana çıxarır. Bununla yanaşı mövcud polimerlərin

məqsədə uyğun modifikasiyası da perspektivli elmi istiqamət kimi nəzərdə tutulur. Polimerlərin fiziki və kimyəvi quruluşları ilə onların xassələri arasındakı əlaqəni təyin etmək üçün gələcəkdə daha dəqiq və geniş tədqiqatların aparılmasını tələb edir. Bu tədqiqatların mühüm istiqamətlərindən biri polimer-çoxkomponentli pyezofazalı kompozitlərin istilik-fiziki, xüsusilə də relaksasiya hadisələrin kompozitdə pyezo- və piroelektrik effektlərin formalaşmasındakı rolunun praktik olaraq öyrənilməməsidir. Eksperimental və nəzəri nəticələr göstərir ki, qeyd edilən relaksasiya hadisələri polimerlər, onların əsasında yaradılmış kompozitlərin (məsələn, çoxfunksiyalı polimer əsaslı aktiv pyezo-, piroelektrik materiallar) texnologiyalarının işlənməsinə və optimallaşdırılmasına imkan verir.

Tədqiqatın obyekti və predmeti:

Dissertasiyanın əsas tədqiqat obyekti olaraq, yüksək elektrofiziki və termiki xassələrə malik üzvü faza kimi polimerlər (YSPE, PVDF, F-23, F-26) və qeyri üzvü faza kimi müxtəlif strukturlu çoxkomponentli seqnetopyezokeramikalar seçilmişdir.

Tədqiqatın əsas predmeti isə göstərilən polimerlər və seqnetopyezokeramikalardan ibarət kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin öyrənilməsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:

Dissertasiya işinin əsas məqsədi polyar (F-23, F-26, PVDF) və qeyri polyar (YSPE, PP) polimer matrisli və çoxkomponentli pyezofazalı ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin formalaşmasında relaksasiya və termik hadisələrin rolunun təyin edilməsidir.

Dissertasiya işinin məqsədinə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər qarşıya qoyulmuşdur:

- elektrik sahə intensivliyi (E_p) və temperaturun (T_p) birgə təsiri şəraitində polyarlaşmış polimer-çoxkomponentli pyezofazalı kompozitin komponentlərinin polyarlaşması ilə onun makroskopik parametrləri arasında əlaqənin müəyyənləşdirilməsi;

- ftor tərkibli (F-23, F-26) polimer matrisli və çoxkomponentli pyezofazaya ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-}$

PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) malik kompozitin polimer fazasında gedən elektron-ion, polyarlaşma proseslərin pyezofazada gedən relaksasiya hadisələrinə təsirinin müəyyənləşdirilməsi;

- kompozitin elektret potensiallar fərqlərinin ($U_{e,p.f}$) və elektret yükünün (Q_e) kompozitin makroskopik parametrlərinə təsirinin təyini;

- polyar (F-23, F-26, PVDF), qeyri polyar (YSPE, PP) polimer matrisli və çoxkomponentli (PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃) kompozitində polyarlaşma prosesində effektiv və qeyri-effektiv kvazineytral sistemlərin yaranması və onların kompozitin makroskopik (d_{ij} , g_{ij} , K_{ij} , ϵ_{ij} , $tg\delta$) xarakteristikalarına təsiri;

- tədqiq etdiyimiz kompozitin pyezofazasının domen strukturu ilə onun pyezo-, piroelektrik xassələri (d_{ij} , g_{ij} , K_{ij} , γ_p , γ_p/ϵ) arasında əlaqə;

- polimer əsaslı (F-23, F-26) kompozitlərdə polyarlaşma prosesində həcmi yüklərin rolu və anomal polyarlaşma;

- güclü elektrik sahəsinin (E_p) və temperaturun (t_p) birgə təsiri şəraitində optimal polyarlaşmanın eksperimental təyini;

- tədqiq etdiyimiz kompozitlərin fiziki və kimyəvi metodlarla elektrik yük halının dayanıqlığının təmin edilməsi;

- güclü elektrik sahəsinin, temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının birgə təsiri şəraitində polyarlaşmış polimer matrisli (F-23, F-26, PVDF, YSPE) çoxkomponentli pyezofazalı kompozitlərdə relaksatorların uyğun fazalarda rolunun müəyyən edilməsi.

Tədqiqat metodları

Tədqiq olunan kompozitlərin polyarlaşması və onların daha sonra pyezo-, piroəmsallarının təyini üçün xüsusi hazırlanmış qurğulardan istifadə olunmuşdur. Nümunələrin dielektrik xassələri E7-8 və E 8-4 cihazları ilə ölçülmüşdür. Daha sonra, nümunələrin termostimullaşdırılmış depolyarlaşma cərəyan spektrlərinin tədqiqi üçün TSD qurğusundan istifadə olunmuşdur. Kompozitlərin komponentlərinin modifikasiyası üçün YTIY-10 plazmatronu vasitəsilə xarakterizə edilmiş və kompozitin üzvü fazası olan

polimerlərdə (YSPE) güclü polyar qrupların (C-O-C, OH) olması infraqırmızı spektroskopiyaya (İQ) metodu ilə təyin edilmişdir. Analiz edilən nümunələrin termodinamik parametrlərini təyin etmək üçün NETZSCH DSC 204 F1 (Almaniya istehsalı) kalorimetriyasından istifadə olunmuşdur. Kompozitlərin temperatur keçiriciliyi NETZSCH LFA 467 (Almaniya, Termofiziki xassələr bölməsi) qurğusunda ölçülmüşdür. Tədqiq olunan nümunələrin kütlə itkisi və hətta kütlə itkisi baş vermədiyi halda termiki parametrləri NETZSCH STA 449 F1 Yupiter cihazı ilə termoqravimetrik (TG) analiz olunmuşdur. Həmçinin nümunələrin istilik keçiriciliyi LİNSEİS THB-100 qurğusu ilə Hot Bridge (İsti körpü) metodu əsasında ölçülmüşdür.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- fluor tərkibli polimer matrisalı (F-23, F-26) və çoxkomponentli pyezofaza əsaslı ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) kompozitlərin pyezofazasının polyarlaşma dərəcəsi ilə onların makroskopik parametrləri arasında əlaqənin müəyyən edilməsi;
- polyar və qeyri-polyar polimer matrisli (F-23, F-26, PVDF) və çoxkomponentli pyezofaza əsaslı kompozitlərdə pyezofazanın domen strukturu ilə onlarda yaranan pyezo-, piroelektrik xassələri arasında əlaqənin müəyyən edilməsi;
- polimer matrisli (F-23, F-26, PVDF, YSPE, PP) və müxtəlif strukturlu (R, T, R+T) seqnetopyezofazalı kompozitlərdə polyarlaşmadan sonra elektrik, istilik və mexaniki xassələrinin mümkün mexanizmlərinin təyin edilməsi;
- polimer matrisalı (F-23, F-26, PVDF, YSPE) kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərinin formalaşmasının mümkün mexanizmlərinin termostimullaşdırılmış depolyarlaşma (TSD) cərəyan spektrləri ilə təyin edilməsi;
- tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə polyarlaşma prosesində yaranan domen, dipol səmtləşmənin eksperimental olaraq tədqiqi;

- polimer əsaslı kompozitlərdə ($\text{F-23}+\text{PbZrO}_3$) polyarlaşma prosesində yaranan həcmi yüklərin rolu və anomal polyarlaşmanın mümkün mexanizmləri;
- yüksək polyarlığa malik polimer fazalı (F-23 , F-26) və çoxkomponentli pyezokeramikalardan ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) ibarət kompozitlərdə relaksasiya və termik xassələr arasında əlaqənin təyini;
- polyarlaşma prosesində polimer ilə pyezokeramika arasında yeni fazaların (relaksatorların) yaranması və onların son nəticədə tədqiq etdiyimiz kompozitin makroskopik, mikroskopik xarakteristikalarına təsir mexanizmlərinin təyini.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- yüksək dielektrik nüfuzluğuna, polyarlığa malik polimer matrisalı (F-23 , F-26) və çoxkomponentli seqnetoppyezokeramikalardan ibarət ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) kompozitlərdə polyarlaşma dərəcəsi və elektret yük halı ilə kompozitin makroskopik parametrləri arasında əlaqə təyin edilmişdir;
- polyar polimer matrisli (F-23 , F-26) və çoxkomponentli pyezofazalı ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) kompozitlərdə polyarlaşma prosesində effektiv və qeyri-effektiv kvazineytral sistemlərin yaranması və onların kompozitin makroskopik xarakteristikalarına təsiri verilmişdir;
- elektrik sahə intensivliyi (E_p), temperaturun (T_p) birgə təsiri şəraitində polyarlaşmış və elektrik qaz boşalması plazmasının təsirindən modifikasiya olunmuş tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik, elektrofiziki və fiziki- mexaniki parametrləri arasında əlaqə təyin edilmişdir;
- yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik polimer matrisalı (F-23 , F-26) və birkomponentli (PbZrO_3) pyezofazaya malik kompozitlərdə anomal polyarlaşma effekti müəyyən edilmişdir;

