

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik H.M.Abdullayev adına FİZİKA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

AYNURƏ FÜZULİ QIZI QOÇUYEVA

**POLİMER –YARIMKEÇİRİCİ A^{II}B^{VI} VƏ POLİMER – FERROSEN
KOMPOZİTLƏRDƏ FOTOELEKTRET VƏ
ELEKTRİKKEÇİRİCİLİYİN FOTOSÖNMƏSİ EFFEKTLƏRİ**

2203.01 - Elektronika

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

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

BAKİ – 2014

Dissertasiya işi Azərbaycan MEA akademik H. M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərləri:

Fizika – riyaziyyat elmləri doktoru, professor

M. Ə. Qurbanov

Kimya elmləri doktoru, professor

G. Z. Süleymanov

Rəsmi opponentlər:

Fizika – riyaziyyat elmləri
doktoru, professor

S.İ. Mehdiyeva

Fizika – riyaziyyat elmləri
doktoru, professor

Ə.Ş. Abdinov

**Aparıcı təşkilat: AMEA - nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
“Seqnetoelektriklərin radiasiyası fizikası” laboratoriyası**

Dissertasiyanın müdafiəsi “24” 09 2014 –cü il saat ___ - da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik H. M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.011 Dissertasiya Şurasının iclasında olacaq.

Ünvan: Bakı ş., Az – 1143, H. Cavid pr. 131.

E-mail: director@physics.ab.az

Dissertasiya ilə AMEA akademik H. M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun elmi kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “__” __ 2014 – cü ildə göndərilmişdir.

Dissertasiya şurasının elmi katibi
fizika – riyaziyyat elmləri doktoru,
professor

D. H. Arash

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Hazırda işğahəssas və işıq enerjisini elektrik enerjisinə çevirə bilən materialların yaradılması əsasən aşağıdakı istiqamətlərdə aparılır: birinci – mövcud olan yarımkeçiricilər əsasında yeni ftohəssas materiallar; ikinci - müxtəlif funksiyalı polyar polimerlər əsasında yeni üzvi fotoelektrik materiallar; üçüncü – üzvi matrisalı (polimer) və işğahəssas yarımkeçirici fazalı kompozitlər; dördüncü – işğahəssas qeyri – üzvi nanoölçülü hissəciklərdən və müxtəlif matrisalardan (polimer, yarımkeçirici, keramika) ibarət nanostrukturulu kompozitlər. Mövcud nəticələrin analizi göstərir ki, son zamanlar müxtəlif komponentli (fazalı) və heterogen struktura malik ftohəssas polimer kompozitlərə, o cümlədən, nanokompozitlərə maraq artmışdır. Bunun əsas səbəbi çoxlu sayda müxtəlif xassəli yarımkeçiricilərin və polimerlərin mövcud olması və onların əsasında (kompleksindən) yeni fotoelektrik xassələrə malik kompozitlərin yaradılmasının mümkünlüyüdür. Bununla yanaşı ftohəssas kompozitlərin alınma texnologiyasının sadəliyi də bu istiqamətin mahiyyətini və əhəmiyyətini artırır. Çoxlu sayda eksperimental nəticələr göstərir ki, yaradılmış işğahəssas polimer matrisalı kompozitlərin əsas parametrləri çox zaman kompoziti təşkil edən ayrı – ayrı komponentlərin uyğun xarakteristikalarından artıqdır, yəni belə heterogen sistemlərdə sinergetik effekt formalaşa bilər. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, fotokompozitlərdə indiyə qədər müşahidə olunan effektlər, o cümlədən sinergetik effekti, bilavasitə fazalararası sərhəddə gedən elektron – ion prosesləri ilə əlaqədardır. Ona görə də polimer matrisalı fotokompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərini, kompozitin ayrı – ayrı komponentlərinin strukturlarını (fiziki və kimyəvi), səthlərinin aktivliyini, elektrofiziki xassələrini və fazalararası sərhəddin elektrik yük halının məqsədəuyğun variasiyası ilə müxtəlif funksiyalı fotoelektrik materiallarının yaradılmasının böyük perspektivi vardır. İstənilən aktiv kompozitlərin xassələri onların qeyri – üzvi fazasının (ZnS , CdS) xarakteristikaları ilə bilavasitə bağlıdır. Ona görə də kompozitlərdə tədqiqi nəzərdə tutulan istənilən effektlərin, o cümlədən, fotoelektrik effektlərin öyrənilməsinin ilkin mərhələsi qeyri – üzvi fazanın seçilməsindən başlanmalıdır. İşimizdə tədqiqi nəzərdə tutulan fotorezistiv, fotovoltaiq və fotoelektret effektlərinin öyrənilməsi üçün aktiv faza kimi ilk növbədə işğahəssas sadə yarımkeçiricilər (Se , Te), $A^{IV}B^VI$ və $A^{III}B^V$ birləşmələrdən istifadə edilməsi məqsədəuyğundur. Bu işğahəssas materialların qadağan

zonasının eni uyğun olaraq artır. Qadağan zonasının eni baxımından ən böyük qiymətə malik ZnS – dir. İşığahəssas fazanın bu cür seçimi kompozitdə polimerlə yarımkeçirici sərhədində formalaşmış potensial çəpərin parametrlərini məqsədəuyğun şəkildə dəyişməyə imkan verir. Polimer – yarımkeçirici sərhədində elektron mübadiləsi nəticəsində formalaşmış potensial çəpərin parametrləri ən böyük qiymətə Se (Te) – polimer kompozitdə yaranacaqdır. Bunun əsas səbəbi Se – nin qadağan zonasının eninin polimerə nəzərən daha kiçik olmasıdır. Ən kiçik fazalararası potensial çəpəri ZnS – polimer sərhədində yaranacaqdır. Deməli, fotorezistor elementi kimi daha effektiv fotoelektrik kompozit polimer – ZnS – dir. Eynilə də müəyyən ehtimalla fotovoltaiq və fotoelektret kompozitlərin işığahəssas yarımkeçirici fazası seçilməlidir. Son zamanlar işığahəssas material kimi metalüzvi birləşmələrdə tədqiq olunur. Onların ən sadə nümayəndəsi ferrosen və onun törəmələridir. Ferrosenin qadağan zonasının eni 6,72 eV – a bərabərdir. Ona görə də gözləmək olar ki, ferrosenlə polimerin kontaktında elektron mübadiləsi nəticəsində formalaşmış potensial çəpərin parametrləri kiçik olacaq. Deməli, polimer – ferrosen kompoziti daha effektiv fotorezistor elementi olmalıdır. Lakin ilkin nəticələr göstərir ki, polimer – ferrosen kompozitində fotorezistiv effekti deyil, elektrikkeçiriciliyin fotosönməsi hadisəsi baş verir. Formalaşma mexanizmi baxımından kifayət qədər mürəkkəb və maraqlı olan bu effektin mahiyyətini aydınlaşdırmaq üçün ilkin formalaşma mərhələləri təbiətə bir – birinə yaxın olan fotovoltaiq, fotorezistor və fotoelektret effektlərin elektrikkeçiriciliyin fotosönməsindəki rolu öyrənilmişdir.

İşin məqsədi. Polimer – CdS, ZnS və polimer – ferrosen kompozitlərin alınması, onlarda fotoelektret və elektrikkeçiriciliyin fotosönməsi effektlərinin formalaşma mexanizmlərinin müəyyənləşdirilməsi.

Göstərilən məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli nəzərdə tutulmuşdur:

- CdS, ZnS və polyar, həmçinin qeyri – polyar polimer fazalara malik kompozitlərdə fotoelektret, fotorezistiv və fotovoltaiq effektlərinin tədqiqi;
- polimer – metalüzvi birləşməli (ferrosen) komponentlərə malik kompozitlərdə elektrikkeçiriciliyin fotosönməsi effektinin tədqiqi;
- polimer – CdS – ferrosen üç fazalı kompozitlərdə elektrikkeçiriciliyin fotosönməsi effektinin tədqiqi;

- CdS, ZnS və polyar, həmçinin qeyri – polyar polimer kompozitlərin komponentlərinin əvvəlcədən elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiyasının onların fotoelektret xassələrinə təsiri;
- polimer – domen strukturlu seqnetopyezokeramika və işıqəhəssas yarımkeçirici (ZnS) komponentli kompozitlərdə fotovoltaiik effektinin tədqiqi;
- polimer – ferrosen kompozitlərinin fotocərəyanının düşən işığın dalğa uzunluğundan asılılığının tədqiqi;
- polimer – ferrosen kompozitlərinin termostimullaşdırılmış depolyarlaşma cərəyan spektrinin tədqiqi;
- polimer – ferrosen kompozitlərdə pozistor effektinin tədqiqi;
- polimer – ZnS kompozitlərin VAX – nın tədqiqi.

