

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени академика Г. М. Абдуллаева**

---

*На правах рукописи*

**ИРАДА СУЛТАНАХМЕД ГЫЗЫ РАМАЗАНОВА**

**ЭЛЕКТРЕТНЫЙ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ  
ЭФФЕКТЫ В ПЛАЗМОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ  
КОМПОЗИТАХ**

**2203.01-Электроника**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по физике**

**БАКУ – 2015**

Работа выполнена в Институте Физики НАН Азербайджана

**Научный руководитель:** Доктор физико-математических наук,  
профессор **М.А. Курбанов**

**Официальные оппоненты:** Доктор физико-математических наук,  
профессор **А.Ш.Абдинов**

Доктор физико-математических наук,  
профессор **Б. А.Таиров**

**Ведущая организация:** Институт Радиационных Проблем НАНА  
лаборатория «Радиационная физика полимеров и электроактивных  
композитных материалов».

Защита состоится «\_09\_» \_\_12\_\_\_\_\_2015 г. в «\_\_\_»  
часов на заседании Диссертационного Совета Д 01.011 при  
Институте Физики НАН Азербайджана.

Адрес: Az-1143, г. Баку, пр. Г. Джавида 131.

E-mail:[director@physics.ab.az](mailto:director@physics.ab.az)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института Физики НАН Азербайджана.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_2015г.

Ученый секретарь Совета Д 01.011  
доктор физико-математических наук

**Д.Г.Араслы**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время существует, в основном, четыре направления в области создания электретных и пьезоэлектрических материалов на основе твердых диэлектриков и полупроводников. Одно из них связано с синтезом все новых и новых пьезокерамических и электретных материалов на основе титаната бария и многокомпонентных сегнетоактивных растворов семейства цирконата-титаната свинца (ЦТС). Второе базируется на синтезе температуроустойчивых полярных и неполярных полимеров, проявляющих электретные и пьезоэлектрические свойства. Анализ многочисленных экспериментальных и теоретических работ показывают, что не всегда удается синтезировать новые пьезоэлектрики и полимеры, отвечающие всем требованиям их практического применения. Учитывая, что существуют многочисленные полимеры и сегнетопьезокерамики, то можно сделать вывод, что комбинируя эти соединения, можно разработать электретные и пьезоэлектрические материалы различных назначений. Новая возможность открывает 3-е направление, связанное с созданием различных композитных материалов на основе полярных и неполярных полимеров (матрица), диспергированных микроразмерными сегнетопьезокерамическими или полупроводниковыми частицами. Установление взаимосвязи характеристик органической (полимеры) и неорганической ( $\text{BaTiO}_3$ , ЦТС и полупроводники  $\text{A}_3\text{B}_6$ ) фаз, безусловно, является ключевым пунктом на пути решения этой весьма важной проблемы – создания композитных активных диэлектриков. В последнее время наряду с 3-м направлением интенсивно развивается 4-е направление, связанное с созданием матричных нанокompозитных электретных и пьезоэлектрических композитов с наноразмерной неорганической фазой. Ранее нами было показано, что причиной формирования электретного и пьезоэлектрического эффектов в микроразмерных пьезоэлектрических композитах с микроразмерной пьезоэлектрической фазой является формирование в них в процессе электротермополяризации квазинейтральной системы инжектированный электрон и ориентированный домен. Здесь же возникает новая задача, связанная с обеспечением стабильности

этой квазинейтральной системы, определяющей величину стабильной реориентационной поляризации, пьезоэлектрического модуля, электретоного заряда и электретоной разности потенциалов. Только стабильность квазинейтральной системы инжектированных электронов и ориентированных доменов может обеспечивать в вышеуказанных композитах стабильное электретоное и пьезоэлектрическое состояния. Увеличение концентрации и энергии активации гомозарядов в полимерной матрице на границе раздела фаз является необходимым условием для ориентирования доменов частиц пьезокерамики. Впервые указанная задача была решена нами путем создания глубоких центров локализации в квазизапрещенной зоне полимерной матрицы в условиях действия плазмы электрического разряда в газе с электроотрицательными компонентами.

**Цель диссертации:** выявление особенностей формирования электретоного и пьезоэлектрического эффектов в композитах на основе полиолефинов (ПЭВП, ПЭНП, ПП), фторсодержащих полимеров (Ф1, Ф3, Ф42) и сегнетопьезоэлектрической керамики семейства цирконата – титаната свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ), кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда.

**Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:**

1) разработка технологии получения композитных электретонов с глубокими центрами захвата зарядов путем кристаллизации их в условиях одновременного воздействия плазмы барьерного электрического разряда и температуры;

2) межфазные электронно-ионные и поляризационные процессы в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда;

3) физико-химические эффекты, возникающие в композитах, преимущественно в полимерных матрицах при их кристаллизации в условиях действия плазмы электрического разряда;

4) физическая модель композитных электретонов и пьезоэлектриков, учитывающая роль гетерозаряда, созданного в полимерной матрице путем диспергирования ее пьезокерамическими частицами с доменной структурой;

5) влияние технологических факторов (режимы поляризации, модификации и получение) на образование зарядов в объеме композитов полимер – пьезокерамика;

6) физические и химические изменения полимерной матрицы композитов при диспергировании их неорганическими частицами различной дисперсности включая и наноразмерные частицы;

7) электронные состояния на границе раздела фаз полимер – сегнетопьезокерамика композита с пьезоэлектрической фазой различной структуры;

8) электрические свойства и электронные состояния границы полимер – пьезоэлектрическая фаза в присутствии созданных плазмой электрического разряда глубоких ловушек в полимерной матрице на границе раздела фаз;

9) определение взаимосвязи между электретными и пьезоэлектрическими свойствами композитов полимер – пьезоэлектрическая керамика различной структуры;

10) определение механизма формирования электретного и пьезоэлектрического состояний в сильно гетерогенных системах полимер – пьезокерамика с учетом эффектов, возникающих в них при электротермоплазменной кристаллизации.