- polyar polimer matrisli (F-23, F-26) və çoxkomponentli pyezokeramikadan ibarət kompozitlərdə istilik tutumu (c_p), termiki genişlənmə əmsalı (α), istilik keçiriciliyi öyrənilmiş (λ) və tədqiq etdiyimiz kompozitin pyezoəmsal (d_{ij}), elektrik sahə intensivliyi (E_p), piroəmsalları (γ_p) arasında əlaqə müəyyən edilmişdir;

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

- elektrik qaz boşalması plazmasının kompozit materialların modifikasiyasının daha effektiv və yeni metodu kimi eksperimental olaraq müəyyən edilməsi;
- güclü elektrik sahəsinin və temperaturun birgə təsiri şəraitində optimal polyarlaşmanın daha effektiv və yeni texnoloji üsul kimi tətbiq olunmasının eksperimental təyin edilməsi;
- tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə (F-26+ PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) müxtəlif modifikasiya metodlarının tətbiqi şəraitində formalaşmış istilik, istilik-fiziki və plazma hadisələrinin köməylə kompozitlərin mikro (lamel, fibril və sferolitlərin ölçüləri) və makroskopik parametrlərinin (d_{ij} , g_{ij} , K_{ij} , γ_p) proqnozlaşdırılması;
- polyarlığı yüksək olan polimer matrisli (F-23, F-26) və çoxkomponentli seqnetopyezokeramikalı (PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ - $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) kompozitlərin yeni piro-, pyeoelektrik və elektretlərin işlənməsi istiqamətində üstünlük təşkil etməsi.

Aprobasiyası və tətbiqi:

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı alınmış tədqiqat nəticələri, aşağıda qeyd olunan Beynəlxalq və Respublika konfranslarında müzakirə edilmişdir:

- 11th International Symposium on Ferroic Domains And Micro-to Nanoscopic Structures”, - Russia, Ekaterinburg, - 2012, -pp. 183.
- 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists, - Baku, Azerbaijan, -15-16 October, -2014, -pp. 235-237.

- The 5th International Conference on Control and Optimization with Industrial Applications, -Baku, Azerbaijan,-27-29 August, -2015, -pp. 432.
- Международный научный форум. Ядерная наука и технология, -Алматы,-12-15 сентября,- 2017,- с. 250.
- the 6th International conference on Control and Optimization with Industrial Application. -11-13 July,- Baku, - 2018, -pp. 240-242.
- Energetika ixtisasları üzrə kadr hazırlığının aktual məsələləri respublika elmi konfransının materialları, Azərbaycan, Sumqayıt, -30-31 may, - 2019,- s. 88-90.

Dissertasiyanın əsas materialları 18 publikasiyada dərc edilmişdir ki, onlardan 12-i məqalə (o cümlədən 4-ü impakt faktorlu xarici elmi jurnal) və 6-ı konfrans tezisidir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

Dissertasiya işi, Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun “Nano- və aktiv kompozitlər fizikası laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi, quruluşu və əsas məzmunu:

Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, nəticələrdən və 132 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İşin həcmi 93 şəkil, 14 cədvəldən və ümumilikdə 251079 işarədən ibarətdir.

İŞİN MƏZMUNU

İşin giriş hissəsində mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi əsaslandırılmış, işin məqsədi və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar göstərilmiş, elmi yeniliklər və alınmış nəticələrin elmi və praktiki əhəmiyyətləri öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsildə polimer-seqnetopyezokeramika kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin formalaşmasında relaksasiya və termiki hadisələrin roluna aid ədəbiyyat nəticələri və onların analizi verilmişdir.

Göstərilmişdir ki, polimerlərdə (YSPE, PVDF, F-23, F-26) xarici faktorların (E_p , T_p və plazma üsulu) təsiri nəticəsində onların strukturu müəyyən dəyişikliklərə məruz qalır. Həmçinin, kompozitin digər fazası olan pyezofaza kimi istifadə etdiyimiz pyezoelektriklərdə domen strukturunun müxtəlif elektrofiziki şəraitdə relaksasiyası, yeni pyezokompozitlərin texnologiyasının işlənməsində mühüm məsələdir. Son zamanlar polimerlərdə termoaktivləşmə keçidləri və onlar əsasında yaradılan kompozitin makro və mikroarakteristikalarına təsiri də geniş öyrənilir. Nanotexnologiyanın inkişafı və onların mexanizmlərinin öyrənilməsi bizə imkan verir ki, mikroölçülü fazaya malik kompozitin xarici təsirlərə qarşı dayanıqlığını düzgün müəyyənləşdirək. Polimer ilə bəsit maddələr (Ni, Al, Co, Zn və s.) arasındakı adgeziya effekti və kimyəvi rabitələrin yaranması kifayət qədər öyrənilməsinə baxmayaraq, üzvü materiallar (polyar və qeyri-polyar polimerlər, qətranlar) ilə çoxkomponentli pyezokeramikalar praktiki olaraq az öyrənilmişdir. Polimer – $Pb(ZrTi)O_3 - \sum PbB_{1-n}B''O_3$. Burada $n = 2,3$; $d = 1/2, 1/3, 1/4$. B'' - Mg, Ni, Zn, Co, Mn, Cd; B' - Nb, Sb, Ta. Göründüyü kimi, öyrəndiyimiz kompozitlərin qeyri-qzvü komponenti oksigen tərkibli çoxkomponentli pyezokeramikalardır. Fikrimizcə, polimer ilə elektromənfiliyə malik B'' -O kationları arasında qarşılıqlı təsirlər kompozitdə relaksasiya və termiki effektləri idarə edir.

Daha sonra qeyd edilmişdir ki, kompozitin pyezoelement olması üçün onların elektrotermopolyarlaşması mühüm texnoloji prosesdir və elektrik yükdaşıyıcılarının kompozitə injeksiyasını təmin edir. İnjeksiya olunmuş elektrik yükdaşıyıcıları polimer fazada relaksasiya proseslərini idarə edir. Göstərilənlər polimer-seqnetopyezokeramika kompozitlərdə mövcud olan termiki effektlərə aiddir. Yəni, istilikkeçirmə (λ), temperatur keçiriciliyi (D) və xüsusi istilik tutumu (c_p). Bu parametrlər polimer-seqnetopyezokeramika kompozitlərdə makromolekulların istilik rəqsi hərəkətin intensivliyi ilə birbaşa əlaqəlidir. Göstərilən parametrlər kompozitlərin pyezo- və piroəmsallarının qiymətinə təsir edir. Həmçinin tədqiqat işində qeyd edilir ki, polimerlərin

modifikasiyası baxımından böyük əhəmiyyət kəsb edən texnologiya onların elektrik qaz boşalması plazması və temperaturun birgə təsiri şəraitində kristallaşmasıdır. Bu metodla polimer matrisanın makromolekullarının zəncirində müxtəlif mənşəli oksigen mərkəzləri yaradır. Polimer matrisasının makromolekullarının oksidləşməsi onun polyarlığına, elektrik yük halına güclü təsir edir və polimerin kvaziqadağan zonasında lokal səviyyələrin konsentrasiyası artır. Belə ki, strukturun hər cür dəyişməsi yeni lokal səviyyələrin yaranması ilə nəticələnir.

Daha sonra tədqiq olunan nümunələrdə relaksasiya və termiki effektlərlə elektrik effektləri arasında əlaqənin təyin edilməsi göstərilir. Qeyd edilən effektlər həm polyarlaşma prosesində və həm də pyezo-, piroelektrik elementlərin texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiqi həmin elementlərin termoelektrik xassələrinin öyrənilməsini ön plana çəkir. Məlumdur ki, pyezokompozitlərin pyezoəmsalı (d_{33}) əsas etibarilə polyarlaşmadan sonra domenlərin qalıq reorientasiya polyarlaşması (P_r) ilə təyin olunur və sadə olaraq belə ifadə olunur: $d_{33} \approx P_r \epsilon$ və $g_{33} = d_{33} / \epsilon$. Göstərilən parametrlər elə dəyişməlidir ki, bir-birini azaltmaqla nəticələnməsin.

Fəslin sonunda, mövcud ədəbiyyatın araşdırılması nəticəsində dissertasiya işində həll olunacaq məsələlər müəyyənləşdirilir.