Tədqiqat obyektləri və üsulları. Tədqiqat obyektləri kimi aşağıdakı kompozitlər götürülmüşdür:

- fotoelektret, fotorezistiv və fotovoltaiik xassələrə malik CdS, ZnS yarımkeçirici fazalardan (disperqator) – polyar və qeyri – polyar polimerlərdən (matrisa) ibarət kompozitlər;
- işıqəhəssas metalüzvi fazadan (ferrosen, disperqator) və polyar, həmçinin qeyri – polyar polimerlərdən (matrisa) ibarət kompozitlər;
- disperqator kimi işıqəhəssas ferrosen və yarımkeçirici CdS, ZnS;
- matrisa kimi polyar və qeyri – polyar polimerlər – polivinilidenftorid (PVDF), F42, F2, F3, polivinilixlorid (PVX), yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE), alçaq sıxlıqlı polietilen (ASPE), polipropilen (PP).

Tədqiqat üsulları:

- termoaktivləşmə spektroskopiyası – termostimullaşdırılmış depolyarlaşma cərəyan spektri (TSD);
- fotokeçiricilik, fotovoltaiik və elektrikkeçiriciliyinin fotosönməsi metodları;
- volt – amper xarakteristikası;
- fotoelektret potensiallar fərqlinin təyini metodu;
- elektret yükünün təyin edilməsi metodu;
- infraqırmızı spektroskopiya;
- fotospektroskopiya.

Elmi yeniliklər.

1. Hallogen tərkibli polyar polimerlərdən (PVDF, PVX, F1, F2M, F42), qeyri – polyar poliolefinlərdən (YSPE, ASPE, PP) və ZnS, CdS

- ışıqəhəssas yarımkeçirici fazalardan ibarət kompozitlərdə fotorezistiv, fotovoltaiq və fotoelektret effektlərin müəyyən edilməsi.
2. Hallogen tərkibli polyar polimerlərdən (PVDF, PVX, F1, F2M, F42), qeyri – polyar poliolefinlərdən (YSPE, ASPE, PP) və işıqəhəssas ferrosendən (metalüzvi birləşmə) ibarət kompozitlərdə elektrikkeçiriciliyinin fotosönməsi effektin müəyyən edilməsi.
 3. Polimer – ZnS – domen strukturlu seqnetopyezokeramika komponentlərdən ibarət üç fazlı kompozitlərdə polimer – ZnS iki fazlı sistemə nəzərən fotovoltaiq effektinin güclənməsinin müəyyən edilməsi.
 4. Polimer – ZnS, polimer – CdS kompozitlərdə fotoelektrik effektlərinin (fotorezistiv, fotovoltaiq, fotoelektret) kompleks şəklində öyrənilməsi ilə onlarda fotoelektret effektinin formalaşma mexanizmlərinin müəyyən edilməsi.
 5. Göstərilmişdir ki, polimer – ZnS kompozitin elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində kristallaşdırılması onun elektret yükünün və elektret potensiallar fərqlinin stabilliyini artırır.
 6. Poliolefinlər, həmçinin hallogen tərkibli polimerlərdən (matrisa) və fotohəssas ZnS fazalı (disperqator) kompozitlərdə ZnS – in həcmi payı (4 – 20)% intervalda olduqda onlarda yüksək elektret halının (elektret yükünün və elektret potensiallar fərqlinin stabilliyi) formalaşmasının müəyyən edilməsi.
 7. YSPE – ferrosen kompozitində pozistor effektinin müəyyən edilməsi.
 8. Polivinilidenftorid, YSPE, ASPE və ferrosen fazalı kompozitlərdə fotoelektret effektinin müəyyən edilməsi.

İşin praktiki əhəmiyyəti.

1. Dissertasiyada tədqiq olunan iki (polimer – ZnS, CdS) və üç (polimer – ZnS, CdS – seqnetopyezokeramika) fazlı kompozitlər yüksək və stabil fotoelektrik xassələrə malik fotorezistorların, fotovoltaiq elementlərin və fotoelektretlərin yaradılması üçün tətbiq oluna bilər.
2. Yüksək fotoelektret xassələrə malik polimer materialların yaradılması üçün yeni texnologiya təklif edilmişdir.
3. Polimer – ferrosen kompoziti əsasında mənfi fotoelektrikkeçiriciliyinə malik və optoelektronika üçün maraqlı kəsb edən yeni material alınmışdır.
4. Polimer – ferrosen tipli kompozitlərdə müşahidə olunan pozistor effekti onların elektronikada, elektrotexnikada və radiotexnikada kontaktsiz rele kimi tətbiq olunmasını təmin edə bilər.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

1. ZnS, CdS işıqəhəssas yarımkeçiricilər və polyar, qeyri – polyar polimer fazalı kompozitlərdə fotoelektret effektinin mümkün mexanizmi.
2. Ferrosen – polyar, qeyri – polyar polimer fazalı kompozitlərdə elektrikkeçiriciliyin fotosönməsi effektinin mexanizmi.
3. ZnS, CdS işıqəhəssas yarımkeçiricilər və polyar, qeyri – polyar polimer fazalı kompozitlərdə fotorezistiv, fotovoltaik və fotoelektret effektlərin formalaşma mexanizmləri arasında əlaqə.
4. ZnS, CdS işıqəhəssas yarımkeçiricilər və polyar, qeyri – polyar polimer fazalı kompozitlərin fotoelektret halını ifadə edən elektret potensiallar fərqi və effektiv fotoelektret yükünün qiymətini məqsədəuyğun dəyişməyə imkan verən texnologiyaların mahiyyəti.
5. Polimer – ZnS – seqnetopyezokeramika kompozitlərdə fotovoltaik effektin formalaşma mexanizmi.
6. Polimer – ferrosen – CdS kompozitlərdə mənfi fotoelektrikkeçiriciliyin formalaşmasında fazalararası sərhəddə baş verən elektron – ion, polyarlaşma hadisələrinin və elektret effektinin rolu.
7. Polimer – ferrosen kompozitlərdə pozistor effektinin mümkün formalaşma mexanizmi.
8. Tədqiq olunan kompozitlərin fotoelektrik xassələrinin məqsədəuyğun variasiyasını təmin edən elektrik qaz boşalması plazma texnologiyasının mahiyyəti.

Tədqiqatın nəticələrinin aprobasiyası. İşin əsas nəticələri Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunun konfranslarında və Beynəlxalq elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur. “AMEA – nın aspirantlarının elmi konfransının materialı”/ Bakı, 2010/; Beynəlxalq elmi konfrans “Azerbaijan journal of Physics Series, En”/ Bakı, June, 2010/; Beynəlxalq elmi konfrans “Nanotexnologiyalar və onların texnikada tətbiqi” AZTU – 2010/ Bakı, 2010/; “Fizika, riyaziyyat və texnika elmləri üzrə beynəlxalq konfransın tezisləri” / Naxçıvan, 2008/; Materials of International Symposium “Nanomaterials for Industrial and Underground Constructions Protection” and XIth International Conference “Solid – State Physics” (SSP – XI), 2010, Ust – Kamenogorsk; Abstract book, Joint International Symposium, 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro-to Nanoscopic Structures, 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity,

Ural Federal University, /Ekaterinburq, Russia, August 20 – 24, 2012/ konfranslarında məruzələr edilmişdir.

Nəşr olunmuşlar: Dissertasiya işinin mövzusunə aid Respublika və xarici elmi jurnallarda 11 elmi iş, o cümlədən 9 məqalə, 2 tezis nəşr olunmuşdur.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil, nəticələr və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İşin ümumi həcmi 197 səhifədən ibarətdir, o cümlədən: mətn 124 səhifə, 48 şəkil (50 səhifə), 7 cədvəl (5 səhifə) və 184 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı (18 səhifə).

İşin qısa məzmunu

Girişdə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsədi ifadə edilmiş, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar qeyd edilmişdir.