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования выбраны следующие композиты:

- композиты на основе полиэтилена высокой и низкой плотности (ПЭВП, ПЭНП) и сегнетопьезокерамики различных структур (ромбическая, тетрагональная и гетерогенная);
  - композиты на основе ПП и сегнетопьезокерамики различных структур;
  - композиты на основе фторсодержащих полимеров (ПВДФ, Ф1, Ф3, Ф42) и сегнетопьезокерамики различных структур.
- В качестве пьезофазы выбраны пьезокерамики семейства цирконата – титаната свинца (ЦТС) различных структур.

**В качестве методов исследования выбраны следующие:**

- методика исследования электретного эффекта;
- методика определения пьезоэлектрических свойств;
- метод термоактивационной спектроскопии;
- методика кристаллизации полимеров и композитов на их основе в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры в электроотрицательной газовой среде;

- методика исследования структуры и диэлектрических свойств.

### Научная новизна диссертации.

1. Кристаллизация композитов в условиях действия плазмы электрического разряда является более эффективным способом модификации с точки зрения разработки высокоэффективных электретных и пьезоэлектрических композитных материалов;

2. Причиной увеличения пьезоэлектрических и электретных свойств композитов после их электротермоплазменной кристаллизации является повышение зарядового состояния границы раздела фаз гетерогенной системы полимер – сегнетопьезокерамика;

3. Вариация концентрации локальных уровней с высокой энергией активации в квазизапрещенной зоне полимерной матрицы путем изменения электроотрицательности катионов пьезофазы и создание в цепи макромолекул функциональных кислородсодержащих групп приводит к усилению межфазных взаимодействий и электромеханических свойств пьезоэлектрических композитов;

4. Электротермоплазменная кристаллизация приводит к увеличению температурной области стабильности электретных, пьезоэлектрических, электромеханических и механических свойств гетерогенной системы полимер – сегнетопьезокерамика;

5. Электромеханические характеристики ( $K_{ij}$ ,  $g_{ij}$ , пьезоэлектрическое качество  $K_{ij}^2 \cdot Q_M$ , показатель удельной акустической мощности  $d_{ij}^2 \cdot Y^2$  и механическая добротность  $Q_M$ ) матричных пьезоэлектрических композитов определяются зарядовыми состояниями переходного слоя между полимером и пьезокерамикой, а также возникновением механического напряжения в пьезокерамической фазе при ориентации  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  доменов;

6. Эффект увеличения пьезоэлектрических, электромеханических и механических свойств у плазмокристаллизованных композитов в зависимости от структуры пьезофазы растет по следующей последовательности: ромбоэдрическая, тетрагональная, гетерогенная;

7. Кристаллизация композитов в условиях действия плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе сопровождается увеличением электроотрицательности макромолекул полимерной фазы пьезокомпозитов и заметным ростом их пьезоэлектрических, физико–механических, электромеханических характеристик.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработана и создана установка для комплексного изучения режимов кристаллизации полимерных композитов в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры;

2. Кристаллизация композитов при одновременном воздействии плазмы барьерного электрического разряда и температуры является более эффективным методом модифицирования матричных композитов и приводит к существенному изменению электронных состояний границы раздела фаз и их пьезоэлектрических и электретных свойств;

3. Исследуя активные композиты, состоящие из многокомпонентных пьезоэлектрических фаз, разработаны следующие пьезоэлектрические материалы для различных областей применения:

а) устойчивые к электрическим, механическим и тепловым воздействиям пьезокомпозиты для преобразователей с высокой удельной мощностью – генераторы акустических волн;

б) с высокими  $d_{ij}$ ,  $K_{ij}$ ,  $U_{эпр}$ ,  $P_r$ ,  $Q_m$  композиты полимер – сегнетопьезокерамика.

4. Достоверность полученных в работе научных результатов подтверждается двумя американскими патентами (Unated State Patent, 2011 No US 8,030,829 B1; Unated State Patent, 2012 No US 8,187,488 B2).

#### **Научные положения, выносимые на защиту.**

1. Кристаллизация композитов полимер – сегнетопьезоэлектрическая керамика в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры приводит к сильному окислению макромолекул полимерной фазы, сопровождающийся увеличением межфазных взаимодействий и концентрации центров локализации зарядов в квазизапрещенной зоне полимерной матрицы;

2. Механизм установленного важного вывода о том, что при разработке высокоэффективных электретов и пьезоэлектриков на основе композитов полимер – сегнетопьезокерамика необходимо увеличивать плотность локализованных состояний в квазизапрещенной зоне полимерной матрицы и на границе раздела фаз;

3. Плазменная кристаллизация композитов полимер–сегнетопьезоэлектрическая керамика сопровождается увеличением  $Q_m$ ,  $lg \tau$ ,  $\sigma$ ,  $Y_{ij}$  и, следовательно, ростом значений электромеханических критериев эффективности ( $K_{ij}$ ,  $K_{ij}Q_m$ ,  $d_{ij}^2$ ,  $Y_{ij}^2$ ) преобразователей на их основе;

4. Физическая модель, адекватно интерпретирующая механизмы формирования стабильных электретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры;

5. Стабильность электретного состояния в композитах полимер–сегнетопьезокерамика обеспечивается устойчивостью доменно–ориентационной поляризации пьезофазы и высоким локальным электрическим полем зарядов, стабилизированных в квазизапрещенной зоне полимерной фазы;

6. Обнаруженный позисторный эффект в композитах полимер – сегнетопьезокерамика и выявление возможности применения его в качестве методики диагностирования режимов электротермополяризации, межфазных взаимодействий;

7. Предложенная технология создания гетерорелаксаторов в неполярных полимерах путем диспергирования их различной по структуре сегнетопьезоэлектрическими частицами;

8. Установленная взаимосвязь между структурными параметрами ( $\delta$ ,  $\eta$ ,  $P_s$ ) сегнетопьезокерамической фазы и электретной разностью потенциалов композитов.

