

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

**γ-ŞÜALARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ
POLİVİNİLİDENFTORİD/nano-Si KOMPOZİTLƏRİNİN
STRUKTURU VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2225.01- “Radiasiya materialşünaslığı”

Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____

İbrahim Musa oğlu Nuruyev

Elmi rəhbərlər: _____ F.r.e.d., prof. **Arif Musa oğlu Məhərrəmov**

_____ F.r.e.n., dos. **Rəvan Nadir qızı Mehdiyeva**

Bakı – 2021

M Ü N D Ə R İ C A T

GİRİŞ	4
I FƏSİL. POLİMER-YARIMKEÇİRİCİ KOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ VƏ ELEKTROAKTIV XASSƏLƏRİ VƏ BU XASSƏLƏRİN RADİASİYA İLƏ MODİFİKASİYASI.....	16
1.1 Polivinilidenftorid (PVDF) və onun sopolimerlərinin strukturu və elektrofiziki xassələri.....	17
1.2 Silisiumun strukturu və elektrofiziki xassələri.....	22
1.3 Nanoölçülü silisium.....	23
1.4 Polimer-yarımkeçirici kompozitlərinin strukturu və elektrofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri.....	29
II FƏSİL. POVİNİLİDENFTORİD-Sİ KOMPOZİTLƏRİNİN ALINMA METODİKASI VƏ TƏDQIQAT ÜSULLARI.....	43
2.1 Polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) və onun əsasında silisiumun (Si) nano- və mikro ölçülü hissəcikləri ilə kompozitlərinin alınma metodikası.	43
2.2. Kompozit materialların radiotermoluminensensiya (RTL) metodu ilə tədqiqi	48
2.3. Kompozitlərin elektrofiziki xassələrinin ölçülməsi və γ -şüalarla modifikasiyası metodikası	51
2.4. Polimer kompozitlərin taclı boşalma üsulu ilə polyarizasiyası və səth yükləri sıxlığının ölçülməsi.....	55
2.5. Polimer kompozit materialların yük halının termo stimullaşdırılmış depolyarizasiya (TSD) metodu ilə tədqiqi.....	57
2.6. Polimer nanokompozitlərin termoanalitik tədqiqat metodları	63
2.7. Polimer kompozitlərin rentgen struktur analiz metodu ilə tədqiqi.....	65
2.8. Polimer kompozitlərin optik üsullarla (İQ- və UB spektroskopiyaya) tədqiqi..	66

III FƏSİL. POLİVİNİLİDENFTORİDİN SOPOLİMERİ İLƏ NANO-Si	
ƏSASINDA ALINMIŞ VƏ QAMMA ŞÜALARLA MODİFİKASIYA	
OLUNMUŞ KOMPOZİTLƏRDƏ STRUKTUR DƏYİŞİKLİKLƏRİ	68
3.1 İlkin və γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si	
kompozitlərinin İQ spektroskopiyası.....	68
3.2 İlkin və γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si	
kompozitlərinin termoanalitik üsullarla tədqiqi	80
3.3. P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin rentgen	
struktur analizi	94
IV FƏSİL. QAMMA ŞÜALARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ	
POLİMER/nano-Si KOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ	
XASSƏLƏRİ.....	100
4.1 P(VDF-TeFE) sopolimerinin Si hissəcikləri ilə mexaniki qarışığı əsasında	
alınmış kompozitlərin elektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri.....	100
4.2. P(VDF-TeFE) sopolimerinin Si hissəcikləri ilə mexaniki qarışığı əsasında	
alınmış kompozitlərin dielektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri.....	118
4.3. P(VDF-TeFE) sopolimerinin həlledicidə məhlulu ilə nano-Si hissəcikləri	
əsasında alınmış nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinə qamma	
şüalanmanın təsiri.	129
4.4. P(VDF-TeFE)/ Si kompozitlərinin yük halına γ - şüalanmanın təsiri.....	148
4.5 P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin lüminessent xassələrinə	
γ -şüalanmanın təsiri	152
ƏSAS NƏTİCƏLƏR	155
İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT	157
QISALDILMIŞ ADLAR VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏR	177

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi: Yaşadığımız XXI əsrdə mexaniki, elektrofiziki, foto-, lüminessent və optik xassələrinə görə müxtəlif təyinatlı polimer nanokompozitlərin alınmasına və tədqiqinə maraq xeyli dərəcədə artmışdır. Polyar və qeyri polyar polimerlər əsasında alınmış belə kompozitlər elm və texnikanın müxtəlif sahələrində: nəqliyyatda, kosmik texnologiyalarda, elektrotexnikada, elektrik qurğularının izolyasiyasında, çeviricilər texnikasında aktiv element qismində, elektron cihazqayırmada geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Belə kompozitlərin alınmasında istifadə olunan doldurucular onların texnoloji xassələrinin və istismar göstəricilərinin yaxşılaşması məqsədi ilə seçilir və istifadə olunur. Polimerlərlə müxtəlif kimyəvi təbiətli komponentlərin qarışığından alınmış kompozitlər bəzən daha üstün və ya yeni xassəli materialların yaranmasına səbəb olur. Kompozitlərin xassələrinə doldurucunun təsiri onun konsentrasiyasından, ölçülərindən, həcmdə paylanma dərəcəsindən asılı olduğu kimi, polimer matrisa ilə doldurucunun qarşılıqlı təsirindən də çox asılıdır. Polimer əsaslı nanokompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün kompozitin ayrı – ayrı komponentlərinin fiziki və kimyəvi strukturunun, səthlərinin aktivliyinin, elektrofiziki xassələrinin və fazalararası sərhəddin elektrik yük halının tədqiqinin böyük perspektivi vardır. Doldurucularının ölçüləri nanometr həddində olan polimer-yarımkeçirici kompozitləri böyük maraq kəsb edir. Belə ki, elektroaktivliyə malik polyar polimerlə yaxşı fotokatalitik aktivliyə malik silisium (Si) kimi doldurucular əsasında yüksək kimyəvi və termik stabilliyə malik kompozitlərin tətbiqi, ilk növbədə onların elektrofiziki və fotoaktiv xassələrinə əsaslanan günəş çeviricilərində, foto- və optoelektronikada və qaz sensorlarında, elektrotexnikada qeyri xətti element qismində istifadəsini nəzərdə tutur.

Polimer nanokompozitlər bir çox üsullarla, komponentlərin mexaniki qarışığından, nanohissəciklərin polimerin məhluluna və ya ərintisində qarışdırılması yolu ilə və yaxud nanohissəciklərin iştirakı ilə polimerləşmənin aparılması ilə formalaşdırıla bilər. Bu zaman komponentlər sisteminin fazaları arasında uyğunluq

qeyri üzvü doldurucunun homogen paylanması əldə edilməsi üçün vacib şərtidir. Sonda alınmış materialın xassələri matrisa ilə doldurucunun fazaları arasında qarşılıqlı təsir ilə müəyyən olunur. Tədqiqatlar göstərir ki, müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə kompozit materialların bu və ya digər xassəsinin məqsədli idarə olunmasını, yəni modifikasiyasını əldə etmək olar. Təqdim etdiyimiz dissertasiya işində tədqiqat obyektini olaraq polyar polimerlərdən polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) və ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si hissəcikləri (dənəcikləri) əsasında alınmış kompozitləri seçilmişdir. Alınmış bu P(VDF-TeFE)/nano-Si nanokompozitlərinin elektrofiziki və başqa aktiv xassələrinə qamma şüalanmanın təsirinin tədqiqinə həsr olunmuş təqdim edəcəyimiz bu işin aktuallığı heç bir şübhə doğurmur. Aparılan elmi ədəbiyyat araşdırmaları müxtəlif növ polimerlərin və onlar əsasında kompozitlərin fizikası və kimyası istiqamətində geniş tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq, ionlaşdırıcı radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozitlərin radiasiya fizikasına və kimyasına, onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinə təsirinin çox az öyrənildiyini göstərmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. İşin məqsədi polyar polimer olan polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) (F2-M) ilə ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si və $d \sim 50$ mkm olan mikro-Si hissəcikləri əsasında alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərində struktur dəyişiklikləri və onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqi olmuşdur.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- γ -şüalarla modifikasiya olunmuş polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) ilə ölçüləri $d \sim 50$ nm və $d \leq 50$ mkm həddində olan Si hissəcikləri (dənəcikləri) əsasında müxtəlif həcm nisbətində P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri alınmışdır;

- polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin radiotermoluminensensiya (RTL) üsulu ilə tədqiqi aparılmışdır;

- polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin rentgen struktur analizi (RSA) aparılmışdır;

- γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitləri DTA, TQA, İQ və UB spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiq edilmişdir;

- γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin sabit elektrik sahəsində ölçülmüş həcmi xüsusi müqavimətinin (ρ) temperatur asılılıqlarının müqayisəli təhlili aparılmışdır;

- γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş elektrofiziki parametrlərinin (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ) temperatur-tezlik asılılıqlarının müqayisəli təhlili aparılmışdır;

- γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin yük halı tədqiq edilmişdir;

- γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin lüminessent xassələri öyrənilmişdir;

- alınmış nəticələrin təhlilini apararaq kompozitlərin qamma şüalarla modifikasiya parametrləri təyin edilmişdir;

Tədqiqat metodları: Polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) termik presləmə üsulu ilə alınmış nazik təbəqələri, komponentlərin mexaniki qarışığından termik presləmə üsulu ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin nazik təbəqələri və P(VDF-TeFE) ilə nano-Si hissəciklərinin həlledicidə məhlulundan tökülmə (yayılma) üsulu ilə alınmış kompozit təbəqələrindən termik preslənmiş nazik təbəqələrin tədqiqi zamanı aşağıdakı qurğu və metodlardan istifadə edilmişdir:

- polimer və kompozit təbəqələrinin qamma şüalarla modifikasiyasının aparılması üçün Co^{60} izotopu əsasında işləyən MRX- γ -25M markalı qurğu;

- ilkin və γ -şüalarla modifikasiya olunmuş polimer və kompozit təbəqələrinin elektrofiziki xassələrinin tədqiqi üçün laboratoriya qurğusu;

- alınmış nümunələrin polyarizasiyası üçün tacşəkili boşalma qurğusu;
- termoaktivləşmə spektroskopiyası – termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrinin qeyd olunması üçün qurğu;
- DTA, TQA, RSA və metodu, UB və İQ spektroskopiya metodları;
- radiotermoluminensensiya spektrlərini almaq üçün RTL-69M qurğusu

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Kristallaşa bilən polimerlərlə mikro- və nano-Si əsasında kompozitlərin alınması imkanları;
2. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərində qamma şüalanmanın təsirindən yaranan struktur dəyişiklikləri;
3. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri;
4. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin yük halına qamma şüalanmanın təsiri;
5. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin formalaşmasında fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin və polyarizasiya proseslərinin rolu.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

Dissertasiyada:

1. Komponentlərin qarışığında termik presləmə və komponentlərin həlledicidə məhlulundan tökmə üsulu ilə P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri alınmışdır;
2. Qamma şüalarla 300 kQr dozaya qədər modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(\Phi)$ tərkib asılılığına əsasən müəyyən edilmişdir ki, mikro-Si ilə alınmış nümunələr üçün şüalanma dozası artdıqca, perkolyasiya oblastının başlanğıcı yuxarı tərkiblərə tərəf sürüşür. Nano-Si ilə alınmış nümunələr üçün isə doza artdıqca perkolyasiya oblastının başlanğıcı doldurucunun 20% qiymətindən sonra ölçülən intervalda monoton olaraq azalır və azalma sürəti doza artdıqca zəifləyir.

3. P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin UB udulma spektroskopiyası üsulu ilə tədqiqindən alınmış qadağan olunmuş zonanın eninə (E_g) məxsus qiymətlərdə fərqin səbəbi hissəciklər arasında ölçü fərqiədir.
4. İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarının müqayisəli analizinə əsasən göstərilmişdir ki, nano-Si ilə alınmış kompozitlərin ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirinə davamlılığının səbəbi doldurucunun eyni həcmi miqdarında kompozitin həcmində nanohissəciklərin mikrozərrəciklərə nisbətən daha yüksək konsentrasiyası və bircins paylanmasıdır.
5. Göstərilmişdir ki, nano və mikro ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin dielektrik parametrlərinin tezlik asılılıqlarındakı fərqlərin səbəbi nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə hissəciklər konsentrasiyasının yüksək olmasıdır. Kompozitin ekvivalent sxemini hissəciklərin konsentrasiyasına uyğun sayda, qalınlıq boyunca ardıcıl qoşulmuş tutumların dövrəsi kimi qəbul etsək alınan nəticənin səbəbi aydın olar.
6. Göstərilmişdir ki, aşağı dozada (~ 100 kQr) qamma şüalanmanın təsirindən yaranan aktiv mərkəzlər, radikallar və struktur defektləri doldurucunun hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsirə girərək P(VDF-TeFE)/nano-Si nanokompozitlərində polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyini azaldır və dielektrik parametrlərinin azalmasına səbəb olur. Yuxarı dozalarda (~ 500 kQr) şüalanma isə fazalararası sərhəd layında destruksiyanın başlanmasına səbəb olur ki, bu da dielektrik parametrlərinin bir qədər artması ilə nəticələnir.
7. Məhluldan alınmış ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin elektrofiziki xarakteristikalarının temperatur və tezlik asılılıqlarının müqayisəli analizi nəticəsində göstərilmişdir ki, onlarda relaksasiya prosesləri polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.
8. Göstərilmişdir ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin optik xassələri (İQ spektrlər) doldurucunun miqdarından və şüalanma dozasından asılı olaraq dəyişir və bu dəyişmələr kompozitlərin elektrofiziki xassələrini müəyyənləşdirir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

1. Dissertasiyada təsvir olunan üsulla həlledicidə həll ola bilən digər polimerlər əsasında istənilən birləşmənin nanohissəcikləri ilə nanokompozitlərin alınması mümkündür.
2. DTA və TGA tədqiqatının nəticələri və elektrik ölçmələri göstərir ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin qamma şüalanma ilə modifikasiya olunması daha yüksək istismar xüsusiyyətinə, yəni termik və radiasiya davamlılığına malik izolyasiya materiallarının formalaşması ilə nəticələnə bilər.
3. Qamma şüalanma ilə modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si və P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitləri fotohəssas, lüminessent və fotoelektret xassəli material qismində uyğun çeviricilərin aktiv elementi kimi istifadə oluna bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi

İşin əsas nəticələri Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun konfransları ilə yanaşı digər yerli və Beynəlxalq Elmi Konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

- The V International conf. “Perspectives of peaceful use of nuclear energy”, november 21-23, 2012, Baku;
- Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” VIII Resp. Konf., 20-21 Noyabr, 2013, Bakı;
- VI Российская Конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий»: г. Москва, 20–22 октября 2015 г.;
- Межд. Конф. Ядерная и Радиационная Физика, 8-11 сентябр, 2015 г., гор. Курчатов, Республика Казахстан;
- Polimer Materialları İnstitutu yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvü sintez və kompozit materiallar” mövzusunda Respublika Elmi Konfransı, 20-21 oktyabr 2016. Sumqayıt;
- International Scientific Forum NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGIES dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear Physics. September 12-15, 2017, Almaty, Republic of Kazakystan;

- “Aviakosmik məsələlərin həllində gənclərin yaradıcı potensialı” (Fevral məruzələri-2018) III Beynəlxalq elmi- praktiki gənclər konfransının materialları, AR MAA, 12-14 fevral 2018-ci il, Bakı;
- ЛП Школы ПИЯФ и Молодежной конференции по физике конденсированного состояния (ФКС-2018), 12–17 марта 2018 г., Санкт-Петербург;
- CONFERENCE PROCEEDINGS Modern Trends In Physics, (ISSN 2522-4352), 01-03 May, 2019, Baku;
- LXIX International Conference “NUCLEUS-2019” on nuclear spectroscopy and nuclear structure, 1–5 July, 2019 Dubna, Russia.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.

Dissertasiya işi əsasən Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Radiasiya Problemləri İnstitutunun “Polimer və elektroaktiv materialların radiasiya fizikası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

Nəşr olunmuş elmi işlər: Dissertasiya işinin mövzusunə aid Respublika və xarici elmi jurnallarda 18 elmi iş, o cümlədən 8 məqalə, 10 tezis nəşr edilmişdir. Məqalələrdən **üçü** xaricdə, Beynəlxalq bazalara daxil olan jurnallarda, **ikisi** isə **təkmüəllifli** çap edilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi titul vərəqi - **1** səhifə, mündəricat – **2** səhifə (**2537** işarə), giriş – **12** səhifə (**23070** işarə), 1-ci fəsil **25** səhifə (**50999** işarə), 2-ci fəsil **21** səhifə (**37146** işarə), 3-cü fəsil **19** səhifə (**38452** işarə), 4-cü fəsil **33** səhifə (**70663** işarə), əsas nəticələr – **2** səhifə (**2384** işarə), 165 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı – **21** səhifə (**34329** işarə) və qısaldılmış adlar və şərti işarələr - 1 səhifə (**1000** işarə) olmaqla ümumilikdə **176** səhifədən, o cümlədən, **108** səhifə ancaq mətn (**222720** işarə), **49** şəkil və **15** cədvəldən ibarətdir. Dissertasiyada mövcud olan ümumi işarələrin həcmi - **278840**.

Birinci fəsildə Polivinilidenftorid (PVDF) və onun sopolimerlərinin strukturu və elektrofiziki xassələri haqqında və tədqiqat obyektini olan polimer kompozitin digər komponenti olan silisium (Si) haqqında geniş məlumat verilmişdir. Polimer -

yarımkeçirici əsaslı kompozitlərin alınması və onların elektrofiziki xassələrinin ionlaşdırıcı radiasiya ilə modifikasiyası məsələlərinə baxılmışdır. Aparılan elmi ədəbiyyat mənbələrinin analizi nəticəsindən də görünür ki, nano-Si hissəcikləri ilə alınmış polimer kompozitlər çox az tədqiq olunmuş, bu kompozitlərə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri isə demək olar ki tədqiq edilməmişdir. Alınmış bu nəticə bu istiqamətdə araşdırmaların hələ də aktuallığını saxladığının göstəricisidir. Elmi ədəbiyyatın icmal polimerlərin və bəzi mikrokompozitlərin radiasiya fizikası və kimyasının son illərdəki nailiyyətlərini əhatə etsə də, ionlaşdırıcı radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozitlərə təsirinin çox az öyrənilmiş bir sahə olduğunu söyləməyə əsas verir.

İkinci fəsildə P(VDF-TeFE)/Si kompoziti komponentlərinin mexaniki qarışığının və onların həlledicidə məhlulundan tökülməsi ilə alınmış qarışığın termik preslənməsi yolu ilə P(VDF-TeFE)/Si mikro- və nanokompozitlərinin alınması texnologiyası təsvir edilmiş, komponentlər haqqında ilkin məlumatlar verilmişdir. Bundan başqa nanokompozitlərin İQ və UB spektroskopiyaya üsulu, AGM və SEM ilə tədqiqi metodu da bu fəsildə təsvir olunmuşdur. Nanokompozitlərin γ -şüalanması və elektrofiziki xassələrinin ölçülməsi metodikası, taclı boşalma metodu ilə elektropolyarizasiyası və termostimülə edilmiş depolyarizasiya metodu ilə yük halının tədqiqi metodikası və eksperimental qurğuların təsviri də bu fəsildə öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə P(VDF-TeFE) sopolimeri ilə Si hissəcikləri əsasında alınmış kompozitlərin struktur quruluşunda γ -şüalanmanın təsirindən əvvəl və sonra baş verən dəyişikliklər İQ spektroskopiyaya, DTA, TQA, RTL, RSA kimi metodlardan istifadə edilməklə öyrənilmişdir. Bu metodların tətbiqi bizə polimer və kompozitlərin strukturu, amorf və kristallik fazaların fərqi və komponentlər arasında fazalararası qarşılıqlı təsir haqqında qiymətli informasiya əldə etmək imkanı verir.

İQ spektroskopiyaya tədqiqatlarından məlum olmuşdur ki, matrisada şüalanmadan sonra yaranan aktiv mərkəzlərin fazalararası sərhəddə Si nanohissəciklərinin səthi ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində sistemin kristallılıq dərəcəsinin artması müşahidə olunur. P(VDF-TeFE) polimeri əsasında alınmış

P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin optik xassələri doldurucunun miqdarından və şüalanma dozəsindən asılı olaraq dəyişir və bu dəyişmə ilə kompozitlərin elektrik xassələri arasında birqiymətli əlaqə mövcuddur.

Kompozitlərin DTA, TQA, DSK üsulu ilə aparılan tədqiqatlar da oxşar nəticələrə gətirmişdir. Göstərilmişdir ki, doldurucu qismində istifadə olunan nano-Si hissəcikləri matrisada daha bərabər paylanaraq kristallaşma mərkəzləri rolunu oynayır və kompozitdə kristallik fazanın miqdarını artıraraq strukturun dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, polimer matrisada gedən zəncirlərarası tikilmə prosesləri amorf fazanın sərtliyinin artması və yeni kristallitlərin yaranması ilə nəticələnir. Polimer/nano-Si kompozitlərinin radiotermolüminessensiya (RTL) metodu ilə alınmış spektrlərinin müqayisəli analizi mikro-Si ilə alınmış nümunələrin spektrində şüələşmə temperaturuna ekvivalent maksimumun (β -relaksasiya) polimerin maksimumuna nisbətən aşağı temperaturlara tərəf, nano-Si ilə alınmış nümunələrin RTL spektrində isə yüksək temperaturlara tərəf dəyişdiyini göstərmişdir. Mikro- və nanokompozitin RTL spektrləri arasında müşahidə etdiyimiz bu fərqlərin səbəbi polimer doldurucu effektiv səthinin və fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin güclənməsi olmuşdur. Bu nəticələr Rentgen Struktur Analiz ilə alınmış nəticələrdə də öz təsdiqini tapmışdır. Göstərilmişdir ki, doldurucunun kiçik miqdarlarında alınmış kompozitlərdə polimer – doldurucu fazalararası sərhəddində, makromolekulların nanodoldurucunun varlığı ilə məhdudlaşan lokallaşmış hərəkət halı baş verir və makromolekulların nizamlı düzülüşü əldə edilmiş olur, yəni nanoölçülü hissəciklərin ətrafında kristallik oblastlar yaranır. Güman edirik ki, nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərin difraktoqrammalarında müşahidə olunan yeni reflekslərin intensivliyinin nisbətən azalması və geniş yarıməni bu oblastda, yəni fazalararası sərhəd layında formalaşan kristallitlərin ölçülərinin çox kiçik olmasından xəbər verir.

Dördüncü fəsildə P(VDF-TeFE) sopolimerinin Si hissəcikləri ilə mexaniki qarışığı əsasında alınmış kompozitlərin elektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri tədqiq olunmuşdur. Polivinilidenftoridin tetraftoretillə sopolimerinin [P(VDF-TeFE)] müxtəlif ölçülü silisium (Si) hissəcikləri ilə mexaniki qarışığının müxtəlif həcm nisbətində kompozitləri alınmış, onların optik xassələri və xüsusi

elektrik müqavimətinin doldurucunun (Si) konsentrasiyasından asılılığı tədqiq olunmuşdur. Asılılıqlardan görünür ki, kompozitdə doldurucunun həcmi miqdarının 50%-ə qədər dəyişməsi ρ müqavimətinin qeyri-monoton olaraq ~5 tərtib dəyişməsi ilə nəticələnir ki, bu da heterogen kompozit sistemləri üçün xarakterikdir. Nanoölçülü doldurucu ilə alınmış kompozitlər üçün isə bu interval kəskin sərhəddə malik deyil və doldurucunun həcmi miqdarının 50% qədər artması ilə müqavimət monoton olaraq təqribən ~3 tərtib azalır.

Qamma şüalanmaya məruz qalmış nümunələrdə perkolyasiya keçidinə məxsus interval şüalanma dozasının (D) artması ilə bu interval təqribən iki dəfəyə qədər artır və perkolyasiya keçidinin başlanğıcı doldurucunun nisbətən yuxarı qiymətlərinə tərəf sürüşür. Güman edirik ki, müşahidə etdiyimiz effekt həm polimer matrisanın makromolekulları, həm də Si hissəciklərinin səthi ilə polimerin makromolekulları arasında gedən tikilmə prosesləri və doldurucunun oksidləşməsi nəticəsində baş verir.

Ölçüləri $d \sim 50\text{nm}$ olan doldurucular əsasında alınmış ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TFE)/nano-Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(\Phi)$ asılılığının mikro Si ilə alınmış nümunələrlə müqayisədə fərqli olduğunu görürük. Bu nümunələrdə yuxarı müqavimətli haldan aşağıomlu hala keçid daha asta sürətlə baş verir və doldurucunun miqdarının artması ilə perkolyasiya keçidinin kəskin bir sərhəddi müşahidə olunmur. Bunun səbəbi, fikrimiscə doldurucunun $\Phi=50$ həcmi % miqdarına qədər artması ilə mütənasib olaraq fazalararası polimer-Si sərhəddinin effektiv sahəsinin artmasıdır. Burada da müqavimətin qiymətinin dəyişməsinin səbəbi polimer matrisada radiasiyanın təsirindən baş verən zəncirlərarası tikilmə ilə yanaşı daha böyük effektiv səthə malik nano Si hissəcikləri səthinin oksidləşməsidir. Mikro- və nano Si ilə alınmış P(VDF-TFE)/Si kompozitlərinin UB udulma spektrlərinin müqayisəli analizi də bu fəsildə verilmişdir. Kompozitlərin udulma sərhəddinin kənarına (sonuna) görə müəyyən edilmiş qadağan olunmuş zonasının ədədi qiyməti ölçü effektini müşahidə etmək imkanı verir. Bu kompozit nümunələrinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığının tədqiqi mikrohissəciklərdən nanohissəciklərə keçirilməsi ilə doldurucunun effektiv səthinin və səthlə yaranmış C-O-Si əlaqələrin konsentrasiyasının artmasına, yəni polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyinin və nəticədə keçiriciliyinin azalmasına

səbəb olur. Mikrohissəciklərlə alınmış kompozitlər halında effektiv səthin azalması səbəbindən C-O-Si əlaqələri konsentrasiyası azalır, polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyi və ümumilikdə keçiriciliyin artması müşahidə olunur. Nanoölçülü doldurucunun həcmdə daha bərabər paylanması və yüksək konsentrasiyası udulan dozanın doldurucu tərəfindən daha effektiv udulmasına və nəticədə şüalanmanın matrisaya təsirinin zəifləməsinə səbəb olur.

Mikro- və nano Si əsasında alınmış kompozitlərin dielektrik xassələrinin temperatur-tezlik asılılığının tədqiqi də bu fəsilə təqdim olunub. Polimerlər əsasında alınan ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış kompozitlərin dielektrik parametrlərinin və dəyişən cərəyanda keçiriciliyin müqayisəli analizini aparmaqla sistemdə gedən relaksasiya proseslərini öyrənmək, polimer matrisanın molekulyar zəncirləri və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddə qarşılıqlı əlaqənin təsviri verilmişdir.

P(VDF-TeFE) sopolimeri ilə nano-Si hissəciklərinin həlledicidə məhlulundan alınmış nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinə yəni, dəyişən cərəyanda elektrik keçiriciliyinin (σ) və dielektrik xarakteristikalarının (ϵ и $\text{tg}\delta$) temperatur-tezlik asılılığına qamma şüalanmanın təsiri tədqiq edilmişdir. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin ϵ , $\text{tg}\delta$ və I_{gp} parametrlərinin temperatur və tezlik asılılığının analizi, bu tip kompozitlərin elektrik yüklərinin relaksasiyası və elektrofiziki xassələrinin, polimer matrisanın dipolları ilə polimer-doldurucu sərhəddində yığılmış yüklərin qarşılıqlı relaksasiyası və kompozitdə gedən elektron-ion prosesləri şərtləndiyini göstərmişdir. Kompozitlərin əldə etdiyi elektroaktiv xassələrin stabilliyi polyarizasiya zamanı yığılmış bu yüklərin relaksasiyası və polimer-doldurucu sistemində fazalararası hadisələrin xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur.

Qamma şüalanmanın məhluldan alınmış P(VDF-TeFE)/n-Si kompozitinə bir qədər fərqli təsiri müşahidə olunur. Qamma şüalanmanın aşağı dozalarında polimer matrisada yaranan aktiv mərkəzlər, radikallar və struktur defektləri doldurucunun nanohissəcikləri ilə qarşılıqlı təsire girərək polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyinin azalmasına və nəticədə kompozitin ϵ və $\text{tg}\delta$ parametrinin də kəmiyyətcə azalmasına səbəb olur. Şüalanma dozasının 500 kQr-ə kimi artırılması polimer matrisada

fazalararası sərhəd layının destruksiyası nəticəsində xassələrinin pisləşməsinə və kompozitin ϵ və $\text{tg}\delta$ kəmiyyəti qiymətinin bir qədər artmasına səbəb olur. İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin ϵ , $\text{tg}\delta$ və ρ kimi elektrofiziki xarakteristikalarının temperatur və tezlik asılılıqlarının müqayisəli analizi əsasında deyə bilərik ki, onların relaksasiyasında müşahidə olunan dəyişikliklər polimer matrisada və fazalararası polimer-doldurucu sərhəddində baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.

I FƏSİL. POLİMER-YARIMKEÇİRİCİ KOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ VƏ ELEKTROAKTİV XASSƏLƏRİ VƏ BU XASSƏLƏRİN RADİASIYA İLƏ MODİFİKASIYASI

Müxtəlif nanoölçülü doldurucuların əlavə edilməsi ilə alınmış polimer əsaslı kompozit materialların istifadəsi perspektivinin yüksək olmasına baxmayaraq onların real istehsal həcmi o qədər də yüksək deyil. Bunun bir səbəbi bu nanomaterialların maya dəyərinin yüksək olmasıdırsa, digər səbəbi də yeni texnoloji məsələlərin həlli və bu kompozitlərin alınması zamanı yeni qurğuların işlənməsinin texniki və maliyyə çətinlikləridir.

İlk əvvəl polimer və polimer nanokompozitlərin tədqiqində fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşdırılmasına geniş yer verilirdisə, son zamanlar onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrin tədqiqinə, bu xassələrin idarə olunmasına və modifikasiyasına üstünlük verilir. Polimer nanokompozitlərin elektrotiv xassələr əldə etməsi üçün onların doldurucularının seçilməsi önəmli rol oynayır. Məsələn: polimer matrisaya müxtəlif xassəli yarımkeçirici nanohissəciklər daxil edilməsi yarımkeçirici və polimerin xassələrini özündə birləşdirən unikal fiziki xassələrə malik yeni materiallar yaranması ilə nəticələnə bilər. Nanoölçülü dolduruculardan istifadə edilməsi ilə alınan nanokompozitlər adi mikrokompozitlərlə müqayisədə prinsipcə yeni effektlərin yaranması ilə nəticələnə bilər. Alınmış polimer nanokompozitlərini matrisa və doldurucunun xassələrini optimallaşdıran yeni foto- və optik mühit kimi qəbul etmək olar [14, s.67,71; 160, s.500,506].

Yarımkeçirici hissəcikləri ilə sintez olunmuş nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrini və doldurucunun yüksək faizlərində nanohissəciklərin qarşılıqlı təsirindən yaranan kollektiv effektləri tədqiq etmək böyük maraq kəsb edir [17, s.344]. Metal-dielektrik nanokompozitlərində perkolyasiya həddi ətrafında keçiriciliyə aid çoxlu sayda elmi araşdırmalar olmasına baxmayaraq yarımkeçirici nanohissəciklər doldurulmuş kompozitlərin elektrofiziki xassələri az tədqiq olunmuşdur. Tərkibdən asılı olaraq perkolyasiya həddi ətrafında doldurucu miqdarının müəyyən oblastında

keçiriciliyin sıcrayışlı dəyişməsi nanokompozitlərin xarici təsirlərə çox həssas olmasından xəbər verir. Buna görə polimer kompozit və nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsi, onların əsasında müxtəlif yüksək həssaslığa malik çevirici və sensorların hazırlanması vacib məsələlərindəndir [60, s.124, 167; 147, s.512]. Bu materialların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinin müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə idarə olunmasının tədqiqi isə elmin daha böyük maraq kəsb edən məsələlərindəndir.

1.1 Polivinilidenftorid (PVDF) və onun sopolimerlərinin strukturu və elektrofiziki xassələri

Ftortərkibli polimerlər elementar kristallik özəyində zəncirin strukturuna və makromolekulların düzülüşünə görə biri birindən α , β , γ , α_p kimi kristallik fazalarına görə fərqlənən müxtəlif struktura malikdirlər [50, s.936; 163, s.151-170]. Onların içərisində ancaq zəncir boyunca istiqamətlənmiş konformasiyalardan ibarət β fazalı strukturlara malik polimerlərdə spontan polyarizasiya və uyğun olaraq seqnetoelektrik xassələri müşahidə olunur. Seqnetoelektrik xassəli polimerlərin içərisində PVDF ən çox tədqiq olunmuş polimerlərdəndir. Bu polimerin TeFE, TrFE, HFE kimi ftortərkibli monomerlərlə sintez olunmuş sopolimerləri də, onların struktur xüsusiyyətləri ilə əlaqəli olaraq seqneto,- pyezo və piroelektrik kimi aktiv xassələr nümayiş etdirir [49,s.511; 50, s.936; 52, s.913; 53, s.905; 60, s.119, 130].

Müəyyən edilmişdir ki, PVDF-in sopolimerlərinin strukturunda əlavə C-F qruplarının olması polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyini azaldır və β fazanın miqdarını α faza ilə müqayisədə artırmış olur. Belə ki, zəncirdə TeFE vahidlərinin varlığı P(VDF-TeFE) sopolimerində β fazanın və ümumilikdə sopolimerin ərimə temperaturunu artırır. Bildiyimiz kimi, PTFE ərimə temperaturu (327°C) PVDF-in ərimə temperaturu (170°C) ilə müqayisədə daha yüksəkdir (Cədvəl 1.1.1).

Müəlliflər [78, s.14-15; 80, s.127-134; 121, s.191-210], öz tədqiqatlarında qeyd etmişlər ki, PVDF zəncirlərinə TeFE vahidlərinin əlavə olunması bir sıra mühüm struktur dəyişikliklərinə səbəb olur (effektlərə gətirir):

Cədvəl 1.1.1

PVDF və onun sopolimerlərinin əsas fazaları [78, s.15].

Fazanın adı	Strukturu və xassəsi	Alınması
α	Qeyri polyar kristallik özəklə xarakterizə olunur. TGTG ^{-*} tipli zəncir konformasiyasına malikdir.	Polimer ərintisinin soyudulması zamanı yaranır
β	TTTT konformasiyasında ortarombik polyar kristallik özəklə xarakterizə olunur. Makromolekulun ozuna perpendikulyar istiqamətlənmiş 2,1D dipol momentinə malikdir. Qalıq polyarizasiyası olmadığından pyezo və piroaktiv deyil.	β faza sopolimerlərin məhlul və ya ərintisinin kristallaşması üsulu ilə alına bilər. Bundan başqa polimerin ərimə temperaturundan aşağı temperaturunda mexaniki dartılması ilə də yüksək β faza alına bilər.
γ	T ₃ GT ₃ G konformasiyalı polyar fazadır.	Onu α fazanı yüksək temperaturda dəmləməklə (otjiqəldə etmək olar.
$\alpha_p(d)$	α fazanın polyar formasıdır	α fazanın $\sim 10^6$ V/sm intensivlikdə elektrik sahəsində polyarizasiyası ilə əldə etmək olar.
Amorf faza	Miqdarı həcmcə 40-90% təşkil edir. Şüşələşmə temperaturu T _ş =233K.	Polimer ərintisinin yüksək sürətlə soyudulması ilə əldə edilir. Adi halda yüksək elastikliyi təmin edir.
*) T – trans konformasiya, G – qoş konformasiya, yuxarı + və ya – indeksi fırlanma bucağını müəyyən edir		

-daha sərfəli C–F—H–C qarşılıqlı təsirinin nisbətən zəif (az sərfəli) C–F—F–C qarşılıqlı təsiri ilə əvəz olunması hesabına trans konformasiyanın stabilləşməsi;

-ftor atomlarının biri-birini itələməsinin güclənməsi hesabına spiral konformasiyanın payı artır;

- TeFE vahidləri dipol momentinə malik olmadığından onların varlığı lokal elektrik sahəsini azaldaraq polimerin polyar trans strukturlu zəncirləri arasında qarşılıqlı təsiri (zəiflədir) azaldır.

P(VDF-TeFE) sopolimerini β fazada ərinti və ya məhluldan istənilən tərkibdə birbaşa kristallaşdırmaq olar ki, bunlardan da ən çox maraq kəsb edəni 50-80% PVDF olan sopolimerdir. Bu tərkib diapazonunda copolimerin Küri temperaturu (T_{Küri}) PVDF üçün olduğu kimi şüşələşmə temperaturundan (T_ş) aşağıda olmuş olur.

PVDF-in aktiv xassələri əsasən β fazanın miqdarı ilə müəyyən olunduğundan müəlliflər [146, s.1] sayılı işdə nümunənin müxtəlif şəraitdə (polimer-həlləddici məhlulunun qatılığının, sentrafuqanın fırlanma sürətinin və kristallaşma temperaturunun) alınmasının bu fazanın yaranma mexanizminə və d_{33} pyezoelektrik əmsalına təsirini araşdırmışlar. Məlum olmuşdur ki, PVDF-in aşağı konsentrasiyalı (20 kütlə%) məhluldan alınmış nazik təbəqələrdə d_{33} əmsalının yüksək qiyməti otaq temperaturunda suda soyudulan nümunələrdə alınır. Yuxarı konsentrasiyalı məhluldan alınmış təbəqələr üçün isə yüksək d_{33} azotda soyudulan nümunələrdə müşahidə olunub. Güman olunur ki, birinci halda aşağı özlülüklü məhlulda PVDF-in polyar molekullarının suyun polyar molekulları ilə elektrostatik qarşılıqlı təsiri, ikinci halda isə yuxarı özlülüklü məhlulun sentrafuqada yayılması zamanı yaranan oriyentasiya və bu vəziyyətin azotda dondurulması β fazanın formalaşmasında əsas rol oynayır. Nümunələrin alınmasının bu üsulları PVDF və onun sopolimerləri əsasında kompozitlərin alınması zamanı tətbiq oluna və yüksəkeffektivli enerjitutumlu qurğuların və çeviricilərin hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

PVDF və sopolimerlərində seqnetoelektrik hala keçid ənənəvi seqnetoelektriklərdə olduğu kimi antiparalel domenlərin yaranması və böyüməsi modeli ilə izah olunur. [157, s.525 və 528] sayılı işdə müəlliflər göstərir ki, PVDF-in δ -fazasında seqnetoelektrik hala keçidin mexanizmi zəncirin $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ təkrarlanan parçasının polyarizasiya zamanı 90° dönərək polimer zənciri boyunca əks dipol yaratmasıdır. Bu proses zəncir boyunca polyarizasiyanı tam dəyişərək TGTG konformasiyasını saxlayır. PVDF-in δ -fazasında domen divarlarının mütəhərriqliyi digər fazalarla müqayisədə daha yüksək olub elektrik sahəsində bir tərtib tez sahə istiqamətinə yönəlir. Aşağı gərginliklərdə belə yüksək keçid (pereklyuçeniya) dinamikası və termostabillik δ -fazalı PVDF-in mikroelektronikada tətbiqinə geniş imkanlar yaradır.

Digər bir işdə [148, s.1682-1684] müəlliflər DSK metodu ilə PVDF polimerinin kristallaşmasını tədqiq etmiş və göstərmişlər ki, PVDF nümunələrinin uzunmüddətli saxlanması zamanı belə kristallaşma qalır və bu kristallitlərin stabilliyi ilkin kristallitlərlə müqayisədə aşağı olur. DSK tədqiqatları bu kristallitlərin

ilkın və stabil kristallitlərlə müqayisədə daha aşağı ərimə temperaturuna malik olduğunu göstərmişdir. DSK spektrlərinə görə α -fazalı PVDF kristallitlərinin ərimə temperaturu 171°C olduğu halda, uzun müddət saxlanılan nümunələrdə kristallitlərin ərimə temperaturu α -faza üçün 65°C , β -faza üçün 69°C olmuşdur. Güman olunur ki, saxlandıqdan sonra qalan kristallitlər amorf-kristal faza sərhəddində konformasion gərginliyin artması ilə gedən fiziki tikilməyə ekvivalent prosesin nəticəsidir.

PVDF və onun sopolimerlərində relaksasiya prosesləri [130, s.4489] sayılı işdə öyrənilmişdir. PVDF-in kristallik fazasının, oriyentasiyanın və temperaturun dielektrik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissəsinə təsiri tezliyin 10^2 - 10^6 Hz diapazonda öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, kristallik faza polimerin dielektrik parametrlərinə ciddi təsir göstərir və PVDF-in şüşələşməsi ilə əlaqəli relaksasiya tam olaraq polimerin amorf fazası ilə əlaqəli deyil. Hər iki fazada molekulyar oriyentasiya ölçülən tezlik diapazonunda temperaturdan asılı olaraq ε -nu artırır. Müəlliflər relaksasiya prosesləri ilə yanaşı həm də kristallaşma rejimi və molekulyar oriyentasiyanın sabit cərəyanda elektrik keçiriciliyinə təsirini də tədqiq etmişlər. Göstərilmişdir ki, məhluldan kristallaşdırılmış nümunələrdə nisbətən yüksəkdir və oriyentasiya əmsalı artdıqca azalır.

Digər bir işdə PVDF polimerinin amorf fazasının elektroaktiv xassələrin formalaşmasında rolunu göstərmək üçün PVDF-ə PMMA (polimetilmetaakrilat) əlavə etməklə alınan kompozitlərin aktiv xassələri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, PVDF-in elektroaktiv xassələr amorf fazaya inleksiya olunmuş yüklərin tipindən, miqdarından, yürüklüyündən və tutma mərkəzlərinin xassəsindən kifayət qədər asılıdır [118, s.341].

Bütün bunlardan başqa, aşağı tezliklər oblastında sərbəst yükdaşıyıcıların hərəkəti ilə əlaqəli daha bir relaksasiya prosesi müşahidə olunur [51, s.1841]. PVDF və PTFE-də bu relaksasiya prosesinin mexanizmi [43, s.9] işində öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, 0,01-1 Hz oblastında baş verən aşağı tezlikli relaksasiyanın təhlili bizə bu materiallarda zona və sıçrayışlı keçiricilik mexanizmini ayırd etmək imkanı verir. Dielektrik spektrində elektrik keçiriciliyinin aşağı tezliklərə uyğun toplanan üstü $s \sim 1$ ətrafında olan üstlü $\sigma \sim \sigma_0 \omega^s$ asılılığı ilə xarakterizə olunur. Qeyri polyar

PTFE üçün otaq temperaturunda multiplət sıçrayışlı keçiriciliyin tezlik oblastı 0,3 Hz tezliyi ilə məhdudlaşdığı halda polyar PVDF üçün bütün 0,01÷1Hz oblastını əhatə edir. Polyar və qeyri polyar polimerlər üçün multiplət sıçrayışlı keçiricilik rejiminin tezlik sərhəddində müşahidə olunan bu fərqlər onların müxtəlif struktur defektlərinə və uyğun olaraq müxtəlif lokallaşmış hallar sıxlığından irəli gəlir. Belə ki, polyar polimerlərdə makromolekulların sonu dipol tələləri, strukturda sferalit formalı kristallik oblastlar isə yükdaşıyıcıların lokallaşma mərkəzləri rolunu oynayır. Müəlliflərə görə sabit gərginlik tətbiq edildikdə PVDF-də müşahidə olunan cərəyanın böyük relaksasiya müddəti də keçiriciliyin sıçrayışlı mexanizmi ilə əlaqəlidir və burada s parametri $s > 1$ qiymətini alır.

[67, s.71] sayılı işdə PE, PP və P(VDF-TeFE) kimi kristallaşa bilən polimer və onlar əsaslı bir sıra kompozitlərin dielektrik ($tg\delta$ və ϵ), pyezoelektrik (d_{33} , g_{33} , k_{33}) və elektret (σ_e , U_e , τ) xassələrinin kristallaşma rejimi və onların üst molekulyar quruluşundan asılılığı tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, termik presləmə zamanı polimer ərintilərinin soyuma sürətindən asılı olaraq şüşələşmə temperaturunun qiymətində baş verən dəyişikliklərlə dielektrik itkilərdə müşahidə olunan dəyişikliklər arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur. Eyni zamanda müəllif tərəfindən kristallaşa bilən polimerlərdə fazalararası sərhəddə məxsus üst molekulyar quruluşun üçfazlı modeli də verilmiş və göstərilmişdir ki, kompozitlərin xassələrində kənar təsirlərdən baş verən dəyişikliklərin səbəbi əsasən polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layında gedən struktur dəyişiklikləridir.

Bu istiqamətdə digər bir işdə [21, s.1473] izotrop və hazır təbəqənin işlənməsindən alınmış PVDF təbəqələrinin şüşələşmə oblastında dielektrik xassələrinə kristallılıq dərəcəsinin təsiri tədqiq edilmişdir. İzotrop PVDF nümunələri ərintinin təzyiq altında kristallaşması və PVDF-in asetonda məhlulundan tökülməsi metodu ilə alınıb. Polimer təbəqənin işlənməsi üsulu dedikdə isə polimer təbəqəsinin oriyentasiyalı dartılması ilə onda struktur dəyişiklərinin yaradılmasını və nəticə olaraq dielektrik itkilərinin nəzərəcarpacaq dərəcədə artması nəzərdə tutulur. Birinci halda nizamsız oblastlarda polimer zəncirlərinin sıx düzülmüş hissələrində mikrobroun hərəkətinin pelaksasiya müddəti kəskin azalır. Bunun səbəbi nizamsız

oblastlardakı polimer zəncirlərinin bir hissəsinin kristallik oblasta daxil olması ilə mütəhərriqliyinin aşağı düşməsinin nəticəsidir. Oriyentasiya olunmuş nümunələrdə isə (GG) → (TT)_n tipdə konformasiya keçidləri baş verir. Spektroskopik üsulla göstərilmişdir ki, bu keçidlər əsasında yaranan izomerlərin dipol momentinin eninə (popereçny) toplananı daha yüksək qiymət alır. Dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığına əsasən oriyentasiyadan sonra, polimerin strukturunda ilkin polyar seqmentlərə oxşar oblastların formalaşdığı göstərilmişdir.

[54, s.52-53] sayılı işdə müəliflər stiroil-etilen-butilen-stiroil bloksopolimeri ilə polipropilen qarışığının kalsium karbonatla (CaCO₃) kompozitinə modifikasiyaedici malein qrupları tikilmiş polipropilen homopolimeri əlavəsinin təsirinə baxılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu əlavə kompozitin komponentləri arasında əlaqəni gücləndirərək kompozitin termostabilliyinin yüksəlməsinə səbəb olmuşdur. Bu kompozitlərin termik işlənmə temperaturu da onların termostabilliyinə təsir edir.

Aparılan ədəbiyyat icmalının tədqiqi polimer kompozitlərin elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinə doldurucunun effektiv səthinin təsiri istiqamətində sistemli tədqiqatların çox az olduğunu göstərir. İonlaşdırıcı radiasiyanın kompoziti formalaşdırın komponentlərə ayrı ayrılıqda təsiri istiqamətində müəyyən araşdırmaların olmasına baxmayaraq, bu təsirin onlar əsasında kompozitlərə təsiri az öyrənilmiş, nanokompozitlərə təsiri isə çox az öyrənilmişdir və bu məsələ bu gün də aktuallığını itirməmişdir.