Birinci fəsildə üzvü və qeyri – üzvü materiallarda fotoelektrik effektlərin (fotorezistiv, fotovoltaiq, fotoelektret) analizi verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polimer – işıqəhəssas yarımkeçirici sistemlərdə göstərilən effektlər kompleks şəkildə öyrənilməmişdir. $A^{IV}B^{VI}$ işıqəhəssas yarımkeçirici – polimer kompozitlərdə hesab etmək olar ki, fotoelektret effekti çox az öyrənilmişdir. Polimer – işıqəhəssas metalüzvü fazalı (ferrosen) kompozit sistemlərdə fotoelektret və elektrikkeçiriciliyin fotosönməsi effekti tədqiq edilməmişdir. Ona görə də işdə yuxarıda göstərilən effektlərin kompleks şəkildə öyrənilməsinin vacibliyi müəyyən edilmişdir. Fotohəssas faza kimi metalüzvi birləşmənin seçilməsi əsasən polimer – ferrosen sərhəddin daha aktiv olmasıdır.

İkinci fəsildə tədqiq edilmiş kompozitlərin alınma texnologiyası, tərkibi, strukturu və onlarda fotoelektrik effektlərin öyrənilməsi üçün istifadə olunan metodikaları haqqında məlumat verilmişdir. Tədqiqat obyektin komponentləri, alınma texnoloji rejimləri və tədqiq eksperimental qurğuları seçilmişdir.

Üçüncü fəsildə polyar və qeyri – polyar polimerlər və ZnS, CdS fotohəssas yarımkeçiricilərdən ibarət kompozitlərdə fotoelektret effekti tədqiq edilmişdir. Üzvü və qeyri – üzvü fotohəssas materiallarda olduğu kimi polimer – CdS və polimer – ZnS kompozitlərdə də fotoelektret effektinin formalaşmasında həlledici amil kimi onların fotoelektrik xassələri (fotokeçiricilik, fotovoltaiq, elektrik yük daşıyıcılarının fotogenerasiyası və stabilləşməsi) xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Göstərilən

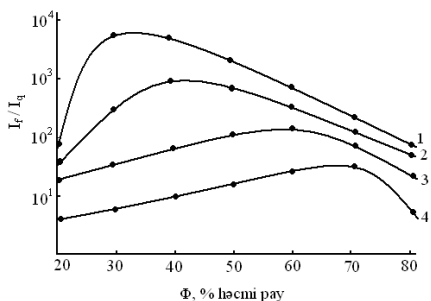
xassələr fotohəssas materialların növündən asılı olmayaraq onlarda yarana biləcək fotoeffektlərin ilkin mərhələləri praktiki olaraq eynidir: qeyri – taraz elektronların optik həyəcanlandırılması, daxili fotoeffekt, rekombinasiya, fotonların təsiri ilə elektrik yük daşıyıcılarının konsentrasiyasının artırılması, fotopolyarlaşma və relaksasiya müddəti. Ona görə də tədqiqat obyektini kimi götürülən polimer - AⁿB^m materiallarda fotoelektret effektinin formalaşma mexanizmini müəyyən etmək üçün fotokeçiricilik, fotovoltaiq və fotoelektret effektləri paralel öyrənilmişdir. Göstərilən effektlərin formalaşmasını təmin edən fotoelektrik hadisələrinin məqsəduyğun variasiyası ilə fotoelektret materialların əsas parametrləri (fotoelektret potensiallar fərqi, effektiv fotoelektret yükü, fotoelektret halının yaşama müddəti, foto- və termodepolyarlaşma cərəyanları) optimallaşdırılmışdır. Kompozitlərdə fotoelektret effektinin formalaşmasında mühüm elementar amillər aşağıdakılardır:

- elektrik yüklərin (hetero - və homoyüklər) yaranması;
- yüklərin köçürülməsi və stabilləşməsi;
- kontakt hadisələri;

- elektret kompozit materialda xarici fiziki təsirlərin (ışıq və elektrik sahələri) nəticəsində yaranmış olan elektrik yüklərin bir - birindən təcrid olunması;

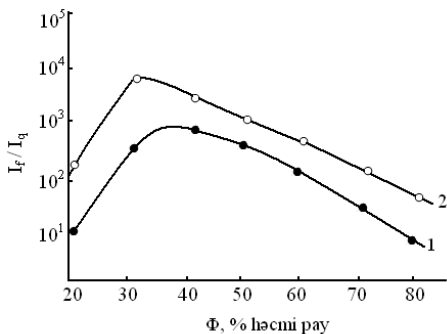
- kompozitlərdə fotovoltaiq və fotorezistiv effektlərin formalaşmasında polimer fazanın kvaziqadağan zonasındakı lokal səviyyələrinin rolu.

Göründüyü kimi göstərilən effektlər özlərinin təbiətlərinə görə bir-birini tamamlayırlar. Ona görə də kompozitlərin fotoelektret xassələrinə keçməmişdən qabaq formalaşma mexanizmləri yaxın olan fotorezistiv və fotovoltaiq effektlərin formalaşmasında mühüm rol oynayan amilləri nəzərdən keçirək. Şəkil 1 – də müxtəlif dielektrik nüfuzluğuna və elektrik keçiriciliyinə malik f₁or tərkibli polyar polimerlər və ZnS əsaslı kompozitlər üçün fotocərəyanın (I_f) qaranlıq cərəyanına (I_q) nisbətinin (I_f/I_q) ZnS – in həcmi payından asılılığı verilmişdir. Alınan eksperimental nəticələr göstərir ki, I_f/I_q=f(Φ) asılılığındakı maksimumlara uyğun gələn həcmi pay kəskin dəyişir. Bundan əlavə I_f /I_q nisbətinin ZnS – in həcmi payından asılılığına polimer matrisa kəskin təsir edir.



Şəkil 1. Kompozitlərin I_f/I_q nisbətinin ZnS – in həcmi payından asılılığı. 1. F42 – ZnS; 2. F2M – ZnS; 3. F1 – ZnS; 4. F3 – ZnS. $U=100V$, $E_i=400 \text{ mVt/sm}^2$.

Şəkil 2 – də F42 – ZnS və F42 – CdS kompozitləri üçün alınmış eksperimental nəticələr göstərir ki, $I_f /I_q = f(\Phi)$ asılılıqları fotoelektrik kompozitin qeyri – üzvü fazasından asılıdır. Bu maraqlı effektin birinci yanaşmada izahı fazalararası sərhəddə gedən müxtəlif xüsusiyyətli qarşılıqlı təsirlərlə izah olunmalıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, $I_f /I_q = f(\Phi)$ asılılığında da müşahidə olunan maksimum F42 – CdS və F42 – ZnS kompozitləri üçün fərqlidirlər. F42 – ZnS kompoziti üçün bu maksimum daha kiçik gərginlik intervallarda müşahidə olunur. İlk yanaşmada hesab etmək olar ki, F42 – ZnS kompozitdə fazalararası potensial çəpərin qiyməti



Şəkil 2. F42 – ZnS və F42 – CdS kompozitlərin $I_f /I_q = f(\Phi)$ asılılığı. $U=100V$, $E_i=400 \text{ mVt/sm}^2$. 1. F42 – CdS; 2. F42 – ZnS.

kiçikdir. Bu faktor I_f/I_q nisbətinin qiymətində də özünü göstərir. Bu maraqlı və kifayət qədər mürəkkəb formalaşma mexanizminə malik olan effektin mahiyyətini müəyyən etmək üçün aşağıdakı əlavə eksperimentlər aparılmışdır:

1) polimer matrisa kimi dielektrik nüfuzluğu (ϵ) və xüsusi həcmi elektrik müqaviməti (R_v) müxtəlif olan və təbiətən bir – birinə yaxın polimerlər istifadə edilmişdir (cədvəl 1);

2) tədqiq olunan kompozitlər üçün işığahəssas fazanın (CdS, ZnS) I_f/I_q nisbətinə elektrik gərginliyinin təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 1

Matrisa kimi istifadə edilmiş ftor tərkibli polimerlərin elektrofiziki (ϵ, ρ_v) xassələri

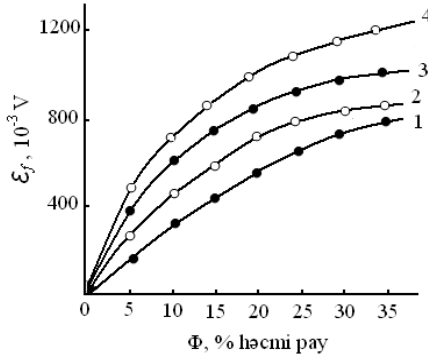
Polimerlər Parametrlər	Poliüçftoretillen, F3	Poliftoretillen F1	polivinilidenftor id F2M	F42
ϵ	2,8	5,4 – 6,6	8 – 10	9 – 11
Xüsusi həcmi elektrik müqaviməti, $R_v, \text{Om}\cdot\text{m}$	$10^{14}\text{-}10^{16}$	$10^{13}\text{-}10^{14}$	$(0,5\text{-}9)10^{11}$	$10^9\text{-}10^{10}$

Alınan nəticələr göstərir ki, polimer matrisanın dielektrik nüfuzluğu artdıqca I_f/I_q parametri qiymətcə yüksək, həcmi pay baxımından isə kiçikdir. Ona görə də F42 matrisalı kompozitlər daha effektiv fotorezistorlardır. Dielektrik nüfuzluğu təqribən 2,8 – ə malik, lakin xüsusi həcmi müqaviməti 10^{14} – dən böyük olan poliüçftoretillen polimer matrisa əsəsindəki kompozitlər isə fotorezistor baxımından az effektivdir (cədvəl 1).