**Апробация результатов исследования.** Основные положения и результаты исследования представлены в форме публикаций, докладов, тезисов и получили положительную оценку на научных конференциях: “Материалы научной конференции аспирантов НАН Азербайджана” /Баку, 2010/; Международная научная конференция “Azerbaijan journal of Physics Series, En” /Баки, June, 2010/; Международная научная конференция “Nanotexnologiyalar və onların texnikada tətbiqi AZTU-2010” /Баки,



2010/; “International conference Electroceramics XII” /Trondheim, Norway, 2010/; “11<sup>th</sup> International Symposium on Ferroic Domains and Micro – to Nanoscopic Structures”, /Ekaterinburg, Russia, 2011/.

**Публикации по теме диссертации.** По теме диссертационной работы в республиканских и зарубежных научных журналах опубликовано 13 научных работ, в том числе 11 статей и 2 Американских Патента.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 209 страниц, включая: 133 страниц текста, 45 рисунков (36 страниц), 12 таблиц (9 страниц) и список цитируемой литературы из 213 наименований (26 страниц).

### **Краткое содержание работы.**

**Во введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы основная цель, научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносящиеся на защиту.

**В первой главе** излагается анализ существующих результатов исследования по электретным свойствам полярных и неполярных полимеров. На основе многочисленных экспериментальных результатов были сделаны выводы о том, что в полимерах при определенных условиях модификации можно создать гомо- и гетерозаряды. В неполярных полимерах необходимо создать кислородсодержащие группы, обладающие дипольным моментом. Разработаны физические и химические методы создания кислородсодержащих групп в неполярных полимерах с высокими дипольными моментами. В обзорной части работы также излагаются результаты исследования по электретным и пьезоэлектрическим свойствам полимеров. Приведенный анализ показывает, что электретное и пьезоэлектрическое состояния могут быть сформированы в полярных фторсодержащих полимерах, в частности, поливинилиденфториде. Следует отметить, что хотя фторсодержащие пьезоэлектрические полимеры могут иметь высокую пьезоэлектрическую чувствительность, но эти материалы не удовлетворяют требованиям пьезотехники. Причиной этого является термонеустойчивость, небольшая температурная область

эксплуатации, низкое значение электромеханического коэффициента и относительно небольшое время релаксации гетерозаряда. Созданы многочисленные электретные и пьезоэлектрические композиты и установлено, что для формирования электретного и пьезоэлектрического состояний в композитах необходимо инициировать в них квазинейтральные системы, состоящие из инжектированного заряда и ориентированного диполя. В качестве ориентированного диполя используются домены пьезоэлектрических диспергаторов. Установлено, что пьезокомпозиты полимер–сегнетопьезокерамика являются более эффективными пьезоэлектриками. Однако, как показали многочисленные эксперименты, пьезокомпозиты являются более эффективными материалами в режиме приема акустических волн. Поэтому возникает необходимость увеличивать способность функционирования пьезоэлектрических композитных материалов, как в режиме генерации, так и в приеме акустических волн.

**Во второй главе** излагается технология получения композитов и методы их исследования. Обосновывается выбор компонентов для различных композитов. В качестве полимерных матриц используются полиолефины и фторсодержащие полимеры. В качестве сегнетоэлектрических фаз используются пьезокерамики типа ПКР различной структуры. Описываются установки, позволяющие осуществить электротермополяризацию и ячейка для проведения плазменной кристаллизации композитов. Излагаются методики исследования электретного и пьезоэлектрического эффектов композитов полимер – сегнетопьезокерамика. Электретный эффект исследуется индукционным методом, а пьезоэлектрический эффект изучается применением методов резонанса – антирезонанса и квазистатического режима. Для определения электретного и пьезоэлектрического состояний применяются методы термоактивационной, инфракрасной, диэлектрической спектроскопии.

**В третьей главе** приводятся результаты исследований по электретным состояниям композитов полимер–сегнетопьезокерамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда. Рассмотрены результаты

исследования некоторых особенностей формирования электретного эффекта в полимерах и композитах на их основе. Выявлена роль структуры и кристаллохимических параметров пьезокерамической фазы в формировании электретного эффекта в композитах. Показано, что стабильное электретное состояние в полимерных матрицах, диспергированных пьезокерамическими частицами с доменной структурой во многом определяется влиянием граничных зарядов, аккумулированных в процессе электротермополяризации на границе раздела фаз полимер – пьезоэлектрическая керамика. Аккумулированные на границе раздела фаз заряды, создавая локальное электрическое поле, обеспечивают эффективную поляризацию доменов пьезофазы и, следовательно, высокое электретное состояние. Эта главная задача нами была решена путем определения влияния структурных, диэлектрических, кристаллохимических и физических структур пьезофазы и полимерной матрицы. В данной главе излагаются результаты исследования по созданию комплексной установки для оптимизации режимов кристаллизации композитов полимер – сегнетопьезоэлектрическая керамика в условиях одновременного воздействия температуры и плазмы электрического разряда в воздушной среде между диэлектриками (электротермоплазменная кристаллизация). Сущность идей разработки комплексной установки модификации композитов, заключается в определении оптимальных режимов кристаллизации композитов при одновременном воздействии плазмы электрического разряда и температуры путем выявления взаимосвязи между параметрами электрического разряда и процессами изменения физико-химической структуры полимерной матрицы и формирования высоких зарядового, термо- и пьезоэлектрического состояний в композите полимер - пьезокерамика. Нагретый до температуры плавления композит подвергается действию плазмы электрического разряда в электроотрицательном газе. При этом в газовой среде и композите могут иметь место следующие процессы, которые способствуют в конечном итоге, формированию высокого электретного и пьезоэлектрического состояний:

- внедрение неравновесных носителей электрических зарядов из зоны развития разряда в композит;

- окисление полимерной фазы композита и возникновение центров локализации для внедрённых неравновесных зарядов из плазменных каналов в композит;
- синтез химически активных газовых продуктов в плазменных каналах;
- возникновение ионизирующего излучения из-за рекомбинации носителей электрического заряда;
- возникновение свободно - радикального состояния и развитие окислительно-деструкционных явлений в полимерной фазе композита.

