

POLİMER – A^{II}B^{VI} FOTOHƏSSAS YARIMKEÇİRİCİLƏRDƏN İBARƏT KOMPOZİTLƏRDƏ FOTOELEKTRET EFEKTI

A.F. QOÇUYEVA, G.Z. SÜLEYMANOV, M.Ə. QURBANOV, B.H. XUDAYAROV,
Z.M. MƏMMƏDOVA

AMEA, H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ-1143, Bakı, H. Cavid prospekti 131.

e-mail: gochuyeva@physics.ab.az

İşdə polyar (ftor tərkibli) və qeyri-polyar (poliolefinlər) polimerlərdən – F42, F2-ME, yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE), alçaq sıxlıqlı polietilen (ASPE) və qeyri-üzvi fazadan A^{II}B^{VI} (CdS, ZnS) ibarət kompozit heterostrukturarda fotoelektret effekti öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qeyri-üzvi fazanın verilmiş həcmi payında fotoelektret potensialları fərqi, əsasən, polimer matrisanın polyarlığından asılıdır. Göstərilmiş kompozitlərdə güclü elektrik sahəsinin və işıq birgə təsiri şəraitində formalaşmış fotoelektret effektinin mümkün mexanizmi verilmişdir. Eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, polimer-A^{II}B^{VI} yarımkeçiricilərin sərhəddində formalaşmış potensial baryeri, daxili fotoeffektin nəticəsində yaranmış elektrik yük daşıyıcılarını bir-birindən ayıraraq, elektret potensialları fərqinin formalaşmasını təmin edir. Polimer-A^{II}B^{VI} kompozitlərin elektret yük halı termostimullaşdırılmış cərəyan spektri vasitəsilə öyrənilmişdir.

Açar sözlər: Fotohəssas yarımkeçiricilər, fotoelektret, fotokompozit
PACS: 82.35.Np, 78.67. Bf, 78.55. Et.

Giriş

Son zamanlar müxtəlif komponentli və heterogen struktura malik fotohəssas polimer kompozitlərə, o cümlədən, nanokompozitlərə maraq artmışdır [1-3]. Bunun əsas səbəbi, çoxlu sayda müxtəlif xassəli yarımkeçiricilərin və polimerlərin mövcud olması və onların əsasında yeni fotoelektrik xassələrə malik kompozitlərin yaradılmasının mümkünüyüdür [4-6]. Polimer matrisalı fotokompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin, kompozitin ayrı – ayrı komponentlərinin səthlərinin aktivliyini, elektrofiziki xassələrini və fazalararası sərhəddin elektrik yük halının məqsəduyğun variasiyası ilə müxtəlif funksiyalı fotoelektrik materialların yaradılmasının böyük perspektivi vardır [7, 8]. Göründüyü kimi, istənilən fotohəssas materiallarda, bu və ya digər səviyyədə, işıq və elektrik sahəsinin təsiri altında fotorezistor, fotovoltaiq və fotoelektret effektləri mövcuddur [9, 10]. Nəzərə alsaq ki, işıqəhəssas materiallarda, o cümlədən kompozitlərdə, fotoelektret halı sabit elektrik sahəsinin və işıq birgə təsiri şəraitində formalaşır, onda belə nəticəyə gəlmək olar ki, fotorezistiv və fotoelektret effektlərin formalaşma mexanizmlərinin ilkin mərhələləri eynidir. Bu səbəbdən, qeyri-üzvi faza kimi götürdüyümüz müxtəlif A^{II}B^{VI} yarımkeçirici komponentli polimer matrisalı kompozitlərdə fotoelektrik effektinin öyrənilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. İşıq məqsədi polimer-A^{II}B^{VI} kompozitlərdə fotoelektret effektinin tədqiqidir. Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- CdS, ZnS və polyar, həmçinin qeyri-polyar polimer fazalara malik kompozitlərdə fotoelektret effektinin tədqiqi;

- fotoelektretlənmə rejiminin fotoelektret yükünün stabilyyətinə və miqdarına təsirinə tədqiqi;

- polimer matrisanın polyarlığının polimer - A^{II}B^{VI} kompozitinin elektret potensialları fərqinə və fotoyükün konsentrasiyasına təsirinə tədqiqi.