İşimizdə polimer – yarımkeçirici kompozitlərdə elektret effektinin formalaşma mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün fotovoltaiq effekti də öyrənilmişdir (şəkil 3). Bu effektin mexanizminin əsasında fotoelektrik yüklərin yaradılması, onların ayrılması və köçürülməsi durur. Şəkil 3-də polyar, qeyri – polyar polimerlər və CdS, ZnS kompozitləri üçün fotoelektrik hərəkət qüvvəsinin işığahəssas yarımkeçirici fazadan asılılıqları verilmişdir. Fotovoltaiq element kimi ən yaxşı kompozit F42 – ZnS – dir. Bu eksperimental nəticə işimizdə elektret və elektrik

keçiriciliyinin fotosönmə effektlərinin formalaşma mexanizmlərinin aydınlaşdırılması üçün mühüm faktordur:

- 1) göstərilən kompozitlərdə fotovoltaiq effekti işıqəhəssas yarımkeçirici fazadan asılıdır;
- 2) fotovoltaiq effekt polimer matrisanın polyarlığından, dielektrik nüfuzluğundan və xüsusi həcmi müqavimətindən asılıdır;



Şəkil 3. Polyar, qeyri – polyar polimerlər və CdS, ZnS əsaslı kompozitlər üçün fotoelektrik hərəkət qüvvəsinin işıqəhəssas yarımkeçirici fazanın həcmi payından asılılığı. 1. PVDF – CdS; 2. ASPE – CdS; 3. F42 – CdS; 4. F42 – ZnS. Yarımkeçirici fazanın hissəciklərinin diametri 6 mkm və nümunənin qalınlığı 15-mkm-dir.

Aldığımız çox saylı eksperimental nəticələr göstərir ki, qeyd olunan amillərin məqsədə uyğun variyasiyası ilə kompozitlərin fotovoltaiq xarakteristikalarını artırmaq mümkündür. Bu məqsədlə işimizdə fotoelektrik kompozitlərin komponentləri əvvəlcədən elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiya olunmuşdur. Modifikasiyada məqsəd aşağıdakılardır:

- polimer makromolekulların polyarlığını artırmaq;
- polimer matrisanın dielektrik nüfuzluğunun artırılması;
- polimer fazanın kvaziqadağan zonasında lokal səviyyələrin sıxlığının artırılması;
- polimer matrisanın xüsusi həcmi keçiriciliyinin artırılması;
- CdS və ZnS hissəciklərinin səthinin aktivləşdirilməsi;
- fazalararası qarşılıqlı təsirin artırılması.

Qeyd etmək lazımdır ki, işıqəhəssas kompozitləri fərqləndirən əsas amillərdən biri onun polimer matrisasının sadə texnologiya ilə geniş modifikasiyasının mümkünlüyüdür, məsələn, elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri ilə. Şəkil 4 – də polimer matrisası əvvəlcədən elektrik qaz boşalması plazmasının və temperaturun birgə təsiri şəraitində modifikasiya olunmuş fotoelektret kompozitin elektret potensialları fərqinin (U_e) onun işıqəhəssas yarımkeçirici fazasının həcmi payından (Φ) asılılığı verilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, polimer matrisanın plazma modifikasiyası $U_e=f(\Phi)$ asılılığın parametrlərinə və xarakterinə kəskin təsir edir. Plazma şəraitində modifikasiya aşağıdakı parametrlərə malik özəkdə aparılmışdır. Hava qatının qalınlığı $h=1,5\text{mm}$ – dir. Özəyə tətbiq olunmuş sinusoidal gərginlik $U_{\text{öz}}=15\cdot 10^3\text{V}$; Özəyin hava qatı ($h=1,5\text{mm}$) hər iki tərəfdən qalınlığı $h=1,5\text{mm}$ olan şüşə lövhə ilə məhdudlaşdırılmışdır. Özəyə tətbiq olunmuş gərginliyin tezliyi 50 hersdir. Modifikasiya qapalı qabda aparılmışdır. Modifikasiya prosesində polimer tozu (diametri $\leq 60\text{mkm}$) tez – tez qarışdırılmışdır və boşalma zonasına gətirilmişdir. Alınan eksperimental nəticələr aşağıdakı qanunauyğunluqların müəyyən edilməsinə səbəb olmuşdur:

1) polimer – işıqəhəssas yarımkeçiricilərdən (CdS, ZnS) ibarət fotoelektret kompozitlərdə CdS və ya da ZnS – in həcmi payı artdıqca fotoelektret potensialları fərqi U_e əvvəlcə artır, maksimuma çataraq azalır, yəni $U_e=f(\Phi)$ asılılığı ekstremal xarakter daşıyır (şəkil 4);

2) müxtəlif polimer və işıqəhəssas yarımkeçirici fazalara malik kompozitlərin fotoelektret potensialları fərqinin U_e işıqəhəssas qeyri – üzvü fazanın həcmi payından asılılıqların maksimal qiymətləri baxımından fərqlidirlər; polyar polimer matrisalı fotokompozitlərin $U_e=f(\Phi)$ asılılıqlarındakı maksimal potensial fərqi qeyri – polyar matrisalı fotokompozitlərin uyğun parametrlərdən böyükdür (şəkil 4);

3) kompozitlərin U_e – nin maksimal qiymətinə uyğun gələn yarımkeçirici fazanın həcmi payı polyar polimer matrisalı kompozitlər üçün kiçikdir (şəkil 6);

4) polimer – CdS və polimer – ZnS kompozitlərdə E_i , E_p və T_p təsiri şəraitində formalaşmış elektret potensialları fərqinin U_e və digər parametrlərin fərqli olmasının səbəblərini birinci yanaşmada belə izah etmək olar.

Birinci, işıq fotonların udulması nəticəsində CdS və ya ZnS fazasında yaranan qeyri – taraz elektronlar polyarlaşma elektrik sahəsinin təsiri ilə polimer – yarımkeçirici sərhədindəki baryeri keçərək polimer matrisada stabilləşir.

İkinci, müxtəlif çıxış işlərinə malik yarımkeçirici – polimer sərhədində onların fermi səviyyələri bərabərləşənə qədər elektron mübadiləsi prosesi davam edəcək və sərhəddə potensial çəpəri yaranacaq.

Üçüncü, polimer matrisanı CdS, ZnS hissəcikləri ilə dispersiya etdikdə elektrik yük daşıyıcıları üçün stabilizasiya mərkəzləri (tələlər) ola biləcək yeni struktur dəyişiklikləri (kənəra çıxmalar) yaranır: fazalararası sərhəd, polimer matrisanın strukturundan fərqli strukturlu və CdS, ZnS səthinə absorbsiya etmiş polimer təbəqənin yaranması.

Dördüncü, polimerlərin qeyri – üzvü hissəciklərlə disperqasiyası onların molekulyarüstü struktur quruluşuna (formasına, ölçülərinə, ölçülərinə görə paylanması tininə və qablanma sıxlığına) təsir edir.

Beşinci, dispersiya olunmuş yarımkeçirici hissəciklər polimer makromolekulların yürükülüynü (polimerin kinetik vahidlərinin) kəskin azaldır və kinetik vahidlərin relaksasiya spektri dəyişməyə məruz qalır.

Altıncı, matrisa kimi istifadə etdiyimiz polimerlərdə (istər polyar, istərsə qeri - polyar) işğahəssas yarımkeçirici hissəciklərin olması isti preslənmə şəraitində onlarda karboksil, karbonil, nepoksid və hidroneroksid qruplar ilk növbədə daha intensiv fazalararası sərhəddə, yəni CdS və ya ZnS ilə polimerin kontakt sərhədində yaranır.

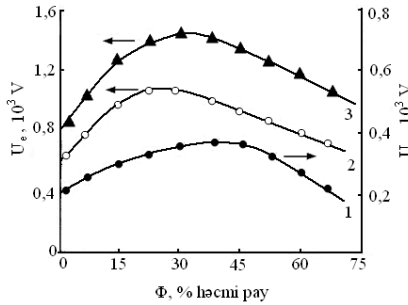
Yeddinci, polimer – yarımkeçirici kompozitlərdən homogen qarışıq aldıqda mexanokimyəvi destruksiya prosesi şəraitində elektrik yük daşıyıcıları üçün dərin tələlər ola bilən sərbəst radikalların yaranması.