На рис. 1 сопоставлены результаты исследования электретной разности потенциалов  $U_{\text{эрт}}$  композитов в зависимости от структуры пьезофазы (кривые 1 и 2). Из рисунка видно, что закономерность изменения электретной разности потенциалов  $U_{\text{эрт}}$  в зависимости от концентрации (или состава)  $\text{PbTiO}_3$  практически одинакова, но численные значения  $U_{\text{эрт}}$  для каждого состава заметно отличаются, то есть плазмокристаллизованные электретные композиты обладают высоким значением  $U_{\text{эрт}}$  (или электретного заряда). Этот результат имеет большое значение для разработки высокоэффективных электретных материалов.

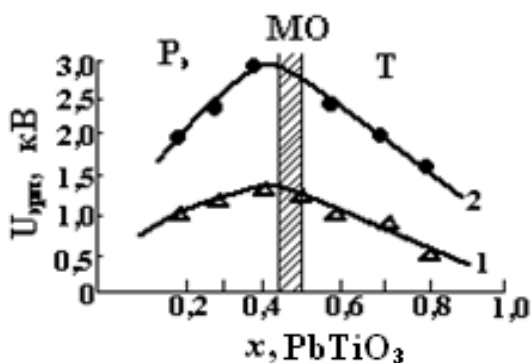


Рис. 1. Изменение  $U_{\text{эрт}}$  композита ПП- $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$  в зависимости от параметра (X) состава  $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ ;  $x = 0,2-0,8$ . 1—электро-термополяризованные композиты; 2 – предварительно плазмокристаллизованные, а затем электротермополяризованные композиты.

Из приведенных данных следует, что при  $X=0,46$  электретная разность потенциалов композита достигает

максимального значения. Эта концентрация соответствует пьезокерамикам ромбоэдрической структуры. Физические эффекты, лежащие в основе этих экспериментальных результатов объяснены с учетом доменной структуры пьезофазы. Отмеченное изменение  $U_{\text{эрип}}$  от концентрации  $\text{PbTiO}_3$  оказывает существенное влияние и на  $P_s$ ,  $\epsilon_k$ ,  $d_k$ ,  $K_k$  пьезоэлектрических наполнителей и  $\epsilon$ ,  $Q_{\text{эфф}}$  электретного композита.

На рис. 2. приведены зависимости  $\epsilon$ ,  $\delta$  (однородный параметр спонтанной деформации перовскитовой ячейки),  $\eta$  (число ориентации доменов, отличных от  $180^\circ$ -ных) от концентрации  $\text{PbTiO}_3$  в пьезокерамике ЦТС-21. Там же приведена зависимость  $U_{\text{эрип}}$  композита ПП+5% ЦТС-21 от концентрации  $\text{PbTiO}_3$  пьезофазы. Видно, что максимальное значение этой зависимости  $U_{\text{эрип}}$  находится в середине морфотропной области, где структура пьезофазы является гетерогенной ( $R_3 + T$ ). У плазмокристаллизованных композитов максимум  $U_{\text{эрип}}$  больше по величине и максимум зависимости  $U_{\text{эрип}}$  от концентрации  $\text{PbTiO}_3$  находится в тетрагональной области. Видно, что максимум  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  имеет место в морфотропной области и смещен к границе тетрагонального состава. На рис. 3. сопоставлены величины  $\epsilon/\epsilon_0$  и  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  в зависимости от концентрации  $\text{PbTiO}_3$ . Видно, что амплитуда максимума  $\epsilon/\epsilon_0$  (4 кривая, не поляризованная керамика) меньше, чем аналогичной зависимости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (кривая 5) для поляризованных керамик и смещен в сторону ромбоэдрического состава. Интересным являются результаты исследования диэлектрической проницаемости композита ПП+5%ЦТС-21, поляризованной при температуре больше чем температура Кюри (кривая 6). Видно, что композиты, поляризованные при температурах  $\geq$  чем температура Кюри пьезофазы значение диэлектрической проницаемости больше по амплитуде и максимум ее наблюдается в области тетрагональной структуры.

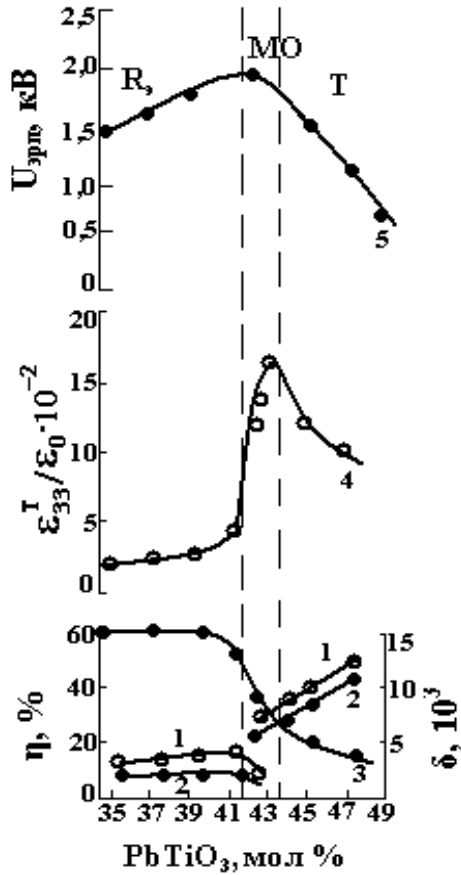


Рис. 2. Зависимости  $\delta(1)$  после поляризации и  $\delta(2)$  до поляризации,  $\eta$  (3),  $\epsilon_{33}^I / \epsilon_0$  (4) пьезофазы от содержания  $\text{PbTiO}_3$  в ней, то есть в системе ЦТС-21.  $U_{\text{эрип}}$  композита измерена после одной декады.  $E_n = 2$  МВ/м,  $T_n = 413$  К,  $t = 0,5$  час, размер пьезочастиц 150 мкм.  $U_{\text{эрип}}$  композита ПП + 5 % об. ЦТС-21 в зависимости от содержания  $\text{PbTiO}_3$  в пьезофазе (ЦТС-21) (кривая 5).