Experimentin aparılma metodları

İşdə, matrisa kimi, polyar (ftor tərkibli) və qeyri-polyar (poliolefinlər) polimerlərdən – F42, F2-ME, yük-

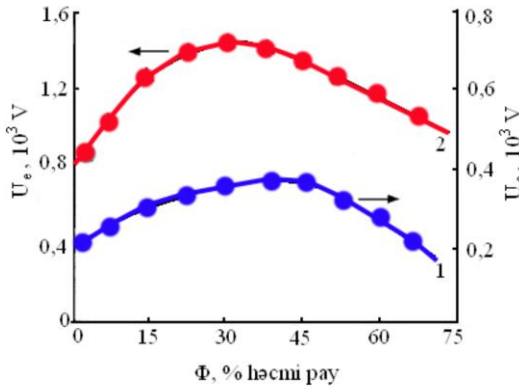
sək sıxlıqlı polietilen (YSPE), alçaq sıxlıqlı polietilen (ASPE) istifadə edilmişdir. Disperqator kimi CdS, ZnS (A^{II}B^{VI}) yarımkeçiriciləri istifadə olunmuşdur. Polimer və istifadə olunmuş disperqator hissəciklərindən, mexaniki qarışdırma üsulu ilə, homogen sistem alırıq. Fotokompozitlərin polimer fazasının özlülüyü və plastikliyi (dönən deformasiya qabiliyyəti) verilən təzyiqin təsirindən axaraq qeyri-üzvi fazaların hissəciklərinin arasına keçir və axaraq pressformanı doldurur. Pressləmə təzyiqinin seçilməsində əsas əhəmiyyət kəsb edən amillər nümunənin forması, ölçüsü və konstruksiyasıdır. Təcrübə olaraq diametri 10-40 mm, qalınlığı 200·10⁻³mm olan fotokompozitlərin alınması üçün optimal təzyiq 10-30 MPa intervalında müəyyən edilmişdir. Tədqiqat metodları kimi, fotoelektretlərin termoaktivləşmə, depolyarlaşma, cərəyan spektrinin (TSD) alınması, fotoelektret potensialları fərqi və fotoelektrik metodlarından istifadə olunmuşdur.

Ümumiyyətlə, müxtəlif növ elektretlərin yaradılması və onların formalaşma mexanizmlərinin öyrənilməsi üçün termoaktivləşmə, depolyarlaşma, spektroskopiya metodundan geniş istifadə olunur. Bu metod vasitəsilə elektretlərin depolyarlaşma prosesində elektrik yük daşıyıcılarının konsentrasiyasını, aktivasiya enerjisini və yaşama müddətini təyin etmək mümkündür. Polyarlaşma üsulundan asılı olmayaraq, termoaktivləşmə, spektroskopiya metodu eyni ehtimalla fotoelektretlərin də öyrənilməsində geniş istifadə oluna bilər. Kompozitlərdə fotoelektret effektinin tədqiqat metodunun mahiyyəti, fotohəssas kompozitlərdə işıq təsiri şəraitində onlarda yaranmış elektrik yük daşıyıcılarının konsentrasiyasının və relaksasiya müddətinin təyini. Fotoelektret kompozitin elektrik yükünün relaksasiya müddəti, işıqlanmada dərhal yaranmış elektrik yüklərinin sonradan “e” qədər azalmasına müvafiq vaxt kimi götürülür.