İkinci fəsil kompozitlərin alınmasına və onların tədqiqat metodlarına həsr edilmişdir. Bu məqsədlə, polimer faza kimi (YSPE, PVDF, F-23, F-26) və seqnetopyezokeramik faza kimi sirkonium-titan-qurğuşun (STQ) ailəsinə mənsub müxtəlif strukturlu (romboedrik, tetraqonal, heterogen) çoxkomponentli pyezokeramikalar götürülmüşdür. Kompozitlərin əsas komponentləri olan ölçüləri 10-250 mkm bərabər polimer və seqnetopyezokeramikaların ovuntularından istifadə edilmişdir. Kompozitlərin alınma prosesinin ilkin mərhələsi kimi bu iki komponentin bircins (homogen) pres ovuntusu alınmışdır. Bu məqsədlə, pres ovuntunun alınması üçün komponentlər xırdalanır və mikrodəyirmanlarda quru halda qarışdırılır. Daha sonra, isti

presləmə metodu ilə kompozit alınması üçün hidravlik presdən istifadə edilmişdir. Kompozit materiallarının hazırlanmasının son mərhələsi olaraq, nümunə elektrik sahəsi və temperaturun təsiri ilə polyarlaşdırılır. Kompozitlərin polyarlaşması xüsusi polyarlaşma qurğusu ilə aparılmışdır. Bu halda nümunəyə verilən elektrik sahəsinin intensivliyi (E_p) kompozitin elektrik möhkəmliyi ilə məhdudlaşdırılır. Polyarlaşma temperaturu (T_p) isə polimer fazanın ərimə temperaturundan (8-10) K az götürülür.

Tədqiq olunan kompozitlərin pyezoəmsalı statik rejimdə xüsusi qurğu vasitəsilə ölçülmüşdür. Bu məqsədlə, dairə formasında olan nümunə presin puassonlarının arasında yerləşdirilir. Nümunəyə paralel olaraq, C_0 kondensatoru bağlanmışdır. Pyezokompozitə pres vasitəsilə müəyyən qədər təzyiq verilir və sabit saxlanılır. Tətbiq olunmuş təzyiqi nümunədən götürən anda pyezokompozit elementinin elektrodlarına toplanan yük C_0 - kondensatorunu yükləyir və ədədi qiymətcə pyezoəmsala (d_{33}) bərabərdir.

Həmçinin istifadə etdiyimiz piroelektrik materialların piroəmsalı (γ_p) kvazi statik və dinamik metodlarla ölçülmüşdür.

Öyrəndiyimiz kompozitlərin dielektrik xassələrini ($\text{tg}\delta$, ϵ) təyin etmək üçün dielektrik spektroskopiya metodu tətbiq edilməklə E7-8 və E8-4 qurğularında 1kHs tezliklərdə və (293-473) K temperatur intervalında təyin edilmişdir.

İşdə həmçinin göstərilən kompozitlərin elektrik yük halı, polyarlaşma prosesində kompozitə injeksiya olunmuş qeyri- taraz elektronların konsentrasiyasını, ionlaşmış lokal səviyyələrin aktivləşmə enerjisini təyin etmək üçün termostimullaşdırılmış depolyarlaşma (TSD) cərəyan spektrlərinin alınması metodikasından istifadə olunmuşdur. Öyrəndiyimiz kompozitlərdə TSD-nin tədqiqi üçün istifadə olunan qurğunun sxemi verilmişdir. Təcrübə zamanı nümunə 5 $^{\circ}\text{C}/\text{dəq}$ (və yaxud 3K/san) sürətlə qızdırılır. Bu metod əsasında nümunənin temperaturunu xətti dəyişməklə onun həcmində elektrik yükdaşıyıcılarının relaksasiyasını, dipol-orientasiya polyarlaşmasını və depolyarlaşmasını, qeyri-taraz elektronların stabilləşməsinə, relaksatorların

oriyentasiya və deoriyentasiyalarının mexanizmləri haqqında informasiya almaq mümkündür. Bundan əlavə, tədqiq olunan kompozitlərdə termiki relaksasiya hadisələrinin rolunu müəyyən etmək üçün aşağıda göstərilən müasir qurğulardan istifadə edilmişdir:

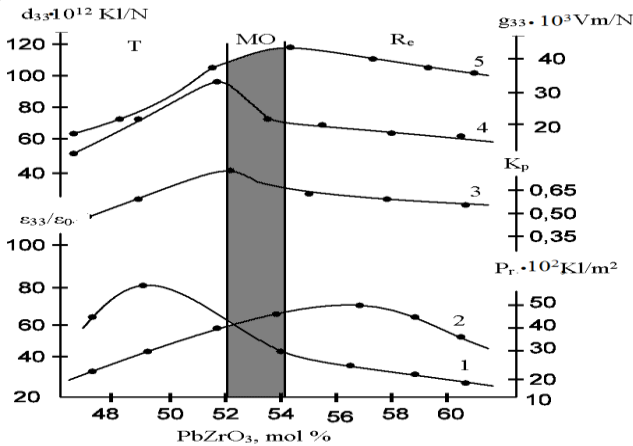
Polimer və onlar əsasında kompozitlərin qızdırılması zamanı baş verən dəyişiklikləri, şüşələşmə, kristallaşma və əriməni öyrənmək üçün diferensial skanəedici kalorimetriya (DSK) metodundan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə, NETZSCH DSC 204 F1 (Almaniya istehsalı) cihazının köməyi ilə istifadə olunan nümunələr öyrənilmişdir. Qurğunun temperatur diapazonu ($-180-700$) $^{\circ}\text{C}$ –dir. Analiz edilən nümunələr alminium yuvacıqlarda yerləşdirilir. Etalon nümunə kimi, safir götürülmüş qızma sürəti 10 K/dəq , təsirsiz qaz axının sürəti 20 ml/dəq götürülmüşdür. Tədqiq olunan kompozitlərin temperatur keçiriciliyi NETZSCH LFA 467 cihazı ilə ölçülmüşdür. İstifadə olunan qurğunun temperatur diapazonu $-100\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ –dir. Nümunələr parlaq işıq aparatı ilə $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -dən $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -yə qədər 50 K ilə sınaqdan keçirildi. Ölçmələr nazik nümunələr ($12,7\text{ mm}$) xüsusi nümunə yuvalarında həyata keçirildi. Hər nümunə eyni temperatur intervalında 5 dəfə ölçülüb.

İstifadə etdiyimiz nümunələrin istilik keçiriciliyi isə Hot Bridge (isti körpü) metodu ilə LİNSEİS THB-100 qurğusunda ölçülmüşdür. Bu ölçmə metodu nümunələrin istilik xüsusiyyətlərini (istilik keçiriciliyi, temperatur keçiriciliyi və sabit həcmdə xüsusi istilik tutumu) mümkün olan ən yüksək dəqiqliklə ölçmək üçün optimallaşdırılmış istilik metodudur.

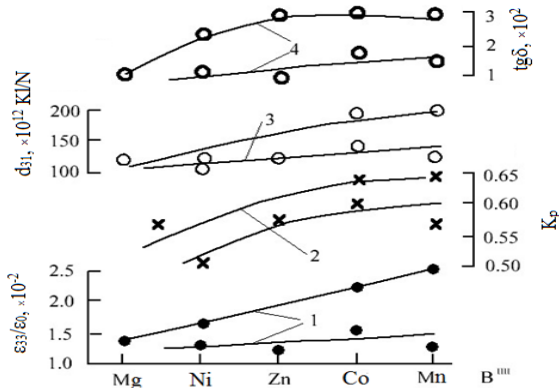
Bundan əlavə, nümunələrin termiki xassələri NETZSCH STA 449 F1 Yupiter cihazı ilə termoqravimetrik (TG) analiz olunmuşdur. Nümunə müəyyən temperatūra qədər qızdırılır, sonra soyudulur və soyudulduqdan sonra analitik dəqiqliklə ölçülür. Termoqravimetrik analiz eyni anda 5 q-a qədər çəkisi olan 19-a qədər nümunə analiz edilir və $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – yə qədər olan temperaturda işləyə bilər. TG spektrinə görə nümunələrin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır.