1.2 Silisiumun strukturu və elektrofiziki xassələri

Silisium təbiətdə ən geniş yayılmış elementlərdən biridir. Silisium yer səthinin 27,6%-ni təşkil edir, atom çəkisi ~28,06 a.k.ə., ərimə temperaturu ~1415°C, qaynama temperaturu ~2600°C-dir. Silisiumun alınması üçün xammal silisium oksid şəklində təbiətdə geniş yayılıb. 97% təmiz silisium qövsvari elektrik sobalarında silisium oksidin karbonla işlənməsi ilə alınır. Bu zaman proses aşağıdakı reaksiyaya uyğun şəkildə gedir:



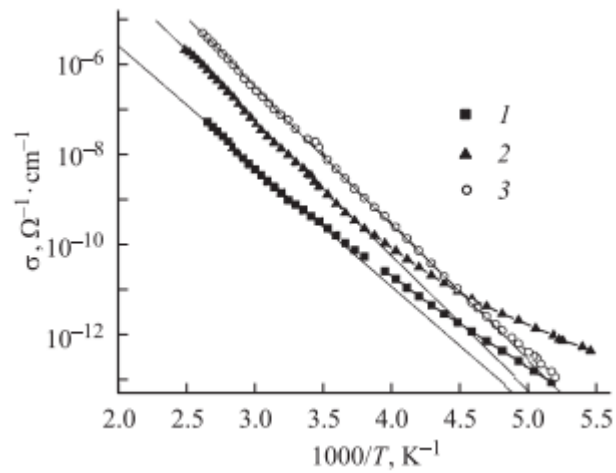
Silisium da almaz tipdə kubik kristal qəfəsə malik olub, qəfəs sabiti $a=0,543\text{nm}$. Si-Si atomlararası əlaqə məsafəsinin C-C atomlararası əlaqə məsafəsi ilə müqayisədə böyük olması onun bərkliyinin almaza nisbətən kiçik olması ilə nəticələnir. Silisium kövrək materialdır və 800°C temperaturdan sonra plastiklik əldə edir. Bu material $\lambda=1,1\text{ mkm}$ dalğa uzunluğundan sonrakı infraqırmızı şüalanma oblastı üçün şəffafdır. Silisium monokristal formada çəpkeçidli yarımkeçiricidir. Silisiumun valent və keçiricilik zonası arasındakı E_g enerji fərqi qadağan olunmuş zonanın enini müəyyən edir. Silisium haqqında daha geniş məlumatı [38, s.11-33] sayılı işdən əldə etmək olar.

1.3 Nanoölçülü silisium

Silisium – müasir elektronikanın əsas materialıdır. Onun əsasında mikro və nanoelektronikanın bir sıra cihazları hazırlanır. Son zamanlar geniş tədqiq olunan silisiumun modifikasiyalarından biri nanoölçülü silisiumdur. Nanoölçülü silisium bir çox cihazların (günəş batareyaları, naziktəbəqəli tranzistorlar, qaz sensorları) hazırlanmasında əvəzolunmaz materiallardan biri hesab olunur.

Nanoölçülü Si nümunələrini tədqiq edərkən onun müxtəlif altlıqlar üzərində 10-100 nm qalınlıqlı təbəqələrindən istifadə olunur. Belə təbəqələr yüksək tezlikli plazma boşalmasında silan (SiH_4) molekullarının dissosiasiyasından alınan Si klasterlərinin altlıq üzərinə köçürülməsi yolu ilə alınır. Alınmış Si tozundan presləmə yolu ilə müxtəlif rejimlərdə hazırlanmış təbəqələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığının tədqiqi göstərir ki, yüksək temperaturda alınan tozdan preslənən nümunə aşağı temperaturda alınan tozdan preslənən nümunəyə nisbətən bir tərtib yüksək keçiriciliyə malikdir (Şəkil 1.3.1). Görünür ki, nümunələrə aid asılılığı fərqli qanunlarla dəyişən iki temperatur oblastına ayırmaq olar. $T>270\text{K}$ oblastında keçiricilik $\sigma=\sigma_0\exp(-\Delta E/kT)$ qanunu ilə ifadə olunduğu halda aşağı temperaturlarda

bu qanundan kənara çıxır. Lakin $T > 300^{\circ}\text{C}$ temperaturda aparılan dəmləmə nano Si zərrəciklərində defektlərin aradan çıxmasına və keçiriciliyin bütün temperatur oblastında ($180\text{K} < T < 400\text{K}$) eksponensial $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ qanunu ilə dəyişməsinə səbəb olur. Sonda nəticə kimi demək olar ki, yüksəktemperaturlu nano Si tozundan preslənmə yolu ilə alınmış təbəqələrin $\sim 350^{\circ}\text{C}$ -də bir saatlıq termik dəmlənməsi defekt hallar sıxlığını ən azı iki tərtib azaldır. Gələcəkdə bu təbəqələri legirləməklə onlar əsasında fotovoltaiq çevirici və nazik təbəqəli tranzistor hazırlamaq olar [47, s.870-872; 30, s.1460].



Şəkil 1.3.1. Si tozundan presləmə yolu ilə müxtəlif rejimlərdə hazırlanmış təbəqələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı: 1- $T_{\text{Ar}}=20^{\circ}\text{C}$; 2- $T_{\text{Ar}}=200^{\circ}\text{C}$; 3- alınmış təbəqə Ar-da $T=350^{\circ}\text{C}$, $t=1$ saat dəmlənib [47, s.871].

Tədqiqatlar göstərir ki, Si təbəqəsini formalaşdıran hissəciklərinin orta ölçüsünün azalması udulma əmsalının artmasına səbəb olur. Nanohissəciklərin ölçülərinin kiçilməsi ilə səth halları optik xassələrə daha ciddi təsir edir ki, bu da səthdə nanohissəciklərlə hidrogen və oksigen atomlarının koordinasiya əlaqəsi ilə əlaqəli ola bilər [30, s.1466].

[108, s.70-73] işində 13 atomdan təşkil olunmuş və sıx qablaşdırılmış Si^{13} nanoklasterlərində Si nanohissəciklərinin atom strukturunun optimallaşdırılması, elektron və daşıma xarakteristikasının hesablanması nəticələri verilmişdir.

Göstərilmişdir ki, xarici elektrik sahəsi və Si nanostrukturlarına məxsus yükün qiyməti onların energetik spektrini və kinetik xassələrinin kifayət qədər ciddi dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişikliyin nəticələri cədvəl 1.3.1-də verilib.

Cədvəl 1.3.1

Si 13 klasterinə məxsus əsas energetik xarakteristikalar [108, s.71]

Nano hissəcik	Minimal enerjiyə aid struktur multipletliyi, $2S+1$	Əlaqə enerjisi $E_{el.}$, eV	Dolmuş yuxarı energet. səviyyə. vəziyyəti E_{HOMO} , eV	Yuxarı və aşağı energet. səviyyə. fərqi ΔE , eV
13 Si	1	59,50	-8,46	4,71
13 Si-	2	63,91	-5,08	4,26
13 Si+	2	51,38	-11,37	3,61

Hesablamaların nəticələrinə əsasən demək olar ki, nanohissəciyin yük halının dəyişməsi onun elektron strukturuna ciddi təsir edir. Neytral klasterlə müqayisədə mənfi yüklənmiş nanostrukturun energetik səviyyələri nisbətən yuxarı enerjilərə, müsbət yüklənmiş klasterin energetik səviyyələri isə nisbətən aşağı enerjilərə tərəf yerini dəyişmiş olur. Səviyyələrarası enerji fərqi cədvəldən görüldüyü kimi, yükün işarəsindən asılı olaraq fərqli azalmaya məruz qalır. Nanoklasterlərin yükünün dəyişməsi ilə energetik xarakteristikalarda transformasiya nanohissəciyin metal səthi ilə qarşılıqlı təsirinin təsviri üçün də çox vacibdir. Əgər nanohissəciyin sonuncu, dolmuş enerji səviyyəsi Fermi səviyyəsindən yuxarıda olarsa elektronun metala keçidi və nanohissəciyin müsbət yüklənməsi, yox, əgər dolmuş enerji səviyyəsi Fermi səviyyəsindən aşağıda olarsa elektronun metaldan nanohissəciyə keçidi və sonuncunun mənfi yüklənməsi baş verəcək. Belə proseslərin ehtimalı hissəciklə bərk cisim arasında energetik baryerin hündürlüyü ilə müəyyən olunur. Beləliklə, Si 13 klasterinin energetik xassələrinin analizinə əsasən demək olar ki, onları və oxşar xassəli digər nanohissəcikləri nanoelektronikada birelektronlu cihazlarda tətbiq etmək olar. Yarımkeçirici klasterlərin yükünü və elektrik sahəsini dəyişməklə, yəni modifikasiya etdirməklə onların energetik və kinetik xassələrini idarə etmək olar.

Buradan belə bir fikrə gəlmək olar ki, n-tip və ya p-tip Si nanohissəcikləri ilə alınmış kompozit nümunələri də fərqli elektrik xassələrinə malik olacaqdır.

İonlaşdırıcı şüalanmanın maddənin, o cümlədən silisiumun elektrik xassələrinə təsiri bir çox araşdırmalarda öz əksini tapmışdır [12, s.350-351; 34, s.110-112; 35, s.45]. Təqdim olunan [35, s.45] işində sürətli reaktor neytronları ilə şüalandırılmış və ion implantasiyasına məruz qalmış silisiumun dielektrik xassələrində dozadan və dəmləmə temperaturundan asılı olaraq baş verən dəyişikliklər müqayisəli şəkildə tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ion şüalanması zamanı dielektrik nüfuzluğunda $T=350^{\circ}\text{C}$ temperaturda müşahidə olunan maksimum yüksək dozalarda neytron şüalanması zamanı tamamilə itir ki, bunun da səbəbi 10^{-20}sm^2 dozada şüalandırılan nümunələrdə aşağıstabil defektlərin dəmləmənin təsirindən itməsi və ya strukturunu dəyişməsidir. İkinci fərziyyə, müəlliflərə görə daha etibarlıdır, belə ki, ion implantasiyasından fərqli olaraq neytronla şüalandırılmış nümunələrdə $T=220^{\circ}\text{C}$ və 650°C temperaturunda ionlarla implantasiya olunmuş silisiumda müşahidə olunmayan iki maksimum yaranır. Neytronlarla şüalandırılmış və ion implantasiyasına məruz qalmış bu iki nümunənin dielektrik xassələri arasında fərqlər müəlliflərin fikrinə görə termik dəmləmənin və yüksək temperaturlarda uzunmüddətli şüalanma zamanı defektlərin strukturunun dəyişməsinin (yeni formada qurulmasının) nəticəsidir.

Bu müəlliflər digər bir işdə [34, s.110-112] yüksək temperaturda ionlarla şüalanmaya məruz qalmış silisiumda sıçrayışlı keçiriciliyi öyrənmişlər. 600 keV enerjili Ne^{++} ionları ilə $\sim 1,2 \times 10^{10} \text{ sm}^2$ dozaya qədər şüalandırılmış, müqaviməti $r=0,04 \text{ Om} \times \text{sm}$ olan bor ilə legirlənmiş silisium üçün sabit və dəyişən cərəyanda sıçrayışlı keçiricilik modeli təklif olunmuş və modelin doğruluğu eksperimentlə təsdiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, dəyişən cərəyanın aktiv toplananı tezliyin artması ilə aşağıdakı qanunauyğunluqla artır:

$$j_a = \omega^s \quad (1.3.1)$$

burada, s parametri potensial çuxurda olan yükdaşıyıcının xarici sahənin istiqaməti ilə təyin olunan növbəti sıçrayışının p ehtimalından asılıdır. Əgər $p \ll 1$ şərti ödənərsə $s \sim 2$ olur və p artdıqca s azalır və $p=0,5$ olduqda $s=0$ olur. Yəni, p ehtimalının qiymətindən asılı olaraq s parametri

$$0 < s(p) < 2 \quad (1.3.2)$$

şərtini ödəyən qiymətlər alır. S parametrinin yüksək qiyməti yükdaşıyıcının neytral potensial çuxurlar arasında sıçrayışları zamanı müşahidə olunur ki, bu da dipol yaranması ilə nəticələnir. Dipolun yaratdığı lokal sahə mühitin dielektrik nüfuzluğu böyük olduqda belə xarici sahədən güclü olur. Ona görə də yükün əvvəlki yerinə qayıtması və dipolun itməsi (ləğv olması) ehtimalı $(1-p)$ vahidə yaxın olmalıdır və bu zaman $p \ll 1$ şərti alınır. Müəlliflər göstərir ki, p ehtimalının $0,5-10^{-6}$ arasında dəyişməsi ilə tezlik asılılığında cərəyanın aktiv komponenti həm aşağı həm də yuxarı tezliklər oblastında sabit qalır və tezlikdən asılılıq ancaq kecid oblastında dəyişir.

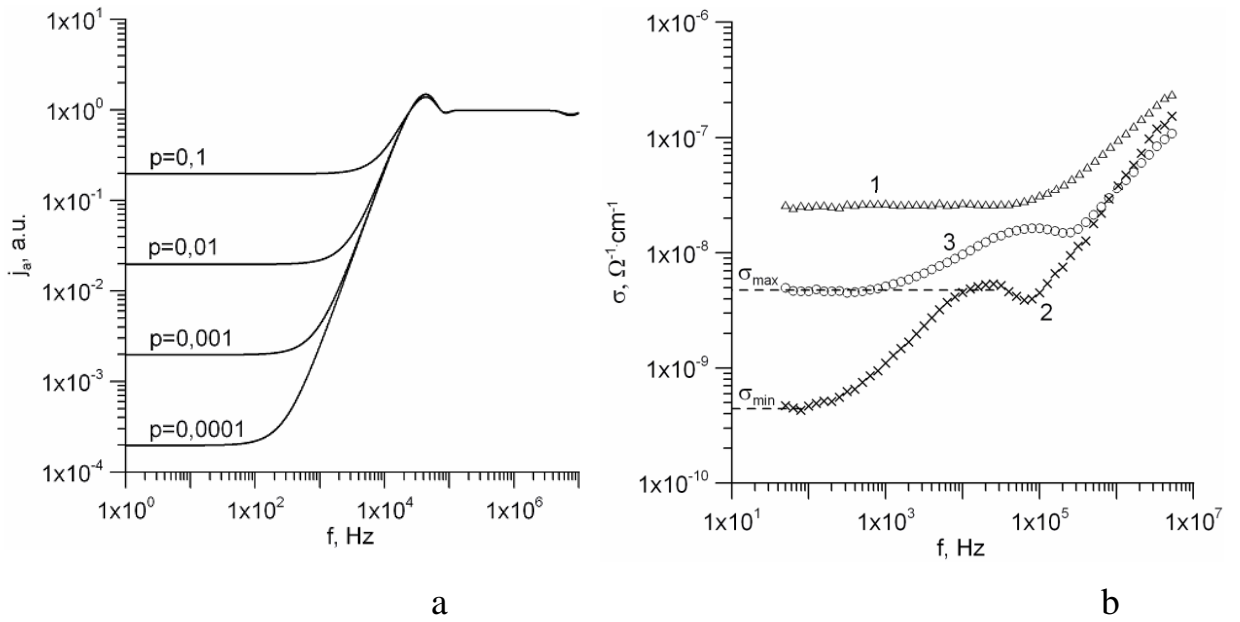
Aşağıdakı şəkildə (Şəkil 1.3.2) müxtəlif temperaturlarda dəmlənmiş Si nümunələrinin xüsusi keçiriciliyinin tezlik asılılığı verilmişdir. Bu asılılıqdan aşağıdakı düsturla sıçrayışların ehtimalı hesablanmışdır:

$$p = \sigma_{\min.} / \sigma_{\max.} \quad (1.3.3)$$

Bu əyriyə məxsus maillər əsasında $s_{\max.}$ əmsalı təyin olunur. Şəkildən görüldüyü kimi, Ne^{++} ionları ilə şüalandırılmış Si nümunələrinin xüsusi keçiriciliyinin tezlik asılılığı ilə hesablamaadan alınmış nəticələr arasında keyfiyyət uyğunluğu olduğu məlum olur. Təqdim olunan işdə göstərilmişdir ki, dəyişən cərəyanda sıçrayışlı keçiriciliyin kompyuter modelləşməsindən alınmış nəticələri həm keyfiyyətə, həm də kəmiyyətə ionlarla şüalandırılmış silisium üçün alınmış eksperimental nəticələri təsdiqləyir.

Başqa bir işdə [12, s.349-351] kiçik dozalarda ^{226}Ra radioizotop mənbəinin gamma şüalanması ($E_\gamma=2.43$ MeV) və betatronunda, sürətlənmiş elektronların

tormozlanmasından yaranan $E_\gamma=25$ MeV enerjili qamma şüalanma ilə məsaməli silisiumun fotolüminessent xassələrinin modifikasiyasının aparılmasının mümkünlüyü göstərilmişdir. Məqsəd qamma şüalanmanın fotolüminessensiyanın effektivliyinə və spektrin maksimumuna məxsus dalğa uzunluğunun yerinə, eyni zamanda kombinasiyon Raman səpilməsi spektrinə təsirini araşdırmaqla məsaməli Silisiumun mikrostrukturunun xüsusiyyətlərini tədqiq etmək olmuşdur.



Şəkil 1.3.2. Cərəyan sıxlığının aktiv komponentinin nəzəri hesablanmış tezlik asılılığı (a) və Ne^{+2} ionları ilə şüalandırılmış silisiumun otaq temperaturunda ölçülmüş $\lg p=f(\nu)$ tezlik asılılıqları (b). Dəmləmə temperaturu: 1-423K; 2-648K; 3- 723K [34, s.110-112]

Bir qisim nümunələrdə (A) məsaməli Si şüalandırılmış altlıqlar üzərində alınıb, digər qisim nümunələrdə şüalandırılmış məsaməli Si şüalanma aparılmayan altlıq üzərinə yerləşdirilib. Şüalanma otaq temperaturunda aparılıb. Hər iki tip nümunələrdə fotolüminessensiyanın tədqiqi spektrdə maksimum intensivliyə məxsus dalğa uzunluğunun qısa dalğalar oblastına tərəf sürüşməsinin və şüalanma effektivliyinin həm altlığın şüalanmasından, həm də məsaməli Si-nin şüalanmasından sonra artdığı müşahidə olunmuşdur. Qamma şüalanmanın təsirindən sonra məsaməli Si-nin

mikrostrukturundakı dəyişikliklərin xüsusiyyətinə əsasən demək olar ki, şüalanma ilə modifikasiyanın səbəbi ilkin məsaməli Si ilə müqayisədə şüalanmış nümunələrdə daha kiçik kristallitlərin yaranmasıdır [12, s.349-351].

[10, s.512, 514] sayılı işdə müxtəlif şəraitdə qamma şüalanmaya məruz qalmış məsaməli silisium nümunələrinin fotolüminessensiya intensivliyinin və İQ udulmanın doza asılılığı tədqiq olunub. Məsaməli silisium nümunələrinin fotolüminessensiya intensivliyinin doza asılılığının qeyri monotonluğu onun oksidləşməsi ilə əlaqəlidir. Məsaməli silisium həm ilkin, həm də şüalandırılmış Si nümunələri əsasında formalaşdırılıb. Ölçmələrin əsas nəticələrindən biri şüalanma dozasının $\Phi < 3 \cdot 10^{19} \text{sm}^{-2}$ şərtini ödəyən qiymətlərdə fotolüminessensiya spektri formasının dozadan asılı olmamasıdır. Bu isə o deməkdir ki, lüminessensiyanı ya müəyyən ölçülərə malik nanostruktur, ya da müəyyən mərkəzlər və ya molekullar yaradır. Şüalanma ya bu mərkəzlərin miqdarını, ya da qeyri taraz yükdaşıyıcıların yaşama müddətinin azalması hesabına şüalanma yaradan rekombinasiya ehtimalının dəyişməsinə səbəb olur. $I_{\max}(\Phi)$ asılılığından, yəni qamma şüalanmanın təsirindən fotolüminessensiyanın intensivliyinin eksponensial olaraq azalması, lüminessensiya mərkəzlərinin destruksiyası ilə əlaqəli olduğunu söyləməyə əsas verir. Bu mərkəzlərin silisiumun səthində ya həcmində yerləşməsi və ya siloksen molekulları ilə əlaqəli olmasını aydınlaşdırmaq əlavə tədqiqatlar tələb edir.

1.4 Polimer-yarımkeçirici kompozitlərinin strukturu və elektrofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri

Əvvəldə də söylədiyimiz kimi, polimer materialların əksəriyyəti aktiv və ya elektroaktiv xassələr nəzərindən yanaşdıqda qeyri aktiv materiallar hesab olunur və onların aktiv xassələr əldə etməsi üçün müxtəlif üsullarla modifikasiya olunması lazım gəlir. Polimerlərin xassələrinin modifikasiya olunması üsullarından biri polimer matrisaya müxtəlif xassəli doldurucuların əlavə olunmasıdır. Doldurucuların və polimer matrisanın xassələrindən, əlaqə tipindən və bu iki komponentin arasında

gərşılıqlı təsir mexanizmindən asılı olaraq bu və ya digər xarakteristikalı yeni bir kompozit material almaq olar [5, s.931; 21, s.52; 56, s.780; 57, s.1154]. Artıq alınmış kompozitlərin müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə əlavə modifikasiyasının aparılması da maraqlı kəsb edən istiqamətlərdən biridir [6, s.1; 24, s.33, 72]. Dispers strukturlu kompozit materiallar bir sıra parametrlərinə: formasına, hissəciklərin ölçüsünə, hissəciyin xüsusi səthinə, hissəciyin matrisada paylanmasına, fazalararası sərhəddin uzunluğuna və hissəciklər arasında orta statik məsafəyə görə xarakterizə olunur. Dispers doldurucuların polimer matrisada paylanmasının əsas xarakteristikası verilmiş həcmdə dispers fazanın həcmi miqdarıdır (φ_m). [96, s.19-23] işində hissəciyin ölçüsündən asılı olaraq xüsusi səthin ($S_{xüs.}$) və həcmi miqdarın φ_m dəyişməsi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, dispers doldurucunun ölçüləri $d > 40$ mkm şərtini ödədikdə φ_m praktiki olaraq hissəciyin ölçüsündən asılı olmur. Hissəciyin ölçüləri azaldıqca onların qablaşma sıxlığı və φ_m parametri, yəni həcmi miqdarı azalır, bu azalma hissəciyin $d < 10$ mkm qiymətindən sonra daha da yeyinləşir. Məlum diametrə malik qeyri məsaməli dispers doldurucuların xüsusi səthinin qiymətini

$$S = K [\sum(W/d)] / \rho \quad (1.4.1)$$

düsturu ilə təyin etmək olar. Burada K - hissəciyin formasını nəzərə alan əmsaldır və sferik zərrəciklər üçün $K=6$, prizmatik zərrəciklər üçün $K=12$, müstəvi şəkilli zərrəciklər üçün isə $K=18$. ρ - doldurucunun sıxlığı, W -doldurucu fraksiyasının kütlə payı, d -doldurucu hissəciyinin orta diametridir. Polimer kompozitlərin formalaşmasını və struktur parametrlərini müəyyən edən fiziki-kimyəvi proseslər əsasında doldurucuları iridispersli ($d \geq 40$ mkm), ortadispersli ($10 < d \leq 40$ mkm), kiçikdispersli ($10 < d \leq 1$ mkm) və ultradispersli ($d < 1$ mkm) olmaqla şərti olaraq dörd qrupa ayırırlar [79, s.15, 36]. Hissəciklərin ölçüyə görə paylanması əyrisindən onların orta ölçüsü müəyyənləşdirilir. Doldurucunun kompozitdə paylanmasının bircinsliyi, onun qablaşdırılma sıxlığı, fazalararası səthin ölçüsü, reoloji və fiziki-mexaniki xassələr

doldurucu hissəciyin ölçü və forması ilə təyin olunur. Kompozitdə doldurucunun həcmi miqdarını (φ_d) aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$\varphi_d = m_d \cdot (\rho_k / \rho_d), \quad (1.4.2)$$

burada m_d – doldurucunun kütlə payı, ρ_k və ρ_d – uyğun olaraq kompozit materialın və doldurucunun sıxlığıdır.

Polimerə doldurucu əlavə edilməsi ilə alınmış kompozitlərin relaksasiya xassələrinin tədqiqi nəticəsində iki şüşələşmə temperaturunun olduğu aşkar olunmuşdur [37, s.10, 11]. Bunlardan biri T_y yumşaq fazanın, digəri T_b bərk fazanın şüşələşmə temperaturunu xarakterizə edir və bərk fazada makromolekulların seqmental mütəhərrikliliyi aşağı olduğundan adətən $T_y > T_b$ şərti doğru olur. Bu iki temperaturun fərqi $\Delta T = T_b - T_y$ polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirindən asılı olur və çox vaxt ayrılıqda bu temperaturları deyil, daha yüksək temperaturlar tərəfə sürüşmüş şüşələşmə intervalı müşahidə olunur. Doldurucuların polimerin mexaniki xassələrinə təsiri ikili xarakter daşıyır: bir tərəfdən doldurucunun daxil edilməsi polimer-doldurucu sərhəddində əlavə gərginliklər-defekt sahələr yaradaraq kompozitin möhkəmliyini azaldır, digər tərəfdən doldurucu zəif adsorbsion əlaqələri və makromolekulların oriyentasiyasını artıraraq ümumilikdə kompozitin möhkəmliyini artırır.

Kompozitlərin modifikasiyası istiqamətində aparılan eksperimental işlər onların dielektrik parametrlərinin bu və ya digər tərəfə dəyişməsinə proqnozlaşdırmaq məqsədi ilə modifikasiyanın nəzəri aspektlərini öyrənmək zərurətini yaratmışdır. [158, s.1688] sayılı işdə bircins ε_2 dielektrik nüfuzluğuna malik matrisaya qeyri-bircins ε_1 dielektrik nüfuzluğuna malik dispers fazanın daxil edilməsi ilə alınmış sistemin effektiv dielektrik nüfuzluğunun kompyuter modelləşdirilməsi aparılmışdır. İşin bir məqsədi doldurucunun həndəsi formasının kompozitin dielektrik xassələrinə təsirinin nəzəri aspektlərini araşdırmaq olmuş, digər məqsəd isə bu iki fazanın fəzada yerləşməsinin kompozitin effektiv dielektrik nüfuzluğuna təsirini aydınlaşdırmaq olmuşdur. Sonda alınmış nəzəri nəticələrin əvvəllər alınmış təcrübi nəticələrlə müqayisəli analizi

aparılmış və parametrlərdə müəyyən xəta daxilində uyğunluq olduğu müşahidə olunmuşdur.

Polimer kompozitlərin dielektrik xassələrinin, ayrıca olaraq effektiv dielektrik nüfuzluğunun dəqiq proqnozunu vermək üçün [156, s.682-683] işində nəzəri üsul işlənmişdir. Bu nəzəriyyəyə əsasən dielektrik nüfuzluğu ε olan mühitdə, dielektrik nüfuzluğu ε_a olan hissəcik öz ətrafında dielektrik nüfuzluğu ε_b olan müəyyən bir oblast yaradır və bu oblast matrisaya daxil edilmiş effektiv mühit kimi qiymətləndirilir. Müəlliflərin dediyinə görə bu oblastın xassələrini öyrənmək üçün vahid bir yanaşma mövcud deyil və bu xassələri eksperimental olaraq öyrənmək çox çətinidir. Müəlliflər tərəfindən ε , ε_a və ε_b parametrlərini əlaqələndirən müxtəlif düsturlar alınmışdır.

Hissəciklərin morfolojiyasını (hissəciklərin ölçüsünü, formasını və fəzada təşkilatlanmasını və ya strukturunu) nəzərə alan bu nəzəriyyə sonda aşağıdakı ifadəyə gətirmişdir:

$$\varepsilon = \varepsilon_B \left[1 + \frac{f_A (\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B + n(1 - f_A)(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \right] \quad (1.4.3)$$

Burada $f_a = a^3/b^3$ – dolma spektri adlanır (a - daxili sferanın radiusu, b - xarici sferanın radiusu), n -hissəciyin formasını nəzərə alan faktordur. Təklif olunan modelə uyğun bu düsturu ancaq nanoölçülü hissəciklərlə alınmış kompozitlərə tətbiq etmək məsləhətdir. İşdə əldə edilmiş nəzəri nəticələr ilə epoksid / PbMgN-PbT əsaslı kompozit təbəqəsinin dielektrik nüfuzluğu üçün alınmış eksperimental nəticələr arasında aparılmış müqayisəli analiz nəzəri və eksperimental qiymətlərdə xətanın 5% ətrafında olduğunu göstərmişdir.

Növbəti bir müəllifin elmi işlərində doldurucunun forması və matrisada sahəyə nəzərən istiqamətlənməsinin elektrofiziki xassələrə təsiri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, doldurucunun forması, tətbiq olunan elektrik sahəsinə nəzərən istiqamətlənməsi və dielektrik parametrləri kompozit materialın ümumi dielektrik

nüfuzluğuna və keçiriciliyinə ciddi təsir edir. Göstərilmişdir ki, doldurucunun mərkəzi ilə üst qatının keçiriciliyi arasında $\sigma_1 > \sigma_2$ şərti ödənərsə tezlik asılılığında iki dielektrik itki prosesi müşahidə olunur. Keçiricilik fərqi böyük olduqca relaksasiya tezlikləri biri birindən daha çox fərqlənir. σ_1 artdıqca, ν_2 daha yuxarı tezliklərə, azaldıqca isə aşağı tezliklərə tərəf yerini dəyişir [120, s.326, 332].

Müəllif digər işində laylı sferoid şəkilli doldurucu ilə alınmış radiouducu xassəli kompozitlərin kompleks dielektrik nüfuzluğunun nəzəri hesablanmasını vermiş və göstərmişdir ki, maksimal udmaya məxsus tezliyi sferoidal doldurucunun və örtüyünün keçiricilik və qalınlığını seçməklə idarə etmək olar. Alınmış nəzəri nəticələrin volframla örtülmüş narın şüşə şarların parafin mumunda qarışığından alınmış kompozitlərin dielektrik relaksasiyasının nəticələri ilə müqayisəsini aparmaqla onlar müəyyən xəta daxilində doğru olduğu göstərilmişdir [149, s.703].

Polimer-yarımkeçirici əsaslı kompozitlər üzrə çoxlu sayda ədəbiyyat mənbələrinin olmasına baxmayaraq, araşdırmalarımız polimer-silisiyum kompozitləri üzrə elmi ədəbiyyat mənbələrinin çox az sayda olduğunu ortaya çıxardı. Onlardan bir neçəsini diqqətinizə təqdim edirik. [109, s.1788] işində kimyəvi quruluşu aşağıda verilmiş polisiloksan kauçukunun məhlulu ilə ölçüləri $d < 100 \mu\text{m}$ olan Si hissəcikləri qarışığının şüşə lövhələrlə Al folqa arasında sıxılaraq və qurudularaq formalaşması əsasında alınmış polisiloksan-Si kompozitləri tədqiq olunmuşdur. Polisiloksanın kimyəvi strukturu aşağıdakı kimidir:



Polisiloksan əsasında alınmış kompozit sistemində müəllif polimer makromolekullarının bir- biri ilə qarşılıqlı təsir enerjisi $-E_{11}$, Si hissəciklərinin bir- biri ilə qarşılıqlı təsir enerjisi $-E_{22}$, polimer makromolekullarının Si hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsir enerjisinin $-E_{12}$ olduğunu qəbul edərək mükəmməl xarakteristikali polimer kompozitin alınması üçün

$$E_{12} > E_{11} \quad (1.4.5)$$

şərtinin ödənməsinin vacibliyini vurğulanmışdır .

Müəllif göstərir ki, Efros və Şklovskinin axma (protekaniya) nəzəriyyəsinə görə [115, s.401] kompozitlərin elektrik keçiriciliyi σ nəzəri olaraq aşağıdakı kimi təyin oluna bilər:

$$\sigma = \sigma_d (\varphi - \varphi_c)^\mu \quad (1.4.6)$$

burada, φ – doldurucunun həcmi miqdarı; φ_c – axma sərhəddinin başladığı həcmi miqdar; σ_d – doldurucunun elektrik keçiriciliyi; μ – 1,5-2 aralığında olan kritik indeksdir. İşdə nümunələrin elektrik keçiriciliyi və VAX, EPR və tam daxili qayıtma spektrləri tədqiq edilmiş və çox maraqlı nəticələr alınmışdır. Göstərilmişdir ki, polimer kompozitdə doldurucunun səthi spesifik polimer layı ilə örtülmüşdür və bu hissəciklər arasındakı lay ilk əvvəl kompozitin elektrik xassələrini müəyyən edir. Kompozitlərdə axma sərhəddini müəyyələşdirərkən nəzəri və eksperimental tədqiqatların nəticələrində fərqin olması da bu layın varlığı ilə izah olunur. Bu materialların nisbətən yüksək elektrik keçiriciliyi ilə deformasiya xassələrinin saxlanması onların müxtəlif perspektiv tətbiq imkanlarından xəbər verir [109, s.1788-1790].

Polimer-Si kompozitlərinin tədqiqi istiqamətində olan elmi işlərdən biri də [7, s.3-6] sayılı işdir. İşdə polipropilen-Si kompozitlərinin VAX-na baxılmış, onlarda elektrik keçiriciliyi və yükdaşınma mexanizmləri tədqiq edilmişdir. Kompozitlərin ölçüləri 1-30 mkm ətrafında dəyişən və maksimumu $d=5$ mkm ətrafına düşən Si hissəciklərinin polipropilenlə birgə polimerizasiyası yolu ilə alınmışdır. Tədqiqat üçün iki növ nümunə alınmışdır:

1. Nümunələrin alınma və termik presləmə prosesi havada, adi şəraitdə aparılıb.
2. Alınma və termik presləmə prosesində havanın oksigeni ilə əlaqə aradan qaldırılıb və ya proses argon mühitində aparılıb.

Kompozit nümunələrinin tərkibində Si hissəciklərinin miqdarı cəkiyə görə 30-86% ətrafında dəyişib. Hər iki nümunə və preslənmə ilə alınmış Si tabletinin Volt-Amper Xarakteristikasının müqayisəsinə əsasən deyə bilərik ki, nümunələrdə I tip

nümunələr üçün cərəyanın gərginlikdən asılılığı $I \geq U^3$, ikinci tip nümunələr üçün $I \geq U^2$ qanunauyğunluğu ilə dəyişdiyi halda, Si tabletində xətti qanunauyğunluqla dəyişir. Bu üç nümunədə VAX-ın belə dəyişməsinə, cərəyanın temperatur və müqavimətin konsentrasiyadan asılılığına əsasən müəlliflər belə nəticəyə gəlir ki, Si hissəcikləri arasında keçiricilik cərəyanı onları əhatə edən fazalararası layın xarakteri və ölçüləri (qalınlığı) ilə müəyyən olunur. Bu istiqamətli elmi işlərdən biri də [124, s.165] sayılı işdir. Müəlliflər bu işdə (baryer) qismi elektrik boşalmalarının kompozitin elektrofiziki xassələrinə təsirinə baxmış və elektrik boşalmalarının təsir müddəti artdıqca xüsusi elektrik müqavimətinin azaldığını, dielektrik nüfuzluğunun qiymətinin isə artdığını müşahidə etmişlər. Bunun səbəbi kimi qismi boşalmaların təsirindən injeksiya olunmuş yüklərin konsentrasiyanın artması və nəticə olaraq fazalararası polyarlaşma qabiliyyətinin yaxşılaşması göstərilmişdir.

Digər müəlliflər [44, s.934] polyar və qeyri polyar polimerlərlə yarımkeçirici əsaslı kompozitlərin elektroaktiv xassələrindən varistor effektinin formalaşması mexanizmi tədqiq edilmişdir. Varistor tətbiq olunan gərginlikdən asılı olaraq müqavimətini qeyri xətti dəyişən aktiv elementdir. Yarımkeçirici doldurucu qismində silisium (Si) və germaniumdan (Ge) istifadə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, polimer/yarımkeçirici kompozitlərində varistor effekti yükdaşıyıcıların fazalararası sərhəddən tunel keçiriciliyi nəticəsində baş verir. Bu keçiriciliyin parametrləri tətbiq olunan gərginlikdən, sistemin temperaturundan doldurucunun həcmi miqdarı və dispersliyi ilə yanaşı həm də kompozit komponentlərinin dielektrik nüfuzluğundan asılıdır.

Bu müəlliflərdən bəzilərinin başqa işlərində [113, s.44; 45, s.87] isə polimer-yarımkeçirici kompozit sistemlərinin pyezorezistiv xassələri tədqiq edilmiş, göstərilmişdir ki, bu xassələrin də formalaşdırılmasında fazalararası sərhəddə gedən proseslər əsas rol oynayır.

Orqanik optoelektronikanın perspektivli və sürətlə inkişaf edən istiqamətlərindən biri də lüminessent xassəli polimer əsaslı nanokompozitlərin yaradılması və tədqiqidir. Müəlliflər göstərmişlər ki, kompozitdə ZnS örtüklü CdSe nanohissəciklərinin ölçüsünü 3,2nm-dən 5,8 nm-ə qədər dəyişməklə

elektrolüminessensiya maksimumunu 540 nm – 635nm aralığında nizamlamaq olar. Kvant nöqtələrinin örtüyünün qalınlığını artırmaqla işıq diodunun xarici kvant effektivliyini yaxşılaşması imkanı yaranır [122, s.123].

Məqsədi işıqlanma diodları üçün nazik təbəqəli aktiv polimer-silisiyum əsaslı kompozitlərin yaradılmasına və onların elektrik və lüminessent xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuş [5, 931-932, 935] sayılı elmi iş kifayət qədər maraq kəsb edir. Müəlliflər iki növ kompozit tədqiq etmişlər: birinci halda poliepoksipropilkarbazol (PEPK) polimeri nano-Si hissəcikləri ilə dispersləşdirilmiş, ikinci halda tərkibinə sintez zamanı Si atomları daxil edilmiş xətti karbazol tərkibli poliorqanosiloksan (KTPO) polimeri istifadə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, həm karbazol tərkibli polimer təbəqənin, həm də onlar əsasında kompozitlərin VAX-1 tətbiq olunan potensialın həm müsbət, həm də mənfi qiymətlərində qeyri xətti və qeyri simmetrikdirlər. Bu onları nisbətən simmetrik xarakterli VAX-1 olan və monomerində Si atomu yerləşən poliorqanosiloksandan fərqləndirir. Bütün hallarda VAX gərginliyin müxtəlif intervallarına uyğun üç maıldən ibarət, $I(U) \sim U^p$ kimi üstlü funksiya ilə təsvir olunur və həcmi yüklər tərəfindən məhdudlaşdırılmış cərəyan (rusca, ТОПЗ - ток, ограниченный пространственным зарядом) mexanizmini xatırladır. Birinci tip nümunələrdə cərəyanın yüksək olmasının səbəbi elektrodlardan injeksiya və fazalararası sərhəddən perkolyasion yükdaşınmasıdır. Hər iki kompozit lüminessent xassələrinə görə biri birinə oxşardır. Alınmış nəticələr nanohissəcik əlavə edilməsi ilə alınmış kompozitlərdə polimerlə nanohissəcik arasında yük daşınmasının olduğunu söyləməyə əsas verir. KTPO əsaslı nümunələrdə isə polimer zənciri ilə kimyəvi əlaqədə olan Si arasında yükdaşınmasına səbəb olan zəncirlərarası komplekslər yaranır və bu da müşahidə olunan nəticələrin alınmasına səbəb olur.

Daha bir elmi işdə [119, s.284] günəş enerjisi çeviricilərində istifadə üçün perspektivli olacağını nəzərə alaraq yarımkeçirici polimerin yüksək optik udulmasını və silisiyum doldurucusunun elektron xassələrini özündə birləşdirən hibrid kompozitin nazik təbəqələrini tədqiq etmişlər. Donor qismində yarımkeçirici polivinilkarbazol PVK və akseptor qismində silisiyum nanoborucuqları Si əsasında böyükölçülü fotoqalvanik heteroqəçidlərdən ibarət kompozit materialların UB spektroskopiyası və

fotolüminessent xassələri doldurucunun konsentrasiyasından asılı olaraq öyrənilmişdir. Kompozitlər PVK və Si qarışığının həlledicidə məhlulunun cilalı səthə tökülməsi üsulu ilə alınmışdır. Kompozitlərin fotolüminessensiya spektroskopiyası üsulu ilə işıqın təsirindən yükdaşıyıcılar cütünün effektiv ayrılmasına səbəb olan Si nanoborucuqlarının kritik konsentrasiyasının ~10 kütlə % miqdarında olduğu aşkar edilmişdir. Göstərilmişdir ki, Si nanoborucuqları fotoqalvanik qurğularda yük daşınmasını yaxşılaşdırır və yükün effektiv yığılmasını təmin edə bilər.

Polivinil spirti polimeri matrisasında CdS, CuS və NiS kimi metalsulfid birləşmələri sintez olunmuş və alınmış nazik təbəqələr İQ və Raman spektroskopiyası və rentgen-faza analizi üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Alınmış spektrlərin analizi polivinil spirtində polimer zəncir strukturlu kadmium sulfidinin yarandığını söyləməyə əsas vermişdir. CdS birləşməsinin yaranması zamanı Cd²⁺ ionları PVS-in hidrosil qrupları ilə koordinasiya əlaqəyə girərək sistemdə diffuziya proseslərini cətinləşdirir ki, bu da kristallik fazanın formalaşmasına mane olur və nəticədə polimer matrisada CdS zəncirvari strukturu formalaşır [89, s.1221]. Mis və nikel əsasında da oxşar materialların alınması imkanı müzakirə olunmuş və ətraf mühit ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olan keçirici atomlardan təşkil olunmuş zəncirvari quruluşlu polimer sulfid sistemlərindən ifrat keçiricilik kimi qeyri-adi elektrik xassələrinin gözlənilməsi fərziyyəsi irəli sürülmüşdür. Belə materiallar gələcəkdə elektron cihazların yaradılmasında istifadə oluna bildiyindən onları perspektivli hesab etmək olar [89, s.1221].

Digər müəlliflər [23, s.100; 126, s.184-186] müxtəlif tip keçiriciliyə malik nanohissəciklərin (p- Cu₂S və n-CdS) qarışığından alınmış, yeni nanoheterogen materialın optik və elektrofiziki xassələrini tədqiq etmiş və bu materialların fotovoltaika və fotonikada istifadə perspektivlərini araşdırmışlar. Göstərilmişdir ki, iki növ nanohissəciyin qarışığı əsasında alınmış kompozitlərin optik udulma və fotolüminessensiya kimi optik xassələri ayrı-ayrılıqda komponentlərin xassələrindən çox fərqlənir. Nanoheterogen materiallarda yüklərin fotogenerasiya xüsusiyyətlərini təsvir edən və nanohissəcik qarışıqlarının optik xassələrinin xüsusiyyətlərini qismən izah edən model təklif olunmuşdur. Müəlliflər p- və n- tip nanohissəciklərin

strukturda müxtəlif cür yerləşməsinə manipulyasiya etməklə, qeyri-standart optik və elektrofiziki xassələrə malik yeni materialların yaradılması imkanlarını nümayiş etdirmişlər.

Qarışıqda konsentrasiyaları və müxtəlif tip nanohissəciklərin paylanma konfigurasiyasını dəyişməklə qeyri-standart udulma əmsalı və qadağan olunmuş zonasının eni olan materiallar almaq imkanı yaranır. Belə ki, bu materiallarda nanodomenlərin ölçüləri işıq dalğasının uzunluğundan əhəmiyyətli dərəcədə kiçik olduğundan, işıq belə mühitdən sərhəddə səpilmədən, yəni bircins mühitdən keçdiyi kimi keçməlidir. Nanohissəciklərin qarışığının fraktal p-n - keçid halında volt-ampere asılılıqlarının diod xarakteri belə sistemlərin fotovoltaykada istifadə imkanlarını nümayiş etdirir. Belə nanoheterogen sistemlərin daha yaxşı öyrənilməsi həm fundamental baxımdan, həm də fotonikada və fotovoltaykada, 3-cü nəsillə fotoçeviricilərin yaradılması baxımından perspektivli görünür [23, s.100; 126, s.184-186].

Oxşar tədqiqatlar nikel (Ni) nanotozu ilə modifikasiya edilmiş polivinilidenftorid (PVDF) əsaslı kompozitlərlə də aparılmış, dielektrik nüfuzluğunun və dielektrik itkilər bucağı tangensinin temperatur, tezlik asılılıqları, elektrik möhkəmliyinin və üst molekulyar quruluşun tədqiqatının nəticələri təsvir edilmişdir [21, s.52]. Qeyd olunmuşdur ki, nikel nanohissəciklərinin polivinilidenftoridə daxil edilməsi süni struktur əmələ gətirmə mərkəzlərinin əmələ gəlməsi səbəbindən sferolitlərin ölçülərinin kiçilməsinə, polimerin nizamlı üst-molekulyar quruluş əldə etməsinə və şüşələşmə temperaturunun dəyişməsinə səbəb olur. Üst molekulyar strukturun dəyişməsi kompozit polimer materialların (KPM) elektrofiziki xassələrinə və zəif elektrik sahələrində keçiriciliyin aktivləşmə enerjisinə təsir edir və keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi ilə kompleks dielektrik keçiriciliyinin qiymətinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Tərkibində nikelin optimal konsentrasiyasının 0,1-0,5 çəki % aralığında olduğu PVDF əsaslı KPM-lər tezliyin 10^3 - 10^6 Hz və temperaturun 273-373 K diapazonunda işləyə bilən, yüksək xüsusi akkumulyasiya enerjisinə malik perspektiv materiallardır [21, s.52].

Müəlliflər digər bir işdə [46, s.103] doldurucunun miqdarının kompozitin xüsusi həcmi müqavimətinə ρ təsirini tədqiq etmişlər. İYMPE və toz halında olan misin (Cu) mexaniki qarışığından qızdırılaraq, presləmə üsulu ilə polimer kompozit nümunələr hazırlanmışdır. Bütün dielektriklər, o cümlədən İYMPE üçün temperaturun artması ilə keçiriciliyin artması xarakterikdir. Polimerə Cu tozunun əlavə edilməsi elektrik keçiriciliyinin çox zəif artmasına səbəb olur. Bunun səbəbi İYMPE polimerinə Cu hissəciklərinin əlavə edilməsi zamanı elektrik keçiriciliyinin misə məxsus elektron mexanizminin polimerin ion mexanizmi ilə toplanmasıdır. Otaq temperaturunda misin həcm faizinin artması ilə kompozitin müqavimətinin azalmasının səbəbi də elə budur. Temperaturun artması ilə polietilenin elektrik keçiriciliyi, makromolekulların yürüklüyünün artması hesabına artmağa başlayır. Kompozitə baxdığımızda misin elektrik keçiriciliyi, makromolekulların yürüklüyünün hesabına baş verən artımı azaltmağa çalışır. Misin həcmi nə qədər çox olsa, sistemin elektrik keçiriciliyinə misin elektron keçiriciliyinin payı da o qədər çox olacaq, ona görə də, $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığının bucaq əmsalı ümumilikdə kiçilmiş olacaq.