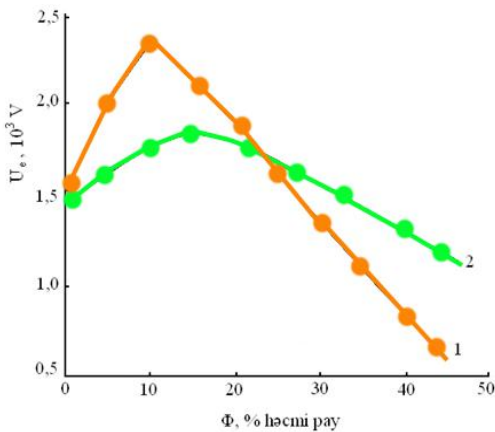
Experimentlərin müzakirəsi

İşimizdə mühüm nəticələrdən biri, fotoelektret potensialları fərqinin U_e kompozitin işıqəhəssas qeyri-üzvi fazanın həcmi payından asılılığıdır, yəni U_e=f(Φ), şəkil 1 və 2. Bu asılılıqların ekstremal xarakterliyinin aşağıdakı

səbəbləri vardır. Birinci səbəb, komponentlərin mexaniki qarışdırılması, temperaturun və təzyiğin birgə təsiri altında preslənməsi zamanı polimer matrisanın oksidləşməsi (mexanotermodestruksuya və termooksidləşmə), heteroelektrik yükünü formalaşdıran polyar qrupların yaranması. İkinci, fotoinjeksiya zamanı fazalararası sərhəddə stabiləşmiş homoyüklərlə heteroyüklərin yaratdığı kvazineytral sistemin yaranması ehtimalının dəyişməsi və homo- və heteroyüklərin superpozisiyası kimi təyin olunan $\Delta Q_e = Q_r - Q_{het}$ elektret yükünün, ya da elektret potensial fərqinin azalması. 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 isə elektron quruluşu dəyişir və bu effektlər işıqəhəssas yarımkeçirici fazanın həcmi payı yüksəldikcə artır.



Şəkil 1. Kompozitlərin fotoelektret potensialları U_e işıqəhəssas fazanın həcmi payından (Φ) asılılığı.
1. ASPE-CdS; 2. 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.

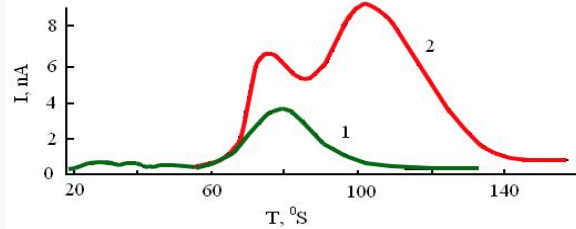


Şəkil 2. Kompozitlərin fotoelektret potensialları U_e işıqəhəssas fazanın həcmi payından asılılığı.
1. F42-ZnS; 2. F42-CdS. $E_p=0,4 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat; $E_i=400$ mVt/sm²; $T_p=393$ K.

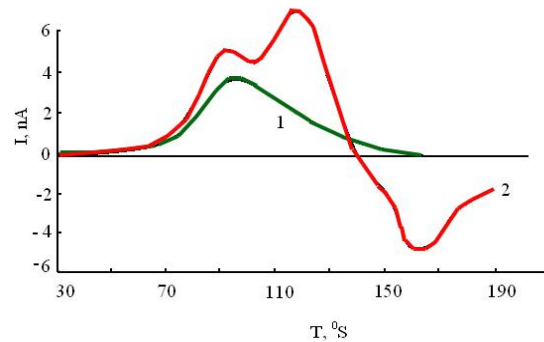
Ona görə də, şəkil 1 və 2-də göstərilən $U_e=f(\Phi)$ asılılıqlardakı maksimumlar, $\Phi=const$ şəraitində, polimer matrisanın dielektrik (elektrik yük halından), CdS və ya ZnS-in optik xassələrindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır

ki, polimer matrisalı kompozitlərdə, komponentlərin modifikasiyası baxımından, daha çox imkana malik polimer fazadır. İşimizdə, polimer fazanın modifikasiyası üçün, elektrik qaz boşalması plazmasından istifadə etmişik. Müxtəlif temperaturalarda polyar və ya qeyri-polyar polimerləri elektrik qaz boşalması plazmasının təsirinə məruz saxlamışıq.