Üçüncü fəsildə aktiv kompozit materialların, o cümlədən polimer əsaslı pyezo-, piroelektriklərin istismar sahəsinin genişlənməsi nəticəsində kompozitlərin göstərilən termiki və relaksasiya xassələrini öyrənmək vacibliyi göstərilmişdir. Belə ki, bu xassələr güclü elektrik sahəsinin və temperaturun birgə təsiri şəraitində polimerə dispersiya olunmuş pyezokeramikalardan ibarət kompozitlərdə baş verən proseslərin rolunu aydınlaşdırmağa imkan verir. Relaksasiya, termiki və elektrotermiki xassələr arasında əlaqəni müəyyənləşdirmək kompozit materialşünaslığın əsas məsələlərindən biri sayılır. Bu cür qarşılıqlı təsirin müəyyən edilməsi tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin daha dəqiq formalaşma mexanizmini izah edir, həm də onların praktiki istifadəsinə, o cümlədən müxtəlif təyinatlı kompozit akustoelektrik və elektroakustik çeviricilərin yaradılmasına kömək edir. İşimizdə daha çox əhəmiyyət kəsb edən faktor polimer ilə pyezokeramika arasında polyarlaşma prosesində yeni fazaların (relaksatorların) yaranması və onların kompozitin makro- və mikroskopik xarakteristikalarına təsir mexanizmlərinin təyin olunmasıdır. Bir fazada mövcud elektron-ion, elektron-domen, elektron-dipol sistemləri özlərini mühüm relaksator kimi apararaq reoriyentasiya polyarlaşmanın (P_r) qiymətini təyin edirlər. Məhz buna görə də, həm polimer matrisada, həm də pyezohissəciklərdə mövcud olan relaksatorları polyarlaşma faktorları (E_p , T_p , t_p) vasitəsilə aktivləşdirmək lazımdır. İndi də çoxkomponentli pyezofazaya malik polimer matrisalı kompozitlərdə makroskopik parametrlərə təsir edə bilən relaksasiya effektlərinə baxaq. Bu məqsədlə şəkil 1-də çoxkomponentli pyezofazaya malik polimer matrisli kompozitlərin makroskopik parametrlərinin $PbZrO_3$ -komponentinin həcmi payından asılılığı verilmişdir. Şəkildən görünür ki, kompozitin dielektrik nüfuzluğu (ϵ_{33}/ϵ_0) və reoriyentasiya polyarlaşması (P_r) $PbZrO_3$ -un həcmi payı artdıqca əvvəlcə artır, maksimum qiymət alaraq sonra azalır. Eyni ilə kompozitin elektromexaniki əlaqə əmsalı (K_p), pyezoəmsalı (d_{ij}) və pyezohəssaslığı (g_{ij}) komponentin həcmi payı artdıqca əvvəlcə

düz xətti artır və sonra azalır. İşdə kompozitlərin göstərilən asılılıqlarının mümkün izahı üçün onun hər iki fazasının parametrlərinin necə dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Alınan təcrübi nəticələr göstərir ki, kompozitin qeyri üzvi fazası olan seqnetopyezokeramikanın makroskopik xarakteristikalarının (d_{33} , g_{33} , K_p , $tg\delta$) artırılması üçün fazaların elektromənfiliyinin təsiri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bundan əlavə, təcrübi nəticələrə əsaslanaraq deyə bilərik ki, STQ ailəsinə (sirkonium-titan-qurğuşun) məxsus pyezokeramikada komponentlərin sayı artdıqca onun elektromənfiliyi artır. Şəkil 2a-dan görünür ki, seqnetopyezokeramikaların elektrik yük halının artırılması üçün onların komponentlərinin sayını və kationların elektromənfiliyini artırmaq lazımdır.



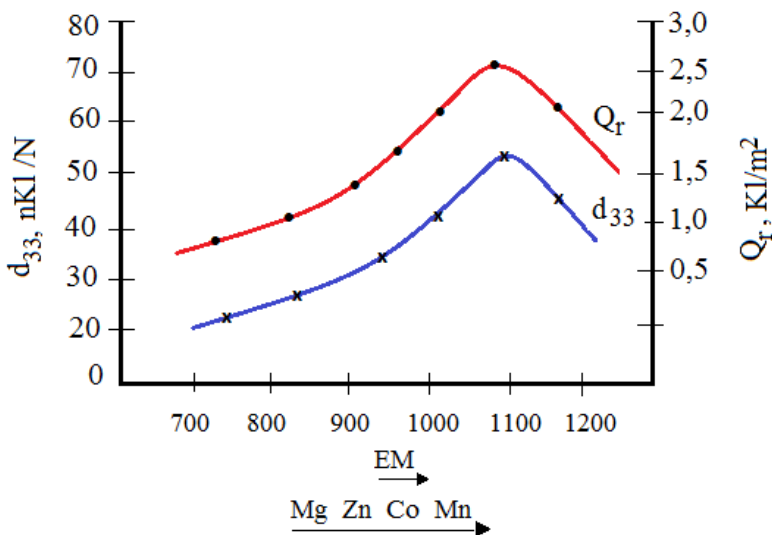
Şəkil 1. F-26+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ kompozitinin parametrlərinin onun F-26+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ komponentinin konsentrasiyasından asılılıqları: P_r (1), ϵ_{33}/ϵ_0 (2), K_{33} (3), d_{33} (4), g_{33} (5)



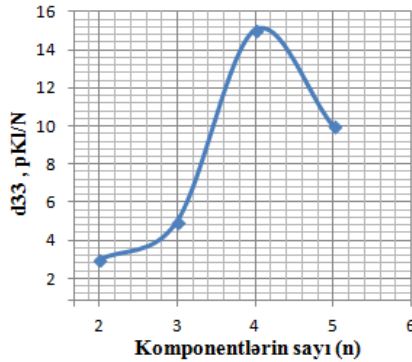
Şəkil 2 a. Üç ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3$) və dördkomponentli keramikaların ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$) əsas parametrlərinin onların kationlarının elektromənfiliyindən asılılığı

Kompozitin digər fazası olan polimer matrisanın elektrik yük halını artırmaq üçün onu elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiyası yerinə yetirilmişdir. Şəkil 2b-də $\text{YSPE+PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{MnO}_3$ kompozitinin pyezomodulunun (d_{ij}) və sərhəd yüklərinin (Q_r) pyezofazanın kationlarının elektromənfiliyindən asılılığı verilmişdir. Bu parametrlər kationların elektromənfiliyi artdıqca artır, maksimuma çataraq azalır. Şəkil 2 a və şəkil 2 b-dən alınan nəticələr göstərir ki, kompozitin əsas parametri olan pyezomodul (d_{ij}) pyezofazanın komponentlərinin sayı artdıqca əvvəlcə artır, $n=4$ olduqda maksimuma çatır və komponentlərin sonrakı artımı nəticəsində kompozitin pyezomodulu azalır (şəkil 3). Buna səbəb komponentlərin sayı artdıqca kompozitin xüsusi həcmi müqaviməti ($\lg p_v$) əvvəlcə artır, sonra isə maksimum keçiriciliyi hesabına azalır. Belə nəticə çıxır ki, gərginlik verildikdə həcmi yüklərin yürüklüyü və qiyməti böyük olduğu üçün pyezofazanın domenlər sahə istiqamətində oriyentasiya etməyə macal tapmamış neytrallaşdırır. Elektromənfilik artanda şəkildə göstəriləndiyi kimi d_{33} artır və sonra isə azalır.

İşdə polimer-çoxkomponentli pyezofazalı kompozitlərdə pyezo və piroelektrik effektlərin formalaşmasının əsas səbəbi onlarda polyarlaşma prosesində injeksiya olunmuş elektronların (homo yüklər- relaksatorlar) və elektrik sahəsi istiqamətində səmtini dəyişmiş effektiv domenlərin (heteroyüklər- relaksatorlar) əmələ gətirdiyi kvazi neytral sistemin yaranması göstərilmişdir. Polimer-çoxkomponentli pyezofazalı kompozitlərin əsasında aparılan tədqiqat işlərinin analizi göstərir ki, kompozitlərdə elektret, piro- və pyezoeffektlərin formalaşması üçün hökmən iki relaksatorun olması əsasdır. Əks halda qeyd edilən effektlərin kompozitlərdə formalaşması mümkün deyil. Mexaniki həyəcanın təsirindən kvazineytral sistemin yaratdığı dipol momenti kompozitin pyezoelektrik modulunun (d_{33}) qiymətini təyin edir.



Şəkil 2 b. YSPE+ PbTiO₃- PbZrO₃- PbNb_{2/3}Mn_{1/3}O₃- PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃ kompozitinin pyezomodulun (d_{33}) və sərhəd yüklərinin (Q_r) pyezofazanın kationlarının elektromənfiliyindən asılılığı. pyezofazanın həcmi payı 50%.



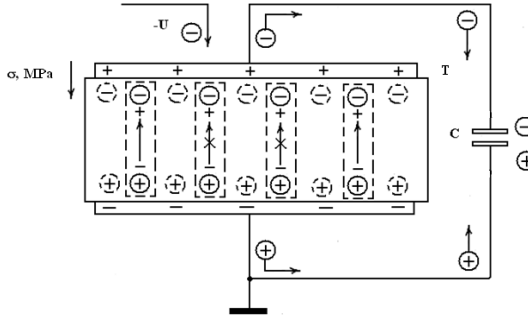
Şəkil 3. Çoxkomponentli pyezofazaya malik kompozitlərdə pyezomodulun (d_{33}) komponentlərin sayından (n) asılılığı, $d_{33}=f(n)$. $n=2$ - $\text{F-23+PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$; $n=3$ - $\text{F-23+PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3$; $n=4$ - $\text{F-23+PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$; $n=5$ - $\text{F-23+PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mg}$.