Beləliklə, polimerlərə doldurucu əlavə edilməsi ilə aparılan modifikasiya prosesləri fazalararası qarşılıqlı təsirin xarakteri ilə çox sıx əlaqəlidir. Elmi ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, müxtəlif matrisa və doldurucular üçün fazalararası qarşılıqlı təsirin xassələrinin təyini bu gün də həll olunmamış olaraq qalır və təklif olunan nəzəri modellər bir çox müşahidə olunan effektləri tamamilə izah edə bilmir. Yeni materialların yaradılması istiqamətində aparılan elmi tədqiqat işləri arasında mövcud materialların kimyəvi və fiziki xassələrinin müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə dəyişdirilməsi (modifikasiya edilməsi) istiqamətində araşdırmaların xüsusi çəkisinin daha yüksək olduğunu görürük. Termik işlənmə yolu ilə yarımkeçirici materialların xassələrinin stabilləşdirilməsi məsələləri elmi ədəbiyyatda geniş yer almışdır. Aşağıda təqdim edəcəyimiz elmi ədəbiyyatın icmalı polimer əsaslı kompozit materialların ionlaşdırıcı radiasiyanın köməyi ilə modifikasiyasına həsr olunub.

Yuxarıda adını çəkdiyimiz istiqamətdəki araşdırmalardan biri ASPE, PP, etilen –propil-dien monomeri (EPDM) ilə SiO₂ nanohissəcikləri əsasında alınmış

nanokompozitlərin elektrik xassələrinə müxtəlif dozada qamma şüalanmanın təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuş işdir [133, s.6]. Bilirik ki, kompozitlərin funksional xarakteristikası polimerin kimyəvi strukturundan və doldurucunun tərkibindən çox güclü asılıdır və bu işdə də SiO_2 nanodoldurucusunun konsentrasiyasının, şüalanma dozasının və polimerlərin strukturunun nanokompozitin elektrik keçiriciliyinə təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərir ki, poliolefin- SiO_2 nanokompozitləri üçün doldurucunun konsentrasiyası, şüalanma dozası və matrisanın strukturundan asılı olaraq alınmış nümunələr müxtəlif elektrik, kimyəvi və termik xassələrə malik olur. İlkin və (20 və 50 kQr dozada) şüalandırılmış EPDM polimerinin və EPDM- SiO_2 kompozitlərinin (2 və 5 kütlə %) absorpsiya cərəyanları qiymətinin müqayisəsi polimerlərin kompozitlərə nisbətən daha yüksək qiymətə malik olduğunu göstərir. Bu güman ki, kompozitlərdə absorpsiya cərəyanının polyarizasiya və həcmi yüklərdən ibarət toplananlarının kiçik qiymət alması nəticəsində baş verir ki, onun da səbəbi nanostrukturlaşma və qamma şüalanma nəticəsində yaranan sərbəst radikallar və yükdaşıyıcıların mütəhərriqliyinin azalmasıdır. Belə kompozitlərdən radiasiya qurğularında (sürətləndiricilər, nüvə reaktorları) xarakteristikaları yaxşılaşdırılmış izolyasiya materialı kimi istifadə etmək olar [133, s.6].

Digər müəlliflər [136, s.402] p-tip silisium karbidin (SiC) üzərində polianilin (PANi) təbəqəsinin formalaşdırılması ilə yaradılan heterokeçidlərin kifayət qədər yaxşı elektrik xassələrinin olduğunu göstərmişlər. İki tip silisium karbid (4H-SiC və 6H-SiC) əsasında formalaşdırılmış heterokeçidlərin elektrik xassələri 20-430K intervalında ölçülmüş VAX və dielektrik parametrlərinin tezlik asılılıqlarına görə öyrənilmişdir. İlkin və qamma şüalanmaya məruz qalmış nümunələrin nəticələrinin müqayisəsi SiC/PANi əsasında geterostrukturların qamma şüalanma detektorları kimi istifadə imkanlarının olduğunu nümayiş etdirmişdir. Belə ki, ilkin və şüalandırılmış nümunələrin VAX-nı müqayisə edərək sürüşmə gərginliyinin qiymətinə və impedans spektroskopiyasının nəticələrinə görə detektorun dərəcələmə əyrisini almaq olar [136, s.402].

Başqa müəlliflər optik kabellərdə müdafiəedici örtük kimi istifadə olunan PE, PP və onların qarışığından ibarət polimerlərin şüalanmadan sonra fiziki-mexaniki

parametrlərində baş verən dəyişiklikləri öyrənmişlər. Bildiyimiz kimi polimerlərin ionlaşdırıcı şüalarla işlənməsi zamanı biri birinə əks olan iki proses-polimerin dağılmasına səbəb olan destruksiya və polimerin zəncirləri arasında eninə əlaqələrin yaranmasına səbəb olan tikilmə prosesləri gedir. Destruksiya zamanı C-H və C-C əlaqələrinin qırılması və destruksiya məhsulları ilə atmosferin komponentləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində polimer səthinin oksidləşməsi və köhnəlməsinə səbəb olan proseslər müşahidə olunur. Hər iki polimerin şüalandırılması zamanı səthdə C-C əlaqələri yaranaraq polimerin strukturlaşması və səthi fəza torunun yaranması ilə nəticələnən tikilmə proseslərinin, həcmdə isə destruksiya proseslərinin üstünlüyü ilə rastlaşırıq [33, s.11].

Qamma şüalanmanın PE, PP və PA (poliamid) ilə hopdurulmuş şüşəlif parça əsaslı kompozitlərə təsiri (PKM) tədqiq olunmuşdur. Bu kompozitlərə kiçik dozalar intervalında şüalanmanın təsirinin tədqiqi zamanı iki əks effekt müşahidə olunur:

1. PE matrisa əsaslı şüşəplastik PKM-ların mexaniki xassələrinin kəskin möhkəmlənməsi;
2. PA matrisa əsaslı şüşəplastik PKM- ların dartılaraq qırılma möhkəmliyinin kəskin aşağı düşməsi. Bu effektlərdən birincini polimer əsaslı şüşəplastik PKM-ların radiasiya ilə modifikasiyası kimi, ikincisini isə onların radiasiyanın təsirindən destruksiyası kimi qəbul edə bilərik. 1 və 2 effektlərinin izahını şüşəplastik doldurucunun mexaniki və termik təbiətli qalıq daxili gərginliklərində axtarmaq lazımdır. Tədqiqatlar göstərir ki, şüşəplastik doldurucu ilə matrisa arasında adqezion yapışmanın möhkəmliyi artdıqca materialın möhkəmliyi də artır, lakin uyğun olaraq kompozitin fazalararası sərhəddində lokallaşan termik xarakterli daxili gərginlik də artmış olur. Qeyri polyar PE matrisa halında komponentlərarası fiziki qarşılıqlı təsir zəif olduğundan termik gərginlik möhkəmlik xassəsinin formalaşmasında nəzərəçarpacaq dəyişiklik yaratmır. Qamma radiasiyanın təsiri isə liflərlə matrisa arasındakı fazalararası sərhəddə amorf-kristallik strukturu və relaksasiya xassələrini optimallaşdıraraq 1 saylı effektin yaranmasına, yəni matrisa ilə şüşə liflərin səthi arasında kimyəvi rabitələrin güclənərək kompozitin mexaniki möhkəmliyinin artmasına səbəb olur [98, s.511].

Beləliklə, polimerlərin və polimer əsaslı kompozitlərin elektrofiziki xassələrinə γ -radiasiyanın təsiri mövzusu ətrafında aparılan ədəbiyyat axtarışı əsasında hazırlanmış icmalın nəticəsinə görə deyə bilərik ki, nanokompozit materiallara şüalanmanın təsiri çox az tədqiq olunan bir elm sahəsidir və bu istiqamətdə işlər hələ də aktuallığını saxlayır. Aparılan tədqiqat işləri əsasən müxtəlif növ polimerlərin, onlar əsasında kompozitlərin radiasiya fizikası və kimyasını əhatə edir. İonlaşdırıcı radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozitlərin fiziki (mexaniki və istismar) xassələrinə, elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinə təsiri çox az öyrənilməklə aktuallığını saxlayır.

II FƏSİL. POVINİLİDENFTORİD-Sİ KOMPOZİTLƏRİNİN ALINMA METODİKASI VƏ TƏDQIQAT ÜSULLARI

2.1 Polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) və onun əsasında silisiumun (Si) nano- və mikro ölçülü hissəcikləri ilə kompozitlərinin alınma metodikası.

Hal hazırda polimer kompozit materialların (PKM) alınmasına və tədqiqinə həsr olunmuş elmi ədəbiyyatın təhlilini aparsaq onların əsasən konstruksiya təyinatlı və aktiv xassəli olmaqla iki qrupa bölündüyünün şahidi olarıq. Konstruksiya təyinatlı kompozit materialların elmi işlənməsi zamanı qarşıya qoyulan əsas məqsəd onların fiziki-mexaniki xassələrinin kompleks şəkildə yaxşılaşdırılması olur. Bu məqsəd polimer matrisaya möhkəmləndirici kimi həm lifli doldurucuların, həm də zərif dispers doldurucuların: doğranmış şüşə liflərin, aerosilin, nanokarbon lif və borucuqlarının və s. daxil edilməsi ilə əldə olunur. Aktiv xassəli PKM yaradılarkən isə dolduruculardan adətən materiala yüksək mexaniki xassələrlə yanaşı həm də arzu olunan elektrofiziki, termik, sensor, foto, lüminessent və başqa aktiv xassələri vermək üçün istifadə edilir. Bu halda, doldurucu hissəcikləri polimer matrisada bu və ya digər qayda ilə paylanır.

Polimer kompozit materialların (PKM) strukturuna və doldurucu komponentinin matrisada paylanma xarakterinə görə onları matrisa sistemləri, statistik qarışıq və strukturlaşmış kompozitlər kimi müxtəlif siniflərə bölmək olar (Şəkil 2.1.1). Matrisa sistemində doldurucu hissəcikləri polimerin həcmində nizamlı şəkildə paylanmış olur (a), statistik sistemdə doldurucu matrisada xaotik olaraq paylanır və qeyri nizamlı struktur formalaşdırılır (b). Doldurucunun zəncirvari (c) və iki tip doldurucudan birinin digərinin səthində matrisada həcmi paylanması (d), hər iki komponentin nümunənin səthində laylı paylanması (e) əsasında və onların matrisanın həcmində xaotik paylanması nəticəsində alınmış strukturlarını (f) strukturlaşmış kompozitlər sistemi adlandırmaq olar [84, s.11-13; 114, s.6-8].

Bu dissertasiya işində qarşıya qoyulan məqsəd polyar polimerlərdən olan polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) (F2-M) ilə ölçüləri 50 nm və 50 mkm həddində olan nano, və mikro-Si hissəcikləri (dənəcikləri) əsasında müxtəlif üsullarla alınmış P(VDF-TeFE)/ Si kompozitlərinin elektrofiziki və aktiv xassələrinə ionlaşdırıcı şüaların təsirini tədqiq etmək, alınmış nəticələrin təhlilinə əsasən modifikasiya parametrlərini müəyyənləşdirmək olmuşdur. Biz PKM nümunələrinin alınması zamanı müxtəlif üsullar dedikdə aşağıdakıları nəzərdə tuturuq:

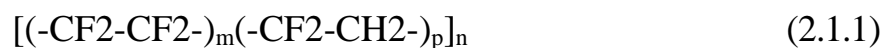
- Kompoziti təşkil edən komponentlərin müəyyən həcm nisbətində narın dənəciklərinin mexaniki qarışığının matrisanın ərimə temperaturunda termik preslənməsi ilə nümunələrin alınması
- Polimerin həlledicidə məhluluna nano,- və mikro-Si hissəciklərinin əlavə edilərək qarışdırılması ilə alınmış məhlulun nazik təbəqə şəklində Petri qablarına tökülərək həlledicinin buxarlanması yolu ilə kompozit sisteminin formalaşması və qurudulmuş sistemdən alınacaq nümunələrin mükəmməlliyini təmin etmək üçün termik preslənmə üsulu ilə nümunələrin alınması

Birinci tip kompozitlərin alınması zamanı müəyyən həcm nisbətində, əvvəlcədən çəkilib səliqə və təmkinlə qarışdırılmış komponentlər matrisanın ərimə temperaturundan bir qədər yüksək temperaturda termik presslənmə yolu ilə alınıb. Nümunələr iki Al və ya poliamid təbəqə (folqa) arasında bərabər paylanmış komponentlər qarışığının $t=5$ dəqiqə ərzində, $P=10$ MPa təzyiq altında, $T=473K$ temperaturda termik preslənməsi yolu ilə alınmış və nümunə presdən çıxarılaraq buzlu suda soyudulmuşdur. Kompozit nümunələrinin qalınlığı istifadə olunan araqatın qalınlığı ilə müəyyən olunur və doldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq 100 mkm-lik araqat istifadə edildikdə ~100-130 mkm intervalında dəyişir.

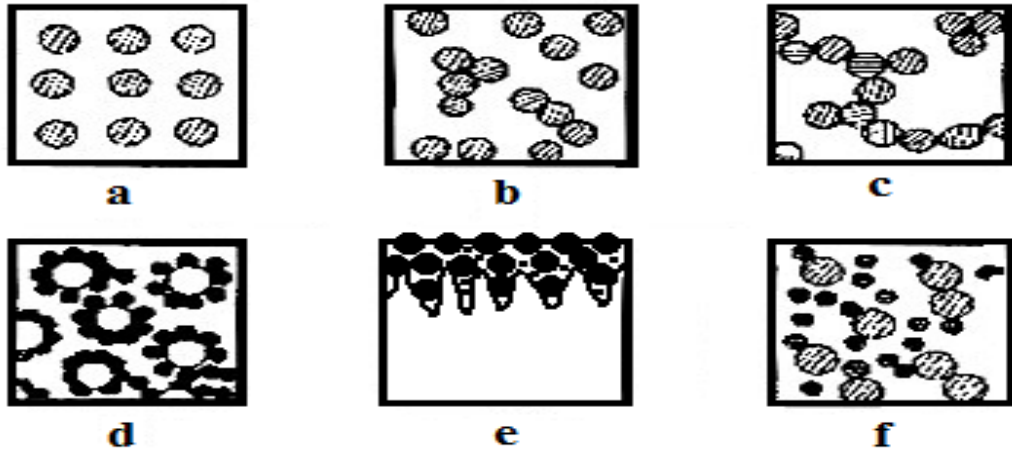
İkinci tip nümunələrin alınması zamanı P(VDF-TeFE) poroşokunun asetonda və ya dimetilsulfoksiddə lazım olan qatılıqda məhlulu bircinslik təmin olunana qədər maqnit qarışdırıcısında qarışdırılaraq hazırlanır. Sonra bu məhlula əvvəlcədən az miqdarda həlledicidə isladılmış və yaxşıca qarışdırılmış Silisium tozunun həlledicidə məhlulu əlavə olunur və sistem otaq temperaturunda, qapalı qabda əvvəlcə 30

dəqiqəyə qədər “Vortex-6” markalı vibrostendin köməyi ilə, sonra isə bir saata qədər maqnit qarışdırıcısında nisbi bircinslik əldə edilənə qədər qarışdırılır. Oxşar üsulla PVDF/SiO₂ kompozit nümunələrinin alınması morfolojiya və strukturunun tədqiqi məsələlərinə [137, s.19-30] sayılı işdə baxılmışdır. Alınmış məhlul tərkibdə qalmış iriölçülü aqlomeratların çökdürülərək kənarlaşdırılması məqsədi ilə saxlanmaya qoyulur. Müəyyən vaxtdan sonra bu məhlulun səthindən götürülmüş bir hissəsi, əvvəlcədən hazırlanmış Petri qablarına tökülərək qurudulmağa qoyulur. Sonra bu qurudulmuş nümunələrdən struktur defektlərini aradan qaldırmaq üçün matrisanın ərimə temperaturuna yaxın temperaturda termik presslənmə yolu ilə kompozit təbəqələri alınır [74, s.14-15]. Aydınır ki, zaman keçdikcə məhlulun səthə yaxın hissəsində Si hissəciklərinin konsentrasiyası azalır. Müəyyən zaman fasilələrindən sonra qurudulmağa qoyulmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompoziti nümunələrində ilkin polimerin və kompozitin cəki fərqinə görə təyin edilmiş doldurucunun Φ həcmi miqdarının t zamanından asılı olaraq dəyişməsi şəkil 2.2-də verilmişdir. t zamanı kompozit məhlulunun hazırlanmasından sonra qurudulmaq üçün tökülməyə qədər olan zaman fasiləsidir. Göründüyü kimi zaman keçdikcə kompozit məhlulunda Si nanohissəciklərinin konsentrasiyasının dəyişməsinin təqribən eksponensial qanunauyğunluqla baş verdiyini demək olar.

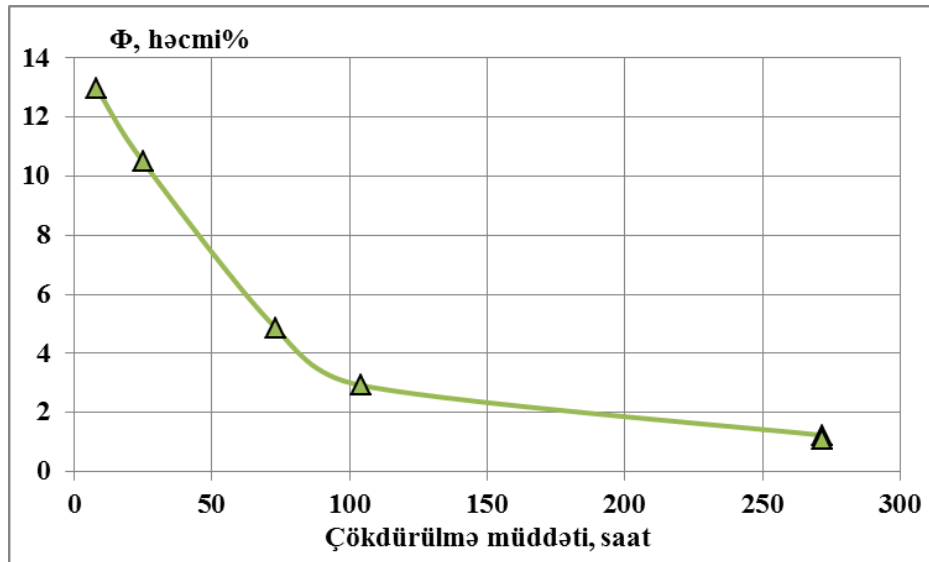
Təqdim etdiyimiz dissertasiya işində tədqiqat obyektini olan P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin alınması zamanı istifadə etdiyimiz struktur quruluşu



şəklində olan polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) və ona strukturuna görə yaxın olan polimerlərdən bir neçəsinin əldə etdiyimiz fiziki kimyəvi parametrləri haqqında məlumat aşağıda, cədvəl 2.1.1-də nəzərinizə çatdırılmışdır. İstifadə etdiyimiz P(VDF-TeFE) sopolimeri Rusiya Federasiyasının Sankt-Peterburq şəhərində yerləşən “Plastpolimer” müəssisəsinin istehsalıdır. Nano - və mikro ölçülü Si doldurucularının parametrlərinə gəlincə isə, ölçüləri d~50 nm olan nano-Si Amerikanın Sky Spring Nanomaterials, Ins. (2935 Westhollow Dr., Houston,



Şəkil 2.1.1. Kompozitlərin struktur quruluşu və doldurucunun polimer matrisada paylanması: a-nizamlı quruluşda kompozit; b-qeyri-nizamlı quruluşda kompozit; c-zəncirvari quruluşda kompozit; d-doldurucunun digər doldurucu səthində paylandığı kompozit ; e- səthi -laylı kompozit; f- xaotik paylanmış iki tip doldurucu əsasında kompozit



Şəkil 2.1.2. P(VDF-TeFE)-nin asetonda 5%-li məhlulu ilə 10% nano-Si hissəcikləri qarışığının formaya tökülərək qurudulmuş və termik preslənmiş kompozitlərinin tərkibində çökdürülmə müddətindən asılı olaraq nano-Si hissəciklərinin həcmi miqdarının dəyişməsi

TX 77082) (nano-Si, 50nm) kompaniyasından alınıb, ölçüləri $d \leq 50 \text{ mkm}$ olan mikro ölçülü Si isə p-tip və ya n-tip monokristal parçasının əvvəlcədən əzilərək üyüdülməsi və 50 mkm ölçülü ələkdən keçirilməsi ilə əldə edilmişdir.

Monokristal silisium çəpkeçidli yarımkəçiricidir, qadağan olunmuş zonanın eni otaq temperaturunda $E_g \sim 1,12 \text{ eV}$, $T=0\text{K}$ mütləq temperaturda isə $E_g \sim 1,21 \text{ eV}$ -dur. Normal şəraitdə silisiumda məxsusi yükdaşıyıcıların konsentrasiyası $1,5 \cdot 10^{10} \text{ sm}^{-3}$ ətrafındadır. Silisiumun elektrofiziki xassələrinə tərkibində olan aşqarların güclü təsiri vardır. Belə ki, dəşik keçiriciliyə malik kristall almaq üçün Silisiuma III qrup elementlərindən B, Al, Ga, İn kimi aşqarlar əlavə edilir, elektron keçiriciliyi əldə etmək üçün isə silisiuma V qrup elementlərindən fosfor (P), arsen (As), stibium (Sb) kimi aşqarlar əlavə edilir. Silisium əsasında elektron cihazlar hazırlanan zaman əsasən monokristalın bir neçə on mkm qalınlığında, səthəyaxın oblastı istifadə olunur, ona görə də silisium səthinin keyfiyyəti böyük önəm daşıyır. Bir çox hallarda Si-nin səthinin modifikasiyası aparılır, bu zaman səthin müxtəlif kimyəvi reagentlərdən və ya ionlaşdırıcı radiasiyadan istifadə edilməklə işlənməsi həyata keçirilir. Aşağıdakı cədvəldə (Cədv.2.1.1) Si kristalının bir sıra parametrləri verilmişdir.

Cədvəl 2.1.1

Si kristalının bəzi xarakterik parametrləri

<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D0%B9>

№	Parametr	Qiyməti
1	Dielektrik nüfuzluğu	12
2	Elektronların yürüklüyü	$\sim 1200\text{—}1450 \text{ sm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.
3	Dəşiklərin yürüklüyü	$\sim 500 \text{ sm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.
4	Qadağan olunmuş zonanın eni: otaq temperaturunda, $T=300 \text{ K}$, mütləq temperaturda, $T=0\text{K}$,	$\sim 1,12 \text{ eV}$ $\sim 1,21 \text{ eV}$
5	Sərbəst elektronların yaşama müddəti	$\sim 5 \text{ ns} \div 10 \text{ ms}$
6	Elektronların sərbəst qaçış yolu	$\sim 1 \text{ mm}$
7	Dəşiklərin sərbəst qaçış yolu	$\sim 0,2\text{—}0,6 \text{ mm}$

Təqdim etdiyimiz digər cədvəldə (Cədvəl 2.1.2) həm tədqiq etdiyimiz (F-2M), həm də müqayisə üçün digər termoplastik ftorpolimerlərin fiziki xassələri haqqında məlumat təqdim edilib.

Cədvəl 2.1.2

Ftorpolimerlərin fiziki xassələri: <http://plastpolymer.org/tpfp.htm>

Xassə	<u>Φ-2M</u>	<u>Φ-42</u>	<u>Φ-62</u>	<u>Φ-10</u>	<u>Φ4MБ</u>	<u>Φ-50</u>	<u>Φ-40</u>
Sıxlıq, kq/m ³	1790	1900-2000	1790	2150-2170	2140-2170	2100-2200	1650-1700
Qırılmaya davam.həddi, MPa	45-55	35-45	20-36	20-30	20-35	23-32	30-40
Qırılmada nisbi uzanma, nisbi %	450-550	200-580	630-700	230-300	275-460	300-350	150-350
T _{ərimə} , °C	148-150	150-160	110-130	200-240	270-290	300-310	265-275
T _{parçalanma} , °C	350	360		450	400	470	370
İşçi temp. intervalı, °C	-40 ÷ 135	-60 ÷ 120		-80 ÷ 170	-190 ÷ 205	-200 ÷ 250	-100 ÷ 200
Oksigen ind., %	95-97	75	45-95	95			30
ρ, Om·m	5·10 ¹⁰	1·10 ⁹	4·10 ¹²	2·10 ¹⁵	1·10 ¹⁵		5·10 ¹⁴
tgδ, 10 ³ Hz-də	0,012-0,02	0,02-0,03	0,02	0,0002-0,0005	0,0002-0,0003	(1-2)·10 ⁻⁴	0,006-0,008
ε, 10 ³ Hz –də	9-10	9-11,3	9	2,1-2,2	1,9-2,1	2,1-2,2	2,5-2,6
E _{möh.} , kV/mm	25	11-17	21	30-34	25-35	35-40	28-36

2.2. Kompozit materialların radiotermolüminessensiya (RTL) metodu ilə tədqiqi

Polimer kompozitlərdə molekulyar yürüklüyü və relaksasiya hadisələrini tədqiq etmək üçün başqa metodlarla yanaşı RTL metodu da geniş tətbiq olunur. Radiotermolüminessensiya hadisəsini tam və sistemətik öyrənilməsi daha çox

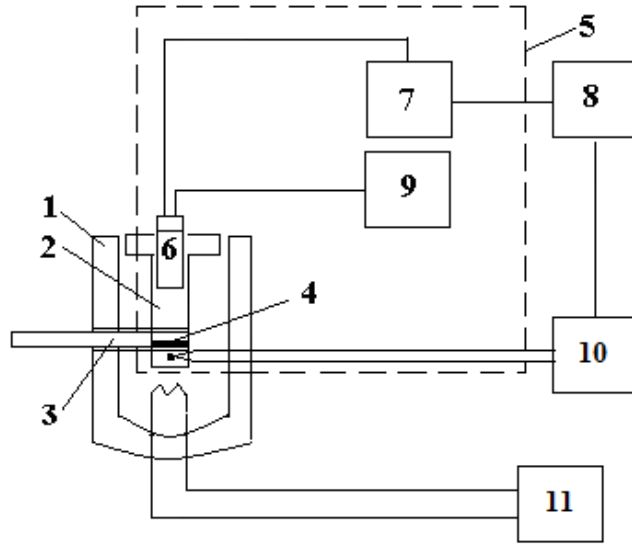
Nikolski və əməkdaşları [107, s.7; 138, s.4, 10-13] tərəfindən yerinə yetirilmişdir. RTL hadisəsinin mahiyyəti aşağıdakılardan ibarətdir: üzvü və qeyri üzvü birləşmələrin çox aşağı temperaturda (azot) şüalanması zamanı yaranan yüklər dərin tələlərdə (yüktutma mərkəzlərində) tutulur. Nümunələr sonradan qızdırılması zamanı bu yüklərin stabil hala keçidi foton ayrılması ilə, yəni, işıqlanma ilə nəticələnir. İşıqlanma temperaturdan asılı olaraq artır, bir və ya bir neçə maksimumdan keçirək yavaş-yavaş sönməyə doğru gedir. İşıqlanma intensivliyinin temperaturdan asılılıqları RTL spektrləri və ya işıqlanma əyriləri adlanır.

Polimerdə RTL-in daha çox ehtimal olunan səbəbi, aşağı temperaturda əvvəldən şüalandırılmış nümunələrin qızdırılması zamanı elektronların müsbət yüklü ionlarla rekombinasiyasıdır, yəni şüalandırılmadan sonra qızdırıldıqda (2.2.1) prosesi gedir



burada, e- tələlərdə tutulan (stabilləşən) elektrondur. Beləliklə, qızdırılan şüalanmış maddələrdə, aşağı temperaturu radiolizdə yaranan elektronlar tələlərdə ya stabilləşir, ya da ki, tələlərlə birlikdə hərəkət imkanı əldə edirlər. Belə hərəkət tələlərdə elektronlarla müsbət yüklü ionların rekombinasiyası nəticəsində işıq kvantının buraxılması ilə müşayiət olunur. Elmi ədəbiyyatdan məlumdur ki, elektronun tələdən azad olması üçün lazım olan enerji kifayət qədər böyükdür və aşağı temperaturlarda onların istilik hərəkəti hesabına sərbəstləşməsi mümkün deyil. Beləliklə qızdırılan zaman ionların rekombinasiyası prosesləri elektronların termik sərbəstləşməsi nəticəsində yox, molekulyar yürüklüyün artaraq tutma mərkəzlərində elektronların molekullarla birlikdə hərəkəti hesabına baş verir. Deyilənlərdən, RTL spektrlərində maksimumların struktur keçidlərinə uyğun temperaturda qeydə alınmasının səbəbi aydınlaşır, belə çıxır ki, maksimumlar molekulların mütəhərrikliyinin yüksək olduğu oblastda baş verir. Yəni makromolekullarda stabilləşmiş yüklər onlarla birlikdə rəqsi hərəkət edərək qonşu zəncirlər arasında yerdəyişməyə və kvant buraxılması ilə nəticələnən rekombinasiyaya səbəb olur [138, s.4, 10-13]. Beləliklə, deyə bilərik ki, materialın RTL spektrlərini çox aşağı temperaturlarda (azot temperaturunda)

şüalandırılmış polimer və ya kompozitin qızdırılması zamanı molekulyar mütəhərriqliyin dəyişməsi müəyyənləşdirir. RTL tədqiqatları TLQ-69M tipli radiotermolüminogramda aparılmışdır. Şəkil 2.2.1-də TLQ-69M cihazının əsas blokları təsvir edilmişdir.



Şəkil 2.2.1. TLQ -69M termolüminogramının blok sxemi:

1-kriostat, 2- nümunə üçün blok, 3- nümunəni saxlayan qovşaq, 4- nümunə, 5- ekran, 6- fotoelektron gücləndiricisi (FEG), 7- sabit cərəyan gücləndiricisi, 8- iki koordinatlı potensiometr, 9- FEG-in işini təmin edən sabit cərəyan mənbəyi, 10- termocüt, 11- qızdırıcı və onun qida mənbəyi.

Şəkildən görüldüyü kimi nümunə (4) nümunəni saxlayan qovşaqla (3) birlikdə kriostatda (1) yerləşən, nümunə üçün bloka (2) yerləşdirilir. Qızdırıcı (11) vasitəsilə qızdırılan nümunənin verdiyi işıqlanma fotoelektron gücləndiricisi (6) ilə qeyd olunub sabit cərəyan gücləndiricisi (7) ilə qüvvətləndirilir və RTL spektrinin alınması üçün iki koordinatlı potensiometrin (8) X kanalına verilir. Potensiometrin Y kanalına nümunənin temperaturunu qeyd edən termocüt (10) qoşulur. Spektrin çəkilməsi zamanı küyün qarşısını almaq məqsədi ilə blok sxemdəki 2, 6, 7, 9 blokları kənar elektrik sahəsindən ekranlanır (5). Nixrom məftildən ibarət olan və pilləli tənzimlənən avtotransformatora qoşulmuş qızdırıcı element, nümunənin 77-380 K

temperatur oblastında, 5÷50 dər/dəq intervalında müxtəlif xətti sürətlə qızmasını və bu intervalda RTL spektrlərinin alınmasını təmin edir.

2.3. Kompozitlərin elektrofiziki xassələrinin ölçülməsi və γ -şüalarla modifikasiyası metodikası

Hal hazırda ilkin polimer matrisaya müxtəlif xarakteristikalı dispers doldurucular əlavə etməklə onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinin idarə olunması böyük maraq kəsb edir. İlkin polimerlər əsasında müxtəlif xarakteristikalı materialların alınması üçün geniş imkanlar mövcuddur.

Aydındır ki, alınacaq yeni materialın xassələrinin məqsədyönlü idarə olunması üçün onların əsas elektrofiziki xassələrinin modifikasiyasına imkan verən faktorlar müəyyənləşdirilməlidir. Elmi ədəbiyyatda bu istiqamətdə görülmüş işlər barəsində çoxlu nəzəri və praktiki işlərin olmasına baxmayaraq mürəkkəb tərkibə malik polimer kompozit sistemlərin alınmasını, strukturunu və fiziki – kimyəvi xarakteristikalarını əlaqələndirən sistemli qanunauyğunluqlar və nəticələr hələ ki mövcud deyildir. Buna görə də, müxtəlif tərkibli polimer kompozit materialların alınması, onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinin kənar təsirlərin (ionlaşdırıcı radiasiya, termik işlənmə, ultrasəslə təsir, maqnit sahəsi, elektrik sahəsinin təsiri və s.) köməyi ilə modifikasiya proseslərinin tədqiqi bugün də aktual olaraq qalır və elmi cəhətdən böyük maraq kəsb edir. Polimer kompozit materialları funksional parametrlərinə - yəni kompleks fiziki-mexaniki xassələrinə görə konstruksiya materiallarına və istilikkeçirmə, foto,-optik, elektrofiziki xassələr kimi xüsusi aktiv xassələrinə görə elektroaktiv materiallara ayırırlar. Elektrofiziki xassələr dedikdə materialların elektrik keçiriciliyi σ , dielektrik nüfuzluğu ϵ , dielektrik itkilərinin bucaq əmsalı $\text{tg}\delta$, elektrik möhkəmliyi, maqnit xassələri və sair nəzərdə tutulur.

Elektrik keçiriciliyi - materialın elektrik sahəsinin təsiri altında özündən cərəyan buraxmaq qabiliyyətidir. Səthi (σ_s) və həcmi (σ_v) xüsusi elektrik keçiriciliyi olmaqla iki yerə ayrılır. Onların əksi olan kəmiyyət uyğun olaraq səthi (ρ_s) və həcmi (ρ_v)

xüsusi müqavimət adlanır. Həcmi (ρ_v) xüsusi müqavimətin qiyməti vahid həcmdə olan yükdaşıyıcıların miqdarı, onların yürüklüyü və yükü ilə, yəni materialın quruluşu və temperaturu ilə müəyyənləşdirilir. Polimer dielektrlərdə yükdaşıyıcılar əsasən ionlardan ibarət olur və onların artması bir çox faktorlardan, məsələn aşqarların miqdarından, kənar təsirlərdən (ionlaşdırıcı şüalanmadan) asılı olur. Temperaturun artması ilə ρ_v eksponensial olaraq azalır.

Dielektrik nüfuzluğu – köynəklərinin arası dielektriklə doldurulmuş C elektrik tutumunun, elektrodları arasında vakuum olan eyni ölçülü kondensatorun C_0 tutumuna olan nisbətində deyilir:

$$\varepsilon=C/C_0 \quad (2.3.1)$$

Dielektrik nüfuzluğu xarici elektrik sahəsində dielektrikin vahid həcmnin elektrik momenti ilə əlaqəli olub polimerin quruluşu ilə təyin olunmaqla yanaşı tətbiq olunan sahənin tezliyindən və temperaturdan asılıdır.

Dielektrik itkilərinin bucaq əmsalı – tətbiq olunan elektrik sahəsinin enerjisinin dielektrikdə istiliyə çevrilərək dönməz olaraq baş verən itkisidir.

Elektrik möhkəmliyi – dielektrikin dağılaraq dielektrik xassələrini itirməsinə səbəb olan və vahid qalınlığa düşən xarici elektrik sahəsinin minimal qiymətidir.

Polimer kompozit materialların keyfiyyəti onları təşkil edən komponentlərin atom-molekulyar xassələrindən və aqreqat halından asılıdır. Bütün polimer və kompozit materiallarda ideal haldan fərqli olaraq qeyri – nizamlılıqla nəticələnən simmetriya pozulmaları müşahidə olunur. Materiallarda qeyri nizamlılığı kənar faktorların, məsələn, ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri ilə də yaratmaq olar. Polimerlərə və ya onlar əsasında kompozitlərə ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri materialın həyacanlaşmasına və ya ionlaşmasına səbəb olur ki, nəticədə yaranan müsbət ionlar və sərbəst radikallar materialda müşahidə olunan bir çox fiziki-kimyəvi dəyişmələri müəyyənləşdirir. Polimerlərə və ya onlar əsasında kompozit materiallara ionlaşdırıcı şüalanmanın təsirinin əsas xüsusiyyəti müşahidə olunan struktur dəyişmələri, yəni destruksiya (makromolekulun qırılaraq daha kiçik fraqmentlərə parçalanması və ya

sərbəct radikal yaranması), tikilmə (qonşu makromolekulların arasında eninə əlaqələrin formalaşması), oksidləşmə (ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisi hesabına müxtəlif kimyəvi oksidləşmə reaksiyaları) prosesi və digər radiasiyadan sonrakı effektlərlə yanaşı, radiasiyanın təsiri zamanı keçiriciliyin dəyişməsidir [162, s.2921-2922 ; 111, s.64]. Hər bir adını çəkdiyimiz proses materialın makromolekullardan təşkil olunmuş zəncirlərinə güclü təsir edərək onun kristallaşma dərəcəsinin, molekulyar çəkisinin, şüşələşmə temperaturunun dəyişməsinə və izafi (əlavə) yükdaşıyıcıların yaranması və stabilləşməsinə səbəb olur.

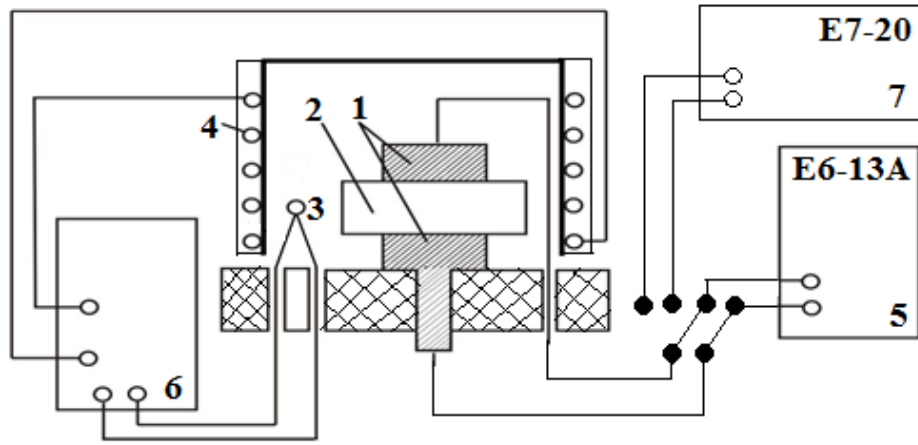
Polimer və kompozit nümunələrinin elektrofiziki parametrlərinin (xarakteristikaları) ϵ -dielektrik nüfuzluğu, $\text{tg}\delta$ -dielektrik itki bucağının tangensi, və ρ -xüsusi müqavimətin təyini, blok sxemi aşağıda təsvir olunan qurğunun və ölçmə yuvasının (Şəkil.2.3.1) köməyi ilə aparılmışdır.

Şəkildən görüldüyü kimi ölçüləcək nümunə (2), alyuminium (Al) elektrodların (1) arasına yerləşdirilir və ölçmə yuvasının ekranlayıcı qapağına yığılmış qızdırıcısının (4) köməyi ilə qızdırılır. Nümunələrin temperaturuna nəzarət xromel-kopel əsasında hazırlanmış termocüt (3) vasitəsi ilə aparılmışdır. Qızma rejiminə nəzarət cərəyan mənbəi və temperatur qeydedicisinin (göstəricisinin) (6) köməyi ilə həyata keçirilir.

Dəyişən elektrik sahəsində elektrofiziki parametrlərin (ϵ , $\text{tg}\delta$, ρ_v) ölçülməsi tezliyin $25 - 10^6$ Hz diapazonunda işləyə bilən E7-20 tipli immittans ölçəni ilə aparılmışdır. Bu cihaz C, $\text{tg}\delta$, Z, R parametrlərinin bilavasitə ölçülməsinə imkan verir. Ölçmələrin nəticələrindən digər parametrlər (ϵ , ρ , ϵ'' , Z' və Z'') hesablanır. Ölçmələrin nəticələrinin xətası $\sim 5\%$ həddini aşmamışdır. Ölçmələr “sendvic” tipli nümunələr əsasında aparılmışdır. Nümunələrin ölçülmüş C tutumuna və həndəsi ölçülərinə əsaslanaraq müstəvi kondensatorun tutumu düsturundan ϵ dielektrik nüfuzluğunun qiyməti hesablanmışdır:

$$\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S \quad (2.3.2)$$

burada, ϵ_0 - dielektrik sabiti, d - nümunənin qalınlığı, S - elektrodların sahəsidir.



Şəkil 2.3.1. Elektrofiziki parametrlərin ölçülməsi üçün istifadə olunan qurğunun blok sxeminin təsviri: 1– elektrodlar, 2– nümunə, 3– termocüt, 4– qızdırıcı, 5– E6-13A teraommetri, 6– cərəyan mənbəyi və temperatur göstəricisi, 7– E7-20 immitans ölçən

Sabit elektrik sahəsində nümunələrin həcmi (R_v) və səthi müqavimətinin (R_s) ölçülməsi E6-13A markalı teraommetrin köməyi ilə həyata keçirilmişdir. Nümunələrin həndəsi ölçülərini nəzərə almaqla xüsusi həcmi (ρ) və səthi (ρ_s) müqavimətin qiyməti

$$\rho = \frac{R \cdot S}{h} \quad (2.3.3)$$

ifadəsi ilə hesablanmışdır. Burada R (Om)-nümunənin müqaviməti, h (mkm)-nümunənin qalınlığı, S (mm^2) – potensial altında olan ölçmə elektrodunun sahəsidir. Nümunələrin temperatur asılılıqları $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$, $\rho(T)$, 293-473K temperatur intervalında, temperaturun $\beta=2,5^\circ\text{C}$ sürəti ilə xətti artması rejimində ölçülmüşdür.

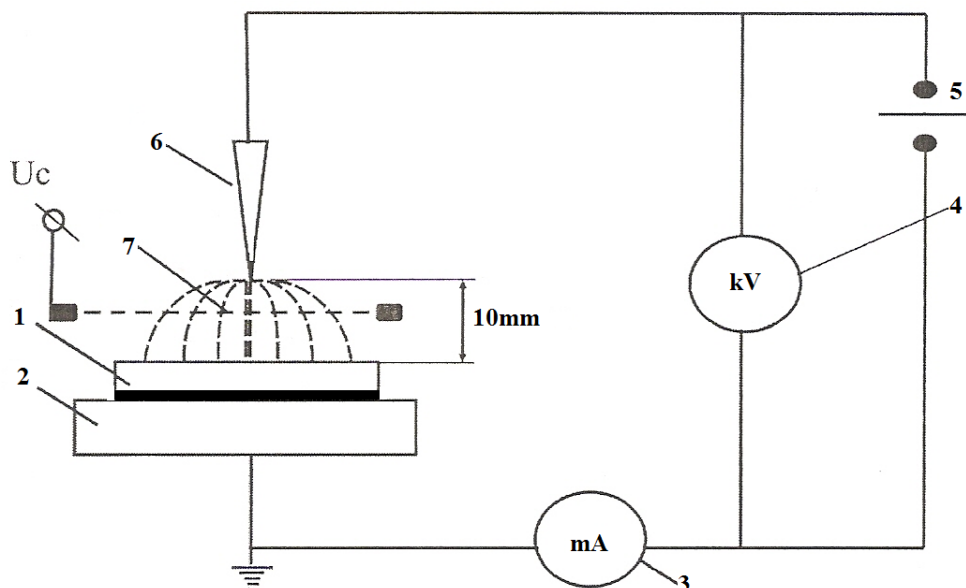
Kompozit nümunələrin otaq temperaturunda ($t=20^\circ\text{C}$) γ -şüalanma ilə modifikasiyası AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun şüalanma mənbəyi ^{60}Co olan MPX- γ -25M tipli qurğusunda həyata keçirilmişdir. Nümunələr polimer matrisanın materialından və məsələnin qoyuluşundan asılı olaraq müxtəlif dozalarda aparılmışdır.

2.4. Polimer kompozitlərin taclı boşalma üsulu ilə polyarizasiyası və səth yükləri sıxlığının ölçülməsi

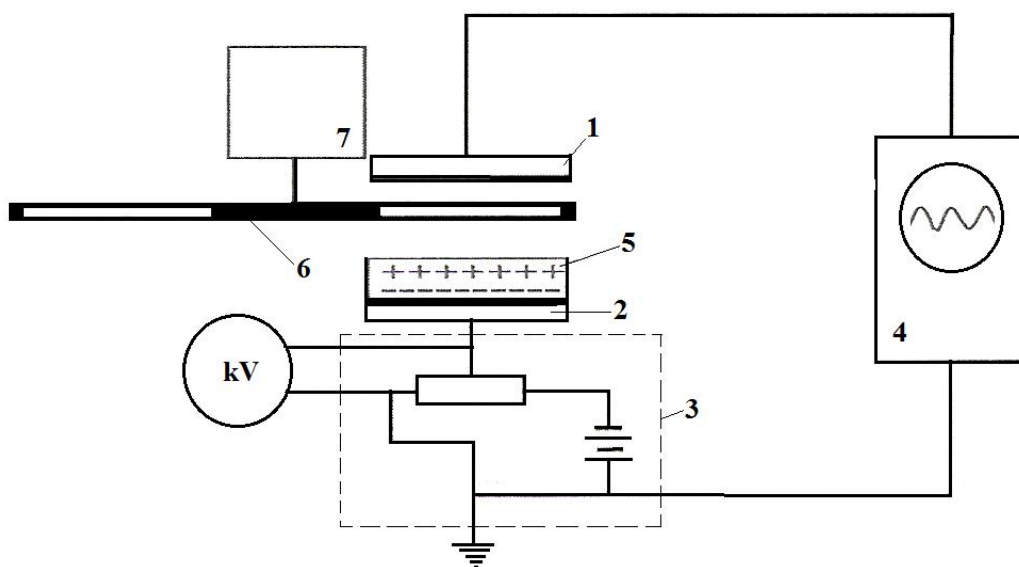
Nazik təbəqəli kompozit nümunələrinin polyarizasiya olunması məqsədi ilə onların səthləri havada, unipolyar taclı boşalma ilə işlənmişdir. Şəkil 2.4.1-də taclı boşalma ilə elektretlərin alınması üçün qurğunun sxemi verilmişdir. Tədqiqat obyektini olan nümunə (1) elektrod olan səthi yerlə birləşdirilmiş alt elektroda (2) tərəf olmaqla iti iynə-elektrodun (6) altına yerləşdirilir. Nümunənin səthi ilə iynə-elektrodun arasındakı məsafə 10mm təşkil edir. İti uclu elektrod yüksək gərginlik mənbəinə (5) qoşulur. İti uclu elektrodun potensialına kilovoltmetrin (4) köməyi ilə, taclı boşalmada cərəyan itkisinə isə milliampermetrin (3) köməyi ilə nəzarət edilir. Nümunənin yüklənməsi onun elektrod olmayan səthinin mənfi polyarlıqlı, qiyməti 5-8 kV intervalında dəyişən sabit gərginlikdə taclı boşalma ilə müəyyən zaman ərzində (3-5 dəqiqə) işlənməsi ilə həyata keçirilir. Polyarlaşmadan sonra nümunə ölçmə qəfəsinə yerləşdirilir (Şək. 2.6) və burada kompensasiya metodu ilə nümunənin səth potensialının qiyməti U_k təyin edilir. Nümunənin səth yükləri sıxlığı (2.4.1) düsturu ilə hesablanır:

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_k}{d} \quad (2.4.1)$$

burada, ε -nümunənin dielektrik nüfuzluğu, ε_0 -dielektrik sabiti, U_k -kompensasiya gərginliyinin qiyməti, d -nümunənin qalınlığıdır. Qurğunun əsasını, arasında metal modulyatorun fırlandığı iki metal elektrod təşkil edir (şəkil 2.4.2). Modulyator mərkəzindən elektrik mühərrikinin valına bərkidilmiş, dörd açıq pəncərəsi olan metal diskdən ibarətdir. Modulyator, nümunənin yerləşdiyi aşağı elektrodla yuxarı ölçmə elektrodunun arasında fırlandıqda periodik olaraq elektretin yaratdığı sabit elektrik sahəsini ekranlayır və yuxarı ölçmə elektrodunda ossiloqraf tərəfindən qeydə alınan dəyişən sinusoidal signal müşahidə olunur.