Səkkizinci, polimer – qeyri – üzvü yarımkeçirici güclü heterogen sistemlərdə elektrotermofotopolyarlaşma şəraitində komponentlərin elektrik keçiriciliyinin fərqlənməsi nəticəsində fazalararası səhdəddə Maksvel –Vaqner polyarlaşmasının formalaşması.

Doqquzuncu, polimer – yarımkeçirici kompozitlərdə fazalararası sərhəddin onlarda elektret effektinin formalaşmasında və stabilliyində rolunu müəyyən etmək üçün qeyri – üzvü fazanın hissəciklərinin (ZnS, CdS) xüsusi səthinin S_x elektretin xarakteristikalarına təsirinin öyrənilməsi: S_x artdıqca elektret yükünün və elektret potensial fərqiinin stabilliyinin artması.

Bu asılılıqların ekstremal xarakterliyinin aşağıdakı səbəbləri vardır. Birinci, komponentlərin mexaniki qarışdırılması, temperaturun və təzyiqin birgə təsiri altında preslənməsi zamanı polimer matrisanın oksidləşməsi (mexanotermodestruksuya və termooksidləşmə) nəticəsində heteroelektrik yükünü formalaşdıran polyar qrupların yaranması. İkinci, fotoinjeksiya zamanı fazalararası sərhəddə stabilləşmiş homoyüklərlə heteroyüklərin yaratdığı kvazineytral sistemin yaranması ehtimalının dəyişməsi və homo –

və heteroyüklərin superpozisiyası kimi təyin olunan $\Delta Q_e = Q_i - Q_{het}$ elektret yükünün və ya da elektret potensialları fərqinin yaranması. Üçüncü, işıqəhəssas fazanın həcmi payı artdıqca kompozitin xüsusi fotokeçiriciliyinin yüksəlməsi və homoelektrik yükünün relaksasiyasının artması ola bilər. Dördüncü, kompozitdə CdS və ZnS – in həcmi payı artdıqca elektretləşmədə əsas rol oynayan polimer fazanın kütləsinin azalmasıdır. Doğrudan da, tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə (polimer – işıqəhəssas CdS və ZnS) fazaların qarşılıqlı təsiri nəticəsində polimerin kristal, CdS və ZnS ilə elektron quruluşu dəyişir və bu effektlər işıqəhəssas yarımkəçirici fazanın həcmi payı yüksəldikcə artır.



Şəkil 4. Kompozitlərin fotoelektret potensialları fərqinin U_e işıqəhəssas fazanın həcmi payından (Φ) asılılığı. 1. ASPE – CdS; 2. PVDF – CdS; 3. F42 – ZnS; $E_p=0,4 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat; $E_i=400$ mVt/sm²; $T_p=293$ K; U_e – polyarlaşmadan dərhal sonra ölçülmüşdür.

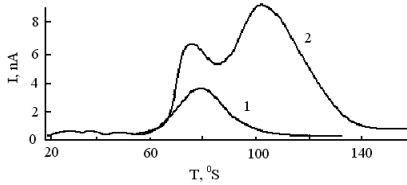
Tədqiq etdiyimiz fotoelektret kompozitlərdə heteroyüklərin formalaşdırılması üçün polimer matrisada polyar qruplar və ya da seqmentlər yaratmaq lazımdır. Alınan nəticələrdən görünür ki, polietilenin İQ spektrində $C = 0$, $C - 0 - C$, OH qrupları yaranır.

Qeyd etmək lazımdır ki, kompozitlərin elektret olması üçün onların qaranlıq cərəyanının və ya da qaranlıq keçiriciliyi kiçik olmalıdır ($\sigma \leq 10^{-14}$ sm/m). Burada da qeyd etmək lazımdır ki, fotoelektret materilalların polimer matrisasının elektrik qaz boşalması plazması ilə modifikasiyası onların elektrik keçiriciliyinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir edə bilməsi fotoelektrik parametrlərinin variasiyası üsullarına çevrilir: xüsusən fotoelektret yükünün düşmə sürətini və fotovoltaiq elementlərdə isə qısa qapanma cərəyanının artırılmasını. Fotovoltaiq kompozitlərdə qısa

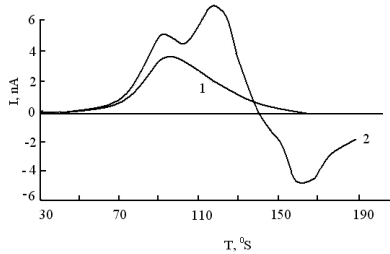
qapanma cərəyanına təsir edə bilən faktorlardan biri olan perkolyasiya həddi kompozitləri təşkil edən komponentlərin fiziki və kimyəvi strukturlarından asılılığıdır. Bu baxımdan da kompozitin polimer matrisasının plazma üsulu ilə modifikasiyası əhəmiyyət kəsb edir.

Dispersiya olunmamış polimer fotoelektretlərdə TSD spektrin bir maksimumu vardır (şəkil 5, əyri 1). Dispersiya olunmuş (ZnS hissəciklər ilə) poliolefinlərin əsasında fotoelektretlərin TSD spektrində iki maksimum müşahidə olunur (şəkil 5, əyri 2). ASPE – ZnS fotoelektret kompoziti üçün birinci maksimum $\sim 80^{\circ}\text{S}$ və ikinci maksimum isə $\sim 110^{\circ}\text{S}$ qeydə alınmışdır. Şəkil 6 – də analoji eksperimentlərin nəticələri YSPE – ZnS fotoelektret kompoziti üçün verilmişdir. Spektrdən görünür ki, müşahidə olunan maksimumlar nisbətən yüksək temperatur istiqamətində yerini dəyişmişdir: birinci maksimum $\sim 95^{\circ}\text{S}$ və ikinci maksimum isə $\sim (120-130^{\circ}\text{S})$ temperaturalarda qeydə alınmışdır. Elektrofotopolyarlaşmanın parametrlərindən asılı olaraq (E_p , T_p , t_p , E_i) kompozitin TSD poliolefin – ZnS birinci və ikinci maksimumlarına uyğun olaraq aktivasiya enerjiləri 0,6 – 0,82 və 0,9 – 1,5 eV intervallarında dəyişir. Müəyyən edilmişdir ki, kompozitdə işıqəhəssas yarımkeçirici fazanın həcmi payı artdıqca TSD spektrində ikinci maksimum amplitudu və yarım eni artır; birinci maksimumun uyğun parametrləri azalır. Bu effektin əsas yaranma səbəbi qeyri – üzvü və işıqəhəssas fazanın həcmi payının artması ilə fazalararası sərhəddin sahəsinin artmasıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrik qaz boşalması plazmasının və temperaturun birgə təsir zamanının artırılması (modifikasiya müddətinin) və göstərilən rejimdə kristallaşması TSD spektrində işarəcə əks olan üçüncü yüksək temperaturlu maksimum yaranır (şəkil 6). Fikrimizcə, formalaşma mexanizmi çətin olan bu effektin birinci yavaşmada izahı belədir: elektrik qaz boşalması plazmasının kompozitə təsir müddətini artırıdığında polimer fazada $C = C$ qrupların konsentrasiyası artır və makromolekulların fırlanmasını məhdudlaşdıran çəpərin amplitudu yüksəlir və işığın CdS – də (ZnS) yaratdığı və sonrada polimerə keçən sərbəst elektronlar üçün çox dərin tələlərin yaranmasını təmin edir; makromolekul zənciri üzrə $C = C$ iki qat rabitələrin yarıdığı məkanlar yüksək temperaturlu tələlərə çevrilirlər və fotoelektretlərin yüksək stabilliyini təmin edəcəkdir. Burada qeyd etmək lazımdır ki, fotoelektret kompozit materiallarda homo – və heteroyüklərin paylanması məsələsi haqqında tam fikir yoxdur: səthdə, fazalararası sərhəddə, ancaq polimer matrisada (kvaziqadağan zonanın lokal səviyyələrində), yalnız işıqəhəssas qeyri – üzvü fazada. Homo – və heteroyüklərin kompozitlərdə paylanılmasına işıq və güclü elektrik sahəsinin təsiri də az öyrənilmişdir.