Ona görə də, polyarlaşma prosesində kompozitə injeksiya olunmuş elektronların, həcmi yüklərin (ionların) köçürülməsi ilə pyezokeramik fazanın domenlərinin tətbiq olunmuş elektrik sahəsi istiqamətində oriyentasiyası prosesləri arasında mühüm əlaqələr vardır. Göstərilən hadisələr kompozitlərdə effektiv və qeyri effektiv kvazineytral sistemlərin yaranması ilə nəticələnir (şəkil 4)¹. Şəkil 4-də pyezoelektrik elementin elektrik modeli verilmişdir. Bu model aşağıdakı mərhələləri özündə birləşdirir:

- injeksiya olunmuş sərbəst elektronların kompozitin həcmində olan müsbət yüklərlə əmələ gətirdiyi kvazineytral sistem;
- domenlərlə həcmə injeksiya olunmuş elektronların əmələ gətirdiyi kvazineytral sistem.

¹ Dadashov Z.A. Boundary effects in polymer composites- powered ceramics // Azerbaijan Journal of Physics, -2019, v.XXV, №3,- pp. 20-21.

Mexaniki gərginlik verildikdə bir və ikinci kvazineytral sistemləri müəyyən dipol momentinə malik olur. Bu əməliyyatı edənə qədər bütün sistem kvazineytraldır. Bu o deməkdir ki, mexaniki gərginliyin təsiri altında tədqiq etdiyimiz sistem müəyyən dipol momentinə malik olur, bu da pyezomodulu təyin edir. Polyarlaşma prosesində yaranan kvazineytral sistemlər mexaniki gərginliyin təsiri ilə elektrodlara elektrik yüklərini induksiya edir.



Şəkil 4. Polyarlaşdırılmış polimer-seqnetopyezokeramika kompozitinin sadə modeli

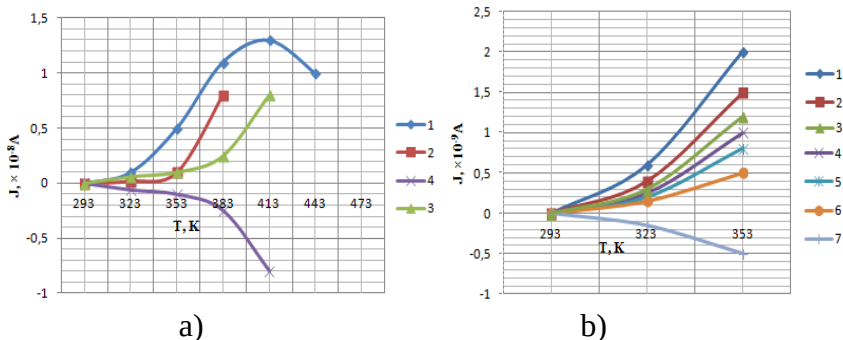
Bu halda elektronlar xarici dövrə üzrə hərəkət edərək C kondensatorunda toplanır. Kondensatorun bir lövhəsində müsbət, digər lövhəsində mənfi yüklər əmələ gətirir. Mexaniki həyəcanın təsirindən kondensatorda toplanan yük tədqiq etdiyimiz kompozitin pyezomoduluna uyğundur. Tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə pyezo və piroelektrik effektlərin formalaşmasında relaksasiya və termiki hadisələrin rolunu müəyyənləşdirmək üçün bir neçə metodikalardan istifadə olunur. Göstərilən məsələnin həllində elektromexaniki, istilik-fiziki təbiətə malik faktorlar (relaksatorlar) istifadə edilməlidir. Bu məqsədlə, relaksatorları aşağıdakı kimi müəyyənləşdirmək olar:

- güclü elektrik sahəsinin və temperaturun birgə təsiri şəraitində kompozitdə formalaşan effektiv və qeyri- effektiv relaksatorlar;

- güclü elektrik sahəsinin təsirindən kompozitə injeksiya olunmuş elektrik yükdaşıyıcıların dipol və domenlərlə əmələ gətirdiyi kvazineytral sistemlər;
- elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində kompozitdə formalaşan kiçik molekululu polyar qruplar və makroradikallarla birgə yaranmış relaksatorlar;
- istiqamətləri eyni və əksinə yönəlmiş domenlərlə (180^0 –li) polyarlaşma prosesində kompozitə injeksiya olunmuş elektrik yükdaşıyıcılardan ibarət relaksatorlar.

Relaksatorların əksəriyyətinin əsasən istilik prinsipi əsasında fəaliyyət göstərdiyini nəzərə alsaq, onda pyezoelektrik effektə nəzərən piroelektrik effektin öyrənilməsi daha mühümdür. Bildiyimiz kimi, pyezoelektrik effektində elektromexaniki hadisələr, piroelektriklərdə isə termiki effektlər öyrənilir. İşdə kompozitlərdə piroelektrik effekti müəyyən etmək üçün müxtəlif struktura, termiki sabilliyə malik olan pirocərəyanın temperaturdan asılılıqları ($J=f(T)$ spektrləri) öyrənilmiş və alınmış nəticə texnoloji proqnoz metodu kimi istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə, şəkil 5-də piroelektrik cərəyanın temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi, yəni simmetrik $J=f(T)$ funksiyası şəklində verilmişdir². Bu spektrlər özlərinin qiyməti və strukturu baxımından fərqlidir. Birinci əyridə $J=f(T)$ pirocərəyanın qiyməti böyük, sabilliyi isə kifayət qədər az və ekstremal xarakterlidir. Lakin sonrakı qızma-soyuma prosesində piroelektrik cərəyanı ekstermaldan eksponensiala keçir, tez sabilləşir və formaca simmetrik quruluşa malik olur, amplitudu isə birinciyə nisbətən çox kiçik olur.

² Курбанов М.А. Новая технология создания высокочувствительных сегнетопьезоэлектрических материалов на основе гибрида микро - и наноструктурированных полимеров / М.А.Курбанов, Ф.Н.Татардар, З.А.Дадашов [и др] // Журнал Технической Физики, - 2019, т. 89, вып 5, - с.744-748.



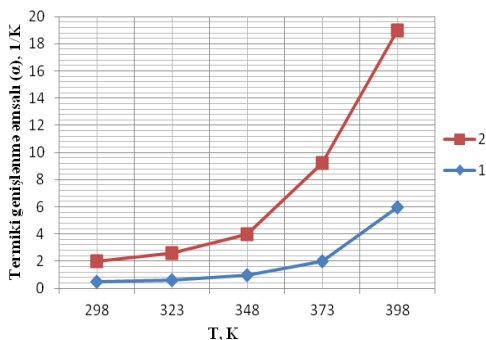
Şəkil 5. a-F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ kompoziti üçün pirocərəyanın temperaturdan asılılığı: $J=f(T)$; b-F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ kompo- ziti üçün çoxlu sayda qızma-soyuma tsikllərdən ibarət $J=f(T)$ asılılığı.

Şəkil 5 b-də çoxlu sayda qızma-soyuma tsikllərdən sonra stabil $J=f(T)$ spektri göstərilmişdir³. Qrafikdən görünür ki, simmetrik 6 və 7 əyrləri çoxlu tsikllərdən sonra stabilləşir və bu spektr işimizdə bir tədqiqat metodu kimi istifadə edilmişdir və çoxkomponentli pyezofazaya malik piromaterialların xarakteristikalarının optimallaşdırılmasına imkan verir. Yəni, stabil piroelement almaq üçün bu spektrdə simmetriklilik daha vacibdir.

Dördüncü fəsilə piro-, pyezoelektrik effektlərin formalaşmasında və kompozitlərin tətbiqi baxımından əhəmiyyət kəsb edən termiki relaksasiya hadisələrin rolu aşağıdakı ardıcılıqla öyrənilmişdir:

³ Дадашов З.А. Пироэлектрический эффект в гетерогенной системе полимер-сегнетопъезоэлектрик / З.А.Дадашов, М.А. Курбанов, Г.Х.Гусейнова [и др] // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının xəbərləri, fizika –texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, - 2016, c. XXXVI, №2, - s. 66 – 72.

Tədqiq etdiyimiz kompozitlərin makroskopik parametrlərinə (d_{ij} , γ_p , g_{ij} və s.) təsir edən faktorlardan biri də onların termiki genişlənmə əmsalıdır (α). Bildiyimiz kimi, bu əmsal kompozitin termoişlənməsindən, presləmə təzyiqindən, polimer faza ilə seqnetopyezokeramikanın sərhəddində gedən fiziki, kimyəvi və elektron-ion proseslərindən asılıdır. Alınan nəticələr göstərir ki, yüksək sıxlığa malik polietilen (YSPE) və ftor tərkibli (F-23) polimer matrisalar əsasında alınan kompozitlərin termik genişlənmə əmsalı fərqlidir və YSPE matrisli kompozitlər üçün bu əmsal daha böyükdür. Bunun əsas səbəbi, YSPE matrisli kompozitlərdə polimer ilə pyezohissəciklər arasında qarşılıqlı təsir azdır, lakin ftor tərkibli kompozitlərdə elektromənfilik daha yüksək olduğundan termik genişlənmə əmsalı kiçikdir. Şəkil 6-da termik genişlənmə əmsalının temperatur asılılığına elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri verilmişdir. Şəkildən görünür ki, elektrik qaz boşalması şəraitdə kristallaşmış tədqiq etdiyimiz kompozitlərin termik genişlənmə əmsalı çox kiçikdir.