Dispersiya olunmamış polimer fotoelektretlərdə TSD spektrin bir maksimumu vardır (şəkil 3, əyri 1). Dispersiya olunmuş (ZnS hissəciklərlə) poliolefinlərin əsasında fotoelektretlərin TSD spektrində iki maksimum müşahidə olunur (şəkil 3, 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 4-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. TSD spektrlərdəki maksimumlara uyğun aktivasiya enerjiləri təqribən 1,6 dəfə fərqlidirlər. 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 yarımeni artır, birinci maksimumun uyğun parametrləri azalır. Bu effektin əsas yaranma səbəbi qeyri-üzvi və işıqəhəssas fazanın həcmi payının artması ilə fazalararası sərhəddin sahəsinin artmasıdır.



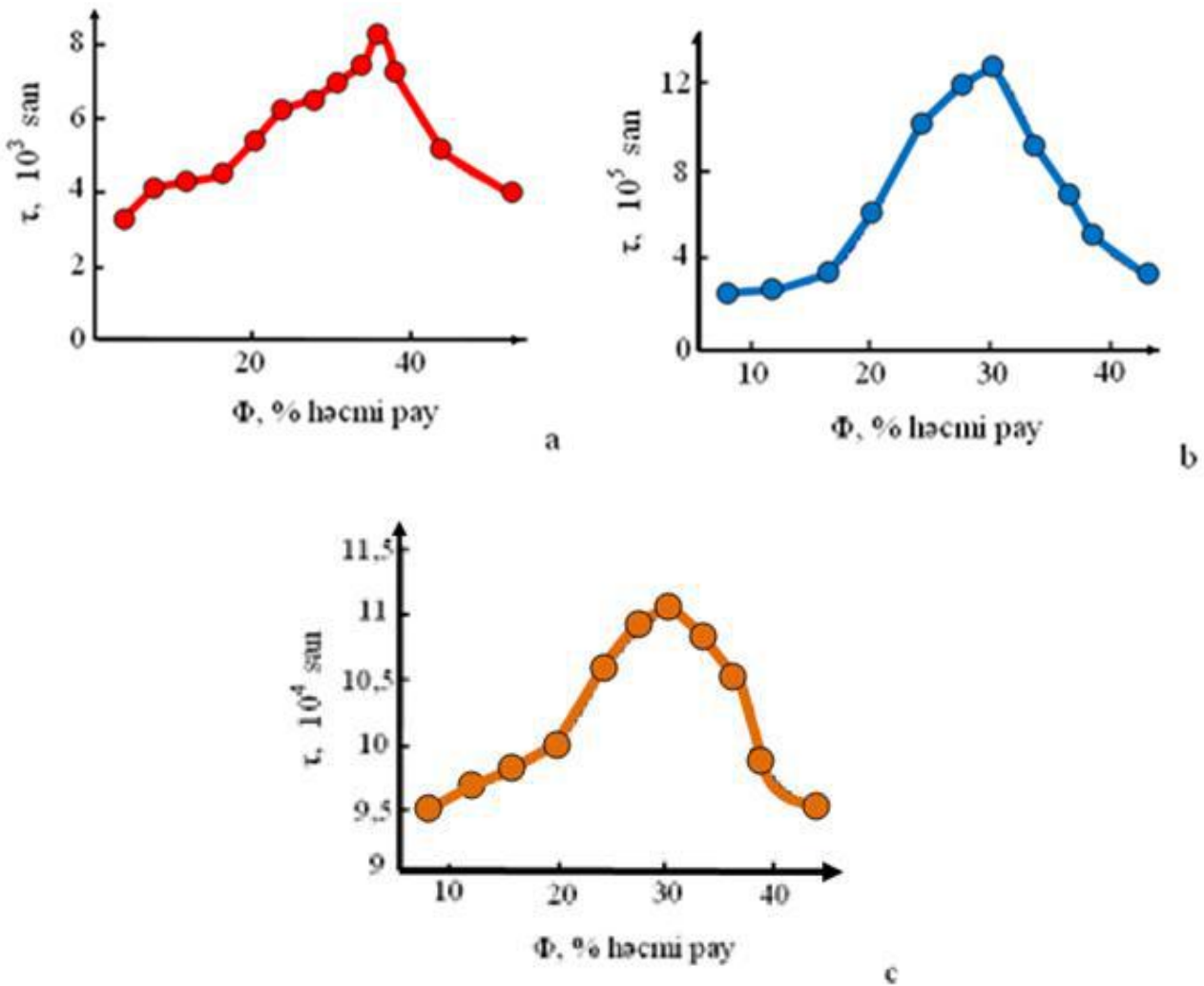
Şəkil 3. Dispersiya olunmamış polietilenin (əyri 1) və ZnS hissəciklərlə dispersiya olunmuş (əyri 2) aşağı sıxlıqlı polietilenin TSD cərəyan spektri: 1. ASPE; 2. ASPE-30% həcmi pay ZnS. $E_p=0,2 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat; $E_i=400$ mVt/sm²; $T_p=293$ K