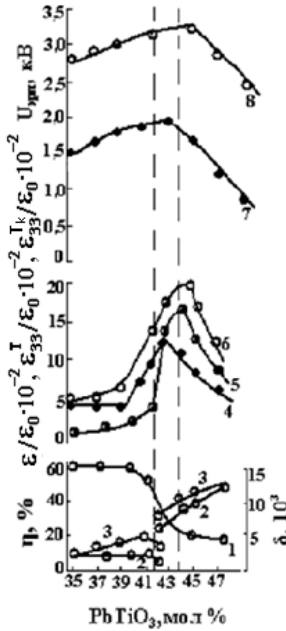


Рис. 3. Зависимости  $\eta$  (1),  $\delta$  до (2) и после поляризации (3),  $\epsilon/\epsilon_0$  (неполяризованный - 4),  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (поляризованный - 5) пьезофазы от содержания  $\text{PbTiO}_3$  в ней, то есть в системе ЦТС-21,  $\epsilon^T/\epsilon_0$  (поляризованный при температуре  $T_n$  больше чем температура Кюри  $T_k=453$  К - 6) пьезофазы от содержания  $\text{PbTiO}_3$  в ней, то есть в системе ЦТС-21; зависимость  $U_{\text{эpp}}$  композита ПП+5% об. ЦТС-21 (7) от содержания  $\text{PbTiO}_3$  пьезофазы ЦТС-21; зависимость  $U_{\text{эpp}}$  композита ПП+5% об. ЦТС-21 от содержания компонента  $\text{PbTiO}_3$  пьезофазы ЦТС-21 для предварительно плазмокристаллизованных образцов ПП+ЦТС-21 (8). Размер пьезочастиц 150 мкм.  $E_n = 2$  МВ/м,  $T_n = 413$  К,  $t_n = 0,5$  час. Композит ПП+5% об. ЦТС-21.

Видно, что поляризация пьезокерамик приводит к увеличению  $\delta$ , причем этот эффект более ярко проявляет себя в тетрагональной области (рис. 3, кривые 1, 2). Не подводя итог всему сказанному в этом разделе, приходим к выводу, что исследование концентрационных зависимостей структурных и макроскопических параметров пьезокерамической фазы  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})$

$O_3$  ( $PbTiO_3$ , мол. %) композита в отдельности позволяет определить взаимосвязь между структурными и диэлектрическими параметрами, а также поляризационными процессами в композитах с электретной разностью потенциалов ( $U_{эпр}$ ) и эффективного электретного заряда ( $Q_{эфф}$ ) (рис. 2. и рис. 3.). Эти же результаты позволяют более правильно определить компоненты электретного композита, целенаправленно варьировать электронно-ионные процессы при поляризации и наконец, выявить основные структурные параметры, ответственные за стабильность характеристик композитного электрета.

**В четвертой главе** излагаются результаты исследования пьезоэлектрического эффекта в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда и температуры. Разработана технология повышения устойчивости пьезоэлектрических характеристик при наличии механического, электрического и температурного полей. Изучены некоторые особенности применения плазменной кристаллизации органических материалов для разработки гибридных пьезоэлектрических композитов. Применен метод диагностирования наноструктурирования полимерных композитов, заключающийся в использовании спектра тока термостимулированной деполяризации. Многочисленными экспериментальными результатами показано, что причинами увеличения стойкости пьезоэлектрических свойств к воздействию температурного и механического полей являются окисление полимерных цепей под действием плазмы электрического разряда и формирование дополнительных центров локализации в полимерной фазе композита. Кроме вышеуказанных эффектов, определяющих величину электретной разности потенциалов следует выделить роль окислительных, теплофизических явлений, имеющих место при плазменной кристаллизации.

Увеличение межфазных взаимодействий в плазмотермокристаллизованных композитах существенно влияет на их пьезоэлектрические и электромеханические свойства (таб. 1 и 2). Самый высокий прирост свойств получается для композитов с гетерогенной ( $R_3+T$ ) пьезофазой (таб. 1 и 2).



Таблица 1. Электромеханические и электрофизические параметры термосталлизованных композитов с пьезофазой ромбоэдрической ( $R_3$ ), гетерогенной ( $R_3+T$ ) и тетрагональной (Т) структур.

Параметры	Пьезоэлектрические композиты		
	Композит с пьезофазой $R_3$ структуры	Композит с пьезофазой $R_3+T$ структуры	Композит с пьезофазой Т структуры
$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$	108	180	110
$K_{31}$	0,16	0,17	0,157
$K_{33}$	0,264	0,273	0,282
$d_{31} \cdot 10^{12}, Kл/Н$	56	60	50
$d_{33} \cdot 10^{12}, Kл/Н$	120	114	89
$Q_M^\sigma$	16	12	18
$Y_{11}^E \cdot 10^{-10}, Па$	1,7	1,72	2,5
$tg\delta \cdot 10^2, E = 5 \cdot 10^3 B/м$	0,10	0,145	0,15
$(d_{31} Y_{11}^E)^2, (Kл/м^2)^2$	1,0	1,1	1,6
$K_{ij}^2 \cdot Q_M^\sigma$	0,41	0,35	0,44
$K_{33}^2 / tg\delta$	69,7	51,4	53
$K_{31}^2 \cdot Q_M^\sigma \cdot \epsilon_{33} / \epsilon_0$	44,24	62,4	42,8
Диаметр, $10^{-3}$ м	20	20	20
Толщина, $10^{-6}$ м	270	270	270
Диаметр частиц пьезофазы, $10^{-6}$ м	160÷200 0	160÷200 0	160÷200 0

Таблица 2. Электромеханические и электрофизические параметры плазмотермокристаллизованных композитов с пьезофазой ромбоэдрической ( $R_3$ ), гетерогенной ( $R_3 + T$ ) и тетрагональной (T) структур.