Qeyd olunan məsələlər elektret materialşünaslıqda fundamental amildirlər. Bu məqsədlə polimer – ZnS (CdS) kompozitlərdə fotoelektretlənmə üç üsulla aparılır: $E=0$, fotoelektretlənmə, $E \neq 0$, elektrofotoelektretlənmə və $E \neq 0$, $\sigma=9\text{MPa}$, elektromexanofotoelektretlənmə. Alınan nəticələr göstərir ki, hər üç üsulla elektretlənmiş kompozitlərin TSD spektrləri müəyyən qədər fərqlənirlər: elektrik sahəsinin və işığın təsiri şəraitində elektretlənmiş kompozitlərin TSD spektrindəki maksimumların amplitudu yüksəkdir.



Şəkil 5. Dispersiya olunmamış polietilenin (əyri 1) və ZnS hissəciklərlə dispersiya olunmuş (əyri 2) aşağı sıxlıqlı polietilenin TSD cərəyan spektri: 1. ASPE; 2. ASPE – 30% həcmi pay ZnS. $E_p=0,2 \cdot 10^4 \text{ V/m}$; $t_p=0,25$ saat; $E_i=400 \text{ mVt/sm}^2$; $T_p=293\text{K}$.



Şəkil 6. Dispersiya olunmamış polietilenin (əyri 1) və ZnS hissəciklərlə dispersiya olunmuş (əyri 2) yüksək sıxlıqlı polietilenin TSD cərəyan spektri: 1. YSPE; 2. YSPE – 30% həcmi pay ZnS. $E_p=0,2 \cdot 10^4 \text{ V/m}$; $t_p=0,25$ saat; $E_i=400 \text{ mVt/sm}^2$; $T_p=293\text{K}$.

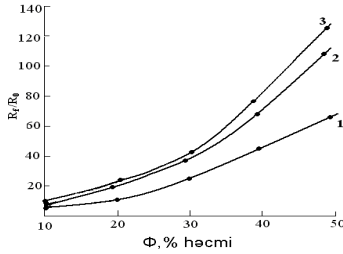
Beləliklə, yüksək elektret xassələrə malik fotoelektretlərin alınmasının yeni texnologiyası təklif edilmişdir. Bu texnologiyanın əsasında polimer – stabil dipol (domen) oriyentasiya polyarlaşmaya malik olmayan işıqəhəssas qeyri – üzvü fazalı kompozitlərdə yüksək fotoelektret halının formalaşması üçün onların əvvəlcədən elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində kristallaşmasının vacibliyi durur, çünki plazma şəraitində

kristallaşma polimer fazada stabil dipol momentinə və oriyentasiya polyarlaşmaya malik oksigen tərkibli qrupların yaranması ilə müşahidə olunur. Polimer – qeyri – üzvü yarımkeçirici fazalı kompozitlərdə fotoelektret effektin formalaşması üçün aşağıdakı şərtlər əsas götürülməlidir:

- yarımkeçirici faza işıqəhəssas olmalıdır və homoyükləri yaratmalıdır;
- polimer faza (matrisa) qalıq oriyentasiya polyarlaşmasını yaratmalıdır;
- işığın təsirindən yarımkeçirici fazada yaranan sərbəst elektronlar polimer – yarımkeçirici sərhəddə mövcud olan çəpəri keçməli və polimer matrisada müxtəlif tələlərdə stabilləşməlidir;
- işığın və elektrik sahəsinin birgə təsirindən CdS (ZnS) hissəciklərdə elektrik keçiriciliyi artır, fotoelektrik yük daşıyıcılarının bir hissəsi köçürülür, digər hissəsi isə tələlərdə stabilləşməlidir, deməli, fotoelektretlər alınarkən elektrik yük daşıyıcıların yenidən paylanmasında stimullaşdırıcı faktor nümunənin işıqlandırılmasıdır.

Dördüncü fəsilə məlum olan metalüzvü birləşmələrdən ən çox işıqəhəssas olanı ferrosenlərdir. Ferrosen sendviç formalıdır, simmetrikdir, iki disiklopentadienil həlqəsindən və ferrium atomundan ibarətdir. Sıxlığı $1,49 \text{ q/sm}^3$ – dir. Təcrübədə istifadə olunan ferrosenin hissəciklərinin ölçüləri təqribən 50 mkm – dir. Ferrosen qeyri – polyardır, F – C rabitəsi kovalentdir. O, dönər oksidləşmə xüsusiyyətinə malikdir. Tətqiq etdiyimiz kompozitin digər fazası isə polyar və qeyri – polyar polimerlərdir. Qeyri – polyar polietilen və polyar PVDF. Polimer dənəciklərin ölçüləri 200 mkm – dir. İşimizdə məqsəd polimer – metalüzvü (ferrosen) fazalı sistemlərdə işığın təsiri altında elektrik keçiriciliyinin fotosönməsinin tədqiqidir. Bu məqsədlə aşağıdakı məsələlərə baxılmışdır: 1) ferrosenin laboratoriya şəraitində alınması; 2) polimer – ferrosen komponentlərindən ibarət kompozitlərin alınması; 3) polimer – ferrosen heterogen sistemdə işığın təsiri altında elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi effektinin birinci yanaşmada formalaşma mexanizminin müəyyən edilməsi; 4) polimer – ferrosen kompozitlərində işığın təsiri altında elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi effektinin eksperimental olaraq müşahidəsi.

İşığın təsiri şəraitində polimer – ferrosen kompozitlərdə elektrik keçiriciliyinin fotosönməsinin göstəricisi kimi R_f/R_0 nisbəti götürülmüşdür. (şəkil 7). Ən yaxşı optimal tərkib həm R_f/R_0 nisbəti və həm də mexaniki möhkəmlik baxımından polimer 50%, ferrosen 50% həcmidir.



Şəkil 7. R_f/R_0 nisbətinin kompozitin ferrosen fazasının həcmi payından Φ , % asılılığı 1. PVDF - ferrosen; 2. YSPE - ferrosen; 3. PP – ferrosen; $U=100V$; $E=400 \text{ mVt/sm}^2$.

Şəkildən görünür ki, kompozitdə ferrosenin həcmi payı artdıqca onun R_f/R_0 nisbətinin nəzərə çarpacaq dərəcədə artması müşahidə olunur. Şəkildə verilən 1, 2 və 3 asılılıqlarının müqayisəsi göstərir ki, polimer – ferrosen kompozitlərdə elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi effekti var və bu effekt polimer matrisadan da asılıdır. Polyar matrisalı (PVDF) kompozitlərdə elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi qeyri – polyar matrisalı kompozitlərə nəzərən aşağıdır. Bizim eksperimentlərin şəraitində məsələn, kompozitdə ferrosenin həcmi payı 10% - dən 50% - ə qədər dəyişdikdə işığın təsirindən elektrik keçiriciliyi təqribən 2 tərtib azalır. Analoji tədqiqatlar ftor tərkibli polimer (PVDF) – ferrosen kompozitləri üçün aparılmışdır (şəkil 7, əyri 1). Kompozitdə ferrosen fazasının həcmi payının 10% - dən 50% arasında dəyişərkən R_f/R_0 nisbətinin PVDF matrisalı kompozitlərdə 6 - 67 intervalda dəyişməsi müşahidə olunmuşdur. Alınan nəticələr çox dəqiqliklə göstərir ki, qeyri – polyar matrisalı kompozitlərdə işığın təsirindən keçiriciliyin sönməsi effekti daha kəskinidir.