Şəkil 4. 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. $E_p=0,2 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat; $E_i=400$ mVt/sm²; $T_p=293$ K

Polyar və qeyri-polyar polimerlərdən və $A^{IV}B^{VI}$ işıqəhəssas materialların əsasında yaradılmış kompozitlərdə fotoelektrik effektlərin ilkin analizi belə nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, yuxarıda göstərdiyimiz kompozitləri yüksək effektivə malik fotoelektret materialı kimi istifadə etmək olar [11, 12]. Lakin mövcud işlərin analizi göstərir ki, yüksək fotorezistiv və fotovoltaiq effektlərə malik polimer – ZnS və polimer – CdS kompozitlərdə fotoelektret effektinə az fikir verilmişdir. Göstərilən kompozitlərdə elektret effektinin formalaşmasının fiziki və texnoloji xüsusiyyətləri təcrübi olaraq az öyrənilmişdir. Nəzəri və praktiki baxımdan maraqlı kəsb edən bu effektin polimer matrisalı kompozitlərdə formalaşması mexanizminin əsasında polimer faza ilə işıqəhəssas yarımkeçirici hissəciklərin sərhəddində baş verən elektron-ion və polyarlaşma proseslərinin öyrənilməsi durur. Ona görə də, işimizin məqsədinə polimer matrisalı və CdS, ZnS fazalı kom-

pozitlərdə fotoelektret effektinin tədqiqi daxildir. Şəkil 5-də polietilen və ftor tərkibli polimerlərdən və CdS-dən ibarət kompozitlər üçün fotoelektret yükünün işıqəhəssas fazanın həcmi payından asılılığı verilmişdir. Nəticələr göstərir ki, müxtəlif polimer matrisalı kompozitlərin fotoelektret yükünün relaksasiya müddəti və həm də qiyməti matrisanın polyarlığından, işıqəhəssas fazanın həcmi payından çox asılıdır. Fotoelektret materialı kimi F42 – CdS kompoziti daha effektivdir. Şəkildə göstərilmiş nəzərə çarpan nəticələrdən biri işıqəhəssas qeyri-üzvi fazanın optimal qiymətinin polimer matrisadan asılı olmasıdır. Qeyri-üzvi fazanın kompozitdə optimal həcmi payının polimer matrisanın kimyəvi strukturundan asılı olmasının əsas səbəbi, fikrimizcə, fazalararası sərhəddə gedən elektron-ion proseslərinin və fotoelektrik yük daşıyıcılarının köçürülməsi mexanizmlərindən olan fərqlərlə əlaqədardır.



Şəkil 5. Müxtəlif polimerlər və CdS əsasında kompozitlərin fotoelektret yükünün relaksasiya müddətinin CdS-in həcmi payından asılılığı. a)YSPE – CdS; b) F2ME – CdS; c) F42 – CdS; $E_p=0,2 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat.