Параметры	Пьезоэлектрические композиты		
	Композит с пьезофазой $R_3$ структурь	Композит с пьезофазой $R_3+T$ структуры	Композит с пьезофазой T структурь
$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$	115	186	118
$K_{31}$	0,173	0,3	0,25
$K_{33}$	0,32	0,51	0,42
$d_{31} \cdot 10^{12}, Кл/Н$	70	76	61,4
$d_{33} \cdot 10^{12}, Кл/Н$	152	167	135
$Q_M^\sigma$	30	48	42
$Y_{11}^E \cdot 10^{-10}, Па$	2,4	3,6	3,12
$tg\delta \cdot 10^2, E = 5 \cdot 10^3 В/М$	0,05	0,07	0,075
$(d_{31} Y_{11}^E)^2, (Кл/М^2)^2$	2,8	7,5	3,7
$K_{ij}^2 \cdot Q_M^\sigma$	0,9	4,2	2,63
$\frac{K_{33}^2}{tg\delta}$	204	371	235
$K_{31}^2 \cdot Q_M^\sigma \cdot \frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_0}$	103,5	803,2	310,34
Диаметр, $10^{-3}$ м	20	20	20
Толщина, $10^{-6}$ м	270	270	270
Диаметр частиц пьезофазы, $10^{-6}$ м	160÷200	160÷200	160÷200

Более точное определение механизма влияния пьезофазы с гетерогенной структурой (R<sub>3</sub>+T) на физико-химические процессы, происходящие на границе полимер-пьезочастица композита при плазменной кристаллизации, остается предметом исследования и дискуссии.

Подтверждением приведенных результатов являются исследования по влиянию электроотрицательности катионов пьезофазы на пьезоэлектрические, диэлектрические свойства и зарядовое состояние границы раздела фаз. На рис. 4 нанесены параметры композитов в зависимости от электроотрицательности элементов В<sup>IV</sup>. Видно, что с увеличением электроотрицательности В<sup>IV</sup> монотонно уменьшаются параметры ( $d_{33}$ ,  $Q_r$ ,  $\epsilon_{33}$ ) композитов.

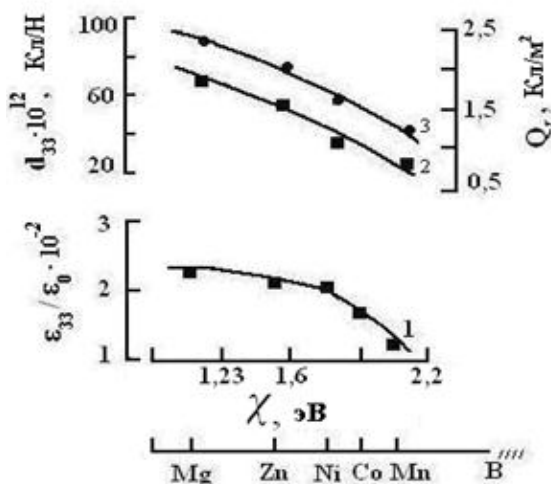


Рис. 4. Изменение параметров композита на основе ПЭВП в зависимости от электроотрицательности  $\chi$  катионов – элементов В<sup>IV</sup> пьезофазы  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbB}_{1-\alpha}\text{B}_{\alpha}\text{O}_3\text{-PbB}_{1-\beta}\text{B}_{\beta}\text{O}_3$ . 1-  $\epsilon_{33} / \epsilon_0$  диэлектрическая проницаемость композита.  $\epsilon_0$ –электрическая постоянная– $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м; 2–граничный заряд  $Q_r$  композита; 3-  $d_{33}$  пьезомодуль композита.  $E_{\pi}=3,5\text{МВ/м}$ ;  $T_{\pi}=393\text{К}$ ;  $t=0,5$  ч.

Спектры термостимулированного деполяризационного тока для ПЭВП и композитов ПЭВП- $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbB}_{1-\alpha}$

$\alpha\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3\text{-PbV}^{\text{III}}_{1-\beta}\text{V}^{\text{III}}\beta\text{O}_3$  приведены на рис.5. Композиты отличаются электроотрицательностью катионов пьезофазы: Mn (2,12 эВ), Co (1,84 эВ), Ni (1,56 эВ), Zn (1,32 эВ) и Mg (1,23 эВ).

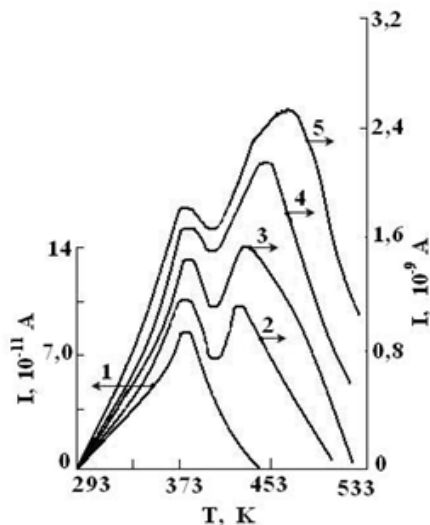


Рис. 5. Спектры термостимулированного деполяризационного тока ПЭВП и композитов: ПЭВП -  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$  -  $\text{PbNb}_{2/3}\text{V}^{\text{III}}\text{O}_3$ . 1 – для ПЭВП; 2 – для композита на основе пьезофазы с катионом Mn; 3 – для композита на основе пьезофазы с катионом Ni; 4 – для композита на основе пьезофазы с катионом Zn; 5 – для композита на основе пьезофазы с катионом Mg. Условия поляризации композитов:  $E_{\text{п}}=4,5\text{МВ/м}$ ;  $T_{\text{п}}=393\text{ К}$ ;  $t=0,5\text{ ч}$ ; объемное содержание пьезофазы  $\Phi=50\%$  об.