Şəkil 6. Kompozitlərin termiki genişlənmə əmsalının (α) temperaturasılılığı. 1–YSPE+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃; –F-23+PbTiO₃-PbZrO₃-PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃-PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃. Polimer fazanın həcmi $\Phi=80\%$.

Kompozitlərin elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiyası onların termik genişlənmə əmsalının qiymətini nəzərə çarpacaq dərəcədə azaldır. Belə ki, piroelektrik fazanın polimer səthi ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində

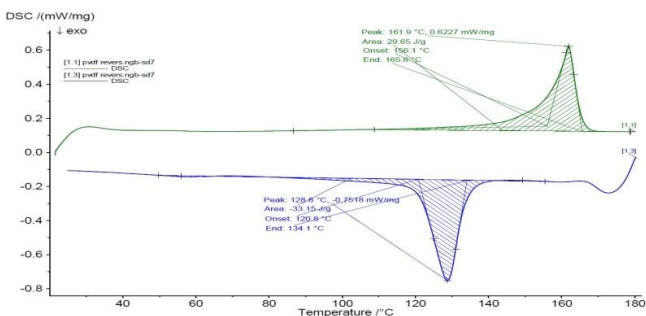
makromolekulların yüüklüyü azalır. Bundan əlavə, kompozitin plazma şəraitində modifikasiyası onlarda oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyaları törədir, müəyyən dipol momentinə malik makroradikallarını yaradır və piroelektrik hissəciklər arasında səth effektlərini gücləndirir. Nəticədə, kompozitin termik genişlənmə əmsalını nəzərə cəpacaq dərəcədə azaldır.

İşdə termiki işləmənin polimerə və onlar əsasında yaradılan kompozitlərə təsiri diferensial skanedici kalorimetriya (DSK) metodu ilə öyrənilmişdir. Bu metodda biz material tərəfindən udulan və ya ayrılan istiliyin temperatur asılılığını müəyyən edirik. Belə ki, DSK metodu temperatur, entalpiya (ΔH), entropiya (ΔS), relaksasiya keçidlərinin xarakteri, istilik tutumu (c_p) və onun dəyişməsi haqqında, temperaturun dəyişməsi ilə kinetik xarakteristikalar haqqında məlumatlar almağa imkan verir. Bu məqsədlə şəkil 7-də təmiz yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE) və polivinildenftorid (PVDF) polimerləri üçün DSK ayrıləri verilmişdir⁴. Hər iki polimerdə bir tsikl qızma və soyuma prosesində iki maksimum müşahidə olunur. Bunun əsas səbəbi termoişləmənin təsirindən polimerlərdə oksigenli destruksiya (parçalanma) prosesləri baş verir və bu proses PVDF-də YSPE-ə nəzərən daha yüksək temperaturlarda müşahidə olunur. DSK vasitəsilə polimerlərin praktikada tətbiqi üçün mühüm parametrlər olan şüşələnmə temperaturunu (T_g), ərimə temperaturunu (T_m), xüsusi istilik tutumunu (c_p), entalpiya (ΔH), entropiya (ΔS), kristallıq dərəcəsini (K) təyin etmək olar. Alınan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir

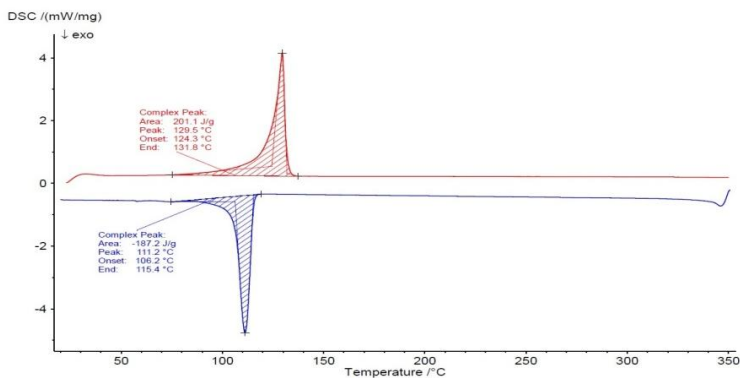
Cədvəl 1. Təmiz polimerlərin DSK qurğusunda alınan nəticələri

Polimerlər	Şüşələnmə temperatur (T_g), °C	Ərimə temperatur. (T_m), °C	Xüsusi istilik tutumu (c_p), C/q·°C	Entalpiya (ΔH), C/q	Entropiya (ΔS), C/K	Kristallıq dərəcəsi (K), %
YSPE	100	124-131	1,8-2,7	201	2,36	4,75
PVDF	40	156-165	0,96-1,4	105	0,65	3,33

İşdə həmçinin DSK vasitəsilə polyar (PVDF), qeyri-polyar polimerlər (YSPE) və müxtəlif strukturlu keramikalardan ibarət kompozitlərdə istiliyin təsirindən gedən struktur dəyişiklikləri öyrənilmişdir. Bu məqsədlə şəkil 8-də PVDF+PKR1 və YSPE+PKR1 kompozitlərinin DSK spektri verilmişdir. Şəkildən görünür ki, hər iki kompozitdə bu iki maksimum müşahidə olunur. Birinci maksimumun qiyməti 128°C (təxminən polimerin ərimə temperaturuna yaxın), ikinci maksimumun qiyməti 480°C –dir (buna kompleks pik də deyilir).

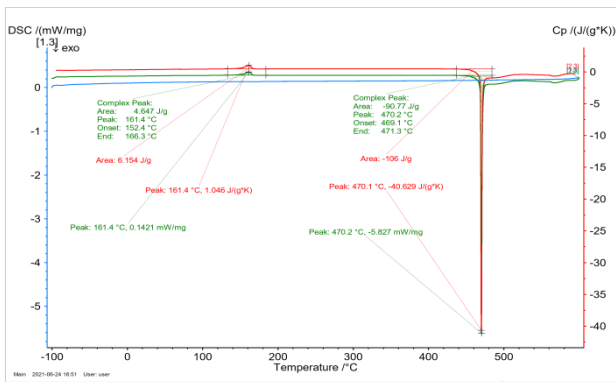


a)



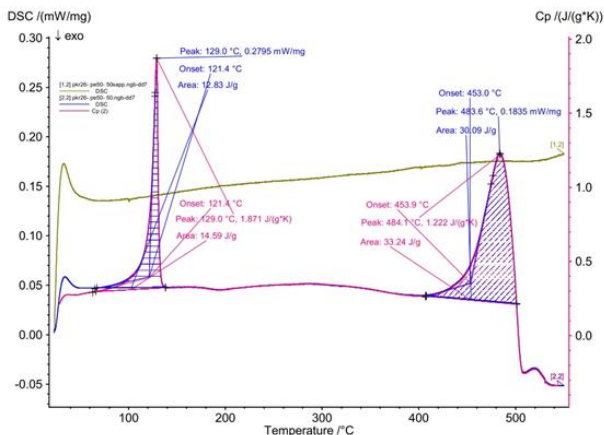
b)

Şəkil 7. a- təmiz PVDF; b- təmiz YSPE polimerlərinin DSK spektrləri



a)

4



b)

Şəkil 8. a - PKR1+PVDF, b- YSPE+PKR1 kompozitinin DSK spektri.

DSK spektrində alınan nəticələrdən istifadə etməklə kompozitlərin termodinamik parametrləri aşağıdakı düsturların köməyiylə hesablanmışdır:

⁴ Dadaşov Z.A. Polimer-çoxkomponentli kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin formalaşmasında istilik effektləri // Energetikanın problemləri jurnalı, - Bakı: -2019, № 4, -s.71-76.

$$\text{Entalpiyanın dəyişməsi: } \Delta H = S_{sahə} = \int_0^T c_p dT \quad (1)$$

$$\text{Entropiyanın dəyişməsi: } \Delta S = \frac{\Delta H}{T_{keçid}} = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (2)$$

$$\text{Kristallik dərəcəsi: } K = \frac{|\Delta H_{ərimə} + \Delta H_{soyuma}|}{\Delta H_{etalon}} \cdot 100\% \quad (3)$$

DSK əyrilərində müşahidə olunan maksimumlar yüksək elektrik sahəsinin, temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının təsirindən polimer fazada və fazalararası sərhəddə gedən proseslərlə əlaqədardır:

- strukturun dəyişməsi;
- fazalararası qarşılıqlı təsir;
- fazalararası qarşılıqlı təsir artdıqca kristallik dərəcəsi azalır, həmçinin makromolekullar özlərinin sərbəstliyini müəyyən qədər itirirlər;
- elektrotermopolyarlaşma prosesi pyezohissəciklərin təsiri şəraitində gətirdiyi üçün ümumiyyətlə kompozitin amorfluğu azalır.