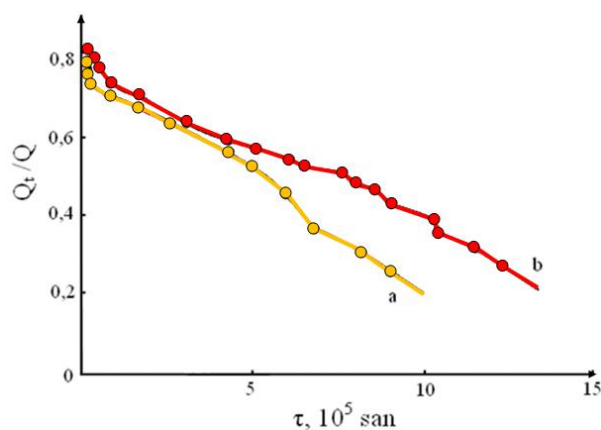
Elektrooptik polyarlaşma prosesində elektrik yükünün ayrılması (yəni rekombinasiyanın olmaması) həm xarici sahənin, həm də polimer-yarımkeçirici sərhəddə elektron mübadiləsi nəticəsində yaranan daxili sahənin hesabına formalaşsın bilər. Göstərilən sahələrin rolunu müəyyən etmək üçün iki istiqamətdə iş aparılmışdır: 1) $E_x=0$;

2) $E_x=0,2 \cdot 10^4$ V/m. Alınan nəticələr göstərir ki, həm $E_x=0$, həm də $E_x=0,2 \cdot 10^4$ V/m şəraitində elektrooptik polyarlaşma prosesində F42 – 24% həcmi CdS kompozitində kifayət qədər yüksək elektret halı formalaşır (şəkil 6). Amma $Q/Q_i=f(t)$ kimi təyin edilmiş relaksasiya müddəti göstərilən eksperimental şəraitlərdə kifayət qədər fərqli

dirlər: fotoelektretin $E_x=0$ şəraitdə relaksasiya müddəti $E_x=0,2 \cdot 10^4$ V/m haldakına nisbətən kiçikdir. Alınmış eksperimental nəticələr göstərir ki, fazalararası sərhəddə formalaşmış daxili sahə fotoelektretlərin polyarizəlmə prosesində mühüm rol oynayır. Ona görə də, polimer matrisa kimi polyar və qeyri-polyar strukturlu polimerlərin seçilməsi və yarımkeçirici faza kimi səthinin elektron xassələri müxtəlif olan yarımkeçiricilərin seçilməsi, polimer – CdS və polimer – ZnS kompozitlərdə fotoelektret effektinin mexanizmini təyin etməyə imkan verir. Bu nəticələr işığın və elektrik sahələrinin birgə təsiri nəticəsində polimer – işğahəssas yarımkeçiricilərin sərhəddində polyarlaşma prosesində yaranan elektron-ion effektlərin də rolunu aydınlaşdırır.

NƏTİCƏ

Polimer – A^{II}B^{VI} komponentli kompozitlərdə güclü elektrik sahəsinin və işığın təsiri altında fotoelektret effektinin formalaşmasının əsas səbəbi polimer – A^{II}B^{VI} sərhəddində potensial çəpərin formalaşması və daxili fotoeffektin hesabına yaranmış elektrik yük daşıyıcılarının bir – birindən təcrid edilməsidir.



Şəkil 6. F42 – 24% həcmli CdS kompozitinin elektret yükünün dəyişməsinin zaman asılılığı: a) $E_x=0$; b) $E_x=0,2 \cdot 10^4$ V/m; $t_p=0,25$ saat; Q - elektretin yükünün polyarlaşmadan sonra dərhal ölçülmüş qiyməti; Q_t - elektretin yükünün müxtəlif zamanlarda qiymətidir.