Alınan effektin dürüslüyünü bir daha sübut etmək üçün kompozitlərdə elektrik keçiriciliyinin fotosönmə effekti polyarlıq dərəcəsi müxtəlif olan digər ftor tərkibli polimer matrisalı kompozitlər üçün aparılmışdır və elektrik keçiriciliyin fotosönmə effekti müşahidə olunmuşdur. Beləliklə, ilk dəfə ferrosenlə $(C_3H_5)_2 Fe$ dispersiya olunmuş poliolefinlərdə və hallogen tərkibli polimerlərdə işığın təsiri altında elektrik keçiriciliyinin fotosönmə effekti müşahidə edilmişdir. Ferrosen – polimer kompozitlərdə keçiriciliyin fotosönməsi effektinin formalaşmasında polimer və ferrosen fazalarının rolu aydınlaşdırılmalıdır. İndi də eksperimental olaraq polimer – ferrosen kompozitlərdə müşahidə etdiyimiz elektrik keçiriciliyinin fotosönməsi effektinin mümkün mexanizmlərini və təklif olunan mexanizmlərin təcrübü yolla təsdiq edilməsi üçün apardığımız tədqiqatların nəticələrinə baxaq:

1) qaranlıq cərəyanı təyin edən əsas elektrik yük daşıyıcıları ilə işığın təsiri altında yaranan elektrik yük daşıyıcıları arasında intensiv rekombinasiyanın mövcud olması;

2) əsas elektrik yük daşıyıcılarının tələlərdə, o cümlədən işığın təsirindən yaranmış yeni tələlərdə, qısa müddətli ilişmələr nəticəsində yüüklüyünün azalması;

3) işığın təsirindən poliyüklənmə mərkəzlərinin əmələ gəlməsi nəticəsində lokal sahələr yaranır; yaranmış lokal sahələrin elektrik sahə intensivliyinin nümunəyə xaricdən tətbiq olunmuş elektrik sahə intensivliyindən artıq olması və işarəcə bir – birinin əksinə olması nəticəsində kompozitin ümumi elektrik sahəsinin kəskin azalması;

4) çox yüklü mərkəzlər kompozitin qeyri – səlislikləri (qüsurları) üzərində formalaşır və kompozit nümunənin işıqlandırılması zamanı onda həcmi və səthi polyarlaşmanı yaradaraq polimer – ferrosen sistemində fotoelektret effektini formalaşdırır;

5) kompozitin fotoelektret halının mənsub olduğu elektret potensiallar fərqi ona tətbiq olunmuş potensialla işarəcə fərqlidir;

6) ferrosenin elektrik yük halının işığın təsirindən atması və dönər tipli tələlərin yaranması;

7) işığın təsiri altında yaranan lokal temperatur ferrosen hissəciklərin arasındakı polimer təbəqənin qalınlığının həcmi genişlənmə effekti nəticəsində artması ferrosen – polimer sərhəddindəki potensial çəpərinin qiymətini yüksəltməsi.

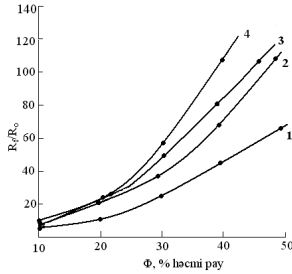
Təklif etdiyimiz mexanizmlərin fotosönmə effektində rolunu aydınlaşdırmaq üçün aşağıdakı eksperimentlər aparılmışdır. Fotosönmə effektinin formalaşmasında rekombinasiyanın və yüüklüyün rolunu aydınlaşdırmaq üçün iki fazalı sistemdən üç fazalı sistemə keçmişik: polimer – CdS – ferrosen (şəkil 8). Üçüncü faza kimi A^mB^n sinfinə malik işıqəhəssas yarımkeçirici götürmüşük. CdS – i polimerə üçüncü faza kimi əlavə etməklə aşağıdakı proseslərin yaranmasını təmin edirik:

1) CdS – də daxili fotoeffektin hesabına kompozitdə qeyri – taraz sərbəst yüklərin yaranması;

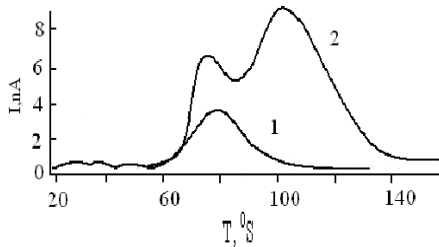
2) yüüklüyə təsir edəcək əlavə tələlərin əmələ gəlməsi.

Polimer – ferrosen – CdS kompozitində daxili fotoeffektin təsirindən sərbəst elektrik yük daşıyıcıları yaranır. Qaranlıq cərəyanını yaranan əsas elektrik yük daşıyıcıları fotoyüklərin təsirindən daha çox rekombinasiya olunur. Şəkil 8 – də R_f/R_0 nisbətinin kompozitin ferrosen fazasının həcmi payından Φ , % asılılığı verilmişdir. Bu nəticələr göstərir ki, rekombinasiyanın artması və yüüklüyün azalması polimer – ferrosen

kompozitlərdə elektrik keçiriciliyin fotosönmə effektinin formalaşmasında aparıcı amillər ola bilərlər. Belə ki, üçüncü fazanın (CdS) kompozitə əlavə edilməsi fotosönmə effektini bir daha nəzərə çarpacaq dərəcədə gücləndirir.



Şəkil 8. R_f/R_0 nisbətinin kompozitin ferrosen fazasının həcmi payından Φ , % asılılığı 1. PVDF - ferrosen; 2. YSPE - ferrosen; 3. PVDF – ferrosen - CdS 20% həcmi; 4. YSPE – ferrosen – CdS 20% həcmi; $U=100$ V; $E=400$ mVt/sm².

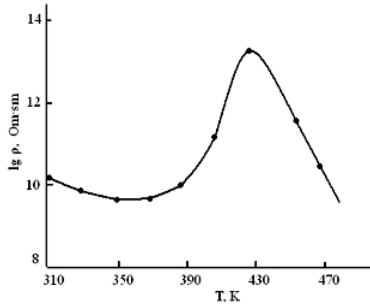


Şəkil 9. Dispersiya olunmamış polietilenin (əyri 1) və ferrosen hissəciklərlə dispersiya olunmuş (əyri 2) yüksək sıxlıqlı polietilenin TSD cərəyan spektri: 1. YSPE; 2. YSPE – ferrosen. $E_p=0,2 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat; $E_f=400$ mVt/sm²; $T_p=293$ K, $\Phi=30\%$ həcmi pay.

Bundan əlavə ferrosen tərkibli kompozitlərdə fotoelektret halının yaranmasını bir daha təsdiq etmək üçün kompozitin TSD spektri alınır. Göstərilən qrafikdə (şəkil 9) fotoelektretləşmə nəticəsində təmiz polimer matrisada (əyri 1) və polimer – ferrosen kompozitlərdə termostimullaşdırılmış cərəyan spektri verilmişdir. Göründüyü kimi YSPE – ferrosen kompozitinin TSD spektri təmiz YSPE – nin TSD spektrindən fərqlidir. Bu nəticələr polimer – ferrosen kompozitində elektrofotoelektret

halının olmasını göstərir. Eyni zamanda yaranmış fotoelektret potensiallar fərqlinin nümunəyə tətbiq edilmiş xarici sahənin azalda bilməsini təsdiq edir.

Həllədiçi amillərdən biri də işığın və elektrik sahəsinin birgə təsiri şəraitində molekulyar səviyyədə polimer fazanın termo genişlənməsi nəticəsində pozistor effeكتinin yaranmasıdır. Şəkildən görünür ki, ferrosen tərkibli kompozitlərdə pozistor effekti mövcuddur və fotosönmə effekti də həllədiçi amil ola bilər.



Şəkil 10. YSPE – ferrosen 30% həcmli kompozitin xüsusi həcmi müqavimətinin temperaturdan asılılığı. $U=100V$; $E=400 \text{ mVt/sm}^2$.

Göründüyü kimi temperatur artdıqca ferrosen tərkibli kompozitin müqaviməti artır. Artma müəyyən temperaturlarda daha kəskinidir. Deməli, işıq enerjisinin təsiri şəraitində lokal istilik effeكتinin yaranması molekulyar səviyyədə ferrosen hissəciklərin arasındakı keçid təbəqənin eni arta bilər və fazalararası potensial çəpərin parametrləri yüksələr və kompozitin elektrikkeçiriciliyi azalar, yəni fotosönmə effekti yaranar. Lakin, polimer – ferrosen kompozitin elektrikkeçiriciliyinin fotosönməsi effeكتinin dönənliyi göstərir ki, bu effeكتin əsasında fikrimizcə işığın təsiri altında ferrosen molekulunun müəyyən dipol momentinə malik olması və çoxyükklü mərkəzlərə çevrilməsidir. Çoxyükklü mərkəzlər lokal elektrik sahəsi yaradaraq xarici sahəni kompensasiya edir, yəni işığın təsirindən keçiriciliyin sönməsi effeكتini formalaşdırır.

İşdə alınan əsas nəticələr

1. Polimer (YSPE, ASPE, PP, PVDF, F42, F2, F3, PVX) və CdS, ZnS komponentlərdən ibarət kompozitlərdə işığın və elektrik sahəsinin birgə təsiri şəraitində fotoelektret effeكتinin formalaşmasının əsas səbəbi elektrofotopolyarlaşma prosesində kompozitlərin fazalararası sərhədində

elektret potensiallar fərqini təyin edən homo və - heteroyüklərin yaranmasıdır.

2. Poliiolefin, flor tərkibli polimer matrisalı və CdS, ZnS işığahəssas komponentli (disperqator) kompozitlərdə fotorezistiv effektinin formalaşmasının əsas səbəbi daxili fotoeffektin nəticəsində yaranmış elektrik yük daşıyıcılarının tətbiq olunan elektrik sahəsinin və fazalararası sərhəddəki potensialın birgə təsiri şəraitində köçürülməsidir.