Şəkil 2.4.1. Taclı boşalma ilə nümunələrin polyarizasiyası qurğusunun sxemi; 1-nümunə, 2- elektrod, 3-milliampermetr, 4-kilovoltmetr, 5-qərginlik mənbəi, 6-iti uclu elektrod, 7-tor



Şəkil 2.4.2. Nümunələrin səth yükləri sıxlığını ölçmək üçün qurğusunun sxemi; 1-ölçmə elektrodu, 2-yerlə birləşdirilmiş elektrod, 3-sabit gərginlik mənbəyi, 4-ossilloqraf, 5-nümunə, 6-modulyator, 7-elektrik mühərriki

Aşağı elektroda sabit gərginlik tətbiq etməklə elektretin yaratdığı sahəni kompensə etmək, nəticədə onun səth potensialını və sahəni yaradan yüklərin polyarlığını

müəyyən etmək olar. Səth yüklərinin polyarlığı kompensasiya gərginliyinin polyarlığı ilə təyin olunur. Taclı boşalma ilə hazırlanmış elektretlərin təbiəti termoelektretlərdən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir [41, s.43-45]. Tachielektretlərin elektret halı homoyüklərin üstünlüyü ilə şərtləndiyi halda, termoelektretlərin elektret halı həm homo, həm də heteroyüklərinin üstünlüyü ilə şərtləndirilir.

2.5. Polimer kompozit materialların yük halının termo stimuləedilmiş depolyarizasiya (TSD) metodu ilə tədqiqi.

Termoaktivləşmə spektroskopiyası metodları dielektriklərin yük halının tədqiqində geniş istifadə edilir. Bu metodların əsasında temperaturun dəyişməsi ilə dielektrikin yük halının qeyri-taraz haldan yeni termodinamik taraz hala keçməsi durur. Dielektriklərin termoaktivasiya cərəyanı spektrinin analizi bizə aktiv defektlərin energetik parametrlərini tədqiq etmək və əsasən də qeyri-stabil yüklərin relaksasiya prosesi mexanizminin tədqiqatını aparmaq imkanı verir.

1. Termoaktivasiya spektroskopiyasının metodlarından biri termostimulləedilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrinin qeyd edilməsi metodudur [19, s.41, 49; 26, s.138]. Bu metodun mahiyyətini tədqiq olunan obyektin əvvəlcə elektrik sahəsində başqa təsirlərlə (qızma, işıqlanma, görünən və ya ultrabənövşəyi şüalar, ionlaşdırıcı şüalanma və s.) birgə polyarizasiya prosesi təşkil edir. Polyarizasiya zamanı aşağıdakı mexanizmlərdən biri baş verir:

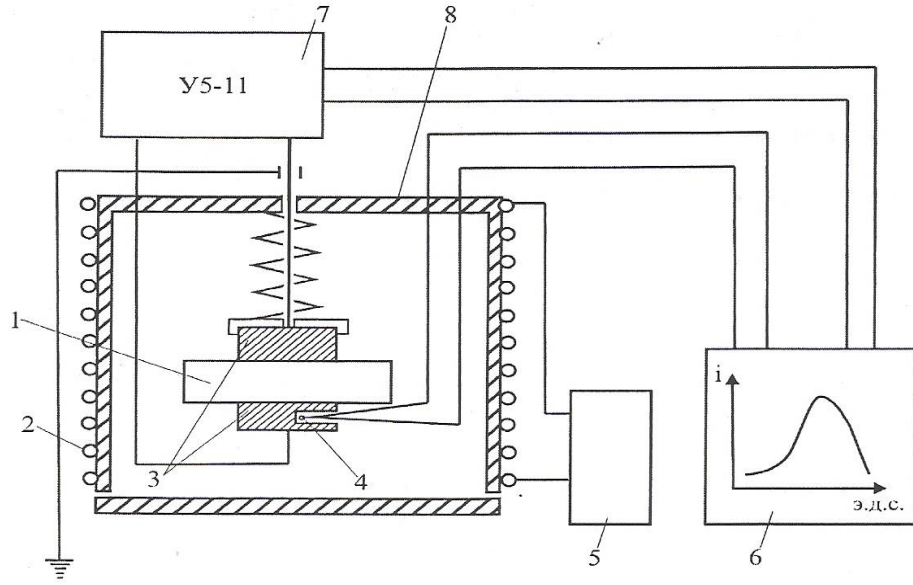
- a) polyar molekullar sahə boyunca orientasiya olunur;
- b) sərbəst yükdaşıyıcıların makro məsafəyə yerdəyişməsi (miqrasiyası) və ardınca onların tələlərdə tutulması baş verir;
- c) yükdaşıyıcıların elektrodlardan injeksiyası və bundan sonra onların tələlərdə tutulması baş verir.

Polyarlaşmadan sonra tədqiqat obyektini elektrik sahəsi təsiri altında otaq temperaturuna qədər soyudulur və bu yükdaşıyıcıların müəyyən səviyyələrdə lokallaşması ilə nəticələnir. Bu şəkildə polyarizasiya olunmuş dielektrik

elektrometrik voltmetrin iştirakı ilə qısa qapanmış rejimdə, müəyyən xətti qanunla sabit sürətlə yenidən qızdırılır. Temperaturun artması ilə termoaktivləşmə cərəyanının spektrində yükdaşıyıcıların lokallaşdığı mərkəzlərin aktivləşmə enerjisindən və istiqamətlənmiş dipolların depolyarizasiya prosesindən asılı olaraq müvafiq temperaturlarda maksimumlar müşahidə olunur.

Şəkil 2.5.1-də dielektriklərdə TSD cərəyanlarının spektrini tədqiq etmək üçün qurğunun sxemi göstərilmişdir. Nümunə (1) iki elektrod (3) arasında yerləşdirilir, aşağı elektroda temperatura nəzarət etmək üçün termocüt (4) quraşdırılıb. Bütün bu sistem xarici səthinə qızdırıcı sarğı (2) yığılmış ekran rolunu oynayan metal qapağın(8) altında yerləşdirilir. Qızdırılma gərginlik mənbəi (5) vasitəsi ilə aparılır. Termodepolyarizasiya cərəyanı üst elektrodan (4) ikiqat ekranlaşdırılmış kəbellə elektrometrik U5-11 markalı gücləndiricinin (7) girişinə daxil olur və güclənmiş siqnal ikikoordinatlı potensiometrin (6) “Y” girişinə verilir. Digər, “X” girişinə termocüt vasitəsi ilə temperaturun dəyişməsi verilir.

2. Termoaktivləşmə cərəyanı spektrlərinə görə, dipolların, elektron və ya ion tipli yükdaşıyıcıları tutma mərkəzlərinin energetik və konsentrasiya parametrlərini (aktivləşmə enerjisi E_a , tezlik faktoru ω və yükdaşıyıcıların konsentrasiyası n), təyin etmək olar. TSD cərəyanlarının analizi bu parametrlərin təyininin ən sadə yoludur. Belə ki bu parametrləri TSD cərəyanı maksimumuna uyğun temperatura görə, TSD spektrinin başlanğıc meylinə görə qızma sürətinin variasiyası nəticəsində alınan TSD spektrlərinə görə, TSD cərəyanları spektrinin xarakterik nöqtələrinə görə və s. təyin etmək olar [26, s.138]. Lakin, parametrlərin hesablanma üsullarının hamısında təcrübi əyriyənin ancaq ayrı-ayrı nöqtələrindən istifadə olunur. Bu informasiyanın bir hissəsinin itkisinə və parametrlərin ölçülməsi zamanı xətalara böyüməsinə gətirir. Bütün eksperimental əyridən tam istifadə edilən üsullar daha böyük əmək tutumlu olmasına baxmayaraq daha dəqiq nəticə əldə etməyə imkan verir. TSD spektrlərinə görə yuxarıda göstərilən parametrləri təyin etmək üçün əsasən “relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı” və “başlanğıc meyl” üsullarından istifadə olunur.



Şəkil 2.5.1. Dielektrlərdə TSD cərəyanları spektrini tədqiq etmək üçün qurğunun blok-sxemi: 1-nümunə, 2-qızdırıcı, 3-elektrodlar, 4-termocüt, 5-gərginlik mənbəi, 6-ikikoordinatlı potensiometr, 7-elektrometrik gücləndirici, 8-sobanın ekranlaşdırıcı qapağı.

Relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı metodu (Buççi metodu). Bu metod $\ln \tau \sim 1/kT$ koordinatlarında relaksasiya müddətinin temperatur asılılığının xətti qanunauyğunluqla dəyişməsinə əsaslanıb və onun meyl bucağına görə aktivləşmə enerjisini, ordinat oxu ilə kəsişməsi isə relaksasiya zamanının ifadəsində eksponentin əmsalını yəni tezlik faktorunu təyin etmək imkanı verir (Şəkil 2.5.2). Bilirik ki, dipol polyarizasiyası halında cərəyan aşağıdakı kimi müəyyən olunur:

$$j = \frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(t)} \quad (2.5.1)$$

İfadənin qarşısında mənfi işarəsi polyarizasiya cərəyanı ilə depolyarizasiya cərəyanlarının istiqamətə görə əks tərəflərə yönəldiyindən xəbər verir. TSD cərəyanı spektri ilə relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı arasında aşağıdakı münasibət mövcuddur.

$$\tau(T) = \frac{1}{j(T)} \int_T^{\infty} \frac{j(T)'}{\beta} dT' \quad (2.5.2)$$

Beləliklə $\tau(T) = \frac{1}{\omega} \exp \frac{W}{kT}$, olduğunu nəzərə alsaq aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\ln \tau(T) = \ln \left[\frac{1}{j(T)} \int_T^{\infty} \frac{j(T)'}{\beta} dT' \right] = \frac{E}{k(T)} - \ln \omega \quad (2.5.3)$$

Buççi metodu həcmi yüklərin polyarizasiyası nəticəsində yaranan TSD spektrlərinə və termostimulə edilmiş keçiriciliyə məxsus cərəyanlara da şamil oluna bilər [26, s. 138].

"Başlanğıc meyl" üsulu. Bu üsula həm də Qarlık-Qibson metodu deyilir. Kifayət qədər aşağı temperaturlarda ($T \ll T_{\max}$), yəni spektrin başlanğıcında, TSD cərəyanları spektri relaksasiya prosesinin kinetikasının xarakterindən asılı olmayaraq aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$j(T) = j_0 e^{-E/kT} \quad (2.5.4)$$

Bu isə o deməkdir ki, TSD əyrisinin başlanğıc hissəsi $\ln j \sim 1/kT$ Arrenius koordinatlarında düz xətt verir. Bu düz xəttin mailliyi aktivləşmə enerjisini hesablamağa imkan verir, onun ordinat oxu ilə kəsişməsi isə elektroaktiv yüklərin effektiv tezlik faktorunu təyin etməyə imkan verir (Şəkil 2.5.3).

Bu metod o biri üsullardan onunla fərqlənir ki, qeyri-taraz yükdaşıyıcıların tələlərdən azad olması və rekombinasiyası kinetikasınının təyin edilməsini tələb etmir. Bu üsulla aktivləşmə enerjisinin təyin olunma xətası temperaturun və cərəyanın qiymətinin təyin edilməsinin dəqiqliyindən asılıdır və adətən 2-3%-dən çox olmur. Nümunənin başlanğıc qızdırılma sahəsində, yəni T və T_0 temperaturları bir birindən az fərqlənirlər. Bu temperatur intervalında cərəyanı

$$\ln|I(T)| = \ln(P_0\omega_0S) - \frac{E_\alpha}{kT} \quad (2.5.6)$$

ifadəsi ilə xarakterizə olunur. Verilən ifadədən $\ln I(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ xətti asılılığı qurulur və düz xəttin meyl bucağının tangensinə görə $tg\alpha = \frac{E_\alpha}{k}$ düsturundan aktivləşmə enerjisi tapılır [26, s.138].

Adətən aktivləşmə enerjisini Qarlık-Qibson metodu ilə hesablamaq üçün nümunələrin TSD spektrində, cərəyanın artmaya meyli başlanğıc hissəsindən istifadə edilir. T və T₀ temperaturlarının bir birindən az fərqlənən intervalında cərəyanın İ(T) temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi

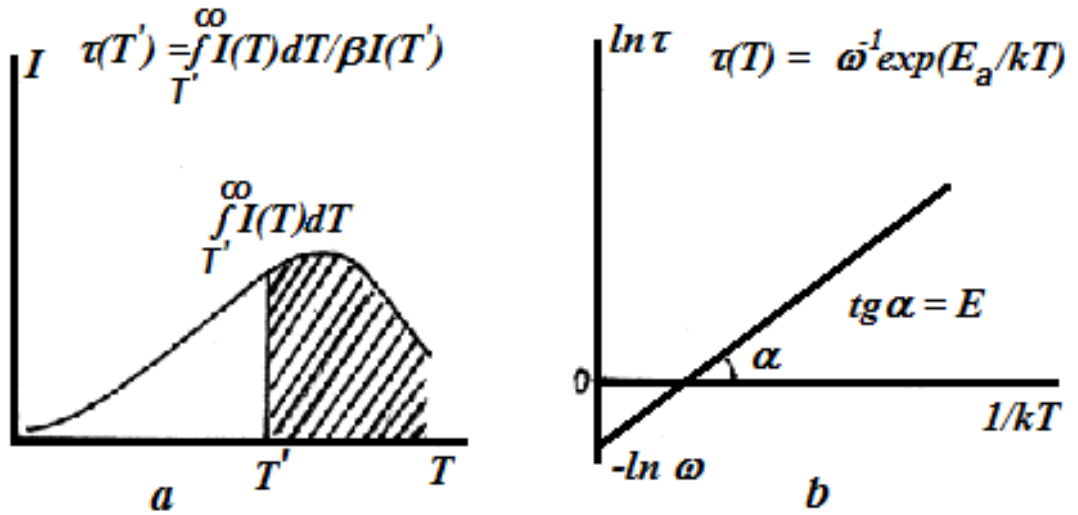
$$\ln|I(T)| = \ln(P_0\omega_0S) - \frac{E_\alpha}{kT} \quad (2.5.7)$$

ifadəsi ilə xarakterizə olunur. Bu ifadəni loqarifmləsək cərəyanın temperaturun əks qiymətindən xətti asılılığını ifadə edən aşağıdakı funksiyanı alarıq.

$$\ln I(T) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5.8)$$

Bu funksiyanın qrafikini quraraq düz xəttli hissənin meyl bucağının tangensinə görə aktivləşmə enerjisi tapılır [26, s.134]:

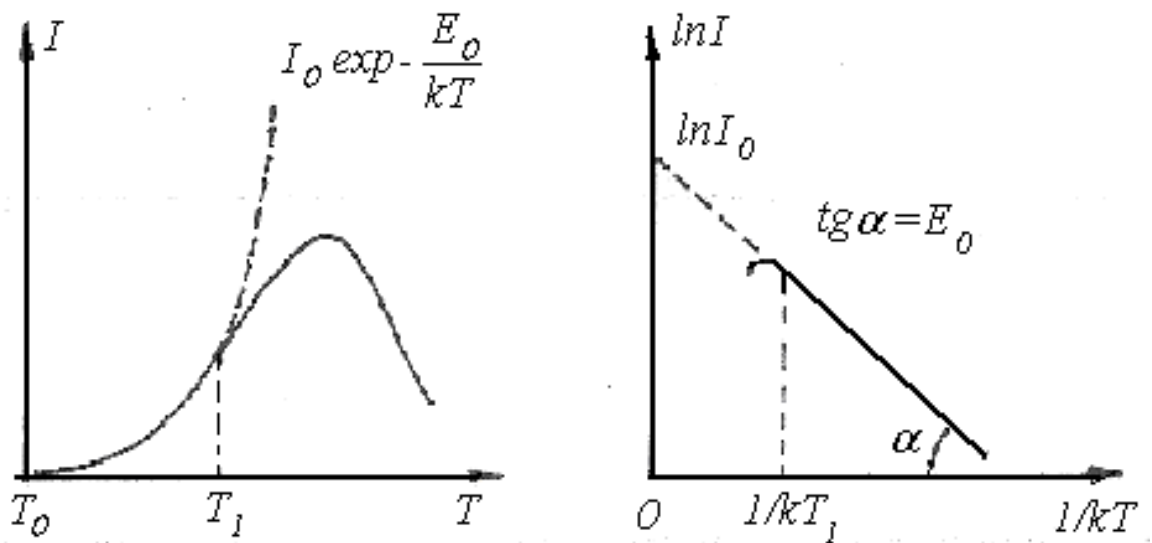
$$tg\alpha = E_a/k \quad və \quad E_a = k \cdot tg\alpha \quad (2.5.9)$$



Şəkil 2.5.2. “Bucci” metodu ilə (relaksasiya müddətinin temperatur asılılığı) aktiv tələlərin parametrlərinin təyin olunması:

a - $\tau(T)$ parametrlərinin tapılması üsulu;

b - E_a , ω və $\ln \tau \sim f(1/kT)$ parametrlərinin təyini



Şəkil 2.5.3. Elektroaktiv tələlərin parametrlərini təyin etmək üçün “başlanğıc meyl” metodu ($T_0 \div T_1$ başlanğıc meyl oblastıdır)

2.6. Polimer nanokompozitlərin termoanalitik tədqiqat metodları

Termik analitika materialşunaslığın bir sahəsi olub, temperatur dəyişməsi ilə maddələrin xassələrinin dəyişməsini öyrənən tədqiqat sahəsidir. Bura bir-birindən müəyyən qədər fərqlənən müxtəlif differensial termik analiz (DTA), termoqravimetrik analiz (TQA), differensial skanedici kalopimetriya (DSK) kimi metodlar daxildir [4, s.394; 15, s.9; 31, s.10; 81 s.6].

Fiziki-kimyəvi proseslərin əksəriyyəti sistemin entalpiyasının dəyişməsi ilə, yəni istilik effektləri, istiliyin udulması (endotermik proses: dehidratasiya, dekarbonizasiya, ərimə, kimyəvi birləşmənin parçalanması və s.) və ya istiliyin ayrılması (ekzotermik proses: oksidləşmə, kristallaşma, maddənin qeyri taraz haldan taraz hala keçməsi və s.) ilə baş verir. Termik analitikanın dəqiq və həssas üsullarından biri tədqiq olunan sistemin qızdırılma və ya soyuma rejimində temperaturunun differensial qeydə alınmasıdır. Bu üsul differensial termik analiz (DTA) metodu adlanır. DTA metodunda tədqiq olunan maddə ilə müqayisə olunan termoinert xassəli maddə-etalon (α -Al₂O₃ və ya MgO) arasında temperatur fərqi ΔT ölçülür. Maddə və etalonun temperaturu differensial termoparanın köməyi ilə qeydə alınır. Prosesin başlanğıcında tədqiq edilən maddənin temperaturu etalona nisbətən artır və ya azalır, nəticədə differensial qeydetmə əyrisində aşağı və ya yuxarı yönəlmiş maksimumlar yaranır. Etalon və maddənin temperaturları arasında fərq yaranmadıqda düz xətt qeyd olunur ki, ona da bazis xətti deyilir. DTA əyrisində bazis xəttindən aşağıda qeyd olunan effektlər (maksimumlar) istiliyin udulması ilə gedən endotermik, yuxarıda qeyd olunanlar isə istiliyin ayrılması ilə gedən ekzotermik proseslərdir. Əyrilərin sıfır xəttindən meylinin amplitudası gedən termik prosesin intensivliyinin göstəricisidir. DTA əyrisində termik effektdə uyğun maksimumun sahəsi istiliyin çevrilmə effekti ilə düz, nümunənin istilikkeçirmə əmsalı ilə tərs mütənasibdir. Maddələrin qızdırılması zamanı bir neçə çevrilmə baş verir ki, DTA spektrində onların da hər birinə uyğun maksimum və ya minimum müşahidə olunur. DTA spektrlərində daha dəqiq məlumat alınması üçün qızdırılmanın inert qaz,

məsələn, arqon mühitində aparılması məsləhət olunur. Bunu hava mühitində bəzi maddələrin oksidləşməsinin DTA spektrlərinə təsirinin aradan qaldırılması üçün edirlər.

Differensial skanedici kalorimetriya (DSK) metodunda qızdırılma və soyudulma nəticəsində maddədə gedən proseslər nümunənin yerləşdiyi özəklə etalon özəkdən keçən istilik seli arasındakı fərqlə xarakterizə olunur. Bu metodun əsasını nümunə və etalonun eyni sürətlə soyudulması və qızdırılması təşkil edir. Kalorimetrin işlək kamerası iki oda davamlı özəkdən (qabdan) ibarətdir. Onlardan birinə tədqiq olunan nümunə yerləşdirilir, digəri isə müqayisə üçün boş saxlanılır. Ölçmə aparılan zaman hər iki qabın eyni sürətlə qızdırılması başlıca şərtidir. Aydın məsələdir ki, qabların eyni sürətlə qızmasını təmin etmək üçün içində maddə olan qaba daha çox istilik verilməsi lazım olur. DSK metodunda bu istilik miqdarı fərqinin nə qədər olması qeyd edilir və nəticə ayrılan istiliyin temperaturdan asılılığı şəklində təqdim edilir.

Termoqravimetrik analiz (TQA) materiallarda termik destruktiv çevrilmələrin öyrənilməsi üçün əsas tədqiqat metodlarından biridir. Bu cür proseslər tədqiqat obyektini olan maddənin nəzərəcarpacaq dərəcədə çəkisinin dəyişməsilə müşayiət olunur. Bu metod destruktiv proseslərin kinetikasını tədqiq etməyə və mexanizmini öyrənməyə imkan yaradır.

Termoqravimetriya tədqiq olunan maddənin kütləsinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsinə qeyd edən termik analiz metodudur. Təcrübi olaraq alınmış əyri-termoqram (kütlənin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi) ilkin halda, aralıq mərhələdə və sonda qalıq qalan maddənin tərkibi və termostabilliyi haqqında mülahizə yürütməyə imkan verir. Ölçməyə təsir edə biləcək arzuolunmayan reaksiyaların qarşısının alınması üçün təcrübənin inert qazlar mühitində aparılması məsləhətdir. Analiz prosesində temperatur sabit sürətlə qaldırılır və temperaturdan asılı olaraq kütlənin dəyişilməsi qeyd olunur. Temperaturun yuxarı həddi cihazın imkanları ilə məhdudlaşdırılır və təxminən 1500°C təşkil edir. TQA metodundan polimer və polimer əsaslı kompozitlərin istiliyin təsirindən deqradasiya-dağılma prosesinin öyrənilməsində və istismar xüsusiyyətlərinin təyininə istifadə olunur.

Bundan başqa materialların nəmliyinin, tədqiq olunan materialın tərkibindəki üzvi və qeyri-üzvi əlavələrin payının təyininə də bu metoddan istifadə oluna bilər.

2.7. Polimer kompozitlərin rentgen struktur analiz metodu ilə tədqiqi

Kristal quruluşa malik maddələrin faza, tərkib və struktur quruluşunun tədqiq edilməsi üçün müasir üsullardan biri rentgen struktur analiz (RSA) metodudur [83, s.24; 106, s.41; 112, s.64]. Rentgen şüaları elektromaqnit dalğa şkalasında UB və qamma şüaları arasında yerləşir. Rentgen dalğa uzunluğu 10^{-1} - 10^3 \AA (10^{-2} - 10^2 nm) tərtibindədir. Bu metod materialın rentgen dalğaları ilə şüalanması zamanı onun struktur elementlərindən səpilməsindən alınmış difraksiya mənzərəsinə əsaslanır. Difraksiya, koherent səpilmə zamanı ikinci dalğaların interferensiyası nəticəsində yaranır. Belə ki, rentgen şüalarının dalğa uzunluğu kristalın atomlar arası məsafəsi ilə müqayisə oluna bilər olduğu üçün maddədən rentgen şüalarının keçməsi difraksiya mənzərəsi yaradır.

Difraksiya hadisəsinə rentgen şüalarının kristal qəfəsin düyünlərində yerləşən atomların yaratdığı xəyali müstəvilərdən əks olunması kimi baxmaq olar. Kristallarda difraksiyanı, rentgen şüalarının kristal qəfəsin müstəviləri tərəfindən “əks olunması” kimi interpretasiya etmək olar. Əks olunma o zaman baş verir ki, paralel müstəvilərdən səpilən dalğaların fazaları eyni olsun və bir-birini gücləndirsin. Əks olunan şüa o vaxt güclü olur ki, qonşu müstəvilərdən əks olunan şüaların yollar fərqi dalğa uzunluğunun tam qiymətinə bərabər olsun. Belə olan halda difraksiya şərtini (2.7.1) tənliyi kimi yazmaq olar.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2.7.1)$$

Bu tənliyə Vulf-Breq tənliyi deyilir.

Difraksiya mənzərəsi istifadə olunan rentgen şüalarının dalğa uzunluğundan və tədqiq olunan nümunənin kristal quruluşundan asılıdır. Rentgenstruktur analiz metodu ilə müxtəlif metalların, ərintilərin, mineralların, orqanik və qeyri-üzvi birləşmələrin, amorf maddələrin, mayələrin, zülalların struktur quruluşunu tədqiq etmək mümkündür. Polimer və kompozit materialların rentgenstruktur analizi onlarda amorf və kristallik fazalar arasında nisbət və kristallik fazaların tiplərinin bu materialların alınma rejimindən asılı olaraq dəyişməsinə, yəni struktur dəyişikliyini tədqiq etmək imkanı verir. Son illərdə polimerlərin və bioloji obyektlərin, yəni tam kristal olmayan maddələrin tədqiqində rentgen struktur analizi metodunun tətbiqi xeyli genişlənməmişdir [42, s.188; 50, s.936; 123 s.20, 28].

2.8. Polimer kompozitlərin optik üsullarla (İQ- və UB spektroskopiyaya) tədqiqi.

Tədqiq etdiyimiz polimer kompozit materialların struktur xüsusiyyətlərinin tədqiq edilməsində başqa metodlarla yanaşı İQ-spektroskopiyaya metodu da tətbiq edilmişdir. Polimer nümunələrinin γ -şüalanmadan əvvəl və sonra molekulyar spektrlərinin öyrənilməsi (rəqsi və fırlanma) Varian 640-İR FT spektrofotometrində, otaq temperaturunda dalğa ədədinin $400-4000 \text{ sm}^{-1}$ oblastında həyata keçirilmişdir.

İQ spektrlərdə materialı təşkil edən bütün funksional qrupların rəqslərinə cavab verən udulma zolaqlarını görmək mümkündür. İQ spektroskopiyasının köməyi ilə polimer kompozitlərin identifikasiyasını aparmaq, onlarda quruluş-qrup analizi, daxili və molekullararası qarşılıqlı təsir, makromolekulların quruluş konfiqurasiyası və polimerləşmə kinetikasi haqqında məlumat əldə oluna bilər. İQ spektroskopiyada adətən dalğa uzunluğundan yox, dalğa ədədindən istifadə edilir ($\nu\text{-sm}^{-1}$) $\nu=1/\lambda_0$.

Bu tədqiqat üsulunda əsasən udulma spektrlərindən istifadə olunur. Maddənin İQ oblastda şüalanması zamanı udulma, otaq temperaturunda termik olaraq həyəcanlanmayan molekulların və molekulyar fraqmentlərin həyəcanlanmış rəqslərinin qeyd olunması ilə həyata keçirilir. Maksimal udulma İQ şüalar tezliyi ilə molekulun atomlarının rəqs tezliyi üst-üstə düşdükdə baş verir. Hər bir molekul

indivudal atom kütləsinə və rabitə möhkəmliyinə malik olduğundan udulmanı da həmin əlaqə növünə uyğun tezlikdə müşahidə edirik.

İQ-spektrlərdə hər bir zolaq maksimuma uyğun rəqs tezliyi $v(\text{sm}^{-1})$, maksimumda intensivlik, zolağın eni (sm^{-1}), integral intensivlik (A) kimi parametrlərlə xarakterizə olunur. Spektrlərdə əsasən molekulyar vahidlərin valent və deformasiya rəqslərində baş verən dəyişiklər öyrənilir. Valent rəqsləri molekulu təşkil edən atomların valent rabitəsi oxu üzərində rəqsləridir, deformasiya rəqsləri isə atomların valent rabitəsi oxundan kənara çıxan rəqsləridir. Bu rəqslər müəyyən kvantlanmış tezliklərdə baş verir. Əgər molekula üzərinə həmin tezlikli işıq kvantı düşərsə, onda enerjinin udulması baş verər və rəqslərin amplitudası böyümüş olar. Udulma zolaqlarının intensivliyi baza xətləri metodu ilə təyin edilir. Verilən zolaq üçün fon, spektrdə zolağın başlanğıc və son kənar nöqtələri arasında çəkilmiş düz xəttə görə müəyyənləşdirilir [9, s.48; 58 s.140].

Polimer nanokompozitlərin ultrabənövşəyi (UB) spektrləri Varian Cary-50 Scan spektrofotometrində tədqiq olunmuşdur. Bu cihaz ultrabənövşəyi və görünən dalğa uzunluğu oblastında (190-900 nm) tədqiqat aparmağa imkan verir.

Kompozit nümunələrinin lüminessensiya spektrləri Cary Eclipse optik spektroflüorimetrində qeydə alınmışdır. Cary Eclipse flüoressensiya, fosforessensiya, xemi- və biolüminessensiya rejimlərində işləməyə imkan verən və kinetik proseslərin ölçülməsi üçün istifadə olunan optik cihazdır. Cihazda işıqlandırıcı mənbə kimi ksenon lampasından istifadə olunub. Cihazın ölçmə parametrləri belədir:

Optik diapazon: həyəcanlanma spektri – (200-900) nm dalğa uzunluğu;
 lüminessensiya spektri – (200-900) nm dalğa uzunluğu;

Yarıqların spektral eni: 1,5; 2,5; 5; 10 və 20 nm;

Skanetmənin maksimal sürəti - 2400 nm/dəq;

Kinetik verilənlərin yığıcı sürəti - 4800nöqtə/dəq.;

III FƏSİL. POLİVİNİLİDENFTORİDİN SOPOLİMERİ İLƏ NANO-Sİ ƏSASINDA ALINMIŞ VƏ QAMMA ŞÜALARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ KOMPOZİTLƏRDƏ STRUKTUR DƏYİŞİKLİKLƏRİ

3.1 İlkin və γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin İQ spektroskopiyası.

Müasir dövrdə elektronika və elektrotexnikanın inkişafı elektroaktiv xassələrə malik, nazik təbəqəli bircins və ya kompozit materialların yaradılmasını tələb edir. Bu aktiv kompozitlərin alınması zamanı texnoloji parametrlərin və tərkibin dəyişməsi ilə yaranan struktur dəyişikliklərinin və bu dəyişikliklərin elektrik xassələrinə təsirini öyrənmək nanoelektronikanın aktual problemlərindəndir [21, s.52, 56; 24, s.24-33; 46, s.104-106]. Polimerlər və nanoölçülü doldurucular əsaslı kompozitlərdə γ -şüalanmanın təsirindən əvvəl və sonra strukturda baş verən dəyişiklikləri öyrənmək üçün İQ spektroskopiya, DTA, DSK, RSA və RTL kimi metodlardan geniş istifadə edilir. Kompozitlərin İQ spektri onların strukturu, amorf və kristallik fazaların fərqi və komponentlər arasında fazalararası qarşılıqlı təsir haqqında qiymətli informasiya əldə etməyə imkan verir. İQ-spektrlərin müqayisəli analizi komponentlər arasında münasibətləri və hibrid rabitələri üzə çıxarmağa da imkan verir. Kompozitlərin spektrlərində komponentlərarası əlaqələrə məxsus rəqslərin xarakterik tezlikləri eyni zamanda nümunənin kimyəvi tərkibindən və polimer matrisanın xassələrindən xeyli asılıdır [50, s.936; 97, s.7-8; 129, s.4009].

Polivinilidenftorid (PVDF), onun politetraftoretillenlə sopolimeri P(VDF-TeFE) və onlar əsasında kompozitlərin İQ spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi bu yanaşmada çox maraqlı nəticələrə gətirmişdir. Bu sopolimer elektroaktiv (pyezo,- piroelektrik və elektret) xassələrə malikdir [50, s.936; 59, s.124-130; 159, s.514]. Onun elmi ədəbiyyatda verilmiş İQ spektrlərinin analizinə əsasən demək olar ki, polimer zəncirinin bəzi qruplarının rəqsləri polimerin həm β , həm də γ fazaları üçün ümumidir və digər qrupların rəqsləri isə polimerin amorf fazası ilə əlaqəlidir [50,

s.936; 130, s.4489]. α , β və γ fazalarını xarakterizə edən IQ udulma zolaqlarının təsnifatı elmi ədəbiyyatda geniş təsvir edilmişdir [50, s.936; 66, s.171; 125, s.41886; 129, s.4009; 155, s.5042; 134, s.132-133]. Bundan əlavə hazırlanma şəraitindən asılı olaraq eyni nümunədə (plyonkada) bir və ya birdən çox müxtəlif xarakterli kristallik strukturlar ola bilər. Məlum olduğu kimi, γ və β fazaların hər ikisi eyni polimer zəncirinin müxtəlif rəqs formaları (piklərin eyni sayını göstərir) olub, eyni dalğa ədədi ətrafında yaranır. Buna misal olaraq PVDF-in spektrində γ -faza üçün 512 cm^{-1} piki ilə çox yaxın olan β fazanın 510 cm^{-1} pikini göstərmək olar [50, s.936; 64, s.982; 125, s.41886]. Bəzi müəlliflər PVDF-in spektrində 840 cm^{-1} pikini hər iki β və γ fazalar üçün eyni güclü hesab edirlər, digərləri isə onu ancaq β faza üçün xarakterik sayır [50, s.936; 125 s.41886]. PVDF-in spektrində β faza üçün 840 cm^{-1} piki əsas kimi qəbul olunsa da, γ faza da olduqda bu pikə 833 cm^{-1} tezliyində çiyin əlavə olunur və bu çiyin P(VDF-TeFE)-nin γ -fazası üçün də xarakterikdir. Ümumilikdə PVDF və onun sopolimerlərində α - faza üçün 489, 614, 766, 795 və 855 cm^{-1} pikləri, β faza üçün 470, 510, 600, 745, 840, 1180, 1235 cm^{-1} pikləri xarakterik olduğu halda, γ - faza üçün əsasən 431, 512, 776, 812, 833, 1234 cm^{-1} pikləri xarakterikdir [50, s.936; 66, s.236; 134, s.132-133; 137, s.22-23].

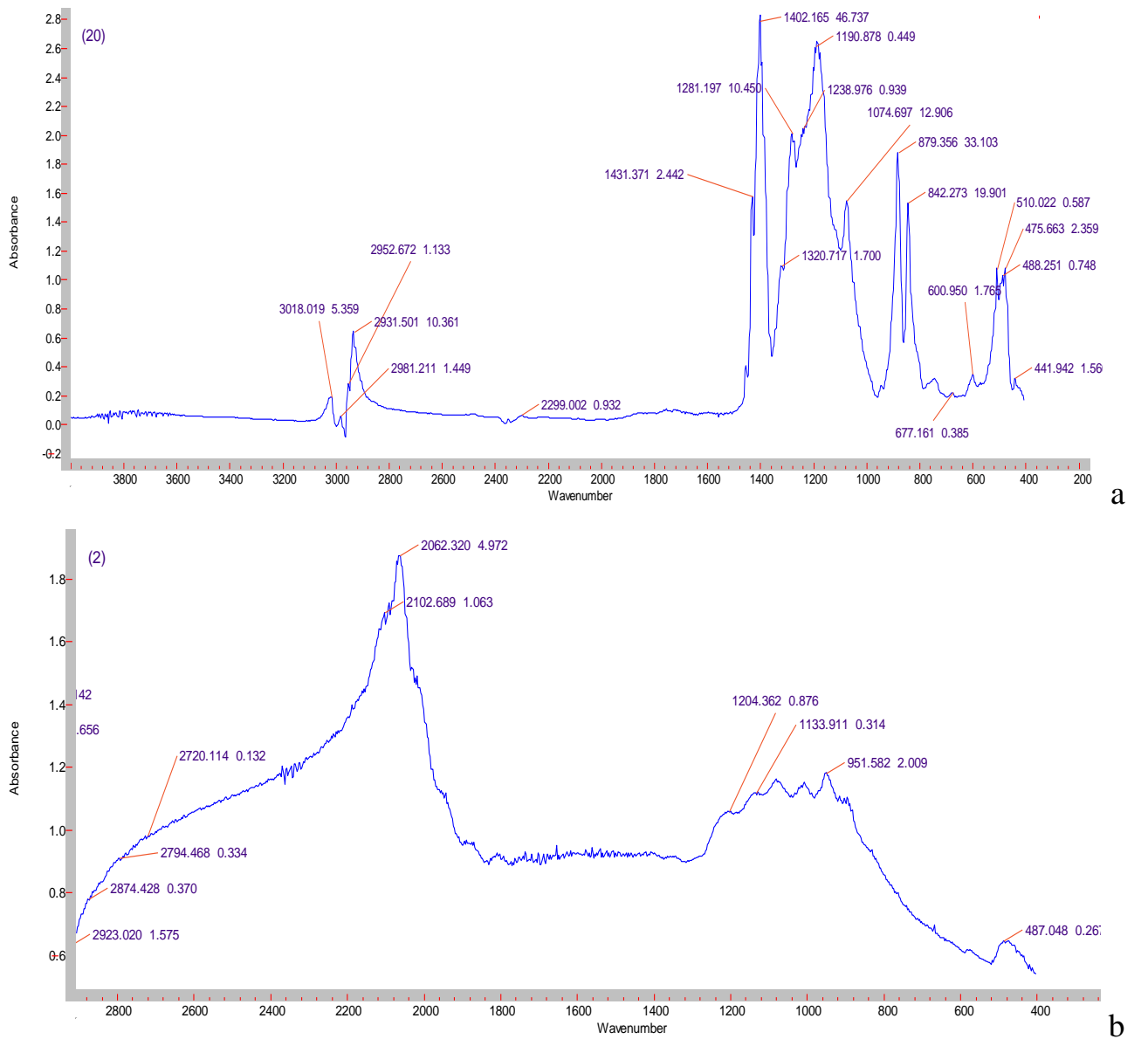
Bu paraqrafda polivinilidenftoridin tetraftoretillə sopolimeri P(VDF-TrFE) ilə dispersliyi $d=50 \text{ nm}$ olan Si nanohissəcikləri əsasında alınmış ilkin və qamma kvantlarla şüalandırılmış kompozit nümunələrinin IQ spektrlərində baş verən dəyişiklər və onların yaranma səbəbləri haqqında məlumat verəcəyik [145, s.43; 151, s.128]. Nümunələrin alınması üçün əvvəlcə P(VDF-TeFE)-in narın tozunun asetonda ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 5% məhlulu hazırlanır. Bu məqsədlə müəyyən cəki nisbətində götürülmüş polimer və aseton qapalı qabda maqnit qarışdırıcısında bircins məhlul alınana kimi fasilələrlə qarışdırılır. Alınmış P(VDF-TrFE)-in 5%-li məhlulunda həll olmuş polimerin üzərinə həcmcə 2% və ya 10% miqdarında nano-Si əlavə edilərək uzun müddət maqnit qarışdırıcısının köməyi ilə qarışdırılır. Sonda alınmış qatışıqı “Vortex – 6” markalı vibro şeykerdə 1 saat müddətində fasilələrlə qarışdırır və germetik bağlanmış şəraitdə, iriölçülü aqlomeratların çökdürülməsi üçün 48 saat müddətində saxlayırıq. İki sutka ərzində saxlanılan hazırlanmış məhlulun üst, duru və nisbətən

şəffaf hissəsi Petri qablarına süzülür və həlledicinin tam buxarlanması üçün 24 saat saxlanılır. Alınmış kompozit təbəqəsindən daha stabil strukturun formalaşması məqsədi ilə $T=190\div 200^{\circ}\text{C}$ temperaturda, və $P=10\text{ MPa}$ təzyiqdə termik presləmə üsulu ilə nümunələr hazırlanır [74, s.14].

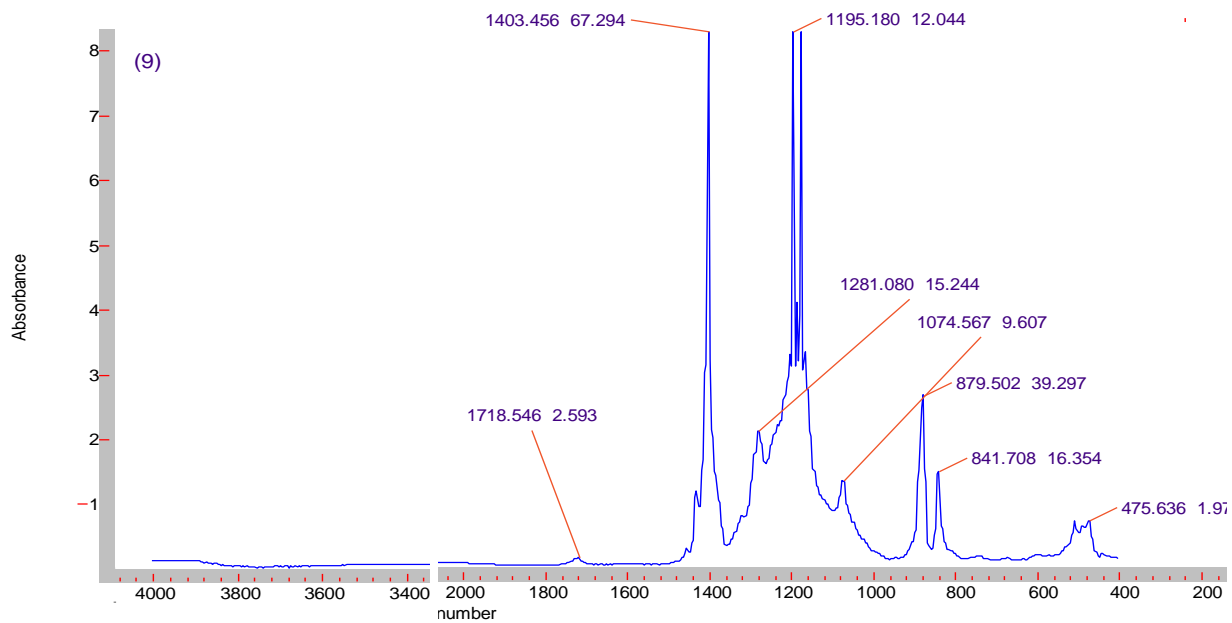
Alınmış kompozit təbəqələrin tərkibində nano-Si hissəciklərinin miqdarını əsasən ilkin polimerlə kompozitin çəki fərqinə və ya DTA analizi zamanı yanma məhsulunun qalığına görə müəyyən etmək olar [88]. Doldurucunun kompozitdə ikin polimerlə kompozitin çəki fərqinə görə hesablanmış miqdarı 2 həcmi% nano-Si əlavə edilərək alınmış nümunələr üçün həcmcə $\sim 1,07\%$, 10 həcmi% nano-Si əlavə edilərək alınmış nümunələr üçün isə həcmcə $\sim 4,82\%$ olmuşdur.

P(VDF-TeFE) və onun əsasında P(VDF-TeFE)/nano-Si nümunələrinin infraqırmızı spektrləri dalğa ədədinin (faza tezliyi) $400\text{-}4000\text{ sm}^{-1}$ diapazonunda çəkilmişdir. Məhluldan formalaşdırılmış polimer və P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin termik preslənməsindən alınan nümunələrin İQ spektroskopik spektrlərinin təhlilinə keçək. Bu məqsədlə əvvəlcə P(VDF-TeFE) sopolimerinin İQ spektrini (şək.3.1.1.a) analiz edək. Spektrlərdə $400\text{-}4000\text{ sm}^{-1}$ tezliyi intervalında xarakterik olan $440\text{-}600$, $800\text{-}900$ və $1000\text{-}1450\text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları müşahidə olunur. İQ spektrində P(VDF-TeFE)- in β fazasına məxsus üç, 509 , 840 və 1279 sm^{-1} dalğa ədədinə uyğun gələn maksimum mövcuddur. Spektrdən müşahidə etdiyimiz β fazaya məxsus 509 sm^{-1} dalğa ədədinə uyğun gələn pik δCF_2 rəqslərinə (CF_2 qruplarının deformasion rəqsləri), $838,8\text{ sm}^{-1}$ dalğa ədədinə uyğun pik isə $\nu\text{CF}_2+\nu\text{CC}$ rəqslərinə uyğundur. P(VDF-TeFE) nümunəsinin spektrində $1000\text{-}1400\text{ sm}^{-1}$ tezlik intervalında CF , CF_2 və CF_3 əlaqələrinə məxsus rəqsləri xarakterizə edən çoxlu sayda maksimumlar müşahidə olunur. $1120\text{-}1280\text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda CF_2 əlaqələrinin rəqslərinə məxsus güclü maksimumlar vardır. Məlumdur ki, P(VDF-TeFE) polimerinin kristallik β -fazasını əsasən $\sim 840\text{ sm}^{-1}$ konformasion həssas udulma zolağı xarakterizə edir və onun intensivliyinin konformasion həssas olmayan $\sim 880\text{ sm}^{-1}$ udulma zolağının intensivliyi ilə müqayisəsi strukturda kristallik fazanın miqdarını qiymətləndirməyə də imkan verir [50, s.936; 64, s.982; 125, s.41886; 155, s.5042; 159, s.514].

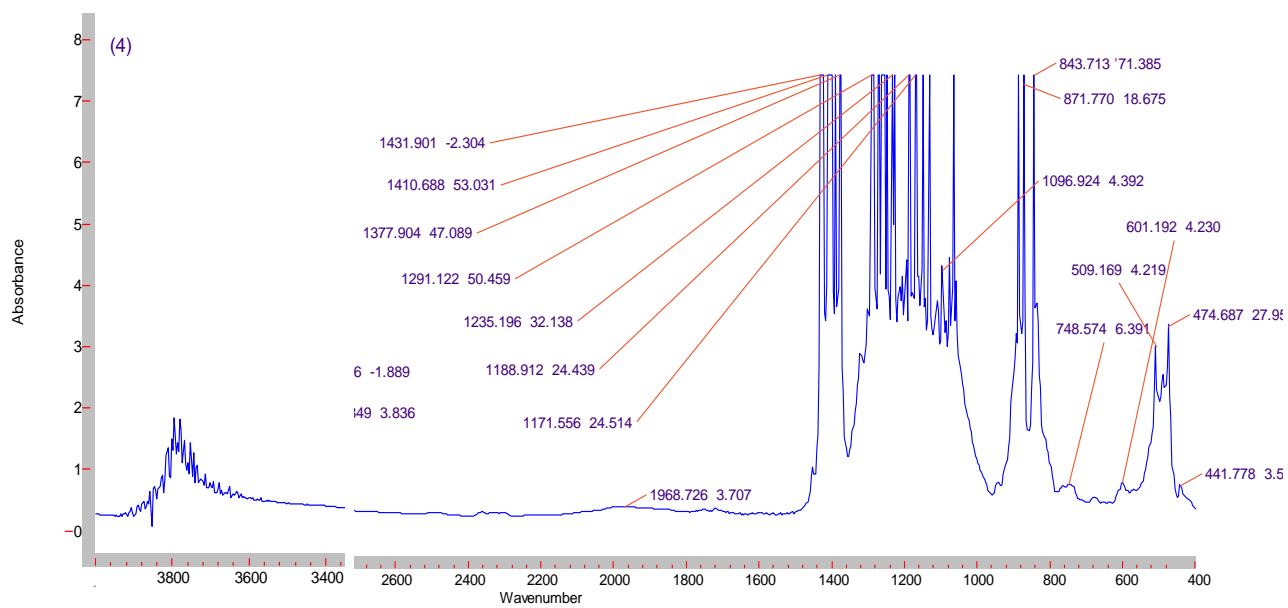
İndi isə nanosilisiyumun (Si) İQ spektrini nəzərdən keçirək (Şəkil 3.1.1. b). Si nanohissəciklərinin İQ spektrindən Si-O-Si körpü əlaqələrinin asimmetrik və simmetrik valent rəqslərini xarakterizə edən 487, 1020, 1080, 1134, 1204 və 1280 sm^{-1} tezlikli udulma zolaqlarını müşahidə edirik [32, s.17; 36, s.44, 103, s.49]. Artıq matrisa və doldurucunun analizindən, iki tərkibdə formalaşdırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin təhlilinə keçək. Nümunələrin İQ spektrləri şəkil 3.1.2-də verilib, birinci nümunədə Si nanohissəciklərinin həcmi miqdarı $\sim 1,0\%$ (şəkil.3.1.2. a), ikinci nümunədə isə nanohissəciklərin həcmi miqdarı $\sim 4,82\%$ (şəkil.3.1.2. b) olmuşdur.