- [1] A.F. Qoçuyeva. F42 sopolimeri və CdS əsaslı kompozitlərdə fotoelektret effekti. Fizika, riyaziyyat və texnika elmləri üzrə beynəlxalq konfransın tezisləri. Naxçıvan, 2008, s.73.
- [2] A.Yu. Bobrovskiy, N.I. Boyko, V.P. Shibaev. Высокомолекулярные Соединения, Серия А, 2001, т. 43, в.10, с.1805-1813.
- [3] A.B. Ванников. Российский химический журнал, 2001, т. XLV, № 5, 6, с.41-50.
- [4] M.Ф. Галиханов, А.Н. Борисова, Р.Я. Дебердеев. Журнал прикл. химии, 2005, т. 78, в. 5, с. 836 – 839.
- [5] M.Ф. Галиханов, Т.А. Лучихина. Журн. прикл. химии, 2006, т. 79, в.7, с.1163-1167.
- [6] M.K. Керимов, М.А. Курбанов, И.Н. Оруджев, А.Ф. Гочуева. Доклады НАНА, 2007, т. LXIII, №3, с. 33-37.
- [7] M.K. Керимов, М.А. Курбанов, Н.А. Сафаров, А.Ф. Гочуева, И.Н. Оруджев. Доклады НАНА, 2009, т. LXV, №5, стр. 33-39.
- [8] П.Н. Ковальский, А.Д. Шнейдер. Фотоэлектретный эффект в полупроводниках. Львов: Высшая школа, 1977, 210 с.
- [9] В.С. Мильников. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990, 239 с.
- [10] A.F. Gochuyeva, M.A. Kurbanov, A.A. Bayramov, N.A. Safarov, I.N. Orujov. Photorezistivity 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.
- [11] M. Kerimov, M. Kurbanov, A. Bayramov, N. Safarov, A. Gochuyeva. J. Scientific Israel–Technological Advantages, Materials and environmental engineering, 2012, v.14, No 4, p. 9-15.
- [12] M.K. Kerimov, M.A. Kurbanov, A.A. Bayramov, G.Z. Suleymanov, N.A. Safarov, A.F. Gochuyeva, Z.M. Mamedova, S.H. Aliyeva. 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.

A.F. Gochuyeva, G.Z. Suleymanov, M.A. Kurbanov, B.H. Khudayarov, Z.M. Mamedova

PHOTOELECTRET EFFECT IN POLYMER COMPOSITES CONTAINING PHOTOSENSITIVE A^{II}B^{VI} SEMICONDUCTORS

The effect of photoelectret was studied in the composites based on polar (fluorine-containing) and non-polar (polyolefins) polymers including F42, F2-ME, high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) and inorganic phase A^{II}B^{VI} (CdS, ZnS). It was found that the polarity of the polymer matrix is mainly dependent on the potential difference of photoelectret inorganic phase at predetermined volumetric content. A possible mechanism of photoelectret effect to be formed at the same time under the impact of strong electric field and lights is offered in these composites. It was experimentally established that the potential barrier appeared at the interface of the polymer – A^{II}B^{VI} semiconductors due to the internal photoelectric effect, separating the electrical charge carriers leads to the formation of an electrets potential difference. The charge state in the polymer composites – A^{II}B^{VI} was studied using TSD method.

А.Ф. Гочуева, Г.З. Сулейманов, М.А. Курбанов, Б.Г. Худаяров, З.М. Мамедова

**ФОТОЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР- ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ
ПОЛУПРОВОДНИК АⁿВ^m**

В работе изучен фотоэлектретный эффект в композитах на основе полярных (фторсодержащие), неполярных (полиолефины) полимеров – Ф42, Ф2-МЕ, полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и неорганической фазы АⁿВ^m (CdS, ZnS). Установлено, что полярность полимерной матрицы, в основном, зависит от фотоэлектретной разности потенциалов неорганической фазы при заданном объемным содержанием. В указанных композитах предложен возможный механизм фотоэлектретного эффекта, сформировавшийся при одновременном воздействии сильного электрического поля и света. Экспериментально установлено, что потенциальный барьер, возникший на границе раздела полимер-полупроводника АⁿВ^m, разделяет заряды, возникающие в результате внутреннего фотоэффекта, приводит к формированию электретной разности потенциалов и следовательно фотоэффекта в целом. Зарядовые состояния в композитах полимер - АⁿВ^m изучены методом ТСД.

Qəbul olunma tarixi: 13.05.2015