3. Polimer matrisalı (YSPE, ASPE, PP, PVDF, F42, F1, F3, PVX) və işığahəssas ZnS, CdS fazalı kompozitlərdə fotovoltaik effektinin formalaşmasının əsas səbəbi fazalararası sərhəddə yaranmış potensialın təsiri altında daxili fotoeffektin nəticəsində yaranmış elektrik yük daşıyıcılarının tədris edilməsidir.

4. Müəyyən edilmişdir ki, polimer – ferrosen kompozitində pozistor effektin formalaşması parametrləri fazalararası keçid təbəqənin həndəsi ölçüləri, dielektrik nüfuzluğu, elektrik yük halı, ferrosen və keçid təbəqənin ionlaşma potensiallarının fərqi ilə təyin olunan fazalararası potensial çəpərin mövcudluğu ilə əlaqədardır.

5. Poliiolefin – ferrosen kompozitlərdə dönən xarakterli elektrikkeçiriciliyinin fotosönməsi effektinin formalaşmasının əsas səbəbi işığın təsiri şəraitində ferrosen fazada çoxyükü mərkəzlərin və dipol momentinin yaranması nəticəsində istiqamətcə xarici sahənin əksinə yönəlmiş lokal elektrik sahəsinin yaranmasıdır.

6. Polimer – ferrosen kompozitində elektrik sahəsinin və işığın birgə təsiri şəraitində formalaşmış fotoelektret effektinin göstəricisi olan elektret potensiallar fərqi tətbiq olunan xarici gərginliyi kompensasiya edərək elektrikkeçiriciliyinin fotosönməsini təmin edə bilər.

Dissetasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı işlərdə nəşr olunmuşdur:

1. Курбанов М.А., Сулейманов Г.З., Сафаров Н.А., Гочуева А.Ф., Оруджев И.Н., Мамедова З.М. Эффект фотогашения электропроводности в композитах полимер – ферроцен // ФТП, 2011, т. 45, вып. 4, с. 510 – 517
2. Керимов М.К., Курбанов М.А., Гочуева А.Ф., Оруджев И.Н. Фотоэлектретный эффект в композите полимер – CdS // Доклады НАНА, 2007, т. LXIII, №3, с.33 – 37
3. Керимов М.К., Курбанов М.А., Сафаров Н.А., Гочуева А.Ф., Оруджев И.Н. Фотоэлектретный эффект в композитах на основе

- полярных и неполярных полимеров и полупроводников // Доклады НАНА, 2009, т.LXV, №5, с.33 – 39
4. Suleymanov G.Z., Safarov N.A., Gochuyeva A.F., Kurbanov M.A., Bayramov A.A., Orujov I.N., Jafarova E.A. Effect of electrical photo quenching in polymer – ferrocene // Azerbaijan journal of Physics, 2010, v. XVI, No2, p.378 – 380
 5. Гочуева А.Ф. Эффект фотопогашение электропроводности в композитах полимер – ферроцен // Материалы научной конференции аспирантов национальной академии наук Азербайджана, Баки.: ЕЛМ, 2010, с.42 – 45
 6. Мамедов Г.А., Курбанов М.А., Кулиева Г.Х., Мехтили А.А., Султанамедова И.С., Татардар Ф.Н., Гочуева А.Ф. и др. Диагностирование наноструктурирования полимерной фазы гибридных композитов применением метода термоактивационной спектроскопии // AzTU – Konfrans, Bakı – 2011, s. 34 – 38
 7. Мамедов Г.А., Курбанов М.А., Татардар Ф.Н., Гочуева А.Ф. и др. Технологические особенности создания нового класса пьезоэлектрических материалов на основе гибрида нано- и микропьезоэлектрических композитов // AzTU – Konfrans, Bakı – 2011, s. 19 – 23
 8. Qoçuyeva A.F. F42 sopolimeri və CdS əsaslı kompozitlərdə fotoelektret effekti / Fizika, riyaziyyat və texnika elmləri üzrə beynəlxalq konfransın tezisləri, Naxçıvan, 2008, s.73
 9. Kerimov M., Kurbanov M., Bayramov A., Safarov N., Gochuyeva A. New technologies of matrix composite polymer photovoltaic and photoresistive materials // J. Scientific Israel – Technological Advantages, Materials and environmental engineering, 2012, v.14, No 4, p. 9 – 15
 10. Kerimov M.K., Kurbanov M.A., Bayramov A.A., Suleymanov G.Z., Safarov N.A., Gochuyeva A.F., Mamedova Z.M., Aliyeva S.H. Photoelectric effects in matrix composites based on the polymer, semiconductors, ferroelectrics and organometallic compounds / 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro-to Nanoscopic Structures, Ekaterinburg, Russia, 2012, p.117
 11. Gochuyeva A.F., Kurbanov M.A., Bayramov A.A., Safarov N.A., Orujov I.N. Photoresistivity effect in polymer semiconductor system // Materials of International Symposium “Nanomaterials for Industrial and Underground Constructions Protection” and XIth International Conference “Solid – State Physics” (SSP – XI), Ust – Kamenogorsk, 2010, p.29 – 33.

**ФОТОЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ И ФОТОГАШЕНИЕ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИТАХ
ПОЛИМЕР-ПОЛУПРОВОДНИК A^IVB^VI И ПОЛИМЕР-
ФЕРРОЦЕН**

РЕЗЮМЕ

Целью работы является определение особенностей формирования фотоэлектретного эффекта и фотогашения электрической проводимости в композитах на основе полиолефинов, галогенсодержащих полимеров и фоточувствительных полупроводников ZnS, CdS и ферроцен. Достижение этой цели осуществлялось решением следующих задач: исследование фоторезистивного эффекта в композитах полимер – полупроводник A^IVB^VI ; исследование фотовольтаического эффекта в композитах на основе полярных и неполярных полимеров и полупроводников ZnS и CdS; исследование фотоэлектретного эффекта в композитах на основе фоточувствительных полупроводников ZnS, CdS, полиолефинов и галогенсодержащих полимеров; исследование эффекта фотогашения электрической проводимости в композитах на основе полиолефинов, галогенсодержащих полимеров и металлоорганического соединения ферроцен; исследование влияния модификации полимерной фазы композитов под действием плазмы электрического разряда на электретное состояние композитов полимер – ZnS, полимер – CdS. Предложены возможные механизмы формирования фотоэлектретного эффекта и фотогашения электрической проводимости вышеуказанных композитов. Фотоэлектретный эффект в основном связан с электронными процессами на границе полимер – полупроводник. Фотогашение электрической проводимости композитов с ферроценовой фазой связано с изменением зарядового состояния ферроцена под действием света.

AYNURA FIZULI kızı Gochuyeva

**PHOTOELECTRET EFFECT AND PHOTO-QUENCHING
OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN THE POLYMER–A^{IV}B^{VI}
AND POLYMER–FERROCENE COMPOSITES**

ABSTRACT

Aim of the work is to identify the formation feature of the photoelectret effect and of electrical conductivity in composites based on polyolefin, halogen-containing polymers and photosensitive semiconductors ZnS, CdS and ferrocene. Achievement of this goal was performed by solution of the following tasks: study of the photoconductive effect in polymer - semiconductor composites A^{IV}B^{VI}; study of the photovoltaic effect in composites based on polar and non-polar polymers and semiconductors ZnS and CdS; study of the photoelectret effect in composites based on photosensitive semiconductors ZnS, CdS, polyolefins and halogenated polymers; study of the photo-quenching effect of electrical conductivity in composites based on the polyolefin, halogenated polymers, and organometallic compound - ferrocene; study of the modification of the polymer phase composites under the plasma electric discharge to the electret polymer composites - ZnS, polymer – CdS. Possible mechanisms of formation photoelectret effect and photo-quenching of the electrical conductivity of the above mentioned composites are proposed. Mainly, the photoelectret effect is connected with electronic processes at the polymer-semiconductor border. Photo – quenching of the electrical conductivity of composites with ferrocene phase is associated with a change in the charge state of ferrocene under the action of light.

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

На правах рукописи

АЙНУРА ФИЗУЛИ кызы ГОЧУЕВА

**ФОТОЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ И ФОТОГАШЕНИЕ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИТАХ
ПОЛИМЕР ПОЛУПРОВОДНИК $A^{IV}B^{VI}$ И ПОЛИМЕР -
ФЕРРОЦЕН**

2203.01 - Электроника

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по физике

БАКУ – 2014