Şəkil 3.1.1. P(VDF-TeFE) polimeri (a) və nanosilisiyumun (b) İQ spektri



a



b

Şəkil 3.1.2. Doldurucunun həcmi miqdarının ~1,07% (a) və ~4,82% (b) olduğu P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin İQ spektrləri

Si nanohissəcikləri əlavə olunmuş nümunələrin İQ spektrini P(VDF-TeFE) nümunələrinin İQ spektri ilə müqayisə etsək görürük ki, 841 sm^{-1} pikinin intensivliyi artmışdır. Bundan başqa yeni $487, 1020, 1080, 1134, 1204$ və 1280 sm^{-1} tezlikli udulma zolaqları da yaranmışdır ki, bunu da ancaq doldurucunun varlığı ilə izah etmək olar. Yuxarıda dediyimiz kimi, P(VDF-TeFE) sopolimerinin digər polimerlərlə müqayisədə nisbətən yüksək elektroaktiv xassələri onun polyarlığı və kristallik quruluşu ilə müəyyən olunur. Güman edirik ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərində Si nanohissəcikləri matrisanın tərkibində kristallaşma mərkəzləri qismində iştirak edir və bu da spektrdə uyğun maksimumların intensivliyini artırır. Kompozitlərdən həcmi olaraq $\sim 4,82\%$ doldurucu əlavə olunmuş nümunədə 840 sm^{-1} faza tezliyinə uyğun maksimumun intensivliyi P(VDF-TeFE) nümunəsinə görə təqribən 6 dəfə, həcmcə $\sim 1,07\%$ nano-Si əlavə olunmuş nümunəyə görə isə təqribən 4,5 dəfə artmışdır. 510 sm^{-1} tezliyinə uyğun maksimumun intensivliyi isə təmiz P(VDF-TeFE) və $\sim 1,07\%$ nano-Si əlavə olunmuş nümunə ilə müqayisədə təqribən 7 dəfə artmışdır. Bütün bunlar kompozitdə doldurucunun konsentrasiyası artdıqca β fazanın artmasını söyləməyə əsas verir [132, s.15383-15385]. Digər tərəfdən matrisadakı polyar qruplarla nanosilisiyumun yüksək effektiv səthi arasında yarana biləcək aktiv qarşılıqlı təsir İQ spektrdə yeni zolaqların yaranması ilə nəticələnə bilər. Ədəbiyyatdan bildiyimiz kimi, kompozitlərin İQ spektrində müşahidə olunan yeni, $487, 951, 1020, 1080, 1134, 1204$ və 1280 sm^{-1} dalğa ədədində müşahidə olunan udulma zolaqları Si-H və Si-O-Si əlaqələrinə məxsus rəqsləri və qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir [32, s.17-23; 99, s.314-315]. Kompozitin İQ spektrindəki $761, 1069$ və 1086 sm^{-1} dalğa ədədinə aid çiyin və udulma zolaqları isə Si-O-C (1069 və 1086 sm^{-1}) və Si-C (761 sm^{-1}) əlaqələrinin varlığından xəbər verir [32, s.17-23]. Spektrlərdən görünür ki, bu əlaqələrin intensivliyi doldurucunun çox olduğu kompozitdə daha yüksəkdir. $1272, 1190, 950 \text{ sm}^{-1}$ tezlikli udulma zolaqları və $890\div 895 \text{ sm}^{-1}$ tezliyinə aid çiyin uyğun olaraq Si-CH₃, SiO-CH₃ və (CH₃)₃-SiF əlaqələrinə məxsus valent rəqslərini xarakterizə edir [145, s.36-39].

Hesab edirik ki, Si-O körpü əlaqələrini xarakterizə edən $\sim 1074 \text{ sm}^{-1}$ udulma zolağı və onun yaxın ətrafı, maksimumu 1080 sm^{-1} tezliyində yerləşən Si-O-Si

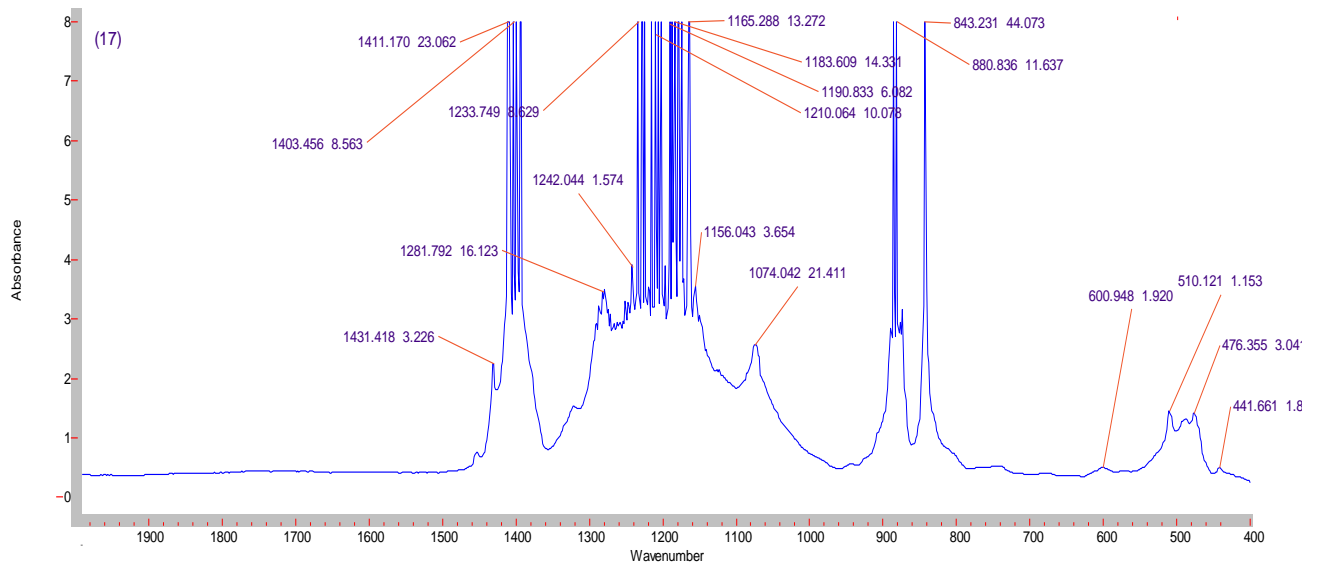
əlaqəsinin valent rəqslərinə ekvivalent olub, Si nanohissəcikləri arasında əlaqənin yaranmasına bir sübutdur [32, s.17-23; 103, s.49]. Ona görə də, P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitlərinin İQ spektrində udulma zolaqlarını hesab edirik ki, matrisada rəqslər və doldurucu – matrisa əlaqələrinə məxsus rəqslərlə yanaşı doldurucu-doldurucu əlaqələrinə məxsus rəqslər də formalaşdırır. Bəzi udulma zolaqlarına məxsus maksimumların intensivliyinin (1080 sm^{-1} və yaxın ətrafı) çox yüksək qiymət alması dediklərimizin doğru olduğunu söyləməyə əsas verir. Bundan başqa həcmcə ~4,82% nano-Si olan kompozitin İQ spektrindəki $3650\text{-}3850 \text{ sm}^{-1}$ dalğa ədədi intervalında müşahidə olunan geniş maksimum çox güman ki, H-OH və Si-OH əlaqələrində -OH qruplarının valent rəqslərinə məxsus olub, kompozitin məsaməli strukturu və doldurucu səthinin yüksək adsorsiya qabiliyyəti ilə əlaqəlidir. Bu kompozitdə -OH qruplarının $830\text{-}950 \text{ sm}^{-1}$ tezlik diapazonunda deformasiya rəqslərinə məxsus maksimumunun varlığı da dediklərimizin doğruluğunu sübut edir [32, s.17-23]. Bütün bunlar isə kompozitdə doldurucu ilə matrisa arasında kifayət qədər güclü əlaqənin olduğunu söyləməyə əsas verir.

Bu təsvir etdiyimiz proseslərin nano- və mikro Si ilə formalaşdırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin strukturunda hansı şəkildə özünü göstərdiyini öyrənmək məqsədi ilə onların İQ spektrləri çəkilmiş (şəkil 3.1.3) və spektrlərin müqayisəli analizi aparılmışdır. Göründüyü kimi spektrlərdə kifayət qədər dəyişikliklər müşahidə olunur. Biz hissəciklərin ölçü fərqi kompozitin strukturuna təsirini aydınlaşdırmaq üçün 1080 sm^{-1} zolağı ətrafında baş verən dəyişikliklərin analizindən istifadə edəcəyik. Si-O-Si əlaqələrinin valent rəqslərini xarakterizə edən 1080sm^{-1} zolağına məxsus maksimumların müqayisəsi nano-Si ilə kompozitdən mikro-Si ilə kompozitə keçdikdə intensivliyin azaldığını göstərir (şəkil 3.1.3, c). Bundan başqa mikrohissəciklərlə alınmış kompozitlərin İQ spektrində bu zolaq 1074sm^{-1} ətrafında formalaşdığı halda (şəkil 3.1.3, a), nanohissəciklərlə alınmış nümunələrdə bu zolağın maksimumu 1078 sm^{-1} dalğa ədədinə tərəf sürüşmüş olur (şəkil 3.1.3, b). Bunun səbəbi hesab edirik ki, kompozitdə nanohissəciklərin aktiv səthləri arasında Si-O-Si qarşılıqlı təsirinin artmasıdır ki, bu da özünü 1080 sm^{-1} zolağının intensivliyinin artmasında əks etdirir. Bu maksimumun ətrafında çiyin

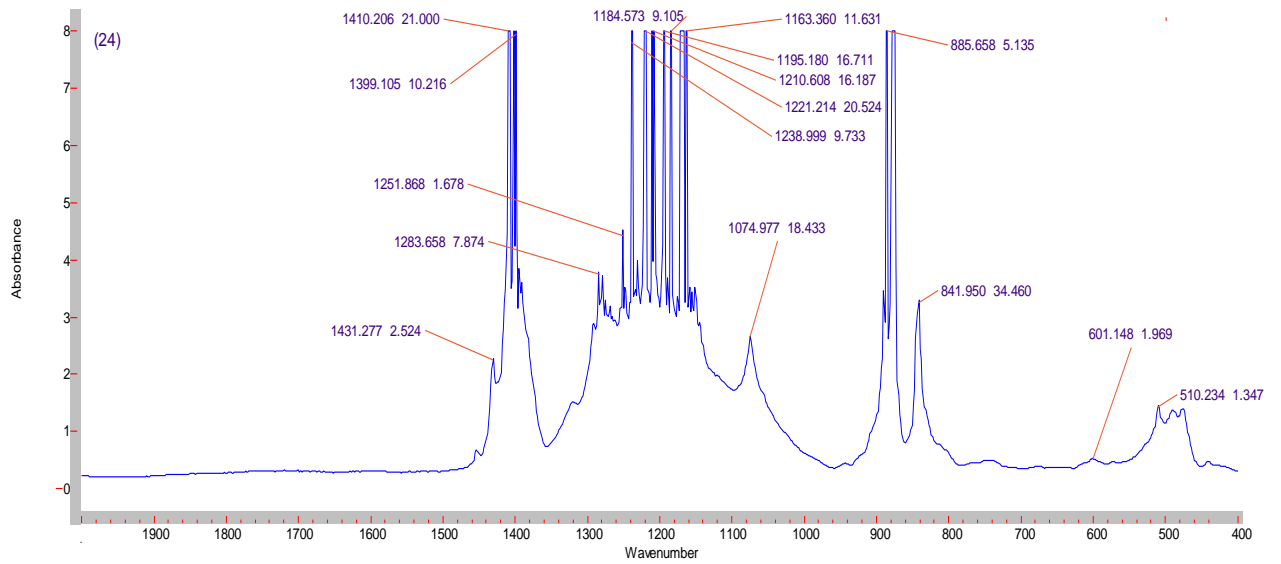
şəklində müşahidə olunan və Si-O-C əlaqələrini əks etdirən 1069 və 1086 sm^{-1} zolaqlarının intensivliyinin artması nanohissəciyin aktiv səthi ilə polimerin makromolekulları arasında yaranan qarşılıqlı təsiri əks etdirir [32, s.17-23]. Si-O-C əlaqələri konsentrasiyasının yüksək olması kompozitin polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində fərqli strukturun yarandığından xəbər verir və kompozitin fiziki xassələrinin formalaşmasında bu sərhəd layının önəmli rol oynadığını söyləməyə əsas verir.

Bundan başqa nano-Si ilə mikro-Si hissəciklərinin fərqli effektiv səthi onların səthində yaranan Si-CH_x tiptə karbohidrogen qruplarının fərqli miqdarından xəbər verir və bu da kompozitlərin İQ spektrində öz əksini tapmış olur. Spektrlərdə metil və metilen qruplarının simmetrik və asimmetrik valent rəqslərinə məxsus 2850-2950 sm^{-1} zolağının (şəkil 3.1.3) varlığı buna sübutdur. Metil qruplarının deformasiya rəqsləri $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ və $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1460 və 1377 sm^{-1} , metilen qruplarının (CH₂) qayçı rəqsləri isə 1410 sm^{-1} zolağını yaradır (şəkil 3.1.3). Spektrləri müqayisə etsək adını çəkdiyimiz qrupların rəqsinə məxsus zolaqların nanohissəciklə alınmış kompozitlər halında daha yüksək intensivliyi, onların daha yüksək səthi aktivliyə malik olduğundan xəbər verir.

Bu materiallara ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri onların xassələrinin idarə olunması baxımından çox önəmlidir. İonlaşdırıcı radiasiyanın polimerlərə təsiri bildiyimiz kimi udulma dozasının gücündən asılı olaraq həcmdə tikilmə, destruksiya və oksidləşmə kimi bir sıra proseslərin getməsi ilə müşahidə olunur. Kompozitlərdə isə tərkibdə doldurucunun miqdarından və növündən asılı olaraq bu proseslər ya ləngiyir, ya da güclənir. Digər tərəfdən ionlaşdırıcı şüalanmadan bir çox hallarda materialların modifikasiyası üçün, yəni maraq kəsb edən xassələrin idarə olunması üçün istifadə edirlər. Buna görə də tədqiq etdiyimiz kompozitlərə qamma şüalanmanın təsirini öyrənmək aktualıq baxımından çox önəmlidir və aşağıda bu tədqiqatların nəticələri öz əksini tapmışdır. Kompozitlərdə qamma şüalanmanın təsirindən baş verən struktur dəyişiklikləri onların şüalanmadan əvvəl və sonra çəkilmiş İQ spektrlərinin müqayisəli analizinin nəticələrinə görə aparılmışdır (şəkil.3.1.4). Analizin nəticələri cədvəldə təqdim edilmişdir (cədvəl 3.1.1).



c



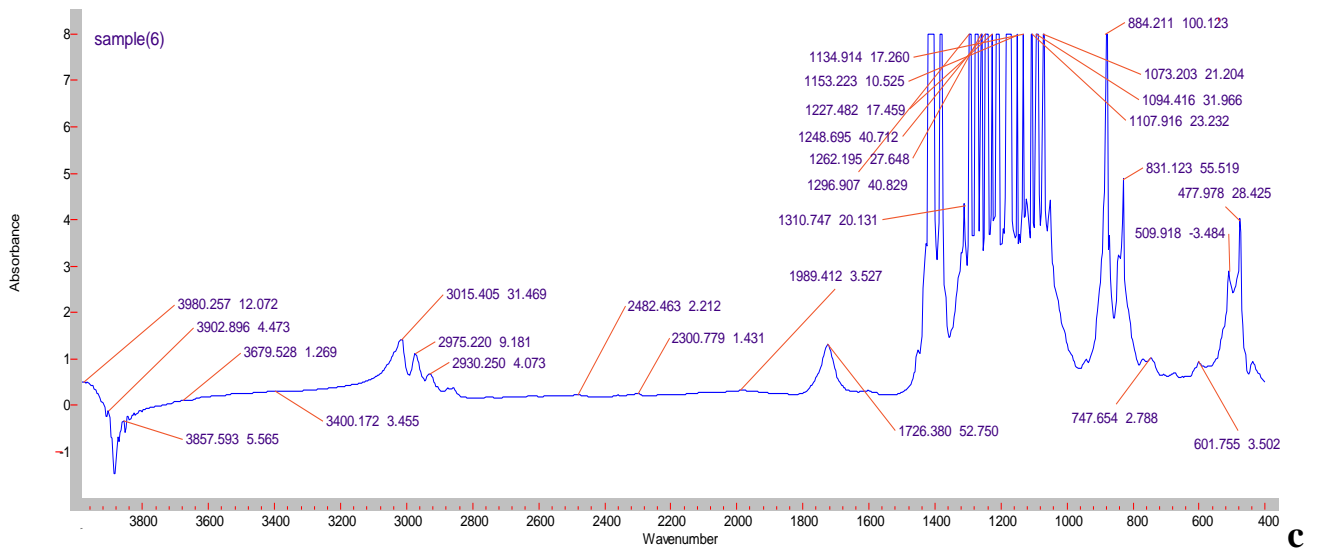
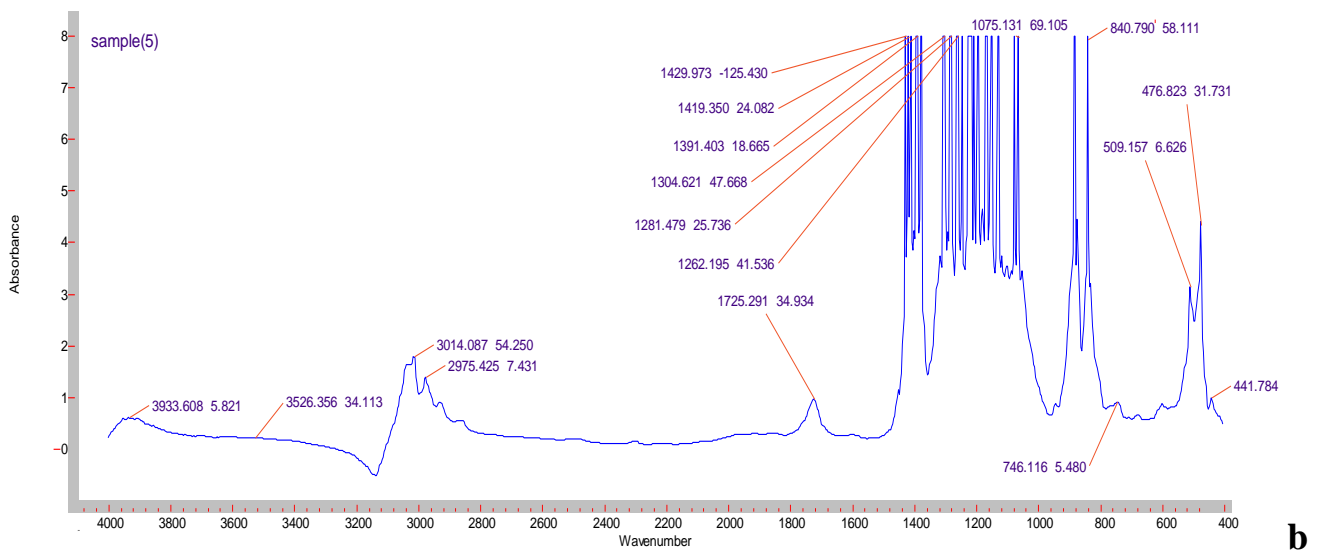
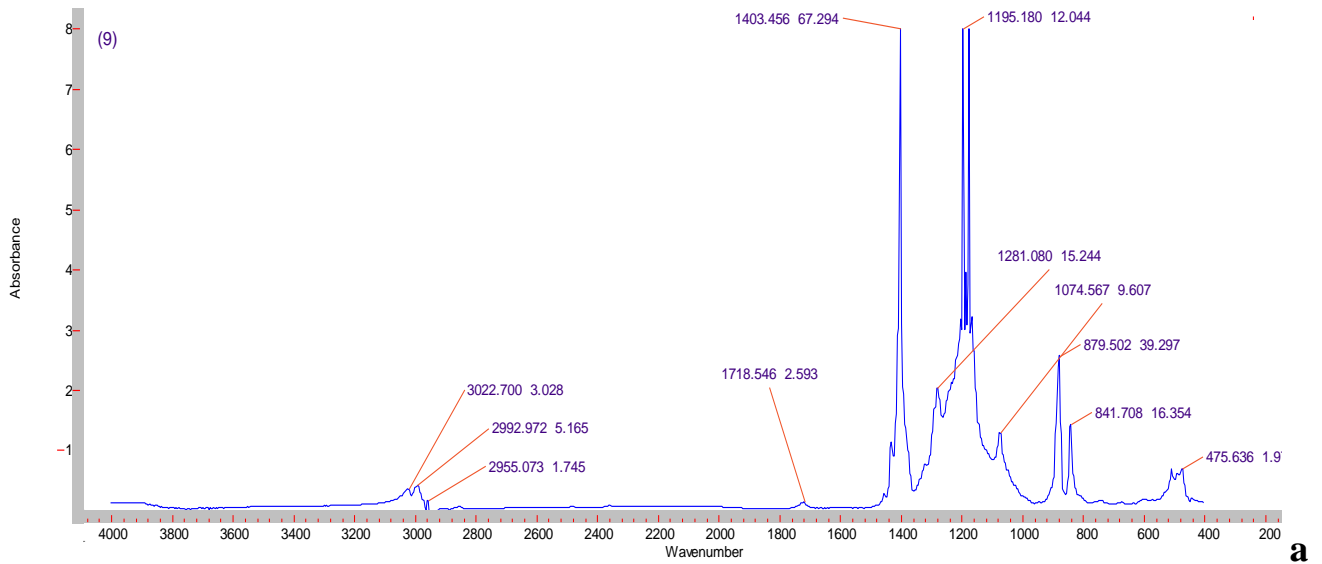
d

Şəkil 3.1.3. Si doldurucusunun həcmi miqdarının 1,0% (a,b) və 3% (c,d) olduğu P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin İQ spektrləri: P(VDF-TeFE)/nano-Si (a, c); P(VDF-TeFE)/mikro-Si (b, d);

İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1,07% nano-Si nümunələrinin İQ spektrlərində Si-C ($761 \pm 5 \text{ sm}^{-1}$), Si-O-Si ($1075 \pm 10 \text{ sm}^{-1}$) və Si-O-C əlaqələri (1069 və 1086 sm^{-1}) və C=O ($1710-1740 \text{ sm}^{-1}$) əlaqələri üçün intensivliyin dəyişməsi

D, kQr			0	100	300	500
	K, sm^{-1}	Φ , həcmi %	I	I	I	I
1	761	~1,07	0,739	1,68	2,82	3,47
2	1075 ± 10	~1,07	9,61	37,39	69,1	21,2
3	1710-1740	~1,07	2,6	14,83	34,9	52,7

P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitində baş verən struktur dəyişikliklərini qiymətləndirmək üçün ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış kompozit nümunələrinin İQ spektrlərində $1710-1740 \text{ sm}^{-1}$ intervalına uyğun C=O karbonil qruplarının yerinin və intensivliyinin (maksimuma uyğun sahənin) dəyişməsinin nəticələrindən istifadə etmişik. Cədvəldəki verilənlərdən görünür ki, P(VDF-TeFE)/1,07% nano-Si nümunələrinin İQ spektrində radiasiyanın təsirindən sonra ikiqat C=C və polimer zəncirinin qırılması səbəbindən son C=O karbonil qrupları yaranır. Bu qrupların yaranması spektrdə $1720-1740 \text{ sm}^{-1}$ dalğa ədədi intervalında udulma zolağının intensivliyin artmasında özünü göstərir. C=O karbonil qruplarının rəqsinə məxsus maksimumların intensivliyi gözlənilədiyi kimi, şüalanma dozasının qiyməti artdıqca artır. 1725 sm^{-1} dalğa ədədi ətrafında maksimuma məxsus intensivliyin udulan doza gücündən asılı olaraq artma kinetikasi kifayət qədər yüksəkdir. Güman edirik ki, bunun səbəbi konsentrasiyanın kiçik qiymətlərində doza gücünün daha çox polimer matrisaya düşməsi və polimerin destruksiyası və sonrakı oksidləşməsi nəticəsində C=O karbonil qruplarının daha sürətlə yaranmasıdır. Polimerin gamma şüalanması zamanı yaranan elektronlarla elektrona həris fluorun qarşılıqlı təsiri, zəncirdə C-F əlaqələrinin qırılmasına və CF_2 qruplarının miqdarının azalmasına, onların bir hissəsinin isə $\dot{\text{C}}\text{F}$ radikalına çevrilməsinə səbəb olur.



Şəkil 3.1.4. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin şüalanmadan əvvəl (a) və sonra (b,c) çəkilmiş İQ spektrləri: a- D=0; b- D=300 kQr; c- D=500 kQr;

Matrisada bu padikalların rekombinasiyası zəncirlərarası tikilmələrin formalaşmasına səbəb olur. Zəncirlərarası tikilmələr polimer matrisanın sərtliyini artırır və şüalanmadan sonra yaranan aktiv mərkəzlərin qarşılıqlı təsiri isə matrisa-nanohissəcik fazalararası sərhəddində Si-O-Si ($1075\pm 10\text{ sm}^{-1}$) əlaqələri ilə yanaşı Si-O-C (1069 və 1086 sm^{-1}) və Si-C (761 sm^{-1}) əlaqələrinin artması səbəbindən kristallik fazanın artması ilə nəticələnir. P(VDF-TeFE)/nano-Si sisteminin İQ spektrində matrisada kristallik β -fazanı xarakterizə edən 509 sm^{-1} və 840 sm^{-1} udulma zolaqlarına məxsus intensivliklərin artması buna bir sübutdur [50, s.936; 99, s.307, 314-315]. P(VDF-TeFE)/1,07% nano-Si nümunələri üçün dozanın artması ilə həm Si-O-Si əlaqələrinə, həm də Si-O-C (1069 və 1086 sm^{-1}) əlaqələrinə məxsus intensivliklərin 300 kQr dozada maksimumdan keçərək azalması müşahidə olunur. Dozanın 500 kQr qədər artması ilə Si-O-C (1069 və 1086 sm^{-1}) əlaqələrinin azalması, Si-C (761 sm^{-1}) əlaqələrinin nisbətən çoxalması və uyğun intensivliklərin artması müşahidə olunur [68, s.237-238; 71, s.107; 145, s.36-41].

Beləliklə, bütün bu dediklərimizi ümumiləşdirərək belə nəticəyə gəlmək olar:

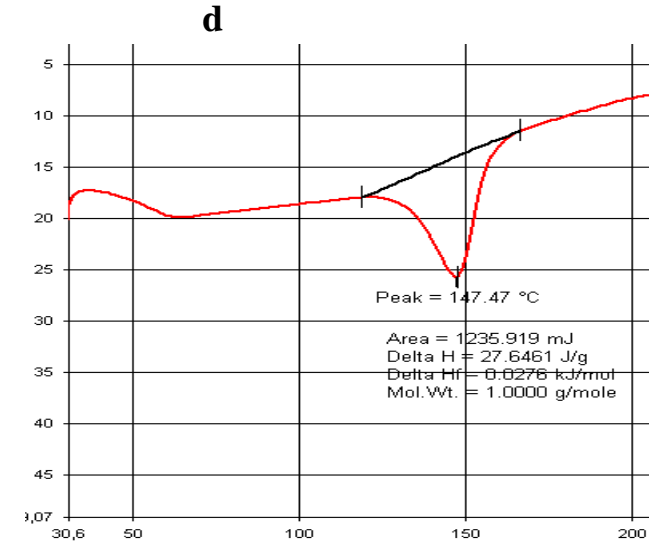
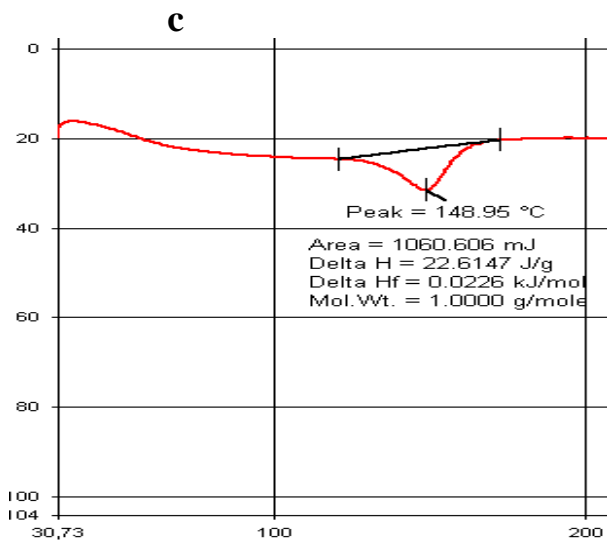
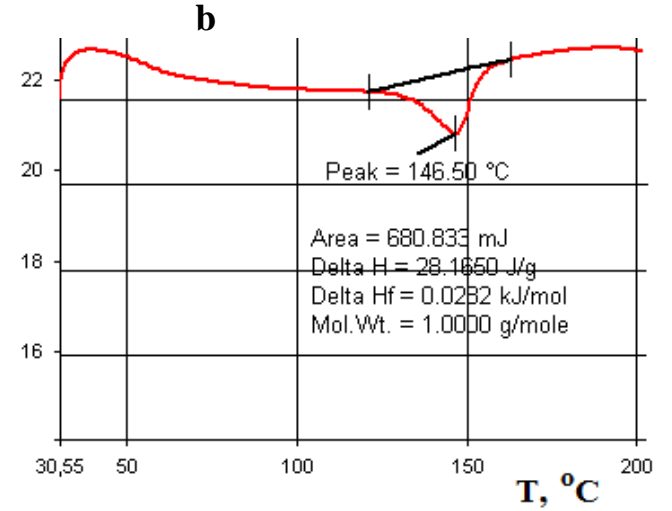
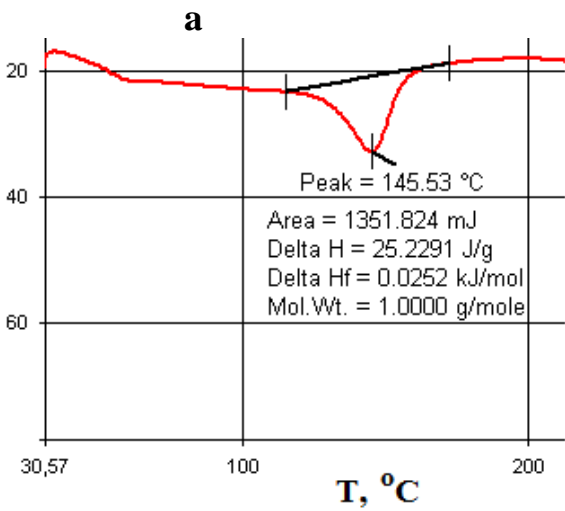
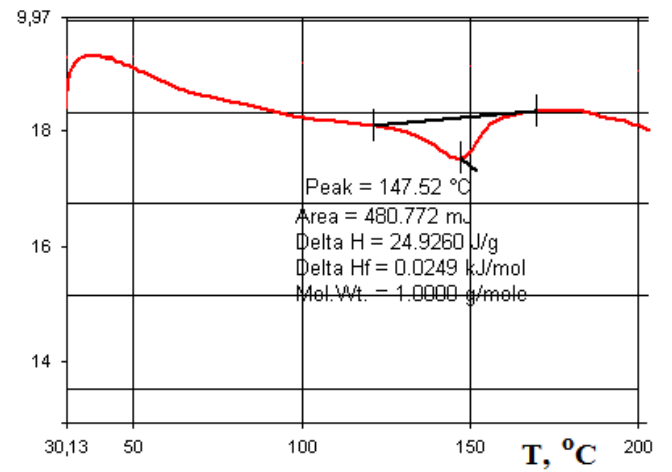
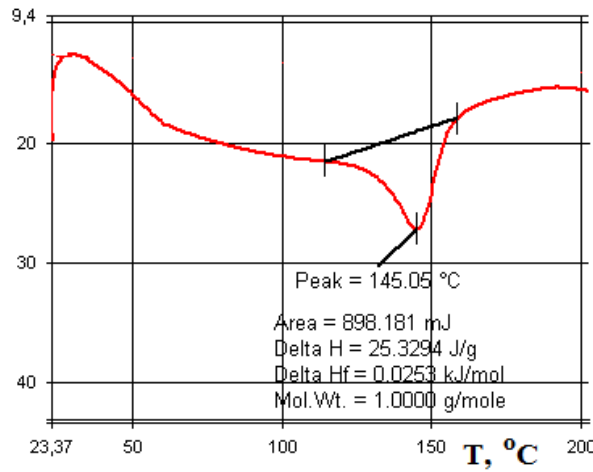
P(VDF-TeFE)/ nano-Si kompozitlərinin qamma şüalanmadan əvvəl və sonra alınmış İQ spektrlərinin analizinə əsasən deyə bilərik ki, matrisada şüalanmadan sonra yaranan aktiv mərkəzlərin fazalararası sərhəddə Si nanohissəciklərinin səthi ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsində sistemin kristallılıq dərəcəsinin artması müşahidə olunur. P(VDF-TeFE) polimeri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin optik xassələri doldurucunun miqdarından və şüalanma dozasından asılı olaraq dəyişir və bu dəyişmə kompozitlərin elektrofiziki xassələrində müşahidə olunan dəyişiklikləri şərtləndirir [2, s.191; 71, s.107; 145, s.44; 151, s.128].

3.2 İlkin və γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin termoanalitik üsullarla tədqiqi

Əvvəl də qeyd etdiyimiz kimi, müxtəlif xassəli polimer kompozitlər sənayenin elektronika, elektrotexnika və izolyasiya sistemləri sahəsində çox geniş istifadə

olunur. Tələb olunan elektrofiziki və istismar xassələrinə malik kompozit materialların alınması böyük maraq kəsb edir [86, s.597-616]. Bu baxımdan polimer kompozitlərin mexaniki və fiziki xassələrinin ionlaşdırıcı radiasiyanın köməyi ilə modifikasiyası elm və texnikanın aktual problemlərindəndir. Polimer kompozitlərin nisbətən yüksək temperatur şəraitində istifadəsi onların termik davamlılığı ilə müəyyən olunur ki, bu da onların istismar xüsusiyyətlərini müəyyən edir [4, s.389-426]. Polimer kompozitlərin termik davamlılığı polimer matrisanın xarakteri ilə müəyyən olunur, belə ki, doldurucu qisminə istifadə olunan qeyri üzvü materialların termik davamlılığı polimerlə müqayisədə bir tərtibdən də çox yüksəkdir. Kompozit materialların termik davamlılığında danışarkən, polimer matrisa ilə doldurucunun fazalararası sərhəddində baş verən qarşılıqlı təsir proseslərinin termik xassələrə təsiri məsələsini də yaddan çıxarmaq olmaz. Elə bu məqsədlə də, ilkin və qamma şüalanma ilə modifikasiya olunmuş polimer və polimer kompozitlərin termik xassələrini və struktur quruluşunda baş verən dəyişikliklərin öyrənilməsi üçün inanılmış metodlardan biri İQ spektroskopiyaya və rentgenstruktur analiz metodu ilə yanaşı, differensial skanedici kalorimetriya (DSK), differensial termik analiz (DTA) və termoqravimetrik analiz (TQA) kimi termoanalitik üsullardan istifadə etmişik. Müxtəlif tərkibdə alınmış, ilkin və qamma şüalanma ilə modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin differensial termik analizi nəticəsində alınmış spektrlərin təhlili kompozitin komponentləri arasında qarşılıqlı təsir və qarşılıqlı münasibətlər haqqında müəyyən bir fikir söyləmək imkanı verir. Kompozitlərin DTA spektrlərindən (Şəkil 3.2.1) alınmış parametrlərin, entalpiyanın (ΔH) və əriməyə məxsus endotermik maksimuma uyğun temperaturun (T_m) qiyməti təqdim etdiyimiz cədvəl 3.2.1-də verilmişdir.

Entalpiyanın (ΔH) qiymətini matrisada molekullararası və fazalararası əlaqələrin keyfiyyət göstəricisi kimi qəbul etsək, onda onun kiçik qiymətlərini bu əlaqələrin zəifləməsinə, böyük qiymətlərini isə güclənməsinə ekvivalent hesab etmək olar. Kompozitlər üçün entalpiyanın (ΔH) cədvəl qiymətlərinin müqayisəsinə əsasən demək olar ki, aşağı tərkibli kompozitlər üçün onların qiyməti yaxın olduğu halda, doldurucunun yuxarı qiymətində onun qiyməti azalır.



Şəkil 3.2.1. Həcmə görə 1% (a,b), 4,8% (c,d) və 12,7% (e, f) tərkibdə alınmış, ilkin (a, c, e) və 100 kQr dozada şüalandırılmış (b, d, f) P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin DTA spektrlərinin əriməyə məxsus endotermik maksimuma (T_m) uyğun hissəsi

Cədvəl 3.2.1

İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin DTA spektrlərindən alınmış parametrlərin, entalpiyanın (ΔH) və əriməyə məxsus endotermik maksimuma uyğun temperaturun (T_m) qiyməti

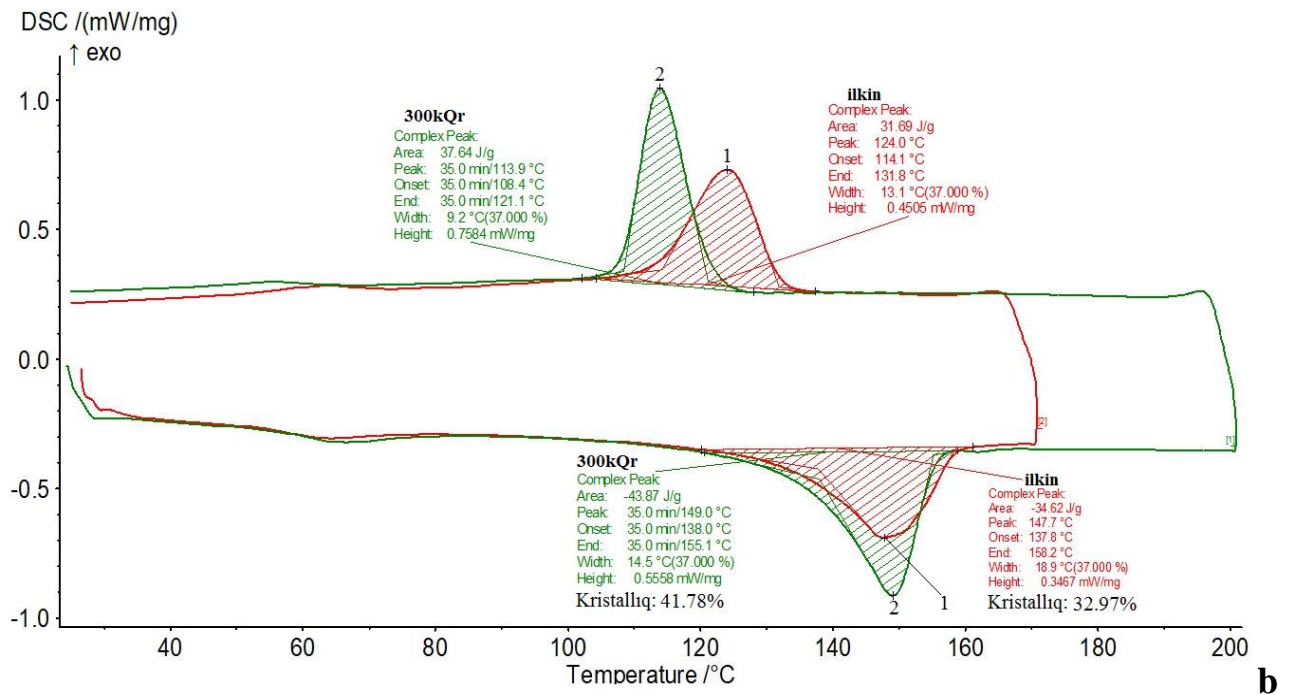
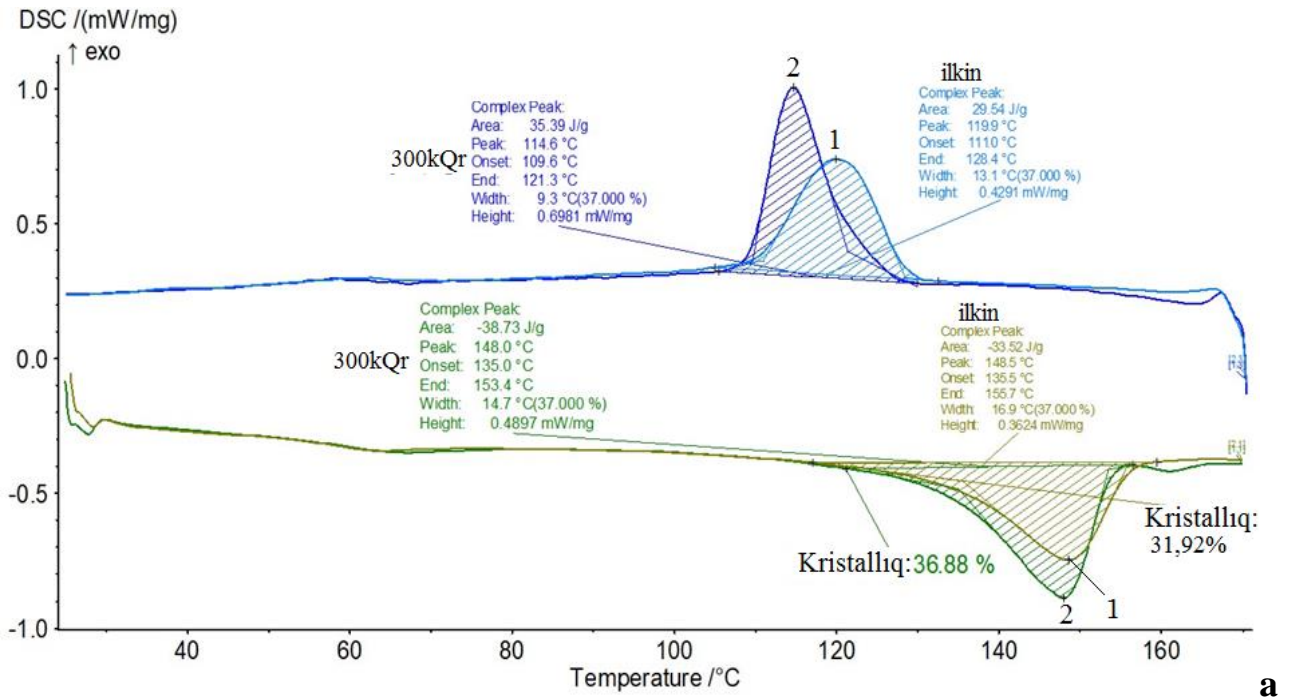
№	Tərkib, həcmi %	İlkin nümunələr		Şüalandırılmış nümunələr, D=100 kQr	
		T_m , °C	ΔH , mC/mq	T_m , °C	ΔH , mC/mq
1	1,0	145	25,3	147,5	24,9
2	4,8	145,5	25,2	146,5	28,1
3	12,7	149	22,61	147,5	27,6

Buna görə də, tərkibində həcmə görə 1-5% nano-Si olan kompozitlərin daha optimal struktura malik olduğunu və nano-Si hissəciklərinin bu tərkib intervalında matrisada daha bircins və mükəmməl paylandığını söyləyə bilərik. Tərkibində həcmcə 1% nano-Si olan kompozitdə effektiv səthin qiyməti nisbətən yüksək olduğundan polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində də qarşılıqlı təsir nisbətən artmış olur. Görürük ki, kompozitdə doldurucunun 1-5% intervalında dəyişməsi ilə E_{or} -nin qiyməti müəyyən xəta daxilində sabit qalır, dəyişmir. Ərimə əsasən polimer matrisanın komponentləri arasında və polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layında baş verir. Belə ki, kiçik tərkiblərdə (1-5%) polimer matrisada amorf və kristallik fazalarla polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layının parametrləri daha yüksək olduğundan ΔH da böyük olur, tərkib artdıqda polimer zəncirlərinin mexaniki destruksiyası, matrisanın amorflaşması və nanohissəciklərin aqlomerasiyası hesabına, cədvəl 3.2.1-dən də görüldüyü kimi, entalpiyanın (ΔH) qiyməti aşağı düşür. Buradan belə çıxır ki, kompozitdə doldurucunun müəyyən qiymətinə qədər (bizim halda həcmcə 1-5%) effektiv səth artır və nəticədə polimer-doldurucu əlaqəsi artır, molekullararası qarşılıqlı təsir isə o qədər də dəyişmir. Doldurucunun sonrakı artımı polimer zəncirlərinin mexaniki destruksiyası və matrisanın amorflaşmasının hesabına molekullararası qarşılıqlı təsirin azalmasına, Si hissəciklərinin klasterləşməsi

səbəbindən effektiv səthin azalması isə polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirinin də azalmasına səbəb olur. [73, s195; 152, s.365]

Şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün entalpiyanın (ΔH) cədvəl qiymətlərinin müqayisəsi, tərkibində həcmcə 5% nano-Si olan kompozitlərdə müşahidə olunan artımdan sonra ΔH -ın qiymətinin bir qədər aşağı düşdüyünü və ya stabilləşdiyini söyləməyə əsas verir. Bunun səbəbi güman edirik ki, bir tərəfdən polimer matrisada gedən molekullararası və fazalararası (polimer-doldurucu sərhəddində) tikilmələrlə yanaşı qamma şüalanmanın enerjisinin nanohissəciklər arasında bircins paylanması, digər tərəfdən nanohissəciklərin özlərinin şüalanmadan sonra xassələrinin dəyişməsidir. Hesab edirik ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin komponentlərində və fazalararası sərhəddə qamma şüalanmadan sonra baş verən struktur dəyişiklikləri onların mexaniki və fiziki (termik) xassələrinin idarə olunmasını şərtləndirən amildir.

İlkin və 300 kQr dozaya qədər şüalandırılmış və tərkibində həcmcə 1,0 və 12,7% nano-Si olan P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin differensial skanedici kalorimetriya (DSK) üsulu ilə tədqiqindən də oxşar nəticələr alınır ki, bu da bizə dediklərimizin doğru olduğunu söyləməyə əsas verir. Aşağıda bu kompozitlərin DSK spektrləri təqdim olunub (Şəkil 3.2.2, a və b). DSK polimer və onlar əsasında kompozitlərin qızdırılması zamanı onlarda baş verən dəyişiklikləri, şüşələşməni, kristallaşmanı və əriməni öyrənmək imkanı verən bir metoddur. Bu metodda material tərəfindən udulan və ya ayrılan istiliyin temperatur asılılığı tədqiq edilir. Təqdim edilmiş asılılıqda ilkin və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərində qızma və soyuma zamanı udulan və ayrılan istiliyin temperatur asılılığı verilib. Nümunələrin ilkin qızdırılması termik preslənmədən sonra materialın hansı halda olduğunun göstəricisidir, onun ərimə temperaturundan yuxarı qızdırılması kristallitlərdə lamellərin ölçülərinin dəyişməsi və defektlərin aradan çıxması ilə nəticələnir. Kompozitlərin DSK spektrlərində təpə nöqtəsi aşağı yönəlmiş maksimum əriməyə uyğun olub endotermik prosesi, təpə nöqtəsi yuxarı yönəlmiş maksimum isə soyuma zamanı kristallaşmaya uyğun olub ekzotermik prosesi əks etdirir.