Ona görə də, termoaktivləşmə proseslərində məsələn TSD, DSK, DTA spektrlərində yeni maksimumlar müşahidə olunur və həm də maksimumlar yüksək temperatur istiqamətində sürüşürlər.

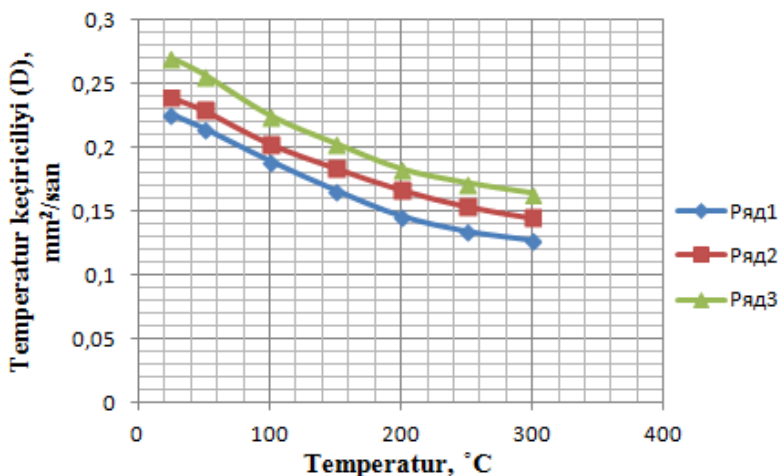
İşdə həmçinin tədqiq etdiyimiz kompozitlərin temperatur keçiriciliyinin (D) temperaturdan asılı olaraq necə dəyişdiyi öyrənilmişdir. Bu məqsədlə Almaniyanın NETSZCH tətbiqi laboratoriyasının Termofiziki xassələr bölməsində üç ədəd nümunələrin (1-PVDF+PKR1, 2-PVDF+PKR8, 3-PVDF+PKR57) temperatur keçiriciliyi ölçülmüşdür (şəkil 9). Alınan nəticələr göstərir ki, temperatur keçiriciliyi (D) temperatur artdıqca azalır. Bütün nümunələrin temperatur keçiriciliyi otaq temperaturundan təxminən 150⁰C-yə qədər eyni olur (maksimum yayınma 4,4%). 150⁰C-dən sonra 2 və 3 nümunələri 1-ə nisbətən daha çox temperatur keçiriciliyi nümayiş etdirir. PVDF+PKR1 kompoziti ən aşağı temperatur keçiriciliyinə 0,226 mm²/san-ə bərabərdir, ardıcıl

olaraq PVDF+PKR57: 0,239 mm²/san (otaq temperaturunda 5,8% yüksək) və PVDF+PKR8 : 0,270 mm²/san (otaq temperaturunda 19,5% yüksək) göstərilmişdir. Bundan əlavə, tədqiq etdiyimiz kompozitlərin istilik keçiriciliyi (λ) Hot Brdige (İsti körpü) metodu ilə ölçülmüş və alınan nəticələr işdə verilmişdir. Həmçinin bu metodla temperatur keçiriciliyi (D) və xüsusi istilik tutumu (c_p) təyin edilmişdir (cədvəl 2).

Təcrübi alınan nəticələrdən istifadə edərək, DSC vasitəsilə xüsusi istilik tutumu (c_p), sıxlığı (ρ) və temperatur keçiriciliyini (D) müəyyən etməklə tədqiq etdiyimiz nümunələrin istilik keçiriciliyi (λ) də aşağıdakı düsturla təyin edilmişdir:

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot D(T) \quad (4)$$

Alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir

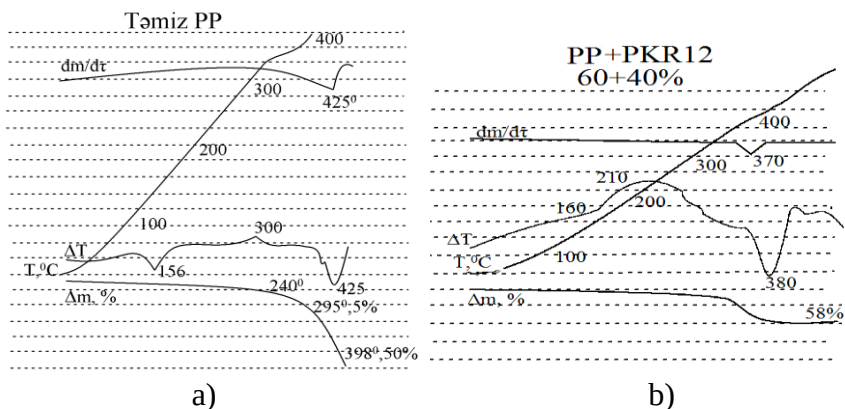


Şəkil 9. Kompozitlərin 25⁰C-dən 300⁰C-yə qızması zamanı temperatur keçiriciliyi (1-ci isitmə). 1-PVDF+PKR1; 2-PVDF+PKR57; 3- PVDF+PKR8.

Cədvəl 2. Nümunələrin istilik keçiriciliyi

Nümunələr	Struktur	Sıxlıq (ρ), kq/m ³	Xüsusi istilik tutumu (c_p)C/q· °C	Temperatur keçiriciliyi (D), mm ² /san	İstilik keçiricil iyi (λ), Vt/m·K
PVDF+PKR1	R	2,44	0,534	0,226	0,294
PVDF+PKR8	T	2,44	0,449	0,239	0,262
PVDF+PKR57	R+T	2,44	0,740	0,270	0,488

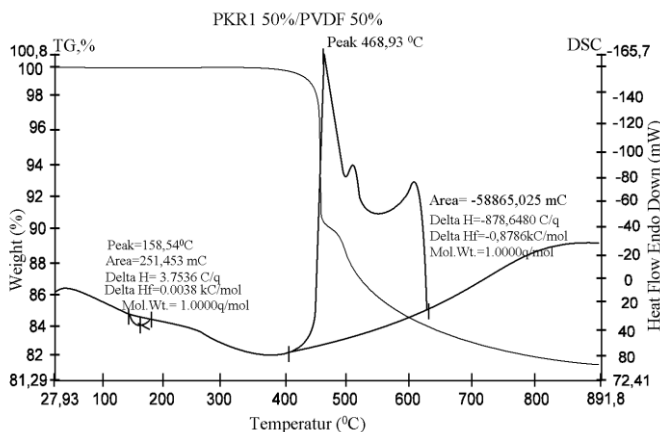
Diferensial termiki analiz (DTA) metodu vasitəsilə tədqiq etdiyimiz nümunələrdə kütlə itkisi və həmçinin kütlə itkisinin baş vermədiyi dəyişikliklər də qeyd edilir. Bunlara misal olaraq, kristallik quruluşun dəyişməsi, ərimə, şüşələşmə və s. göstərmək olar. Bu məqsədlə təmiz polipropilen (PP) və PP+PKR12 nümunələrinin DTA spektrləri verilmişdir (şəkil 10 a və b). Alınan nəticələr göstərir ki, ən kiçik kütlə itkisinə məruz qalan kompozitlər romboedrik strukturludur. Tetraqonal struktura malik kompozitlərdə bu göstərici nisbətən (PKR-3M fazalı kompozitlərə nəzərən) böyükdür⁵. Hesab edirik ki, fazalararası qarşılıqlı təsir və ya da fazaların elektromənfiliyi artdıqca kütlə itkisi (Δm) azalacaqdır. Bundan başqa, PKR-3M fazalı kompozitlərə uyğun şüşələşmə temperaturunun müəyyən edilməsi, fiziki mahiyyətindən başqa praktiki əhəmiyyətə də malikdir və kompozitlərin xassələrini müəyyən edən polyarlaşma temperaturunu təyin etməyə imkan verir. Bundan əlavə, temperaturun təsiri ilə yüksək kütlə itkisinə malik olan kompozitlərin elektrik möhkəmliyi azalır. Kompozitlərin E_p və T_p parametrləri haqqında informasiyanın əldə edilməsi onların polyarlaşma rejimlərinin optimallaşdırılması ilə nəticələnir.



Şəkil 10. a-təmiz PP; b-PP+PKR12 nümunələrinin DTA spektrləri.⁵

Tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin formalaşmasında termik relaksasiya hadisələrinin rolunu müəyyən etmək üçün termoqravimetrik analiz (TGA) metodundan istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə şəkil 12-də PVDF+PKR1 kompoziti üçün verilmiş TG spektrləri də müxtəlif temperaturalarda (200°C , 450°C , 470°C) ekzotermik effektlərin yaranmasını göstərir. Qrafikdə müşahidə olunan yüksək temperaturlu maksimumlar kütlə itkisinin olduğunu müəyyən edir.

⁵ Дадашов З.А. Релаксационные, термические и межфазные эффекты в композитах полимер- сегнетопъезокерамика различной структуры / З.А. Дадашов, М.А.Курбанов, И.С.Рамазанова [и др.] // Физика и Техника Полупроводников, - 2019, т.53, вып 8, -с.1115-1121.