Можно полагать, что электронное состояние границы раздела фаз композита определяется кроме физико-химической структуры полимерной матрицы и составом сложных оксидов, входящих в четырехкомпонентные пьезофазы. Удобной в данном случае характеристикой, как нам кажется является электроотрицательность (ЭО) элементов  $\text{V}^{\text{III}}$  пьезофазы в соответствующей степени окисления. ЭО можно использовать при оценке возникновения химической связи катионов пьезофазы. Полагаем, что с увеличением электроотрицательности катионов пьезофазы заметно уменьшается взаимодействие между

полимерными цепями и поверхностью пьезофазы, то есть уменьшаются межфазные взаимодействия. Это, в свою очередь, сопровождается увеличением подвижности полимерных цепей в окрестности поверхности пьезокерамических частиц, уменьшается энергия активации зарядов, аккумулированных на границе раздела фаз, ограничивается область полимерной фазы, структура которой формируется под влиянием поверхности пьезочастиц. Указанные факторы очень хорошо отражены в спектрах термостимулированного деполяризационного тока (рис. 5). На основе этих спектров можно сделать вывод о том, что использование в качестве пьезофазы сегнетопьезокерамики с катионами низкой электроотрицательности и ковалентности В<sup>IV</sup>–О приводит к усилению адсорбционных взаимодействий между полимерной и пьезоэлектрической фазами, сдвигу второго максимума спектра в сторону высоких температур. Растет концентрация центров локализации зарядов на границе раздела фаз, уменьшается подвижность цепей макромолекул полимерной фазы и увеличивается величина энергии активации стабилизированных в процессе поляризации на границе раздела фаз носителей электрических зарядов и, следовательно, локальное поле на пьезочастицах и, следовательно, стабильность пьезоэлектрического состояния композита в целом.

### **Основные результаты и выводы.**

1) Установлено, что кристаллизация композитов в условиях действия плазмы электрического разряда является более эффективным способом модификации компонентов полимерных композитов при разработке на их основе высокоэффективных электретов и пьезоэлектриков.

2) Установлено, что величины электромеханических характеристик, электретной разности потенциалов и межфазные взаимодействия матричных пьезоэлектрических композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда, определяются электроотрицательностью катионов пьезофазы и макромолекул полимерной матрицы.

3) Предложена модель, позволяющая объяснить механизм электретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах, учитывающая формирование квазинейтральной системы

ориентированный домен – инжектированный заряд за счет граничных электронно-ионных и поляризационных явлений, стимулированных плазмой электрического разряда.

4) Установлена взаимосвязь между структурными параметрами ( $\delta$ ,  $\eta$ ,  $P_r$ ) сегнетопъезокерамической фазы и электретной разностью потенциалов плазмокристаллизованных композитов с различной по структуре пьезофазой и полимерной матрицей.

5) Стабильность электретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах определяется высоким по концентрации и энергии активации зарядов, локализованных в квазизапрещенной зоне полимерной фазы, структура которой формировалась под влиянием поверхности пьезокерамических частиц и одновременного воздействия плазмы барьерного электрического разряда.

6) Обнаруженный позисторный эффект в композитной системе полимер – сегнетопъезокерамика предлагается использовать в качестве методики диагностирования межфазных явлений, инициированных плазмой электрического разряда.

#### **Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

1. Курбанов М.А., Керимов Э.А., Алиев Х.С., Султанахмедова И.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. Плазменная кристаллизация композитов полимер – сегнетопъезоэлектрическая керамика и их пьезоэлектрические свойства //Физика твердого тела, 2009, том 51, вып. 6, с. 1154 – 1160.

2. Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Алиев Г.Г., Гейдаров Г.М. Пьезоэлектрические свойства композитов полимер – пьезоэлектрическая керамика, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда //Журнал технической физики, 2009, том 79, вып. 7, с. 63 – 69.

3. Курбанов М.А., Алиев Г.Г., Кулиева Г.Х., Г.Х., Султанахмедова И.С., Гейдаров Г. Электромеханические характеристики матричных пьезоэлектрических композитов, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда //Журнал «Электричество», 2009, №7, с. 39 – 45.

4. Мамедов.Г.А., Панич А.Е., Курбанов М.А., Султанахмедова И.С., Мехтили А.А., Яхъяев Ф.Ф., Татардар Ф.Н.

Пьезоэлектрические композиты с высокой устойчивостью пьезомодуля к воздействиям механического и температурного полей // Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 6, с. 1067 – 1074.

5. Керимов М.К., Курбанов М.А., Султанахмедова И.С. Фараджзаде И.А., Татардар Ф.Н., Алиев Х.С., Яхъяев Ф.Ф., Юсифова У.В. Варисторный эффект в композитах полимер-полупроводник // Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып.7, с. 939 – 942.

6. Султанахмедова И. С. Электретный эффект в композитах полимер – сегнетоактивные твердые растворы, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда // Материалы научной конференции аспирантов национальной академии наук Азербайджана, Вакі – «EIM» - 2010, с. 66 – 69.

7. Керимов М.К., Курбанов М.А., Мехтили А.А., Алиев Г.Г., Султанахмедова И.С., Татардар Ф.Н. и др. Пьезоэлектрические материалы на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов // ЖТФ., 2011, т. 81, вып. 8, с.127 – 134.

8. Курбанов М.А., Татардар Ф.Н., Мехтили А.А. и др. Новая технология иммобилизации наночастиц полимеров и разработка пьезоэлектриков на основе гибрида матричных нано- и микропьезоэлектрических композитов // Электронная обработка материалов, 2011, т. 47, вып.1, с. 87 – 95

9. Kurbanov M.A., Bayramov A.A., Safarov N.A., Tatardar F.N., Mextili A.A., Sultanahmedova I.S. Hybrid piezoelectric composites with high electromechanical characteristics. US Patent No.8,030,829 B1, 2011.