Şəkil 3.2.2. İlkin və 300 kQr dozaya qədər şüalandırılmış və tərkibində həcmcə 1,0 (a) və 12,7% nano-Si (b) olan P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin DSK spektrləri: 1- ilkin; 2- 300 kQr

Bu proseslər zamanı sistemdə gedən istilik effektləri müşahidə olunan maksimumun sahəsinə ekvivalent olur. Spekrtdə verilmiş ərimə istiliyinin qiymətinə görə kristallaşma dərəcəsini aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$K=(\Delta E/E^{100\%})\cdot 100\% \quad (3.2.1)$$

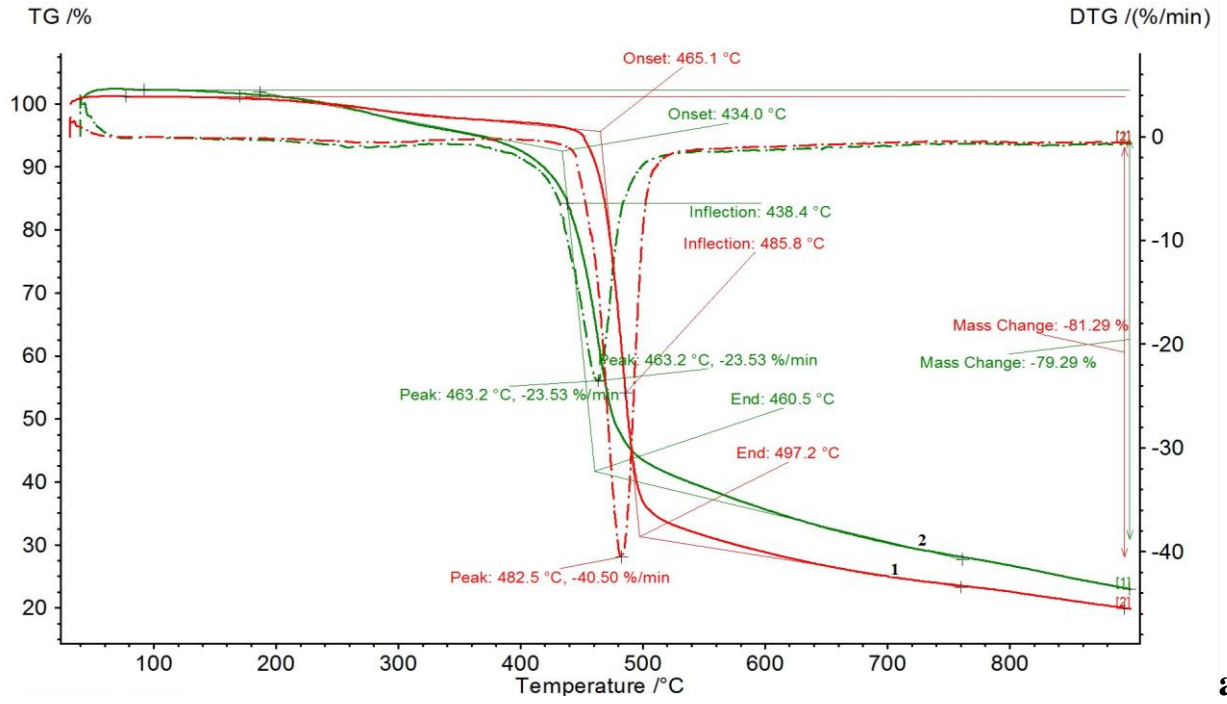
Burada, K-kristallaşma dərəcəsi; ΔE - vahid miqdarda maddənin əriməsinə sərf olunan enerjinin spektrdən alınmış qiyməti, $E^{100\%}$ - 100% kristal strukturlu P(VDF-TeFE) üçün ərimə istiliyinin qiymətidir ($E^{100\%}= 105C/q$) [15, s.23-24; 137, s.23].

İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin DSK əyrilərini müqayisə etsək ilkin nümunələrə məxsus spektrlərin yarıməninin daha geniş, intensivliyinin isə kiçik olduğunu müşahidə edirik. Güman edirik ki, bunun səbəbi ilkin nümunələrdə kristallitlərin ölçülərinin daha kiçik olması, yəni daha geniş spektrə malik aşağıenerjili mərkəzlərin konsentrasiyasının yüksək olmasıdır. Qamma şüalandırılmadan sonra polimer matrisada və polimer doldurucu sərhəddində gedən tikilmə prosesi nəticəsində kristallitlərin həm ölçüləri, həm də sayı artır, aşağıenerjili mərkəzlərin konsentrasiyası azalır və nisbətən yuxarıenerjili mərkəzlərin isə konsentrasiyası artır ki, bu da spektrlərdə intensivliyin artması, yarıməninin azalması kimi özünü əks etdirir. Həm ilkin, həm də şüalandırılmış nümunələrdə kristallıq dərəcəsinin müqayisəsi, onun qiymətinin P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitində daha yüksək olduğunu göstərmişdir. Hesab edirik ki, bu tərkibdə kompozitlərdə doldurucu hissəcikləri arasında klasterləşmə gedir, nanohissəciklərin konsentrasiyası yüksək olsa da, klasterlərin konsentrasiyası aşağı olur və polimer matrisada gedən zəncirlərarası tikilmə prosesləri amorf fazanın sərtliyinin artması və kristallik strukturların yaranmasına səbəb olur. Bunu şüalandırılmış nümunələrin DSK spektrində aşağıtemperaturlu hissənin nisbətən artması da təsdiq edir [78, s.117; 148, s.1679; 137, s.23-24].

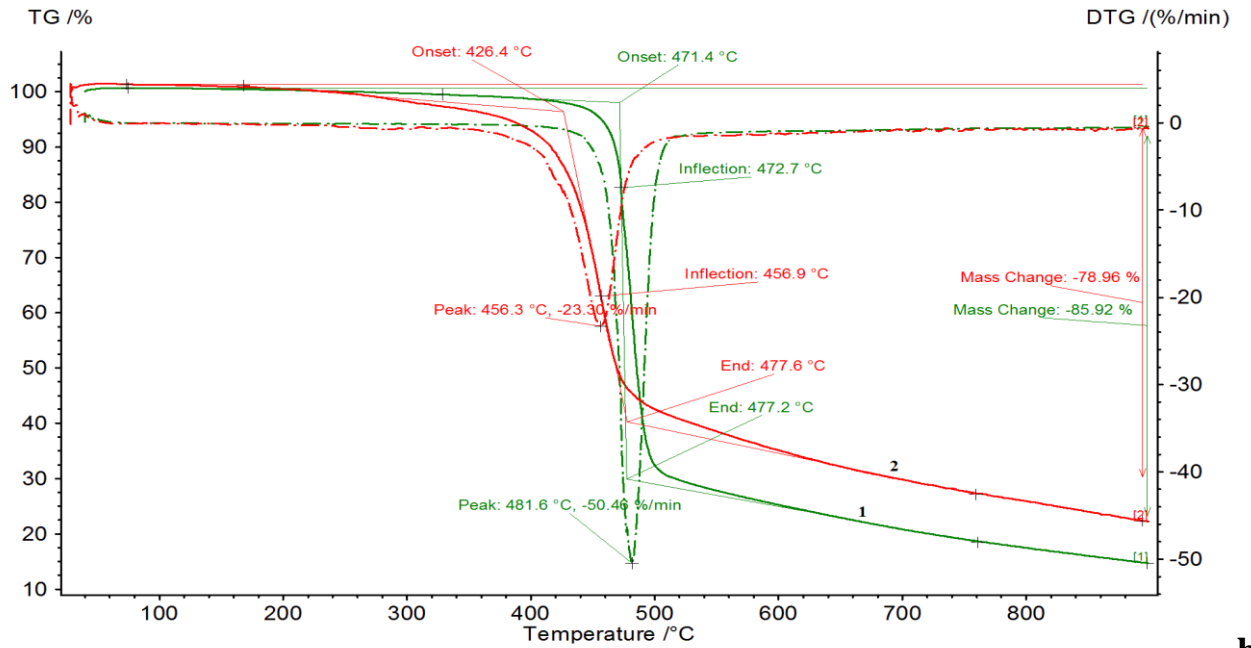
Spektrlərin soyuma rejiminə məxsus hissəsində də oxşar nəticələr müşahidə edirik, fərqli olan P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si tərkibli kompozitlərdə şüalandırılmış

nümunələrlə müqayisədə ilkin nümunələrin daha tez kristallaşmasıdır. Bunun səbəbi fikrimizcə şüalandırılmış nümunələrdə polimer zəncirlərinin sərtliyinin tikilmələr səbəbindən daha yüksək olmasıdır. Məlumdur ki, sərt zəncirli polimerlərdə kristallaşma prosesi nisbətən zəif gedir [43, s.146-148] və bu səbəbdən də ilkin kompozitdə soyuma zamanı kristallaşma daha tez başlanır. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində nano-Si hissəciklərinin daha bircins paylanması və kristallaşma mərkəzləri rolunu oynaması soyuma zamanı kristallaşmanın həm ilkin, həm də şüalandırılmış nümunələrdə nisbətən daha aşağı temperaturlarda, təqribən eyni vaxtda başlanmasına səbəb olur.

Tədqiq etdiyimiz ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin termoqravimetrik (TQ) spektrlərinin müqayisəli analizi də dediklərimizin doğru olduğunu göstərir (Şəkil 3.2.3). Bu nümunələrin TQ spektrlərindən görünür ki, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində kütlə itkisi ~81,3% olduğu halda, P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitində ~85,92% olmuşdur. Qamma şüalanmanın təsirindən sonra isə bu parametrlərin qiyməti uyğun olaraq ~79,3% və ~79% olmuşdur. İlkin və qamma şüalandırılmış nümunələrdə kütlə itkisi fərqi göründüyü kimi, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində ~2,0% olduğu halda, P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitində ~7,0% olmuşdur. Aşağıdakı cədvəldə (Cədvəl 3.2.2) P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin TQ spektrlərinin termodestruksiya oblastından, yəni kütlənin temperaturdan asılı olaraq kəskin dəyişdiyi oblastdan alınmış müxtəlif verilənlərin və onlar əsasında hesablanmış parametrlərin ($\Delta m, \%$; $\Delta T, ^\circ C$; $\Delta m/\Delta T, \%/d\text{əq.}$ və $\Delta m_{\text{qalıq}}, \%$) qiymətləri verilmişdir. Cədvəldən alınmış nəticələrin analizi zamanı müqayisə üçün ilkin polimerin, polivinilidenftoridin sopolimerinin P(VDF-TeFE) TQA spektrindən alınmış verilənlərdən istifadə etmişik (Şəkil 3.2.4). TQ spektrlərindən göründüyü kimi, ilkin P(VDF-TeFE) üçün termik sabillik təqribən $T=440^\circ C$ temperatur ətrafındadır və sonra termik deqradasiya başlanaraq $\sim 490\div 500^\circ C$ temperaturuna qədər davam edir. Polimer matrisa bu temperatur ətrafında kütləsinin əksər hissəsini itirir.



a



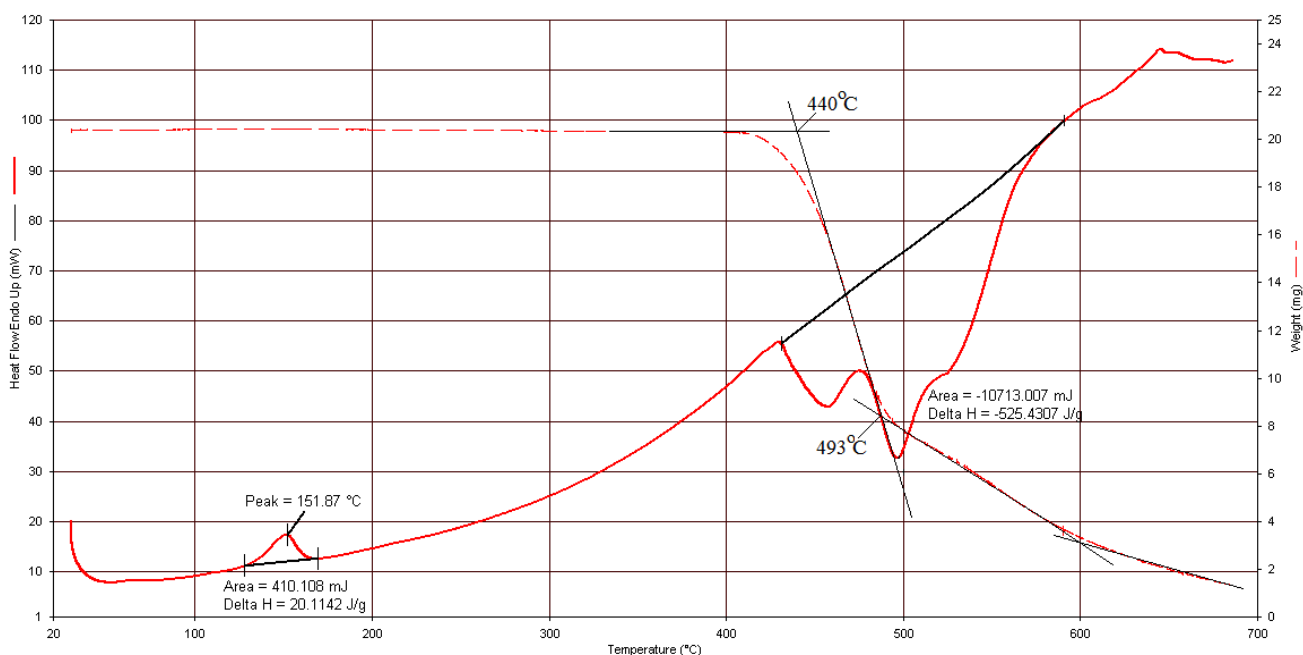
b

**Şəkil.3.2.3. İlkın və şüalandırılmıř P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozıtlərinin termoqravimetrik (TQ) spektrləri:
1- ilkin; 2- 300 kQr**

Cədvəl 3.2.2

P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin TQA spektrlərindən alınmış müxtəlif verilənlər ($m_{baş.}$, %; m_{son} , %; $T_{baş.}$, °C; T_{son} , °C) əsasında hesablanmış parametrlərin (Δm , %; ΔT , °C; $v = \Delta m / \Delta T$, %/dəq. və 540 °C də ölçülmüş $\Delta m_{qalıq}$, %) qiymətləri

Φ , həcmi %	D, kQr	$m_{baş.}$, %	m_{son} , %	$T_{baş.}$, °C	T_{son} , °C	Δm , %	ΔT , °C	$v =$ $\Delta m / \Delta T$, %/dəq.	$\Delta m_{qalıq}$, % (540 °C)
0%	0	98	39,5	440	493	58,5	53	1,10	26,6
1% (nano)	0	95	31	465	497,2	64	32,2	1,99	32
	100	92,7	34,3	449,5	487	58,4	37,5	1,56	33,7
	300	92	40	434	480	52	46	1,13	40,5
12,7%	0	98	30	469	492	68	23	2,96	29
	100	98,6	37,8	441	479,7	60,8	38,7	1,56	35,9
	300	96	39	426,4	477,6	57	51,2	1,11	39,6
1 % (mikro)	0	97,6	34,9	465,7	491,5	62,7	25,8	2,43	21,6



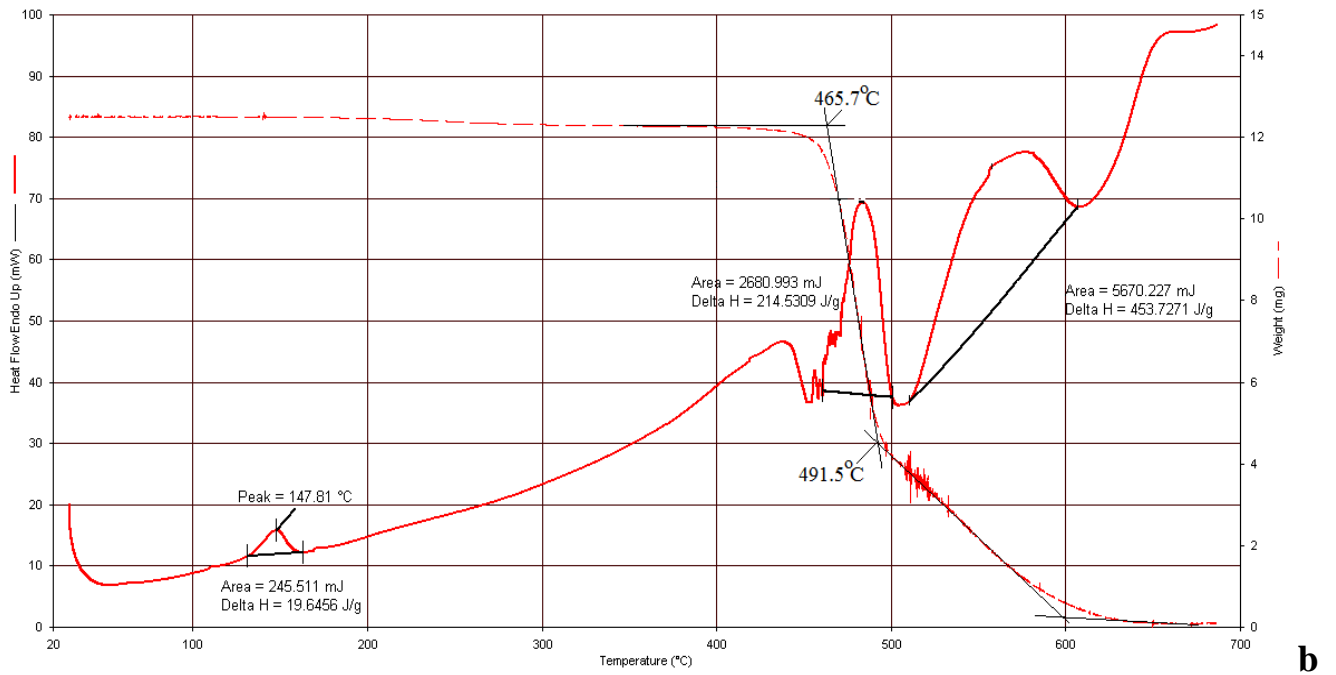
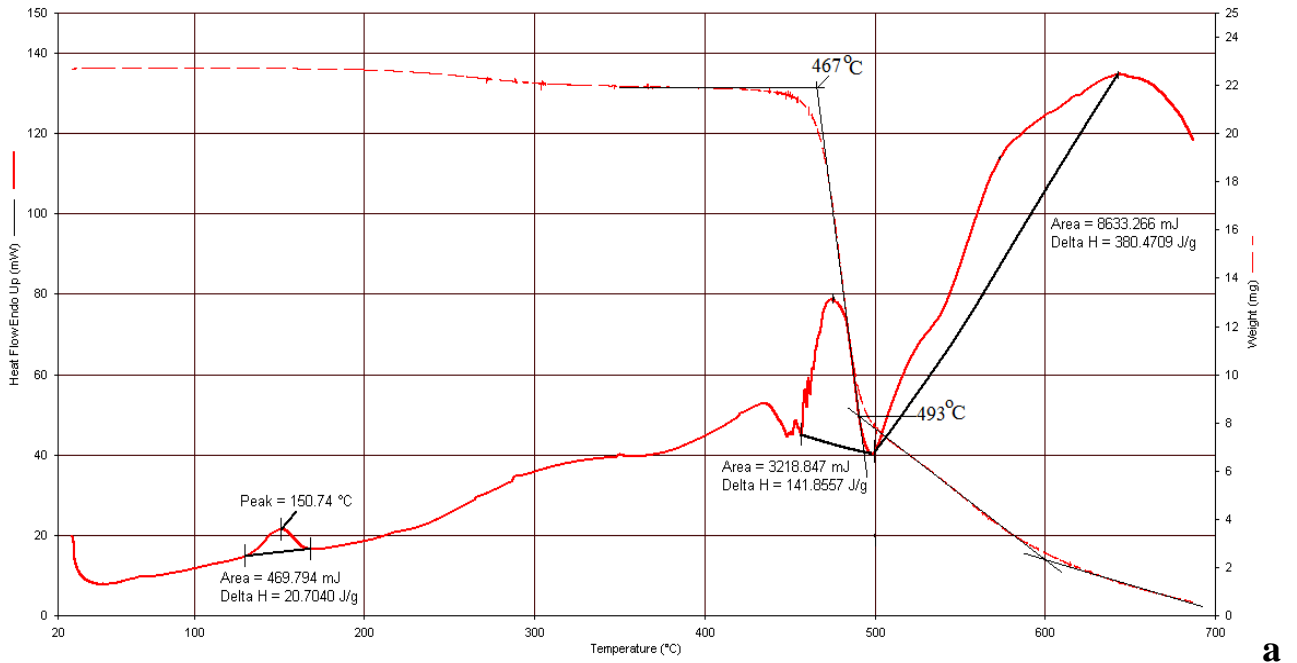
Şəkil.3.2.4. Polivinilidenftoridlə tetraftoretilenin sopolimerinin P(VDF-TeFE) DTA və TQ spektrləri

P(VDF-TeFE)/1% nano-Si və P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitlərinin cədvəldə verilmiş nəticələrini P(VDF-TeFE)-nin TQ spektrlərindən alınmış nəticələri ilə müqayisə etsək deqradasiya prosesinin başlanması temperaturunun kompozitlər üçün daha yuxarı temperatur intervalına tərəf sürüşdüyünün şahidi olarıq ki, bu da onların daha yüksək istismar xüsusiyyətinin göstəricisi kimi qəbul oluna bilər. Digər tərəfdən kompozitlərə qamma şüalarının təsirindən əvvəl və sonra alınmış parametrlərin müqayisəsi şüalanma dozası artdıqca həm P(VDF-TeFE)/1% nano-Si, həm də P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si kompozitləri üçün parçalanma sürətinin ($v=\Delta m/\Delta T$) azaldığını və destruksiyadan sonra qalan kütlə qalığının ($\Delta m_{qalıq}$) artdığını göstərir [152, s.365]. Bunun səbəbi hesab edirik ki, ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirindən sonra polimer matrisada gedən tikilmə prosesləri və polimer-doldurucu sərhəddində fazalararası qarşılıqlı təsirin artması nəticəsində kompozitdə baş verən struktur dəyişiklikləridir. Bu dəyişikliklər matrisada zəncirlərarası tikilmə, doldurucunun aktiv səthi və polimer zəncirlərində qamma şüalanma zamanı yaranan aktiv mərkəzlərin qarşılıqlı təsiri, fazalararası adgeziv qarşılıqlı təsir və sair ola bilər. Müşahidə etdiyimiz dəyişikliklər alınmış kompozit materialların kristallik fazasının və istismar xüsusiyyətlərinin, yəni mexaniki və termik davamlılığının artdığını söyləməyə əsas verir. Nəzərinizə təqdim etdiyimiz növbəti spektrlər təqribən eyni miqdarda, həcmə görə 1% nano və mikro Si ilə məhluldan alınmış P(VDF-TeFE)/ Si kompozitlərinin DTA və TQ spektrləridir (Şəkil 3.2.5). Bu spektrlərin də analizində etalon kimi şəkil 3.2.4-də verilmiş təmiz P(VDF-TeFE)-in DTA və TQ spektrlərindən alınmış verilənlərdən istifadə edilmişdir. Müqayisənin asanlaşdırılması üçün verilənləri cədvəl 3.2.3-də təqdim etmişik.

Cədvəl 3.2.3

Kompozitlərinin TQA spektrlərindən alınmış parametrləri ($T_{ər}$, °C; ΔH , C/q)

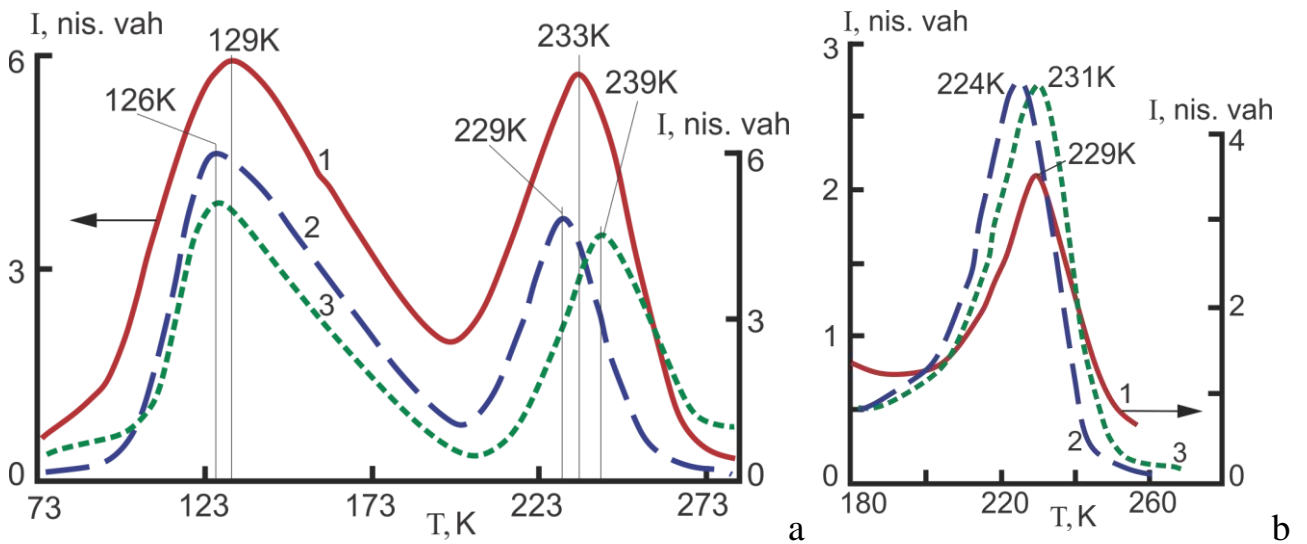
No	Adı	$T_{ər}$, °C	ΔH , C/q
1	P(VDF-TeFE)	151,9	20,1
2	P(VDF-TeFE)/ 1% nano-Si	151,7	20,7
3	P(VDF-TeFE)/1% mikro-Si	147,8	19,6



Şəkil 3.2.5. Həcmə görə 1% nano (a) və mikro Si (b) ilə məhluldan alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin DTA və TQA spektrləri.

Burada əsas marağ kəsb edən məqam nano və mikro doldurucular əsasında alınmış kompozitlərin parametrlərində yaranan fərqlərdir ki, bu fərqlərin də yaranma səbəblərinin bacardığımız qədər izahını verməyə çalışmışıq. Göründüyü kimi, nanoölçülü Si-dən mikroölçülü Si-yə keçdikdə kompozitin ərimə temperaturu aşağı düşür, entalpiya (ΔH) isə polimerlə müqayisədə nanokompozitdə artır, mikrokompozitdə isə azalır. Hesab edirik ki, bunun səbəbi mikro doldurucudan nanodoldurucuya keçdikdə polimer-doldurucu fazalararası effektiv səthinin artması və nanokompozitdə fazalararası qarşılıqlı təsirin daha yüksək olmasıdır. Nano-Si hissəcikləri matrisada daha bərabər paylanaraq kristallaşma mərkəzləri rolunu oynayır və kompozitdə kristallik fazanın miqdarını artıraraq strukturun dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, polimer matrisada gedən zəncirlərarası tikilmə prosesləri amorf fazanın sərtliyinin artması və yeni kristallitlərin yaranması ilə nəticələnir.

Dediklərimizin doğru olduğu polimer-yarımkeçirici nanokompozitlərinin radiotermoluminensensiya (RTL) metodu ilə alınmış spektrlərindən də görünür (şəkil.3.2.6).



Şəkil 3.2.6. a) P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin RTL spektrləri: 1-P(VDF-TeFE); 2-P(VDF-TeFE)/1% mikro-Si; 3-P(VDF-TeFE)/1% nano-Si; b) İlk ASPE (1) və iki rejimdə termik işlənmiş ASPE/4tsiklCdS nanokompozitlərinin RTL spektri: 2- T=383K; 3- T=413K;

P(VDF-TeFE), nano- və mikro- Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin RTL spektrlərinin müqayisəli analizini aparsaq, mikro-Si ilə alınmış nümunələrdə (şəkil.3.2.6, a; əyri 2) şüşələşmə temperaturuna ekvivalent maksimumun (β -relaksasiya) polimerin maksimumuna nisbətən (şəkil.3.2.6, a; əyri 1) bir qədər aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişdiyinin şahidi olarıq. Nano-Si ilə alınmış nümunələrin RTL spektrində (şəkil.3.2.6, a; əyri 3) isə bu maksimum polimərə nisbətən yerini yüksək temperaturlara tərəf dəyişir. Mikrokompozitlə nanokompozitin RTL spektrləri arasında müşahidə etdiyimiz bu fərqlərin səbəbi hesab edirik ki, onların fərqli strukturudur. Belə ki, mikrokompozitdən nanokompozitə keçid vahid həcmdə hissəciklər konsentrasiyasının artması ilə nəticələnir. Vahid həcmdə hissəciklər konsentrasiyasının artması, polimer doldurucu effektiv səthinin və matrisada kristallik fazanın artmasına, fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin güclənməsinə səbəb olur ki, bu da P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin RTL spektrlərində β -maksimumun yüksək temperaturlara tərəf sürüşməsi ilə nəticələnir.

Buna bənzər nəticələr əvvəllər tədqiq etdiyimiz, ASPE əsasında maye mühitdə formalaşdırılmış və müxtəlif temperaturlarda termik işlənmiş ASPE/4tsiklCdS nümunələrinin RTL spektrlərində də müşahidə edilmişdir (şəkil.3.2.6, b). Göründüyü kimi, ASPE-nin RTL spektri ilə müqayisədə kompozitlərin RTL spektrində β relaksasiyaya məxsus maksimum $\sim 383\text{K}$ temperaturda termik işlənmiş kompozitdə aşağı temperaturlara tərəf sürüşdüyü halda, $\sim 413\text{K}$ temperaturda termik işlənmiş kompozitdə yuxarı temperaturlara tərəf yerini dəyişir. Bu maksimumlara uyğun şüalanma intensivliyinin amplitudu biri birinə yaxın olmasına baxmayaraq, ASPE üçün olan şüalanma intensivliyindən kiçikdir. Hesab edirik ki aşağı temperaturlarda termik işlənmədən kompozitin strukturunda nəzərəçarpacaq dəyişiklik baş vermir, polimer matrisanın makromolekullarının yürüklüyü əsasən saxlanılır. Müşahidə olunan maksimumun nisbətən aşağı temperaturlara ($\sim 224\text{K}$) tərəf sürüşməsi buna sübutdur [144, s.9].

Yüksək temperaturlarda ($\sim 413\text{K}$) işlənmiş nanokompozitdə isə səthdən həcmə keçən yarımkeçirici CdS nanohissəcikləri polimerin makromolekulları ilə qarşılıqlı

əlaqəyə girərək özlərini struktur formalaşdırıcı qismində aparırlar. Matrisanın kristallılıq dərəcəsi və effektiv fazalararası sərhəd artır, matrisa ilə doldurucu sərhəddində səth strukturlarının yürüklüyü aşağı düşür və uyğun olaraq maksimumun temperaturu yüksək temperaturalara tərəf sürüşür (~231K). Bununla belə kristallığın artması ilə, gözlənilən şüalanma intensivliyinin kəskin aşağı düşmə ehtimalı müşahidə olunmur, bunun səbəbi hesab edirik ki, polimer və doldurucunun fazalararası sərhəddində şüalanma və rekombinasiya mərkəzlərinin konsentrasiyasının artmasıdır [117, s.588; 138, s.43-45, 72-76; 142, s.106-107].

3.3. P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin rentgen struktur analizi

Əvvəl də qeyd etdiyimiz kimi, PVDF və onun sopolimerləri kristallaşa bilən polimerlərdən olub, strukturu ən azı iki faza – nizamlı quruluşa malik kristallik və nizamsız quruluşda amorf fazadan ibarətdir. Digər tərəfdən polimerin kristallik fazasının özü də üç müxtəlif α , β , γ modifikasiyalardan birində formalaşır. PVDF və onun sopolimerləri əsasında kompozitlərdə bu iki fazaların nisbəti və kristallik α , β , γ fazalardan hansının üstünlüyü əsasən polimer və ya kompozitlərin alınmasının temperatur-zaman-təzyiq rejimindən, tərkibdə doldurucunun növündən və ölçülərindən asılı olaraq müəyyən qədər dəyişir. P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/Si nano- və mikro kompozitlərinin alınma rejimi II fəsildə verildiyindən, bizim məqsədimiz ancaq onların rentgen struktur analizindən alınmış rentgenoqrammaların müqayisəli təhlilini apararaq, strukturda baş verən dəyişiklikləri araşdırmaq olmuşdur.

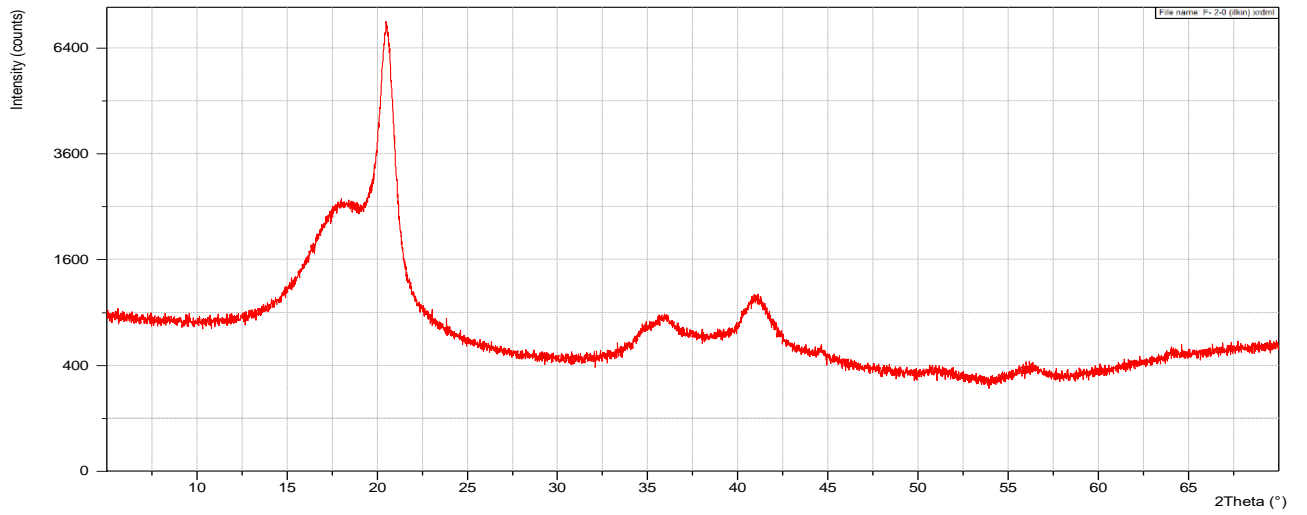
Aşağıda, şəkil 3.3.1-də təmiz P(VDF-TeFE) (a), P(VDF-TeFE)/1% nano-Si (b) və P(VDF-TeFE)/1% mikro-Si (c) kompozitlərinin, şəkil 3.3.2-də isə P(VDF-TeFE)/10% nano-Si kompozitinin (a), 1% mikro-Si (b) və 1% nano-Si (c) hissəciklərinin P(VDF-TeFE)-in 5% məhlulunda qarışığından alınmış

kompozitlərinin rentgen difraktoqrammaları təsvir olunmuşdur. Difraktoqramlarda polimer matrisaya məxsus reflekslərin identifikasiyasını [53, s.904; 50, s.938-940; 74, s.14; 123, s.28-29; 134, s.132-133] sayılı ədəbiyyatlara, silisiyaya məxsus reflekslərin identifikasiyasını isə [40, s.395-397] sayılı elmi mənbəyə əsasən aparmışıq. Mikro- və nanoölçülü Si əsasında alınmış kompozitlərin difraktoqrammaları arasında elə ilk baxışdan kifayət qədər fərqlərin olduğunu görürük. Difraktoqramlarda yaranan bu dəyişikliklərin təhlilini asanlaşdırmaq üçün reflekslərə uyğun parametrləri aşağıdakı cədvəldə vermişik (Cədvəl 3.3.1).

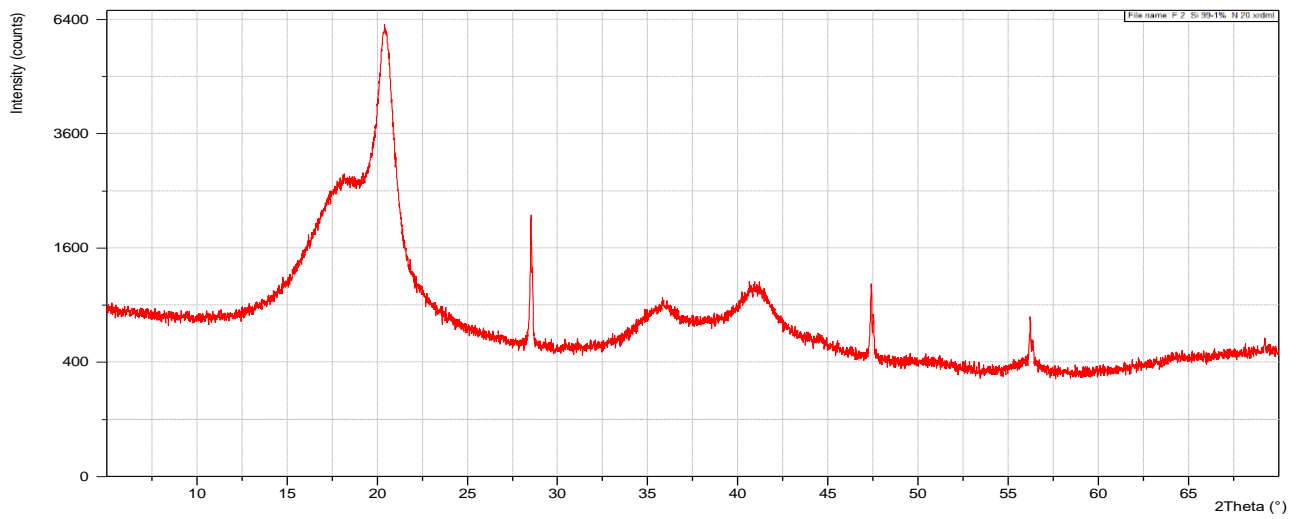
Göründüyü kimi, mikro-Si ilə alınmış kompozitlərin difraktoqramlarında P(VDF-TeFE)-ə məxsus reflekslər təkrarlandığı halda, nano-Si ilə alınmış kompozitlərin difraktoqramlarında $2\theta=14,5^\circ$; $16,6^\circ$; $21,2^\circ$; $22,5^\circ$ və $23,1^\circ$ bucaqlarına məxsus yeni reflekslərin yarandığı müşahidə olunur. [50, s.938-940; 123, s.28-29] mənbələrinə görə bu reflekslərin identifikasiyasını apararaq onlardan $14,5^\circ$; $16,6^\circ$; $22,5^\circ$ və $23,1^\circ$ bucaqlarına uyğun olanlarını polimerin α fazasına, $21,2^\circ$ bucağına uyğun olanını isə polimerin β fazasına aid etmişik.

Polimer kompozitin difraktoqramlarında nano- və mikro ölçülü Si hissəciklərinə uyğun reflekslər $2\theta=28^\circ$; $47,5^\circ$; 56° ; və 69° bucaqlarında müşahidə olunur [40, s.395-396]. Difraktoqramlarda bu bucaqlarda müşahidə olunan reflekslər ancaq məhluldan tökmə üsulu ilə alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində çox zəif görünür. Fikrimizcə, bunun səbəbi kompozitdə nano-Si zərrəciklərinin az miqdarda olması və klasterlər şəklində deyil, nisbətən tək-tək və bircins paylanmasıdır.

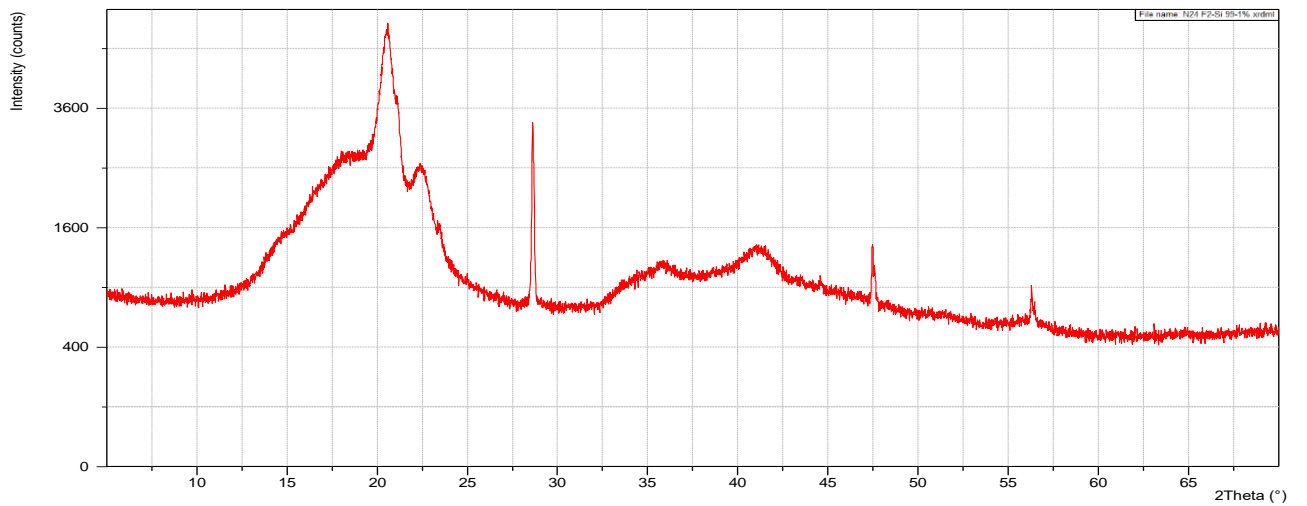
Polimer kompozitin difraktoqramlarında müşahidə olunan reflekslərin yaranmasına səbəb ola biləcək faktorları təhlil etməyə çalışaq. Matrisa kimi istifadə etdiyimiz P(VDF-TeFE) polimerinin şüşələşmə temperaturunun aşağı olması (233K), otaq temperaturu və daha yüksək temperaturlarda bu polimerin kristallik və amorf fazalarında polimer zəncirlərinin fərqli molekulyar mütəhərrikliliyini şərtləndirən amildir.



a

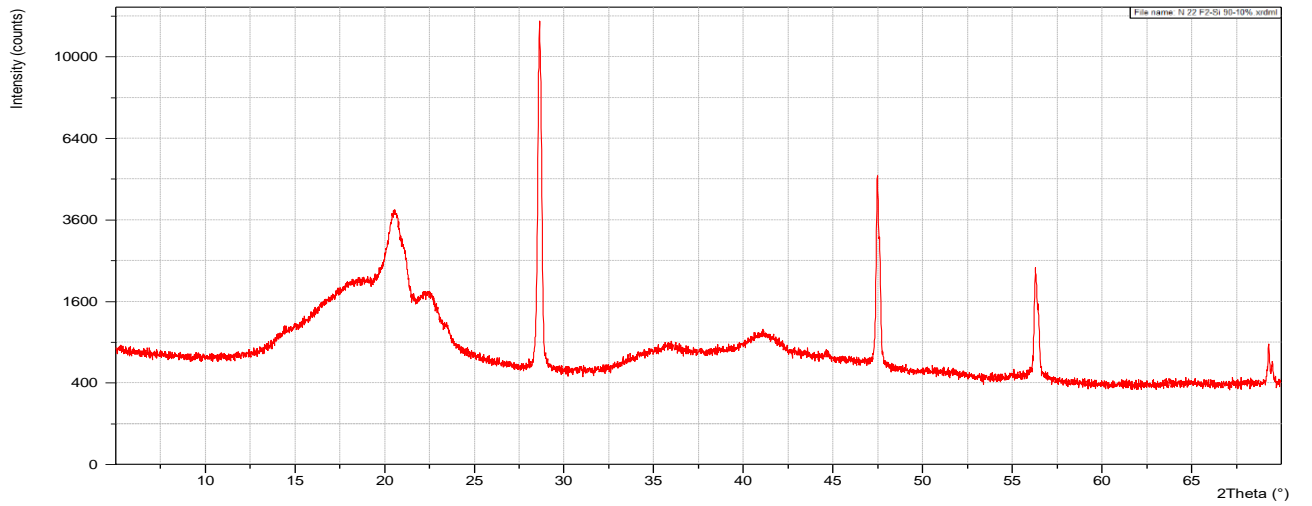


b

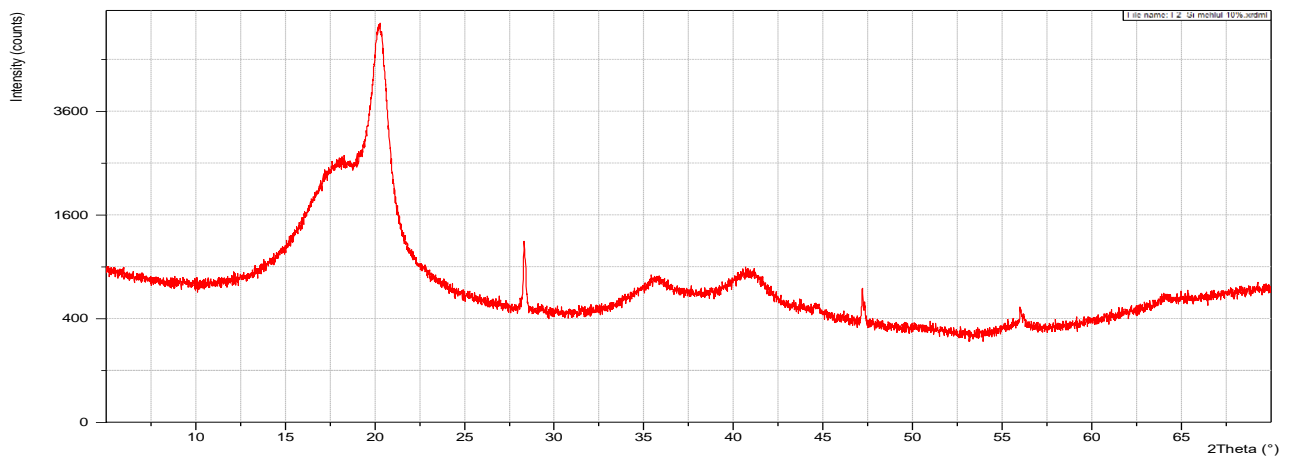


c

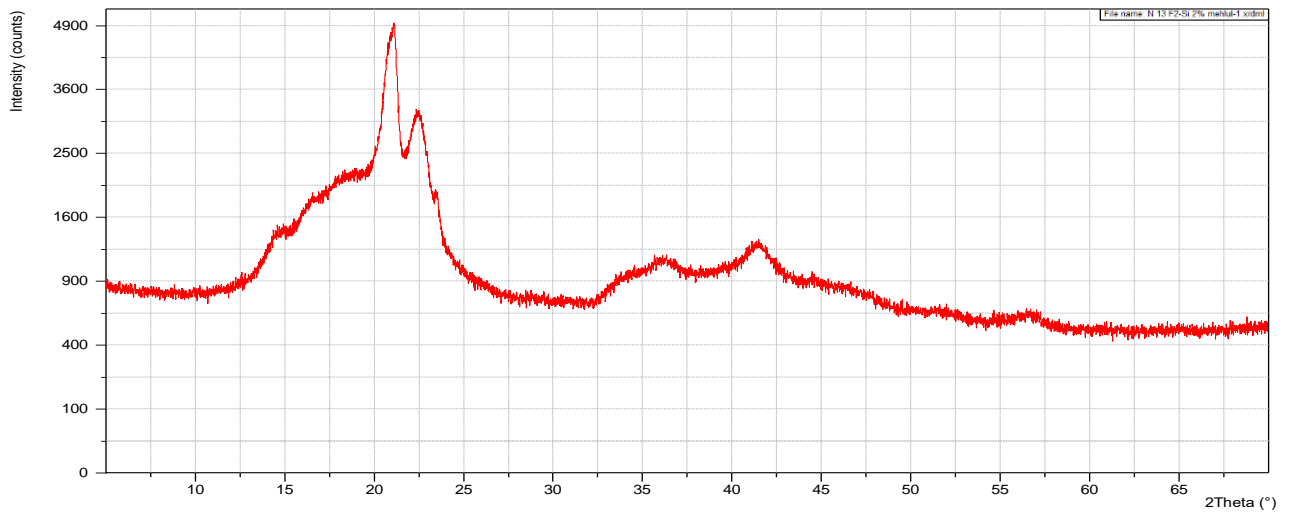
Şəkil 3.3.1. P(VDF-TeFE) (a), komponentlərin mexaniki qarışığından alınmış P(VDF-TeFE)/1% mikro-Si (b) və P(VDF-TeFE)/ 1% nano-Si (c) kompozitlərinin rentgen difraktoqrammaları



a



b



c

Şəkil 3.3.2. Komponentlərin mexaniki qarışığından alınmış P(VDF-TeFE)/10% nano-Si (a) kompozitinin, 1% mikro-Si (b) və 1% nano-Si (c) hissəciklərinin P(VDF-TeFE)-in 5% məhlulunda qarışığından alınmış kompozitlərinin rentgen difraktoqrammaları

P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin rentgen difraktoqrammalarına məxsus reflekslərə uyğun parametrlərin qiymətləri. Identifikasiya [50, s.938-940; 78, s.56-57; 123, s.28] mənbələrinə əsasən aparılıb

Φ_{Si} , həcmi %	Kristallik fazalar								
	α			β			γ		
	2θ , dərəcə	hkl	I , niv.vah.	2θ , dərəcə	hkl	I , niv.vah.	2θ , dərəcə	hkl	I , niv.vah.
0	18,0	200	2600	20,7	200	7000	20,3	101	6400
	20,5	220	7000	34,8	001	700	36,2	200	1000
	35,7	200	950	56,1	221	390			
	41,2	201	1200						
1 (50mkm, mex. qarışıq)	17,8	200	2700	20,6	200	6000	20,3	101	5000
	20,5	220	6000	56,1	221	400	36,2	200	1000
	35,7	200	1000						
	41,2	201	1300						
1 (50nano, mex. qarışıq)	14,5	111	1500	20,8	200	5700	20,3	101	5000
	16,6	130	2000	21,2	220	3700	36,2	200	1000
	17,9	200	2600	34,8	001	1000			
	20,5	220	5400	56,1	221	650			
	22,5	221	2650						
	23,1	230;	1700						
	35,7	141	1300						
	41,2	200	1400						
	201								
10 (50nano, mex. qarışıq)	14,5	111	1000	20,8	200	4100	20,3	101	5000
	16,6	130	1200	21,2	220	3100	36,2	200	850
	17,9	200	2000	34,8	001	550			
	20,5	220	4100	56,1	221	450			
	22,5	221	1850						
	23,1	230;	800						
	35,7	141	1000						
	41,2	200	1100						
	201								
1 (50mkm, məhluldan)	17,8	200	2600	56,1	21	350	20,1	110	5450
	20,1	012	5400				36,2	200	900
	35,7	200	900						
	41,2	201	1300						
1 (50nm, məhluldan)	14,5	111	1550	20,8	200	4900	20,3	101	3600
	16,6	130	1800	21,2	220	3100	36,2	200	1250
	17,9	200	2150	34,8	001	900			
	20,5	220	4700	56,1	221	650			
	22,5	221	3100						
	23,1	230;	1900						
	35,7	141	1000						
	41,2	200	1350						
	201								

Polimerin kristallik oblastında nizamlı quruluşlar ətrafında makromolekulların müəyyən mütəhərrikiyə malik lokallaşmış hərəkəti üstünlük təşkil edir. Amorf fazada isə polimerin zəncirləri və bu zəncirə məxsus digər vahidlər daha sərbəst olur və nəticədə geniş spektrə malik mütəhərriklilik müşahidə olunur. Kompozitin alınması və ya formalaşması zamanı, hesab edirik ki, doldurucunun kiçik miqdarlarında onların bilavasitə yaxın ətrafındada polimerin kristallik fazasında olduğu kimi, makromolekulların lokallaşmış hərəkət halı baş verir və polimerin makromolekullarının nizamlı düzülüşü əldə edilmiş olur, yəni nanoölçülü hissəciklərin ətrafında kristallik oblastlar yaranır. Bunun səbəbi yəqin ki, nanoölçülü hissəciklərin ətrafında makromolekullarla hissəciyin aktiv səthi arasında qarşılıqlı təsirin daha yüksək olmasıdır. Güman edirik ki, nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərin difraktoqrammalarında müşahidə olunan yeni reflekslərin intensivliyinin nisbətən azalması və geniş yarıməni bu oblastda, yəni fazalararası sərhəd layında formalaşan kristallitlərin ölçülərinin çox kiçik olmasından xəbər verir. Dediklərimizlə səsleşən fikirlər [154, s.310-311] sayılı ədəbiyyatda da öz əksini tapmışdır.