Şəkil 12. PVDF+PKR1 kompozitinin TG spektri

NƏTİCƏ

1. İlk dəfə yüksək polyarlığa malik polimer matrisalı (F-23, F-26) və çoxkomponentli ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) qeyri-üzvi fazalı kompozitlərdə relaksasiya və termiki hadisələrin effektiv variasiya üsulları işlənmişdir.
2. Tədqiq olunan kompozitlərin yüksək pyezoelektrik xassələrə malik olmasının əsas səbəbi polyarlaşma prosesində fazalararası sərhəddə elektron xarakterli relaksatorların yaranmasıdır.
3. Polyar polimer matrisalı (F-23, F-26) və çoxkomponentli pyezofazalı ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$) kompozitlərdə elektrotermopolyarlaşma prosesində fazalararası sərhədə injeksiya olunmuş elektrik yükdaşıyıcıların konsentrasiyası ilə kompozitlərin pyezo və piroəmsalları arasında düz mütənasiblik müəyyən edilmişdir.
4. Tədqiq etdiyimiz kompozitlər əsasında stabil piroelement almaq üçün pirocərəyanın temperaturdan asılılıq spektrində

simmetrikliyin olması daha vacibdir və bu metodun piroelektrik materialların seçimində yararlı olduğu müəyyən edilmişdir.

5. Tədqiq etdiyimiz kompozitlərin termodinamik parametrləri diferensial skan kalorimetriya (DSK) metodu ilə öyrənilmiş və onlar əsasında yeni, yüksək istilik xassələrinə malik pyezo-, piromaterialların yaradılmasının mümkünlüyü sübut olunmuşdur.
6. Polimer – çoxkomponentli pyezofazalı kompozitlərdə çoxsaylı termostimullaşdırılmış depolyarlaşma (TSD) spektrləri analiz edilmiş və $\text{F-23+PbTiO}_3\cdot\text{PbZrO}_3\cdot\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3\cdot\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}$ kompozitləri üçün daha dəqiq optimal polyarlaşma rejimləri ($E_p = 8\text{ kV/mm}$, $T_p = 413\text{ K}$ və $t_p = 0,5$ saat) təyin edilmişdir.
7. Termoqravimetrik analiz (TGA) metodu ilə nümunələrin öyrənilməsi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, ən az kütlə itkisinə malik olan kompozitlər romboedrik strukturludur və onların əsasında alınan materiallar yüksək temperaturalarda praktiki tətbiqləri ilə seçilir.
8. Hot Bridge (isti körpü) metodu ilə kompozitlərin istilik keçiriciliyi öyrənilmiş və polimer-seqnetopyezokeramika arasında qarşılıqlı təsirin azalması zamanı kompozitlərin istilik keçiriciliyinin yüksəlməsi sübut olunmuşdur.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı əsərlərdə çap olunmuşdur.

1. Dadashov, Z.A., Gajar, Ch.O., Kurbanov, M.A., et al. Hybrid piezoelectric materials based on the polymer matrix nano- and microcomposites // “11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro-to Nanoscopic Structures”, - Ekaterinburg, Russia, -2012, - p. 183.
2. Dadashov Z.A. Ultradisperse state of polymer phase as stabilizer nanosized BaTiO_3 and polar and nonpolar polymer composites/ Z.A Dadashov, M.A. Kurbanov, A.A.Bayramov

- [et al.] // Azerbaijan Journal of Physics, -2014, vol. XX, №1, - p. 55-59.
3. Dadashov, Z.A., Guliyeva, G.Kh., Ramazanova, I.S. Electronic-ion processes in the composites of based on polymers-seqnetopiezoceramics and physical and chemical effects of the interfacial border // 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists, -Baku, - Azerbaijan, - 2014, - p. 235-237.
 4. Dadashov Z.A., Kurbanov M.A., Tatardar F.N. Relationship beetwen composite piezoelectric properties and crystal chemical parameters of piezofiller and polymer matrix // The 5th International Conference on Control and Optimization with Industrial Applications, - Baku, - Azerbaijan, -27-29 August, - 2015, -p. 432.
 5. Дадашов, З.А. Электретный композит полимер – сегнетопъезокерамика как источник энергии / З.А.Дадашов, М.А.Курбанов, Ф.Н.Татардар [и др] // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Xəbərləri, Fizika – texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, -2015, c. XXXVI, №5, - s. 100–105.
 6. Дадашов, З.А. Композитные пьезоэлектрические преобразователи для проведения акустической разведки нефти и улучшения фильтрационных характеристик залежей / З.А.Дадашов, Н.М.Велиев, М.А.Курбанов [и др] // Proceidings of IAM, - Баку, - 2016, vol 5, №1, - p. 75-83.
 7. Дадашов, З.А. Пирозлектрический эффект в гетерогенной системе полимер-сегнетопъезоэлектрик / З.А.Дадашов, М.А. Курбанов, Г.Х.Гусейнова [и др] // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının xəbərləri, fizika – texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, - 2016, c. XXXVI, №2, -s. 66 –72.
 8. Дадашов З.А. Варисторный эффект в сильногетерогенных системах полимер-ZnO / З.А.Дадашов, М.А.Курбанов, Ш.М. Ахаджзаде [и др] // Физика и Техника Полупроводников, -2017, т. 51, вып 7,- с. 992-997.

9. Дадашов З.А., Курбанов М.А., Фараджзаде И.А., и др., Влияние ионизирующего и разрядного излучения на варисторные, электретные и физико-механические свойства композитов полимер-SiO₂, BaTiO₃ // Международный научный форум. Ядерная наука и технология, -Алматы, -12-15 сентября,- 2017,- с. 250.
10. Дадашов З.А. Электретный эффект в композитах полимер-сегнетопъезокерамика с различной электроотрицательностью полимерной матрицы и катионов пьезофазы / З.А.Дадашов, М.А.Курбанов, И.С.Рамазанова, [и др] // Физика и Техника Полупроводников, - 2018, т. 52, вып 1, - с. 68-75.
11. Dadaşov Z.A., Qurbanov M.Ə., Hüseynova G.X [və b] Müxtəlif strukturlu polimerlərdən və seqnetopyezokera mikalardan ibarət kompozitlərdə pyezoelektrik effekti / Azərbaycan xalqının Ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci il dönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda Respublika Elmi-texniki konfrans, - Bakı, Azərbaycan, -3-5 may, - 2018, - s. 348-350.
12. Dadashov Z.A., Kurbanov M.A., Khudayarov B.H., [et.al] Peculiarities of forming the piezoelectric effect in the composite of polymer-seqnetopesosceramics // the 6th International conference on Control and Optimization with Industrial Application. – Baku, - Azerbaijan, -11-13 July, - 2018, -p. 240-242.
13. Dadaşov Z.A., Qurbanov M.Ə., Xudayarov B.H. [və b] Qurğuşun-titan-sirkonium ailəsinə mənsub çoxkomponentli seqnetopyezokeramikalardan və ftor tərkibli yüksək polyarlığa malik polimerlərdən ibarət kompozitlərdə sərhəd effektləri / Energetika ixtisasları üzrə kadr hazırlığının aktual məsələləri respublika elmi konfransının materialları, - Sumqayıt, - Azərbaycan, -30-31 may, - 2019,- s. 88-90.

14. Dadashov Z.A. Boundary effects in polymer composites-powered ceramics // Azerbaijan Journal of Physics, -2019, vol. XXV, №3,- p. 20-21.
15. Dadaşov Z.A. Polimer-çoxkomponentli pyezofazaya malik keramikalardan ibarət kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin formalaşmasının mühüm amilləri // Fizika jurnalı, - Bakı: - 2019, v. XXV, №4, sec. Az, -s. 55-59.
16. Dadaşov Z.A. Polimer-çoxkomponentli kompozitlərdə pyezo-, piroelektrik effektlərin formalaşmasında istilik effektləri // Energetikanın problemləri jurnalı, - Bakı: -2019, № 4, -s.71-76.
17. Дадашов, З.А. Релаксационные, термические и межфазные эффекты в композитах полимер-сегнетопьезокерамика различной структуры / З.А. Дадашов, М.А.Курбанов, И.С.Рамазанова [и др] // Физика и Техника Полупроводников, - 2019, т.53, вып 8, -с.1115-1121.
18. Курбанов М.А. Новая технология создания высокочувствительных сегнетопьезоэлектрических материалов на основе гибрида микро- и наноструктурированных полимеров / М.А.Курбанов, Ф.Н.Татардар, З.А.Дадашов [и др] // Журнал Технической Физики, - 2019, т. 89, вып 5, -с.744-748

Dissertasiyanın müdafiəsi 24 sentyabr 2021-ci il tarixində saat 11:00 -da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.14 Dissertasiya şurasının bazasında yaradılmış BED1.14 Birdəfəlik dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az-1143, Bakı şəh, H. Cavid pr., 131.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 23 iyun 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb:16.07.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 38849

Tiraj: 100