10. Керимов М.К., Курбанов М.А., Байрамов А.А., Мехтили А.А., Татардар Ф.Н., Кулиева Г.Х., Оруджев И.Н., Рамазанова И.С. Электроакустические Преобразователи на основе нано- и микрогибридных пьезоэлектрических композитов // АМЕА – nın məruzələri, 2011, cild LXVII, № 2, s. 39 – 50.

11. Kurbanov Mirza, Bayramov Azad, Safarov Nuru, Sultanahmedova Irada, Musayeva Sevinc. Electret composite with deep trapping centers on the interphase boundary. US Patent No.8,187,488 B2, 2012.

12. Курбанов М.А., Дадашев З.А., Татардар Ф.Н., Рамазанова И.С., Байрамов А.А., Гашимов Э.Г. Электретный композит

полимер – сегнетопьезокерамика как источник энергии //Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Xəbərləri, fizika – texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2015, XXXVI, №5, с. 100 – 105.

13. Paralı Levent, Kurbanov Mirza A, Bayramov Azad A, Tatardar Farida N, Ramazanova İ. Sultanakhmedova, Huseynova Gulnara X. Effects of electric discharge plasma treatment on the thermal conductivity of polymer – metal nitride/carbide composites // Journal of Electronic Materials, november 2015, volume 44, issue 11, pp. 4322 – 4333.





**İradə Sultanəhməd qızı Ramazanova.**

## **PLAZMOKRİSTALLAŞMIŞ KOMPOZİTLƏRDƏ ELEKTRET VƏ PYEZOELEKTRİK EFFEKTƏLƏRİ**

### **XÜLASƏ**

Son zamanlar aktiv materialşünaslıqda pyezoelektrik və elektretlər geniş tədqiq olunur. Bu materiallar polyar polimerlər əsasında işlənir. Pyezoelektrik və elektret texnikasında göstərilən materiallara tələbat yüksəldicə yeni daha effektiv texnologiyaların işlənməsi vacib məsələ kimi ön plana keçir. İşdə polimer – seqnetopyezokeramika tərkibli kompozitlərin makroskopik xarakteristikalarının məqsəduyğun variasiyası üçün ilk dəfə elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiya üsulu işlənmişdir. Bu üsulun mahiyyəti pyezoelektrik və elektret materiallarının əvvəlcədən temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının birgə təsiri şəraitində kristallaşması və sonra da polyarlaşması durur. Elektrik qaz boşalması plazmasının təsirinə məruz qalmış kompozitlərdə aşağıdakı effektlər formalaşır:

- polimer makromolekullarının oksidləşməsi və polyarlığın artması;

- polyarlaşma prosesində kompozitin polimer fazasında və xüsusən fazalararası sərhəddə konsentrasiyası və aktivasiya enerjisi yüksək olan lokal səviyyələrin yaranması;

- pyezofazanın domenlərinin effektiv oriyentasiyası;

- injeksiya olunmuş elektron–oriyentasiya edilmiş domenlərdən ibarət kvazineytral sistemin yaranması.

Göstərilən effektlərin formalaşması üçün elektrik qaz boşalması plazmasının təsirindən kompozitlərin komponentlərinin elektromənfiliyinin artırılması təklif olunan texnologiyanın mahiyyətini təyin edir. Komponentlərin elektromənfiliyinin artması bilavasitə onların pyezoelektrik, elektret, o cümlədən elektromexaniki, mexaniki xassələrini və elektret potensialları fərqi artırır. Elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində yuxarıda göstərilən xarakteristikaların yüksəlməsinin mümkün mexanizmləri verilmişdir. Öyrənilən elektret və pyezoelektrik effektlərin formalaşmasını izah edən model təklif edilmişdir.

**Electret and piezoelectric effects in the plazmocrystallization composites**

**ABSTRACT**

Nowadays, piezoelectric materials and electrets are studied extensively in active material science. These materials are developed on the basis of polar polymers. As well as the need of piezoelectric and electret technologies on mentioned materials is increasing, then the development of new more efficient technologies becomes crucial. It is the first time, when the modification method for the acceptable variation of macroscopic characteristics of composites based on polymer-piezosegnetoceramics is developed in this dissertation under the influence of electric gas discharge plasma. This method is based on crystallisation and then on polarisation of piezoelectric and electret materials under the joint influence of temperature and electric gas discharge plasma. The following effects are formed in the composites being under the influence of electric gas discharge plasma:

- oxidation of the polymer macromolecules and increase of the polarity;
- concentration of the composite at polymer phase and especially, at interphase node and appearance of the local states with high activation energy during the polarisation process;
- efficient orientation of the piezophase domens;
- appearance of the quasineutral system of injected electron-oriented domens.

Increase of the electronegativity of the composite components under the influence of the electrical gas discharge plasma aiming formation of the listed effects defines the main goal of the proposed technology. Increase of the electrical negativity of the components directly increases their piezoelectric, electret, as well as electromechanical, mechanical properties and the difference of the electret potentials. Possible mechanisms of the increase of the mentioned above characteristics under the influence of the electric gas discharge plasma is presented. The model of the formation of studied electret and piezoelectric effects is proposed.

Format 60x84 1/16 1,25 ş.ç.v.  
AMEA-nın mətbəəsində çap olunub.  
Sayı: 100 nüsxə.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**Akademik H.M.Abdullayev adına FİZİKA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**İRADƏ SULTANƏHMƏD QIZI RAMAZANOVA**

**PLAZMOKRİSTALLAŞMIŞ KOMPOZİTLƏRDƏ**  
**ELEKTRET VƏ PYEZOELEKTRİK EFFEKTləri**

**2203.01-Elektronika**

**Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi**  
**almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın**

**A V T O R E F E R A T I**

**Bakı – 2015**