Bu deyilənlər bir daha P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitləri ilə müqayisədə strukturunun nisbətən fərqli quruluşa malik olduğunun göstəricisidir. Fikrimizcə kompozitlərin strukturunda olan bu fərqlər onların digər xassələrində də öz əksini göstərməlidir

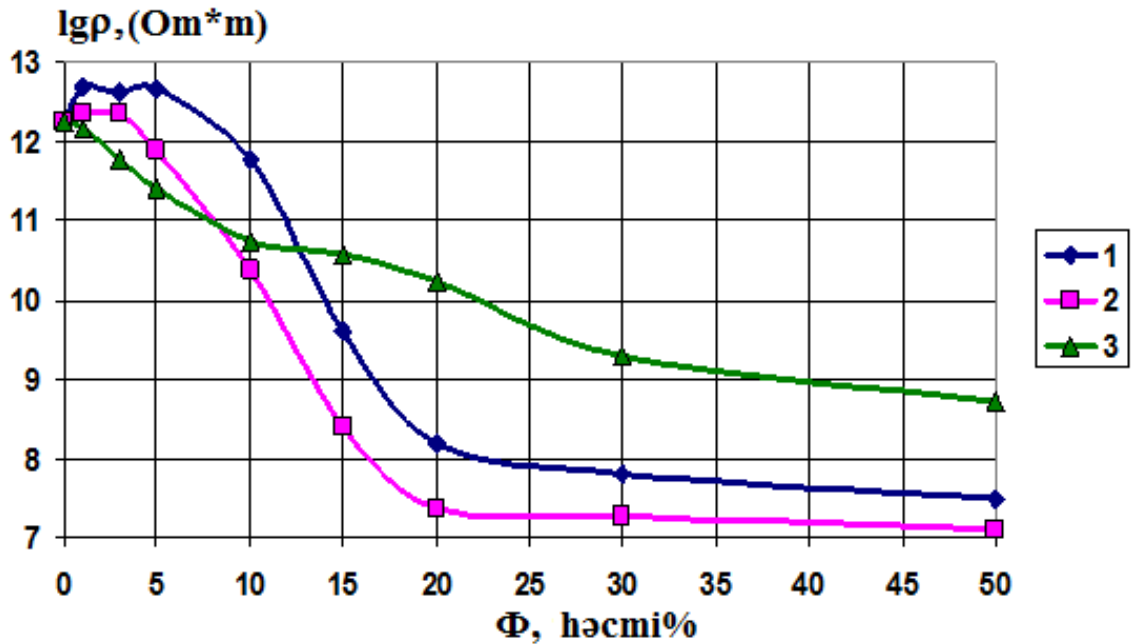
IV FƏSİL. QAMMA ŞÜALARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİMER/nano-Si KOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ

4.1 P(VDF-TeFE) sopolimerinin Si hissəcikləri ilə mexaniki qarışığı əsasında alınmış kompozitlərin elektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri.

Son zamanlar nanoölçülü materialların fizikası elm və texnikanın intensiv inkişaf edən sahələrindəndir [8, s.5-12, 161-169; 11, s.5-7; 85, s.64; 86, s.13-27]. Bununla əlaqədar olaraq polimer-yarımkeçirici kompozitlərinin tədqiqi, onlarda gedən proseslər və ölçü effektləri böyük maraq doğurur [27, s.4-7; 82, s.74; 100, s.84]. Bu onların elektrofiziki, fiziki-kimyəvi, optik, -və fotoxassələrinin orijinallığı ilə bərabər müxtəlif qurğu və cihazlarda (fotoelementlər, günəş elementləri, sensorlar) praktiki tətbiqi ilə də əlaqəlidir. Polimer kompozitlərdə doldurucunun həcmi miqdarını və ölçülərini dəyişməklə onun elektrofiziki, optik,- və fotoxassələrinin idarə olunması imkanları mövcuddur. Bu materiallarda elektrofiziki xassələrin öyrənilməsi istiqamətində coxlu sayda elmi araşdırmaların aparılmasına baxmayaraq kompozitlərdə perkolyasiya sərhəddinin başlanğıcı və hissəciklərarası kontakt müqavimətinin qiyməti məsələsi kifayət qədər öyrənilməmişdir [18, s.1378; 20, s.561; 56, s.780; 101, s.107]. Deyilənlərə uyğun olaraq, təqdim etdiyimiz işdə polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə [P(VDF-TeFE)] sopolimerinin müxtəlif ölçülü silisium (Si) hissəcikləri ilə müxtəlif həcmi nisbətində mexaniki qarışığının kompozitləri alınmış, onların optik xassələri və xüsusi elektrik müqavimətinin doldurucunun (Si) konsentrasiyasından asılılığı tədqiq olunmuşdur.

Məlumdur ki, polimer kompozitlərdə aşağı müqavimətli komponentin həcmi nisbətinin dəyişməsi onların elektrik və elektret xassələrini kifayət qədər dəyişdirməyə imkan verir [25, s.9-11; 28, s.87-102]. Bundan başqa bu materialların elektrik keçiriciliyinə kompoziti təşkil edən komponentlərin seçimi də əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Aşağıda (Şəkil 4.1.1) $d < 50 \text{ mkm}$ (əyri 1), $50 \text{ mkm} < d < 100 \text{ mkm}$ (əyri 2) və $d \approx 50 \text{ nm}$ (əyri 3) ölçülü Si doldurucusu ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si

kompozitləri üçün həcmi müqavimətin (ρ) konsentrasiyadan (Φ) asılılıqları təqdim edilmişdir. Kompozitlərin hissəciklər arası kontakt müqaviməti bir çox faktorlardan, komponentlərin müqavimətindən, doldurucunun ölçü və miqdarından asılıdır. Aldığımız asılılığın gedişi dielektrik – yarımkəçirici və ya dielektrik - keçirici kompozitləri üçün xarakterik olan eksperimental nəticələrə uyğundur [28, s.87-102].



Şəkil 4.1.1. Hissəciklərinin ölçüsü $d < 50$ mkm (1), $50 \text{ mkm} < d < 100$ mkm (2) və $d \approx 50 \text{ nm}$ (3) olan Si əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün xüsusi həcmi müqavimətin doldurucunun konsentrasiyasından asılılığı.

Asılılıqlardan görünür ki, kompozitdə doldurucunun həcmi miqdarının 50%-ə qədər dəyişməsi ρ müqavimətinin qeyri-monoton olaraq ~ 5 tərtib dəyişməsi ilə müşahidə olunur ki, bu da heterogen kompozit sistemləri üçün xarakterikdir. Elektrik keçiriciliyinin nisbi olaraq doldurucunun aşağı konsentrasiyalarında dielektrik və yuxarı konsentrasiyalarında isə nisbətən yüksək keçiriciliyə malik oblastlara ayrılması polimer-doldurucu kompozit sistemləri üçün tipik xüsusiyyətdir. Bu iki oblast arasında qalan və müqavimətin monoton olaraq dəyişməsi ilə müşahidə olunan interval perkolyasiya oblastı adlanır.

Dielektrik-yarımkeçirici kompozitlərində, doldurucu hissəciklər arasında kontaktın forma və sahə ölçülərindən asılı olaraq baryer hündürlüyünün təsadüfi dəyişmələri müşahidə olunur. Asılılıqdan görüldüyü kimi, həqiqətən də matrisanın xarakteristikalarından doldurucunun xassələrinə keçidin perkolyasiya oblasti $50 < d < 100$ mkm olan hissəciklərlə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün doldurucunun həcmcə $5\% < \Phi < 18\%$ intervalına, $d < 50$ mkm olan hissəciklərlə alınmış kompozitlər üçün isə doldurucunun $7\% < \Phi < 21\%$ intervalına düşür. $d \approx 50$ nm ölçülü doldurucu ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün isə bu interval kəskin sərhəddə malik deyil və doldurucunun həcmi miqdarının 30%-ə qədər artması ilə müqavimətin monoton olaraq təqribən ~ 3 tərtib azaldığını görürük. Kompozitdə mikroölçülü doldurucunun miqdarı eyni olduqda, ölçüləri $d < 50$ mkm olan hissəciklərlə alınmış nümunənin müqaviməti, ölçüləri $50 < d < 100$ mkm olan hissəciklərlə alınmış nümunənin müqavimətindən həmişə böyük olduğu müşahidə olunur. Əyrilərin belə gedişinə səbəb düşünürük ki, kompozitdə kiçik ölçülü hissəciklərin və ya onların əmələ gətirdiyi aqlomeratların fazalararası polimer qatlarına uyğun müqavimətlər cəminin, böyük hissəciklər üçün eyni parametrlə müqayisədə daha yüksək olmasıdır. Ölçüləri $d \approx 50$ nm olan hissəciklərlə alınmış kompozitlərdə isə doldurucunun həcmi miqdarı artdıqca aqlomeratların ölçüləri deyil, konsentrasiyası artır ki, bu da müqavimətin monoton düşməsi ilə müşahidə olunur. Bundan başqa kompozitlərin keçiricilik qabiliyyətinə polyar polimer matrisdə və polimer-doldurucu sərhəddində baş verən polyarizasiya prosesləri də təsir edə bilər [1, s.2 - 3;].

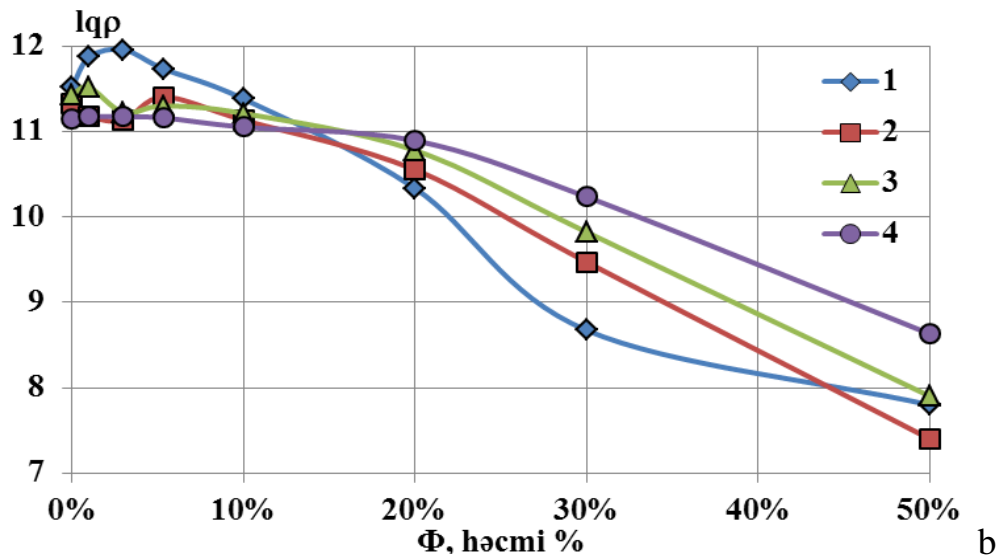
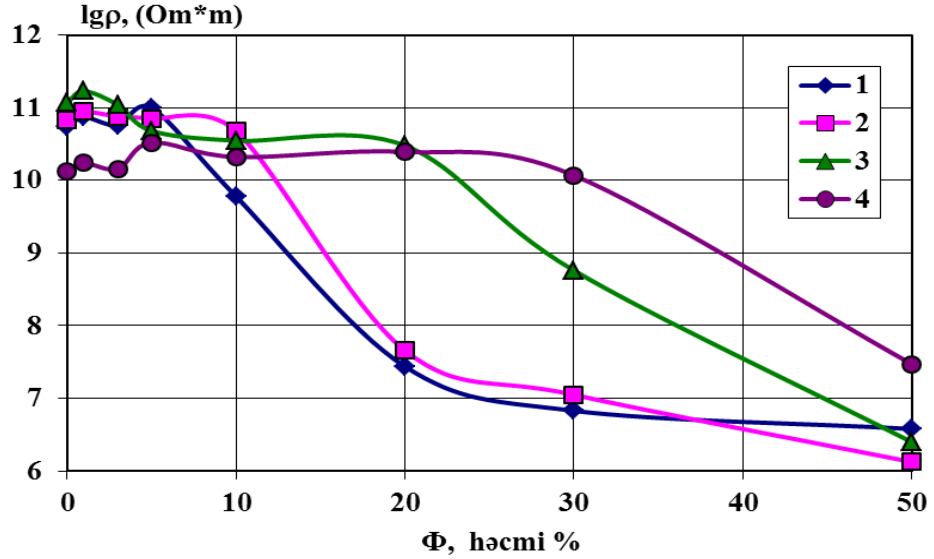
Məlumdur ki, polimer matrisada doldurucunun nisbətinin dəyişməsi kompozitin elektrik xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Digər tərəfdən bu materialların elektrik xassələrinin dəyişməsinə müxtəlif kənar faktorlar da ciddi təsir göstərir və bəzən bu faktorlar xassələrin idarə olunmasına da imkan verir. Kənar faktor qismində istifadə etdiyimiz ionlaşdırıcı radiasiynın təsiri kompozitlərin komponentlərinin strukturunu və fazalararası sərhəddin xarakterini dəyişməklə onun elektrik xassələrində müəyyən dəyişikliklərə səbəb olur [16, s.248-256; 29, s.172-175].

Təqdim etdiyimiz növbəti şəkildə (Şəkil. 4.1.2, a və b) ölçüləri $d < 50$ mkm (a) və $d \sim 50$ nm (b) olan doldurucular əsasında alınmış, ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TFE)/Si kompozitlərinin xüsusi müqavimətinin (ρ) konsentrasiya (Φ) asılılığı $\lg \rho = f(\Phi)$ verilmişdir. Müşahidə olunan doldurucunun, yəni mikro və nano Si hissəciklərinin konsentrasiyasından asılı olaraq elektrik müqavimətinin dəyişməsinə əks etdirən əyrilərin yuxarı müqavimətli, perkolyasiya keçidi və aşağı müqavimətli kimi hissələrə ayrılması heterogen polimer-doldurucu sistemləri üçün xarakterikdir. Göründüyü kimi P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompoziti üçün (Şək. 4.1.2, a) perkolyasiya keçidi doldurucunun həcmə görə $\sim 5-20$ % oblastına düşür (1 əyrisi). 100 kQr dozada qamma şüalanmaya məruz qalmış nümunələrdə perkolyasiya keçidinə məxsus interval daraldığı halda (həcmə $\sim 10-20$ %; 2 əyrisi) şüalanma dozasının artması (D) ilə bu interval təqribən iki dəfəyə qədər artır və perkolyasiya keçidinin başlanğıcı doldurucunun nisbətən yuxarı qiymətlərinə tərəf sürüşür (3 və 4 əyrisi). Güman edirik ki, müşahidə etdiyimiz effekt həm polimer matrisanın makromolekulları, həm də Si hissəciklərinin səthi ilə polimerin makromolekulları arasında gedən tikilmə prosesləri nəticəsində baş verir. Doldurucunun nisbətən aşağı qiymətlərində qamma şüalanmanın təsirindən matrisada baş verən molekullarası tikilmə prosesləri makromolekulyar zəncirlərin mütəhərriqliyinin aşağı düşməsinə səbəb olur ki, bu da kompozitin elektrik müqavimətinin nisbətən sabit qalmasını təmin edir.

Kompozitin elektrik müqavimətinin nisbətən yüksək və sabit qalmasının digər səbəbi fikrimizcə havada şüalanma zamanı Si hissəcikləri səthinin oksidləşməsi ola bilər ki, bu da şüalandırılmış nümunələrdə müşahidə etdiyimiz perkolyasiya keçidi sərhəddinin doldurucunun yüksək qiymətlərinə tərəf sürüşməsinə şərtləndirən amildir. Matrisada doldurucunun miqdarının sonrakı artımı müqavimətin qiymətinin yaranan hissəciklərarası kontaktlar hesabına nisbətən böyük sürətlə azalması və stabilləşməsi ilə nəticələnir.

Ölçüləri $d \sim 50$ nm olan doldurucular əsasında alınmış ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TFE)/nano-Si kompozitlərinin $\lg \rho = f(\Phi)$ asılılığının mikro Si ilə alınmış nümunələrlə (Şək.4.1.2, b) müqayisədə fərqli olduğunu görürük. Bu

nümunələrdə yuxarı müqavimətli haldan aşağı müqavimətli hala keçid daha asta sürətlə baş verir və doldurucunun miqdarının artması ilə perkolyasiya keçidinin kəskin bir sərhəddi müşahidə olunmur.



Şəkil 4.1.2. Ölçüləri $d < 50 \mu\text{m}$ (a) və $d \sim 50 \text{nm}$ (b) olan doldurucular əsasında alınmış ilkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TFE)/nano-Si kompozitlərinin $\rho = f(\Phi)$ asılılığı: 1-ilkin, 2- 100 kQr; 3- 200 kQr; 4- 300 kQr;

Bunun səbəbi, fikrimiscə doldurucunun həcmcə $\Phi = 50\%$ miqdarına qədər artması ilə mütənasib olaraq fazalararası polimer-Si sərhəddinin effektiv sahəsinin artmasıdır. Burada da müqavimətin qiymətinin dəyişməsinin səbəbi polimer matrisada

radiasiyanın təsirindən baş verən zəncirlərarası tikilmə ilə yanaşı daha böyük effektiv səthə malik nano Si hissəcikləri səthinin oksidləşməsi və Si-O-C əlaqələrinin artmasıdır. Bundan başqa, hesab edirik ki, nanoölçülü doldurucunun həcmdə daha bərabər paylanması udulan dozanın doldurucu tərəfindən daha effektiv udulmasına və nəticədə şüalanmanın matrisaya təsirinin zəifləməsinə də səbəb ola bilər [1, s.3; 62, s.119; 75, s.63; 150, s.53-54].

Mikro- və nano-Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin UB udulma spektrlərinin müqayisəli analizi də dediklərimizin doğru olduğunu söyləməyə əsas verir. Məlumdur ki, yarımkəçirici tərkibli kompozitlərdə doldurucu üçün qadağan olunmuş zonanın enini (E_g) UB udulma spektrlərinin köməyi ilə müəyyən etmək və nəticələrə əsasən doldurucunun ölçüləri haqqında fikir söyləmək mümkündür. Zonalararası udulma nəzəriyyəsinə görə E_g ilə nanohissəciklərin ölçüləri arasında aşağıdakı asılılıq mövcuddur [55, s.4-6].

$$\Delta E_g = \pi^2 \times h^2 / 2m^* \times d^2 \quad (4.1.1)$$

burada, h – Plank sabiti, d – nanohissəciklərin diametri, m^* - elektron və deşiklərin effektiv gətirilmiş kütləsi olub, $m^* = (m_e^* \cdot m_d^*) / (m_e + m_d)$; $m_e^* = 0,2 \cdot m$; $m_d^* = 0,8 \cdot m$; m – elektronun kütləsidir.

Qadağan olunmuş zonanın enini müəyyən etmək üçün əvvəlcə udulma əmsalının dalğa uzunluğundan $\alpha = f(\lambda)$ asılılığından, yəni udulma spektrindən, udulma əmsalının düşən işıq kvantlarının enerjisindən asılılığına ($\alpha = f(h\nu)$) keçmək, sonra isə alınmış $\alpha = f(h\nu)$ asılılığına əsasən $(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu)$ asılılığını qurmaq lazımdır. Şəkil 4.1.3, a hissəciklərinin ölçüsü $d < 50 \text{ mkm}$ olan, şəkil 4.1.3, b isə hissəciklərinin ölçüsü $d \approx 50 \text{ nm}$ olan Si əsasında, müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin optik UB udulma spektrləridir. Görünür ki, hər iki ölçülü hissəciklərin konsentrasiyasının artması ilə kompozitlərin UB-spektrinə məxsus əyriyə paralel olaraq α - udulma əmsalının artması tərəfə yerini dəyişir. Aşağıda bu kompozitlərin UB spektrlərindən alınmış $\alpha = f(h\nu)$ asılılığı əsasında qurulmuş

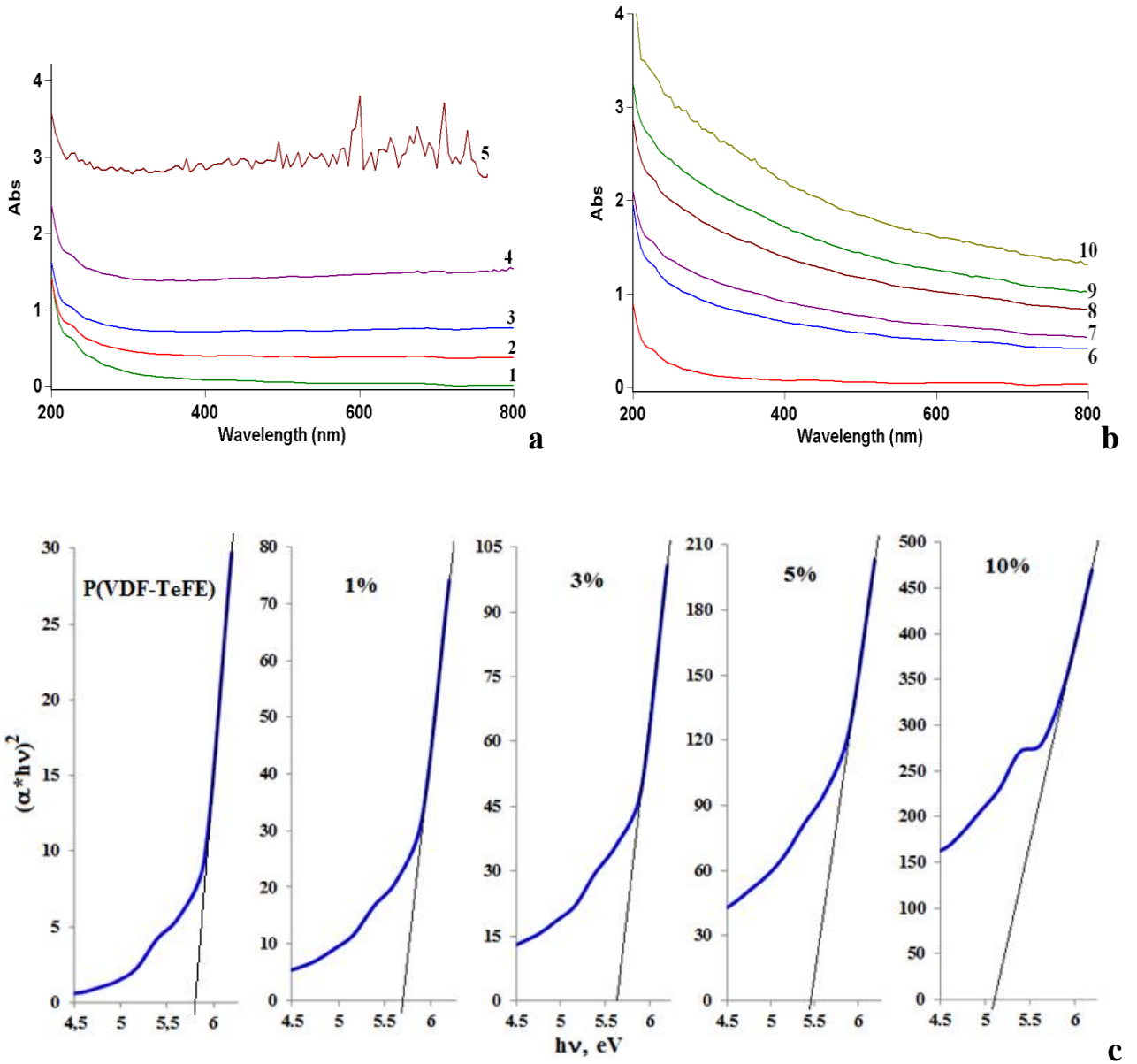
$$(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu) \quad (4.1.2)$$

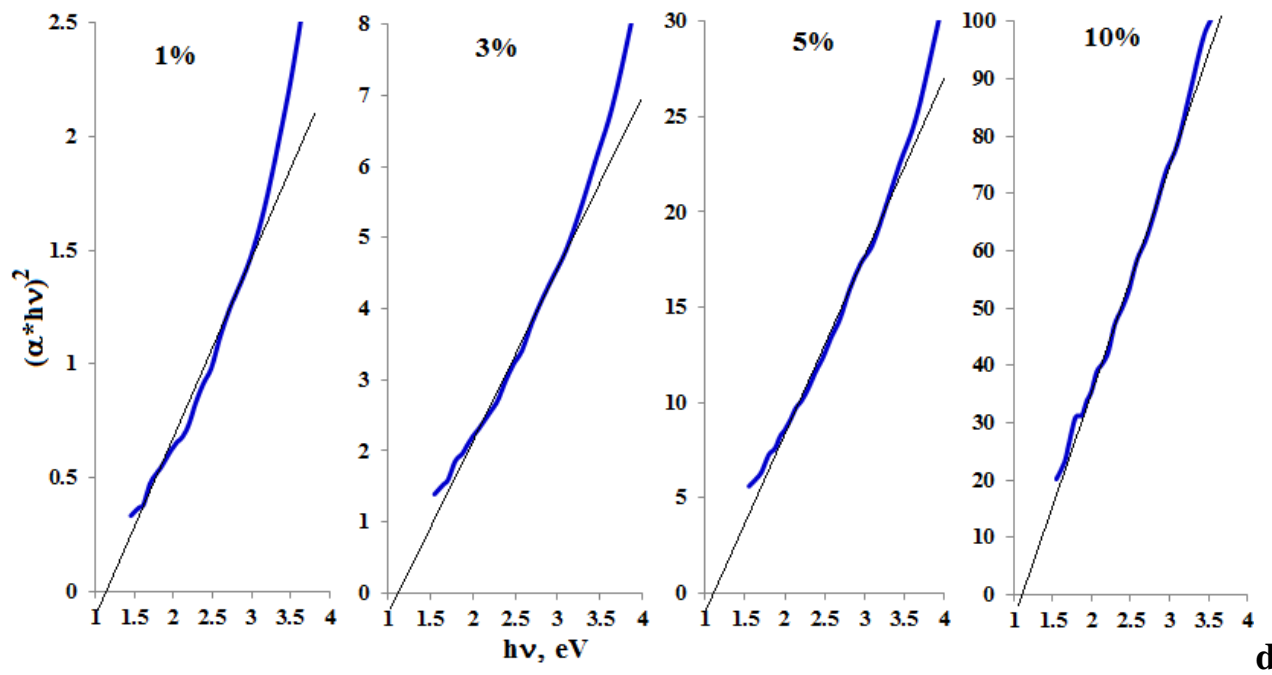
asılılıqları verilmişdir (Şəkil 4.1.3. c, d, e, f).

Şəkil 4.1.3, c,d hissəciklərinin ölçüsü $d < 50 \text{ mkm}$ olan Si əsasında, müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərin hər biri üçün ayrılıqda qurulmuş $(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu)$ asılılığıdır. Bu asılıqlardan birincisi (Şəkil 4.1.3, c) asılılığın başlanğıcındakı düzxətli hissəsinə, ikincisi isə (Şəkil 4.1.3, d) asılılığın sonundakı düzxətli hissəsinə toxunanların absis enerji oxuna ekstrapolyasiyası nəticəsində alınmış qadağan olunmuş zonanın enini əks etdirən E_{g1} və E_{g2} qiymətlərini verir. Hesab edirik ki, bu qiymətlərdən birincisi E_{g1} kompozitin qadağan olunmuş zonasının enini, ikincisi E_{g2} isə doldurucunun (mikro-Si) qadağan olunmuş zonasının enini xarakterizə edir. Nano-Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozit nümunələrinin uyğun parametrləri şəkil 4.1.3. e və f asılılığında verilmişdir. Tərkibdən asılı olaraq həm mikro-Si, həm də nano-Si ilə alınmış kompozitlər üçün E_{g1} və E_{g2} parametrlərinin dəyişməsi 4.1.1 sayılı cədvəldə verilib.

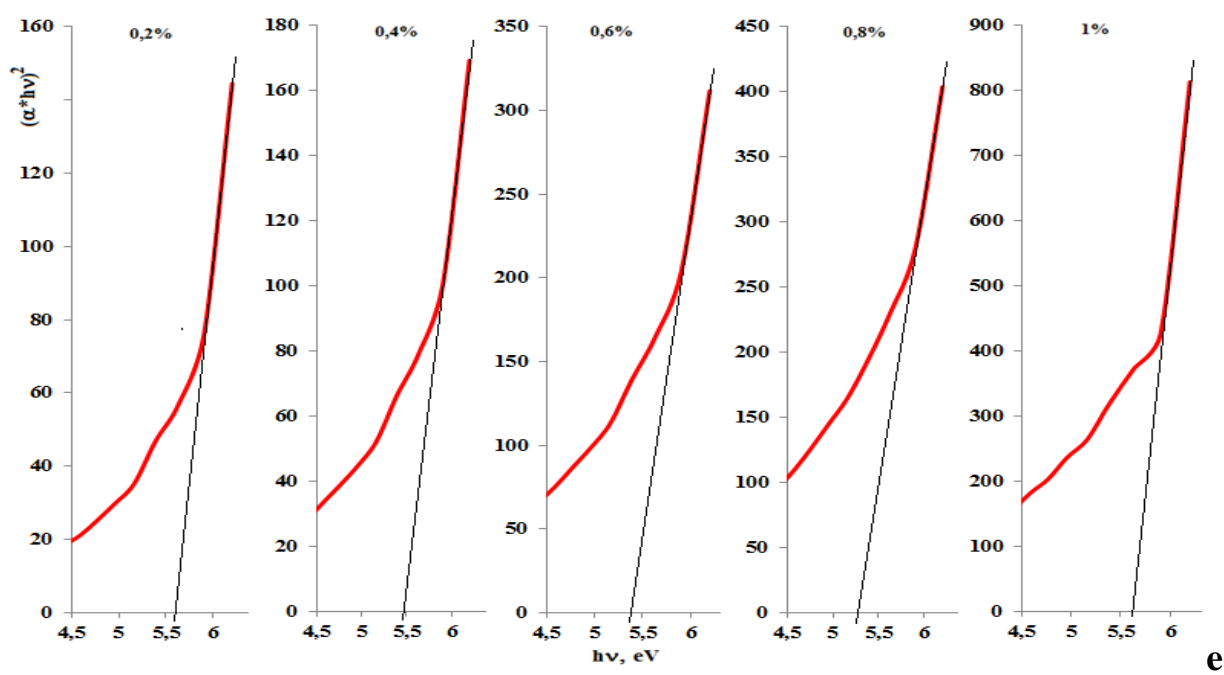
Cədvəl 4.1.1-dən göründüyü kimi, həm mikro-Si, həm də nano-Si ilə alınmış nümunələrin tərkibində Si-ninin miqdarı artdıqca kompozitlərə məxsus E_{g1} –in qiyməti təmiz polimerlə müqayisədə aşağı düşür. Kənara çıxma ancaq P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində müşahidə olunur, belə ki, nanodoldurucunun həcmcə 1% qiymətinə qədər E_g -nin qiyməti azalır və sonra artır. Bunun səbəbi hesab edirik ki, nano-Si-nin həcmcə 1% qiyməti ətrafında və sonra mexaniki qarışıqdan alınmış kompozitlərdə nanohissəciklər arasında klasterləşmə getdiyindən yaranan aqlomeratların ölçüləri artır. Nəticədə aqlomeratlar arasında məsafə artmış olur və bu da E_{g1} –in qiymətinin artmasına səbəb olur. Elmi ədəbiyyatda Si kristalı üçün E_g -nin qiymətinin $E_g = (1,0 \div 1,17) \text{ eV}$ ətrafında dəyişdiyini nəzərə alsaq, hissəciklərinin ölçüsü $d < 50 \text{ mkm}$ olan Si əsasında, müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün nəticənin qanunauyğun olduğu qərarına gələrək [48, s.482; 91, s.1025].

Şəkil 4.1.3 e və f -də isə hissəciklərinin ölçüsü $d \sim 50$ nm olan Si əsasında, müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TEFE)/Si kompozitləri üçün $(h\nu - \alpha)^2 = f(h\nu)$ asılılığı verilmişdir.

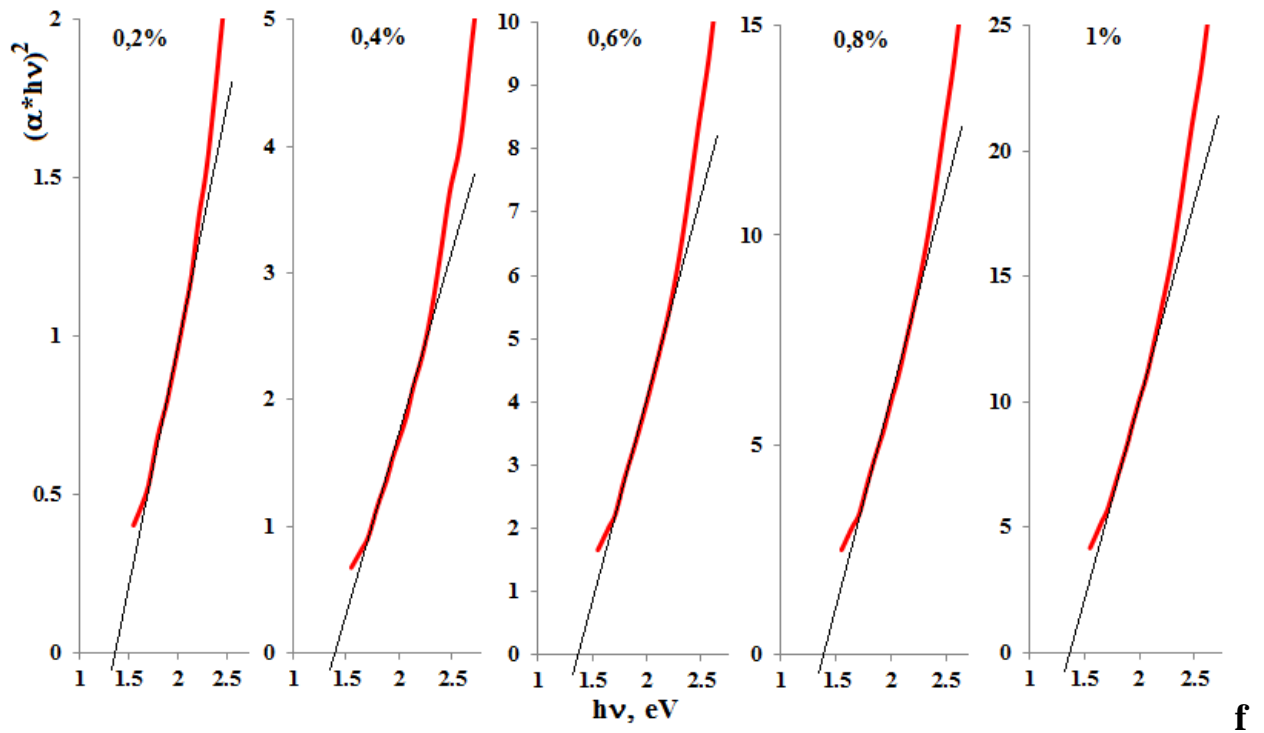




d



e



Şəkil 4.1.3. Hissəciklərinin ölçüsü $d < 50 \mu\text{m}$ (a,c,d) və $d \approx 50 \text{nm}$ (b,e,f) olan Si əsasında, müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/Si polimer kompozitlərinin optik udulma spektrləri (a,b) və $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ asılıqları (c,d,e,f):

a, c, d - P(VDF-TeFE); 1% Si; 3% Si; 5% Si; 10% Si; ($d < 50 \mu\text{m}$);

b,e,f - 0,2% Si; 0,4% Si; 0,6% Si; 0,8% Si; 1,0% Si; ($d \approx 50 \text{nm}$);

Cədvəl 4.1.1

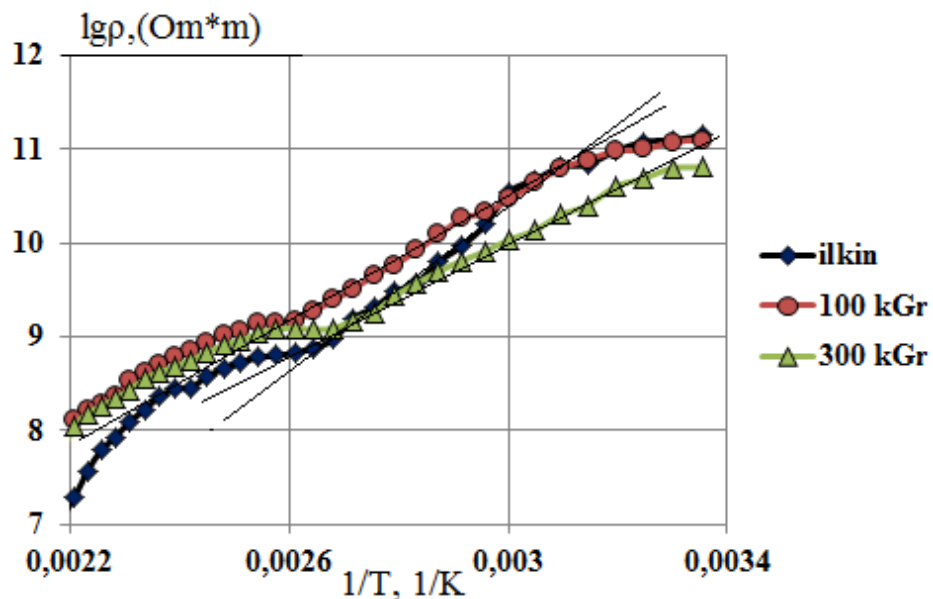
Mikro-Si və nano-Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün E_g parametrinin doldurucunun miqdarından asılı olaraq dəyişməsi

№	Kompozit	Φ , həcmi %	E_{g1} , eV	E_{g2} , eV
1	P(VDF-TeFE)	0	5,8	-
2	P(VDF-TeFE)/mikro-Si	1	5,7	~ 1,1÷1,15
3		3	5,6	
4		5	5,45	
5		10	5,15	
6	P(VDF-TeFE)/nano-Si	0,2	5,6	~ 1,35÷1,4

7		0,4	5,5	
8		0,6	5,4	
9		0,8	5,25	
10		1,0	5,65	

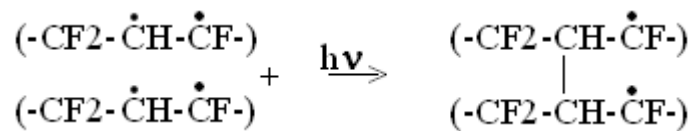
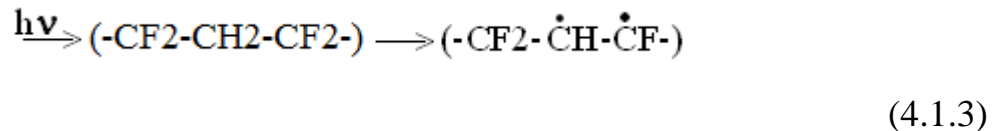
Şəkildən görüldüyü kimi, bu asılılıqların düzxətli hissəsinə toxunanlar absis enerji oxunu $E_g \approx (1,35 \div 1,4)$ eV qiyməti ətrafında kəsir. Alınan nəticədən görünür ki, kompozitdə doldurucunun ölçülərinin kiçilməsi E_g –nin qiymətinin yüksək enerjilərə tərəf sürüşməsinə səbəb olur. Güman edirik ki, bu nəticəni nanoölçülü Si əsasında alınmış kompozit nümunələrində doldurucunun kifayət qədər bərabər paylandığına və həqiqətən də nanokompozit nümunələrinin alındığına dəlalət edən sübut kimi qəbul etmək olar [1, s.3]. Yuxarıda deyilənlərdən də görünür ki, polimer materiallara məlum xassəli doldurucuların əlavə edilməsi onların effektiv modifikasiya üsullarından biri hesab oluna bilər. Bu üsulla formalaşdırılan kompozit materiallar doldurucunun növündən və xassələrindən asılı olaraq fərqli dielektrik [104, s.28; 131, s.1199; 161, s.632], radiouducu [135, s.175], elektret [141, s.169] kimi müxtəlif aktiv xassələr əldə etmiş olurlar. Digər tərəfdən kompozitlərin əldə etdiyi bu aktiv xassələr özləri belə müxtəlif kənar təsirlərin, o cümlədən ionlaşdırıcı radiasiyanın köməyi ilə modifikasiya oluna, yəni, xassələrin idarə olunması əldə oluna bilər, məsələn: elektrotexnikada termik yığılan (*usadka*) kabel materialı [102, s.3 və 17], radiolüminessensiya xassəsi [142, s.437], mexaniki və reoloji xassələr [111, s.64; 163, s.52]. Bu istiqamətdə aparılan elmi araşdırmalar yarımkeçirici materiallar əlavə olunmuş kompozitlərə marağın böyük olduğunu göstərir. Bu kompozitlərə marağ yarımkeçirici materialların geniş spektrə malik elektroaktiv xassələrinin varlığından qaynaqlanır. Belə kompozitlərin elektroaktiv xassələrini əsasən elektrik xassələri formalaşdırır və kompozitlərdə cərəyanın qiyməti doldurucunun hissəcikləri arasında polimer layının ölçüləri ilə müəyyən olunur, onların Volt-Amper Xarakteristikası (VAX) isə yükdaşıyıcıların bu laydan tunel keçidi hesabına formalaşır [7, s.7; 44, s.940-941; 109, s.1793]. Belə yanaşmada müxtəlif tərkibdə polivinilidenftoridlə tetraftoretilenin sopolimeri [P(VDF-TeFE)] ilə mikro- və nano ölçülü silisiumun (Si)

mexaniki qarışıqının termik preslənməsi üsulu ilə alınmış kompozitlərin elektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsirinin öyrənilməsini kifayət qədər önəmli bir tədqiqat hesab etmək olar. Müxtəlif konsentrasiyada doldurucular əsasında alınmış kompozitlərin ionlaşdırıcı şüalanmadan əvvəl və sonra elektrik keçiriciliyi prosesinin dəyişmə kinetikasını öyrənmək üçün onların sabit elektrik sahəsində xüsusi müqavimətinin (ρ) temperatur asılılığı tədqiq olunmuşdur. Kompozitin elektrik keçiriciliyində baş verən dəyişiklikləri müəyyənləşdirmək üçün əvvəlcə polimerin yəni, ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE) nümunələrinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığını (Şək.4.1.4) tədqiq etmişik. Göründüyü kimi, ilkin və şüalandırılmış polimer üçün xüsusi həcmi müqavimətin ρ qiymətinin 363-393 K temperatur intervalında müəyyən qədər stabilləşməsini nəzərə almasaq, monoton enməsini müşahidə edirik. Həm aşağı, həm də yuxarı temperaturlar oblastında ilkin polimerlə müqayisədə şüalandırılmış nümunələrin meyl bucağının azalması müşahidə olunur ki, bunun da səbəbi hesab edirik ki, qamma şüalanma zamanı polimerdə gedən tikilmə prosesləri nəticəsində polimer zəncirlərinin mütəhərrikliliyinin (yürüklüyünün) aşağı düşməsidir. Bundan başqa şüalanma dozasının artması ilə polimer zəncirinin bəzi zəif əlaqəli molekulyar vahidlərinin destruksiyası hesabına $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında müqavimətin enməsinə uyğun başlanğıc qiymətin aşağı temperaturlara tərəf sürüşməsi baş verir.



Şəkil 4.1.4. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE) polimerinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığı

Elmi ədəbiyyatdan məlum olduğu kimi [50, s.965; 70, s.125-133], ftortərkibli polimerlərin ionlaşdırıcı şüalanma ilə işlənməsi polimer zəncirində CF_2 qrup əlaqələrinin $\dot{C}H$ və $\dot{C}F$ radikallarına çevrilməsi hesabına konsentrasiyalarının azalmasına səbəb olur. Nəticədə yaranan radikalların bir hissəsi rekombinasiya olunaraq polimerin strukturunda, aşağıda verilmiş sxemə uyğun olaraq, zəncirlərarası eninə tikilmələrin formalaşmasına səbəb olur:



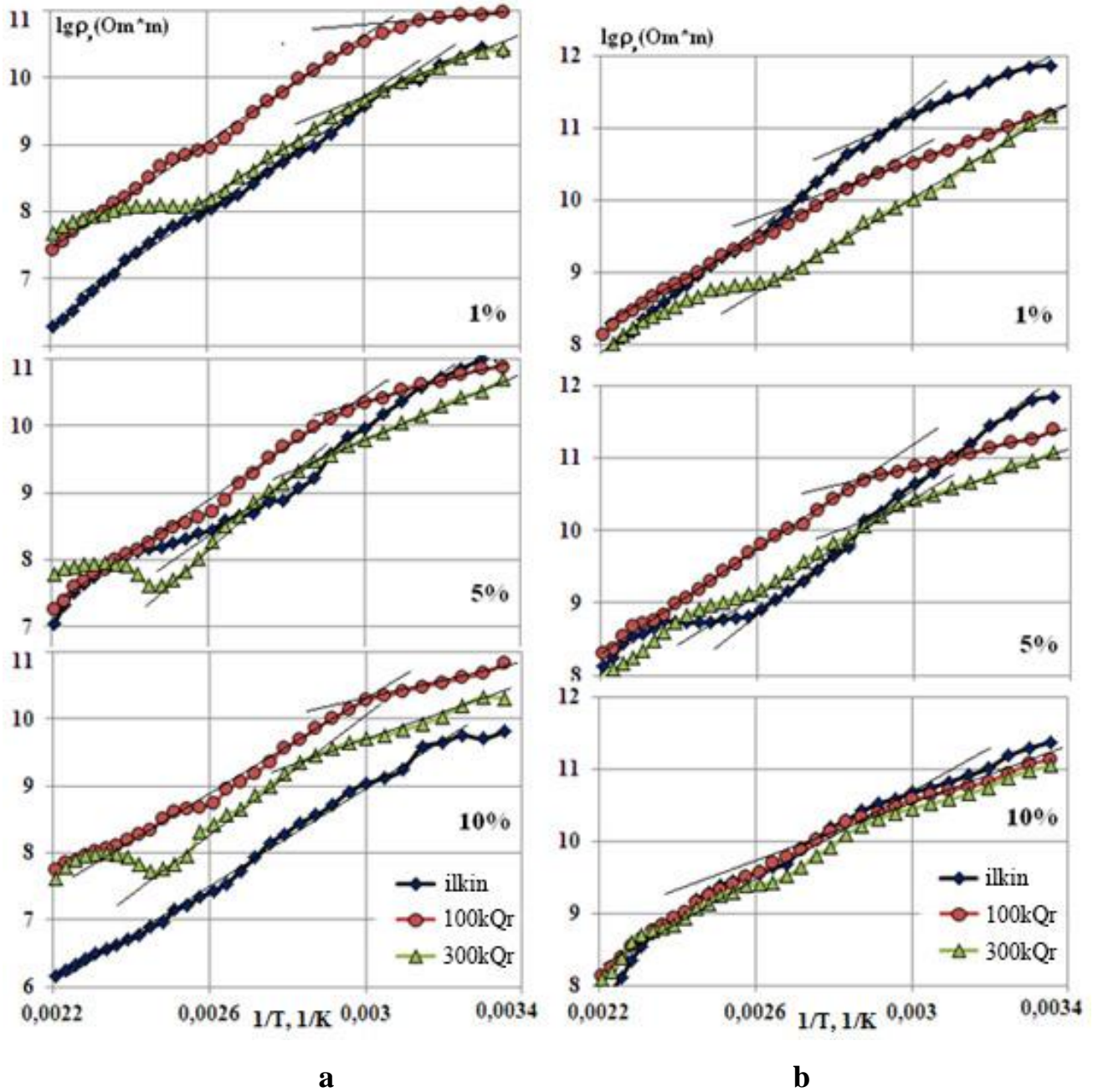
Təqdim olunan reaksiyaların hesabına zəncirlərarası eninə tikilmələrin formalaşması polimer matrisanın sərtliyini (жесткости) artırmaqla fazalararası sərhəddə, polimer layında molekulyar zəncirlərin (yürüklüyünün) mütəhərrikiyinin azalmasına səbəb olur ki, bu da öz əksini polimerin elektrik keçiriciliyində göstərir [68, s.237-238].

Silisiyumun mikroölçülü hissəcikləri (Si) ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarının (Şəkil 4.1.5. a) müqayisəsi radiasiya dozasının və doldurucu miqdarının artması ilə aşağıtemperaturlar oblastında əyrilərin meyl bucağının dəyişdiyini göstərir. $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığının yüksəktemperaturlu hissəsində həcmcə 1% Si ilə alınmış nümunələrdə müşahidə olunan stabilləşmə, yüksək dozalarda (300 kQr) və Si-nin həcmcə 3, 5, 10 % miqdarında alınmış kompozitlərdə geniş maksimuma keçir. Məlumdur ki, nümunələrin şüalandırılması zamanı matrisada tikilmə prosesləri ilə yanaşı, sərbəst yüklərin radikallar, defektlər və energetik tələlər tərəfindən tutulması prosesi də gedir [39, s.882-883]. Kompozitlərin qızdırılması zamanı əks proses, yəni yüklərin bu “tələ”lərdən ayrılaraq

sərbəstləşməsi baş verir. Digər tərəfdən radikalların oksigenin təsiri ilə oksidləşməsi də radikal tələlərin dağılması, sərbəst yüklərin artması və nümunənin elektrik keçiriciliyinin artması ilə nəticələnir. Lakin yığılmış yüklər sonsuz olmadığından, yüksək temperaturlarda müqavimətin minimal qiymətindən sonra müəyyən artım müşahidə olunur.

Hesab edirik ki, qamma şüalanmanın təsirindən matrisanın və Si səthinin oksidləşməsi, onların yaranan radikallarla qarşılıqlı təsiri kompozitdə doldurucunun səthi ilə Si-O-C tipdə oksigen əlaqələrinin yaranmasına səbəb olur [145, s.35]. Belə ki, kompozitlərdə, əriməyə yaxın oblastda fazalararası sərhəddə, Si hissəciklərinin səthi ilə güclü qarşılıqlı təsirdə olan yüklərin bir hissəsinin sərbəstləşməsi çətinləşdiyindən, $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığındakı dəyişmələr polimer matrisadakı tələlərdən qopan yüklərin hesabına baş verir.

Silisiyumun nanoölçülü hissəcikləri (nano-Si) ilə alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarında (Şəkil 4.1.5, b) müqavimətin müəyyən qədər stabilləşdiyi oblast ancaq 300 kQr şüalanma dozası almış nümunələrdə müşahidə olunur. Bu asılılıqların müqayisəli analizi əsasında demək olar ki, 300 kQr dozaya qədər şüalanma mikroölçülü Si ilə alınmış nümunələrdən fərqli olaraq, polimer matrisada tikilmə və nanoölçülü nano-Si doldurucusunun aktiv səthi ilə fazalararası sərhəddə qarşılıqlı təsirin artması ilə müşayiət olunur.



Şəkil 4.1.5. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış mikro-Si, (a) və nano-Si, (b) ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığı.

Tərkibində həcmcə 10 % nano-Si olan ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarında hər üç əyrinin müəyyən xəta daxilində üst-üstə düşdüyünü görürük. Həm mikroölçülü, həm də nanoölçülü kompozitlərin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarında hər bir əyrinin düzxətli hissəsinə çəkilmiş toxunana görə keçiriciliyin aktivləşmə enerjisi ΔE hesablanmış və alınan nəticələr cədvəldə təqdim

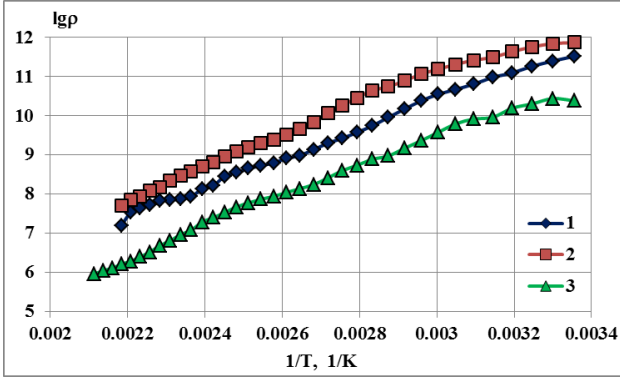
olunmuşdur. Əyriyənin gedişinin müşahidəsi və ΔE aktivləşmə enerjisinin cədvəldəki (Cədvəl 4.1.2) qiymətlərinin müqayisəsi göstərir ki, həcmcə 10% nano-Si ilə alınmış nümunələrlə 1% nanoSi ilə alınmış və 100 kQr ilə işlənmiş nümunələrin parametrləri eyni tərtibdən olub, qamma şüalanmanın təsirinə daha davamlıdır, ona görə də sonuncu tərkib və doza baxılan kompozitlər üçün modifikasiya rejimi kimi qəbul oluna bilər [143, s.43-45].

Nanoölçülü Si hissəcikləri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/10% nano-Si kompozitlərində udulan radiasiya enerjisinin həcmdə paylanması baş verir, enerjinin polimer matrisa ilə nanohissəciyin fazalararası sərhəddinə düşən hissəsi artır və nəticədə nümunələrin keçiriciliyinin davamlı xarakteri təmin olunmuş olur.

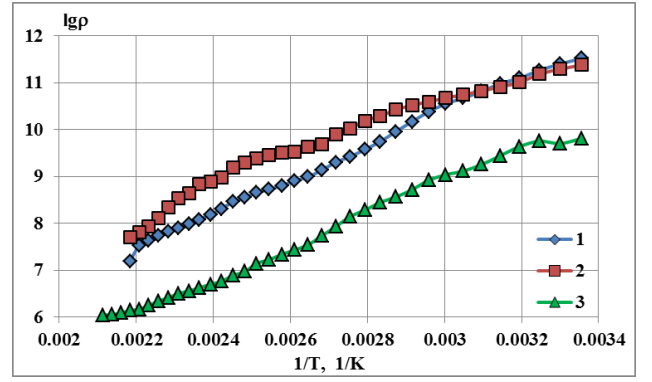
Cədvəl 4.1.2

İlkin və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE) ilə mikro və nano Si hissəcikləri ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün keçiriciliyin aktivləşmə enerjisinin ΔE qiymətləri

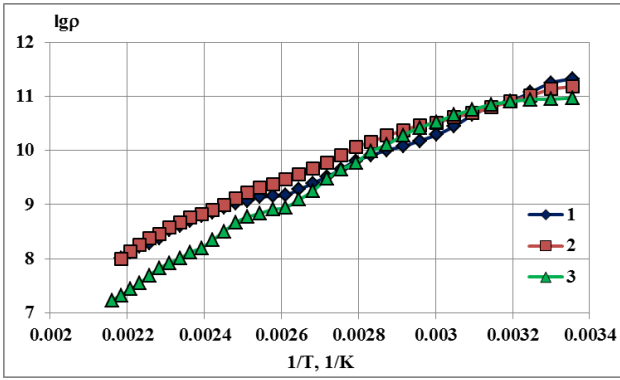
	Doza, kQr	mikro-Si		nano-Si	
		ΔE_1 , eV	ΔE_2 , eV	ΔE_1 , eV	ΔE_2 , eV
100% P(VDF-TeFE)	0	-	0,33	-	0,33
	100	-	0,298	-	0,298
	300	-	0,27	-	0,27
1%	0	-	0,36	0,2	0,387
	100	0,036	0,31	0,17	0,26
	300	0,15	0,324	-	0,253
5%	0	-	0,31	-	0,39
	100	0,13	0,33	0,1	0,31
	300	0,21	0,42	0,15	0,29
10%	0	-	0,32	0,18	0,25
	100	0,113	0,298	0,18	0,25
	300	0,165	0,36	0,18	0,25



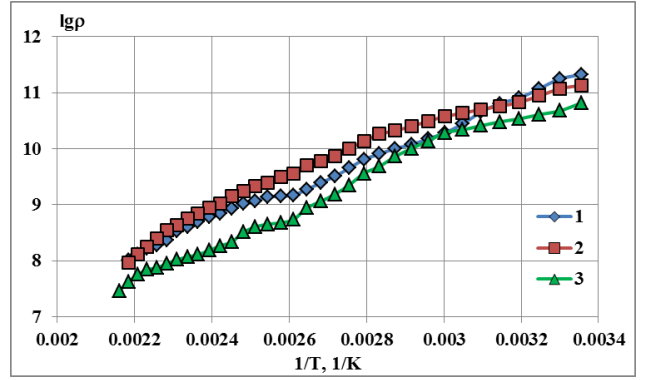
a



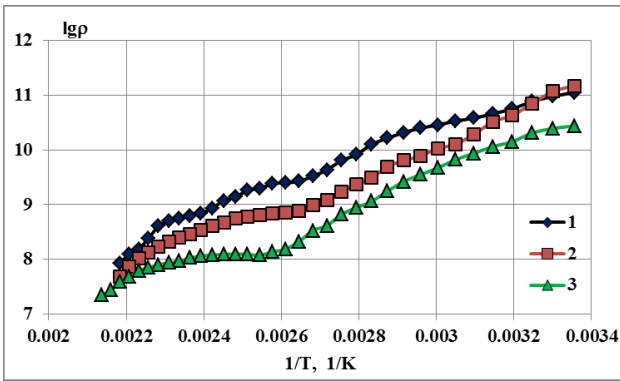
d



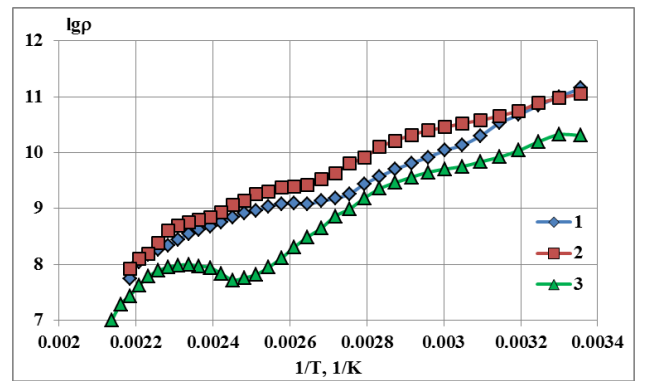
b



e



c



f

Şəkil. 4.1.6. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE) (1) ilə 1%-li (a, b, c) və 10%-li (d, e, f) P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığı: a və d- ilkin; b və e – 100 kQr; c və f -300 kQr; 1- P(VDF-TeFE); 2- nano-Si; 3- mikro-Si

Bilirik ki, doldurucu miqdarca eyni olduğu halda, nanokompozitdə hissəciklərin konsentrasiyası mikrokompozitə nisbətən yüksək olur.

Mikrohissəciklərdən nanohissəciklərə keçirilməsi doldurucunun effektiv səthinin və səthlə yaranmış C-O-Si əlaqələrinə məxsus konsentrasiyanın artmasına və nəticədə eksperimental olaraq müşahidə etdiyimiz polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyinin və ümumilikdə keçiriciliyinin azalması ilə nəticələnir. Mikrohissəciklərlə alınmış kompozitlər halında effektiv səthin azalması səbəbindən C-O-Si əlaqələri konsentrasiyası azalır, polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyi və ümumilikdə keçiriciliyin artması müşahidə olunur ki, bu da öz əksini aktivləşmə enerjisinin qiymətində göstərir [150, s.55-56]. P(VDF-TeFE) əsaslı eyni tərkibli, yəni eyni miqdarda nano- və mikro Si ilə alınmış, müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri üçün $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarının müqayisəli analizinin aparılması da oxşar nəticələrə gəlməyə səbəb olur (Şəkil 4.1.6). Göründüyü kimi, həm həcmə görə 1% (şəkil 4.1.6. a), həm də 10% (şəkil 4.1.6. d) nano (əyri 2) və mikro (əyri 3) Si doldurucuları ilə alınmış ilkin P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığı xüsusi müqavimətin qiymətinə görə biri-birindən təqribən iki tərtib fərqlənən əyrilərdən ibarətdir. Nano-Si ilə alınmış kompozitlərin müqaviməti, mikro-Si ilə alınmış kompozitlərin müqavimətindən böyükdür və bu zaman nano Si ilə alınmış kompozitin xüsusi müqaviməti polimerlə müqayisədə artdığı halda, mikro Si ilə alınmış nümunənin müqaviməti azalır. Bu kompozitlərin 100 və 300 kQr dozada şüalanmış nümunələrindən (Şəkil 4.1.6. b, e və c, f) P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin müqaviməti nisbətən sabit qaldığı halda P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin müqaviməti nisbətən artır və polimerin müqavimətinə yaxınlaşır. Nano ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirinə davamlılığının səbəbi, yuxarıda dediyimiz kimi hissəciklərin kompozitin həcmində yüksək konsentrasiyası və bircins paylanmasıdır.

Sonda deyə bilərik ki, silisium mikro və nano hissəcikləri ilə P(VDF-TeFE) polimeri əsasında alınmış və şüalandırılmış kompozitlərin elektrik xassələrindəki dəyişikliklərə səbəb, bu kimi heterosistemlərdə (polimer-doldurucu) radikal əmələgəlmə, oksidləşmə, tikilmə və destruksiya prosesləri ilə yanaşı, həm də

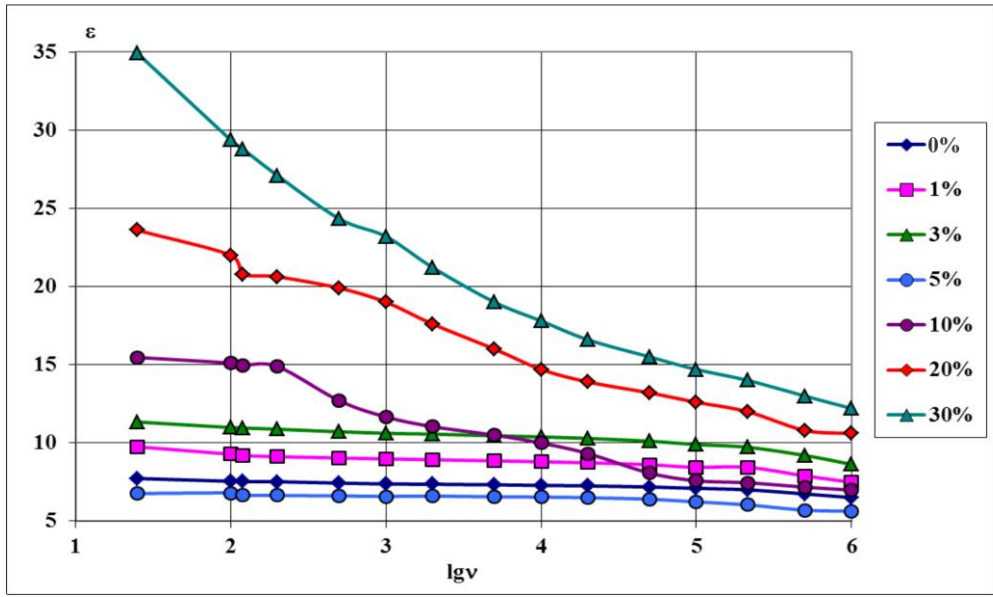
udulmuş radiasiya enerjisinin kompozitin komponentləri arasında qeyri bərabər paylanmasının nəticəsidir [76, s.139; 143, s.43; 150, s.55-56].

4.2. P(VDF-TeFE) sopolimerinin Si hissəcikləri ilə mexaniki qarışığı əsasında alınmış kompozitlərin dielektrik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri.

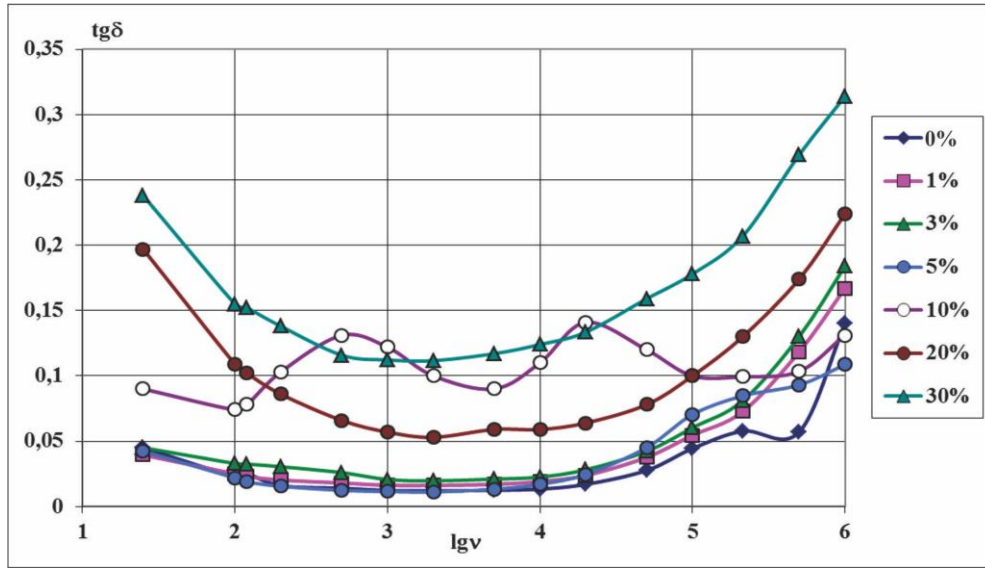
Polivinilidenftoridlə tetraftoretilenin sopolimeri və silisium hissəcikləri əsasında kompozitləri elektrotexnika və elektronikanın müxtəlif sahələrində tətbiq oluna bilən materiallar qismində qiymətləndirmək olar. Bu aspektdən yanaşsaq onların əsas dielektrik xassələrinin temperatur-tezlik asılılığının tədqiqi böyük maraq kəsb edir. Polimerlər əsasında alınan ilkin kompozitlərlə qamma şüalanmanın təsiri ilə müxtəlif dozalarda şüalandırılmış kompozitlərin (elektrofiziki) dielektrik parametrlərinin müqayisəli analizini aparmaqla sistemdə gedən relaksasiya proseslərini öyrənmək, polimer matrisanın molekulyar zəncirləri və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddə qarşılıqlı əlaqənin təsvirini verməyə cəhd etmək olar.

Dediklərimizi həyata keçirmək üçün polimerin narın dənəcikləri ilə mikro- və nano ölçülü Si hissəciklərinin mexaniki qarışığı əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu (ϵ), dielektrik itki bucağı ($\text{tg}\delta$) və xüsusi müqavimətinin (ρ) tezlik asılılığı tədqiq edilmişdir (Şəkil 4.2.1 və şəkil 4.2.2). Şəkil 4.2.1-də P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin otaq temperaturunda ölçülmüş $\epsilon=f(\nu)$ və $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılıqları təqdim olunmuşdur. Göründüyü kimi, kompozitdə mikro-Si doldurucusunun həcmi miqdarı 30%-ə qədər artdıqda dielektrik nüfuzluğunun da qiyməti təmiz polimer üçün 7,7-dən kompozit üçün 34,9-a qədər artır. Oxşar artım bu kompozitlərin $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığında da müşahidə olunur.

Tezliyin dəyişməsi ilə ϵ -nın qiymətinin ölçmə diapazonu daxilində ($10^2\div 10^6$ Hz) azalmasını, $\text{tg}\delta$ -nın qiymətinin isə minimumdan keçərək artmasını müşahidə edirik. Bu kompozitlərin nanoölçülü Si zərrəcikləri ilə alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si nümunələrinin elektrofiziki parametrlərinin (ϵ , $\text{tg}\delta$ və ρ) tezlik asılılığı şəkil 4.2.2-də təqdim edilmişdir.

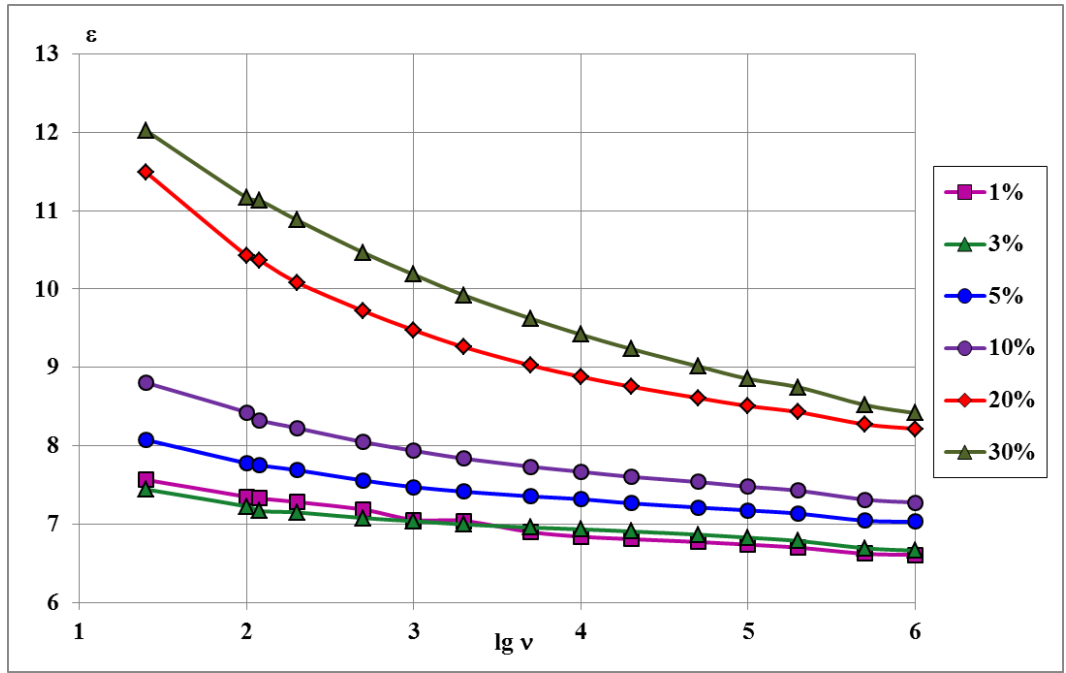


a

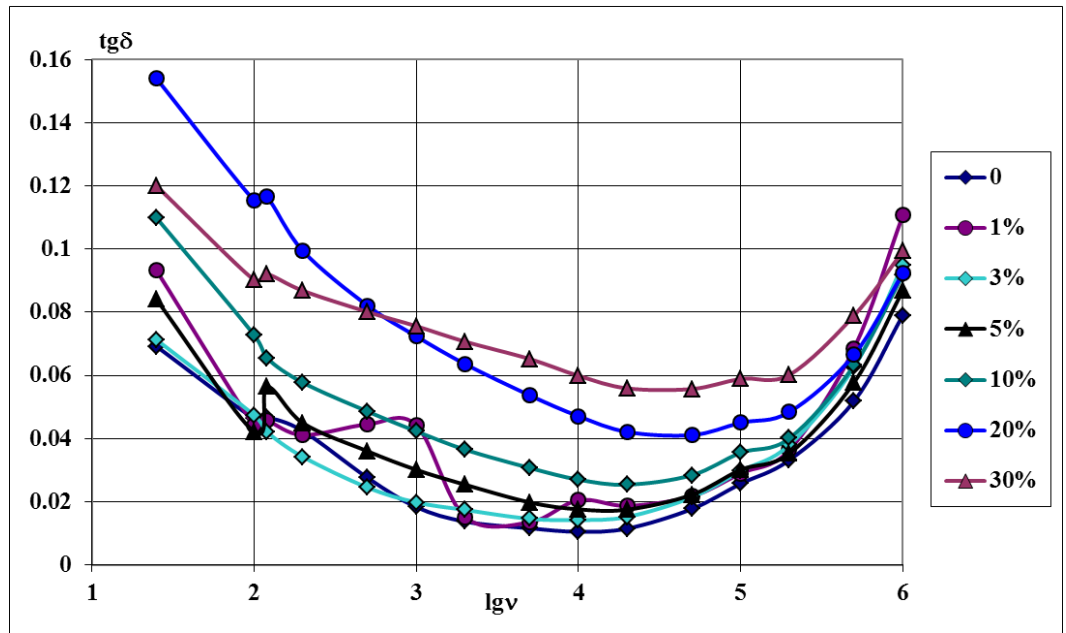


b

Şəkil.4.2.1. P(VDF-TeFE)/mikro-Si kompozitlərinin otaq temperaturunda ölçülmüş $\varepsilon=f(\nu)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(\nu)$, (b) asılılıqları



a



b

Şək.4.2.2. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin otaq temperaturunda ölçülmüş $\epsilon=f(v)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(v)$, (b) asılılıqları

Diqqətlə baxdıqda bu asılılıqların mikro-Si ilə alınmış nümunələrin asılılıqlarından müəyyən fərqlərinin olduğunu görürük. Burada da doldurucunun miqdarının artması ilə ε -nun qiymətinin artdığını və 30%-lik nümunələr üçün $\varepsilon=12,2$ olduğunu görürük. Bu P(VDF-TeFE)/mikro-Si ilə alınmış nümunələrlə müqayisədə təqribən üç dəfəyə qədər kiçikdir. P(VDF-TeFE)/nano-Si nümunələrinin $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığında da dielektrik itkilərinin qiymətinin azaldığını müşahidə edirik. Güman edirik ki, bütün bu müşahidə etdiyimiz dəyişikliklərin səbəbi polimer matrisada və kompozit sistemində fazalararası Maksvel-Vaqner polyarizasiyasının relaksasiya zamanının dipol polyarizasiyası ilə müqayisədə böyük olması, yəni Maksvel-Vaqner polyarizasiyasının nisbətən aşağı, dipol polyarizasiyasının isə yuxarı tezliklər oblastında yerləşməsidir [114, s.40-42]. Fikrimizcə, asılılıqlarda müşahidə olunan pelaksasiya proseslərinin maksimumlarından biri daha aşağı tezliklər oblastına düşür və biz onu ölçdüyümüz diapazonda izləyə bilmirik, digəri isə daha yuxarı tezliklərdə yerləşir. Hesab edirik ki, dəyişikliklərin səbəbini doldurucunun ölçü və həcmdə konsentrasiya fərqiində axtarmaq lazımdır.

Elmi ədəbiyyatdan [51, s.1843-1845] məlumdur ki, P(VDF-TeFE) polimerinin tezlik xarakteristikasında tezliyin artması istiqamətində düzölmüş β , α_a və α_c kimi üç relaksasiya prosesi mövcuddur. Müəlliflərin dediyinə görə P(VDF-TeFE)-in müşahidə olunan tezlik asılılığı Qavrilyak-Neqaminin təklif etdiyi aşağıda verilmiş empirik funksiya ilə təsvir oluna bilər:

$$\varepsilon \times (\omega) - \varepsilon_{\infty} = \sum \{ \Delta \varepsilon_k / [1 + (i\omega\tau_k)^{1-a_k}] \} - iA\omega^{-s} \quad (4.2.1)$$

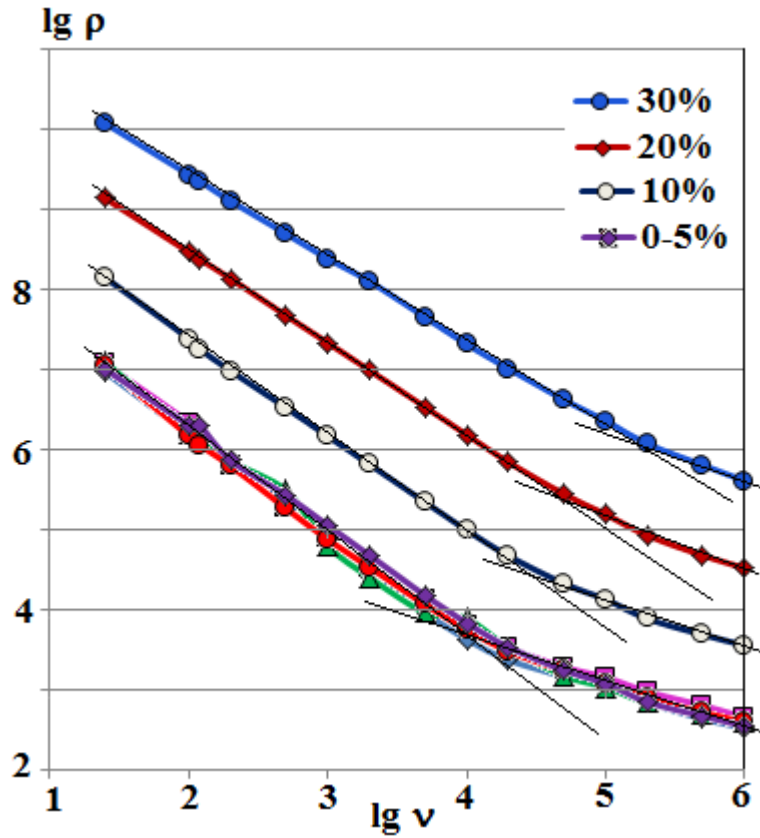
burada, sağdakı birinci toplanan bağlı yüklərin, yəni dipolların hərəkəti ilə əlaqəli relaksasiya proseslərinin cəmini göstərir, ikinci toplanan isə sərbəst yüklərin mütəhərriqliyi ilə əlaqəli relaksasiya proseslərini əks etdirir. $\Delta \varepsilon_k = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} - k$ sayılı relaksasiya prosesinin gücüdür; $\omega = 2\pi f$ — elektrik sahəsi vektorunun fırlanma tezliyidir; a_k və b_k ($0 \leq a_k ; b_k \leq 1$) — τ_k relaksasiya müddəti paylanması asimetriyası və yarınenini xarakterizə edən parametrlərdir; A- sabit kəmiyyət;

$s \leq 1$ - eksponensial faktordur. Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, $\text{tg}\delta=f(\nu)$ tezlik asılılığında bu relaksasiya proseslərini əks etdirən maksimumların yarımənə böyük olur və prosesləri ayırd etmək çətinləşir, bunun səbəbi fikrimizcə relaksasiya proseslərindən hər birində iştirak edən relaksorların sayının çoxluğuudur. Tədqiq etdiyimiz kompozitlər üçün alınan asılılıqlar yuxarıda dediyimiz proseslərin birgə getdiyindən xəbər verir [128, s.503]. Yəni bu relaksasiya proseslərinin biri birindən ayrılması çox çətin məsələdir, çünki bu proseslərin biri sona çatmamış digəri başlayır. Bu proseslərin içərisində aşağıtezlilikli maksimum Maksvell-Vaqner polyarizasiyasına uyğun sərbəst yüklərin relaksasiyasına (β relaksasiya), sonrakı $\sim 10^3$ Hz və $\sim 10^5 \div 10^6$ Hz tezliklər oblastına düşən iki maksimum isə dipolların relaksasiyasının α_a və α_c modalarına uyğundur [51, s.1847-1848; 146, s.1096].

Digər tərəfdən bu iki kompozitlərdə doldurucuların ölçü fərqi təqribən 10^3 tərtibdən olduğunu nəzərə alsaq, nano və mikro ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərin $\varepsilon=f(\nu)$ və $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılıqlarındakı fərqlərin, yəni Maksvel-Vaqner və dipol polyarizasiyasına məxsus maksimumların yerini dəyişməsinin səbəbini başa düşmək olar. Məlumdur ki, kompozitdə doldurucunun ölçülərinin kiçilməsi $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılıqlarında maksimumun yuxarı tezliklərə tərəf sürüşməsi ilə nəticələnir [139, s.7-9]. Güman edirik ki, tədqiq etdiyimiz kompozitlərin dielektrik parametrlərinin tezlik asılılıqlarında müşahidə olunan dəyişikliklərin də səbəbi nano və mikro-Si arasındakı ölçü fərqləridir. ε və $\text{tg}\delta$ parametrlərinin qiymətləri arasındakı fərqlər də elə bu səbəbdən yaranır. Hesab edirik ki, nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə hissəciklər konsentrasiyasının yüksək olmasını xəyali, ardıcıl qoşulmuş konsentrasiyaya uyğun sayda tutumların dövrəsi kimi qəbul etmək olar ki, bu da ümumi, cəm tutumun və uyğun olaraq ε –un qiymətinin kiçik olmasına səbəb olur. Belə ki, nano-Si ilə alınmış kompozitlərdə hissəcik konsentrasiyası yüksək olduğundan dipolların mütəhərrikiyi, uyğun olaraq matrisanın keçiriciliyi aşağı düşür və nəticədə $\text{tg}\delta$ –nın qiymətinin mikro-Si ilə alınmış nümunələrlə müqayisədə aşağı qiymətlər aldığını müşahidə edirik.

P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş $\text{I}_{\text{gr}}=f(\nu)$ asılılığı şəkil 4.2.3-də təqdim olunmuşdur. Göründüyü kimi, bu asılılıqlardan

həcmcə 5%-ə qədər olan kompozitlərə məxsus əyrilərin hamısı müəyyən xəta daxilində üst-üstə düşür.



Şəkil 4.2.3. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş nəticələrə görə alınmış $\lg \rho = f(v)$ asılılığı

Həcmcə 10-30% doldurucu ilə alınmış nümunələrin asılılığında bu əyrilərdən müəyyən qədər qırağaçıxma müşahidə olunur. Asılılıqların belə xarakteri güman ki, perkolyasiya həddinin doldurucunun həcmə görə 5% miqdarından sonra keçildiyindən xəbər verir. Məlumdur ki, nizamsız strukturlar üçün xüsusi müqavimətin tezlikdən asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı qanunla ifadə olunur:

$$\rho = \rho_0 v^s \quad (4.2.2)$$

burada, ρ_0 -xüsusi müqavimətin $s=0$ qiymətinə uyğun qiyməti, $\rho - v$ tezliyinə uyğun xüsusi müqavimətdir, $s -$ xüsusi müqavimətin dəyişməsinə xarakterizə edən sabitdir. s parametrinin qiyməti yükdaşıyıcıların irəliləmə və ya lokallaşmış hərəkət tipi ilə müəyyənləşdirilir. Qəbul olunmuşdur ki, $s < 1$ şərti ödənilsə yükdaşıyıcılar irəliləmə hərəkəti edir, yox əgər $s > 1$ şərti ödənilsə yükdaşıyıcıların hərəkəti lokallaşmış olur, yəni lokallaşmış səviyyələr arasında baş verir [92, s.1749-1751; 116, s.12432; 139, s.10]. Bu sabitin qiyməti materialların dəyişən elektrik sahəsində keçiricilik mexanizmi haqqında müəyyən fikir söyləməyə imkan verir. Əgər bu sabitin qiyməti $0,7 \leq s \leq 1$ şərtini ödəyərsə, onda tədqiqat obyektini üçün sıçrayışlı keçiricilik mexanizminin doğru olduğunu söyləyə bilərik [87, s.162-164;].

Polimer kompozitlər nizamsız struktura malik materiallar sırasından olduğundan tədqiqat obyektimiz olan P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin də xüsusi müqavimətinin tezlikdən asılı olaraq dəyişməsinə yuxarıdakı qanunla ifadə etmək olar. (4.2.2.) asılılığını loqarifmləyərək, riyazi çevirmələrdən sonra s sabitini müəyyən etmək üçün aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$s = \Delta(\lg \rho) / \Delta(\lg v) \quad (4.2.3)$$

Cədvəl 4.2.1-də P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün s parametrinin hesablanmış qiymətləri təqdim olunub. Ümumiyyətlə cədvəldən görüldüyü kimi, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün s parametrinin qiyməti yuxarıdakı $0,7 \leq s \leq 1,2$ şərtini ödədiyindən kompozitlər üçün dəyişən elektrik sahəsində sıçrayışlı keçiricilik mexanizminin doğru olduğunu deyə bilərik. Güman edirik ki, nano-Si hissəciklərinin daxil edilməsindən sonra polimer matrisada yaranan defektlər onun qadağan olunmuş zonasında lokallaşmış səviyyələr yaradır və keçiricilik də yükdaşıyıcıların bu səviyyələr arasında sıçrayışları nəticəsində (səbəbindən) baş verir. Görüldüyü kimi kompozitin tərkibində doldurucunun miqdarının artması ilə s parametrinin qiyməti azalır. Bu nəticə gözləniləndir, belə ki, doldurucunun miqdarının artması ilə perkolyasiya sərhəddinin keçilməsi baş verir, bu da hissəciklərin arasında kontaktın və keçirici kanal yaranmasının ehtimalını artırır. Nəticədə sıçrayışlı

keçiricilik mexanizmindən adi, omik keçiricilik mexanizminə keçidin də ehtimalı artır.

Cədvəl 4.2.1

P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün s parametrinin hesablanmış qiymətləri

№	nano-Si, həcmi %	I mailə görə			II mailə görə		
		$\Delta(\lg v)$	$\Delta(\lg \rho)$	s	$\Delta(\lg v)$	$\Delta(\lg \rho)$	s
1	0-5%	2,9	3,541	1,22	1,7	~0,91	0,53
2	10%	2,9	3,401	1,17	1,3	0,77	0,6
3	20%	3,3	3,631	1,09	1,0	0,67	0,67
4	30%	3,9	4,006	1,03	0,7	0,46	0,657

İndi də müxtəlif dozada şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş $\lg \rho = f(v)$ asılılıqlarını təhlil edərək qamma şüalanmanın xüsusi müqavimətin dəyişməsinə təsir mexanizmini aydınlaşdırmağa çalışsaq (şəkil 4.2.4. a və b). İlk baxışda, ilkin və şüalandırılmış nümunələrin $\lg \rho = f(v)$ asılılıqları arasında bir oxşarlıq müşahidə olunur. Fərqlər s parametrinin hesablanmasından sonra meydana çıxır. İlkin nümunələrlə müqayisədə şüalandırılmış nümunələrdə s parametrinin nisbətən artdığını müşahidə edirik (Cədvəl 4.2.2). Hesab edirik ki, bunun səbəbi radiasiyanın təsirindən əmələ gələn defektlərin matrisanın qadağan olunmuş zonasında əlavə lokal səviyyələr yaratmasıdır (kimi əks olunmasıdır). Bu yeni səviyyələrin yaranması sıçrayışlı keçiriciliyin intensivliyinin artmasına və s parametrinin dəyişməsinə səbəb olur. Qamma şüalarla modifikasiyanın kompozitlərin dielektrik xarakteristikalarına təsirini daha aydın görmək üçün bu parametrlərin doza asılılığına baxsaq (şəkil 4.2.5). Göründüyü kimi, radiasiyanın nisbətən yüksək təsiri P(VDF-TeFE) üçün 200 kQr oblastına düşdüüyü halda, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün bu təsir 100 kQr ətrafında müşahidə

olunur. Hesab edirik ki, kompozitdə bu dozaya qədər yaranan həcmi yüklər hesabına polyarlaşma qabiliyyəti, yəni ϵ müəyyən qədər artır.

Cədvəl 4.2.2

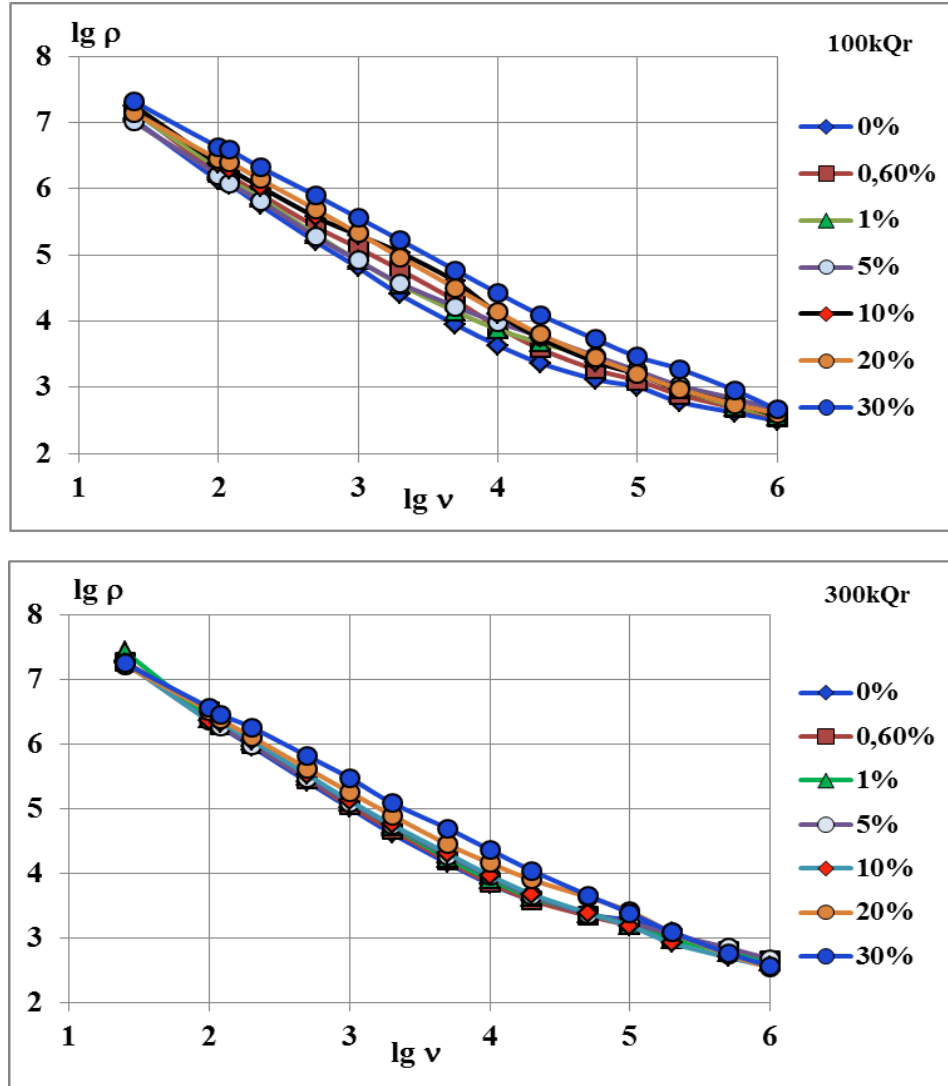
100 və 300 kQr dozada şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitləri üçün s parametrisinin hesablanmış qiymətləri

№	nano-Si, həcmi %	100 kQr						300 kQr			
		I mailə görə			II mailə görə			I mailə görə			II mailə görə
		$\Delta(lgv)$	$\Delta(lgp)$	s	$\Delta(lgv)$	$\Delta(lgp)$	s	$\Delta(lgv)$	$\Delta(lgp)$	s	s
1	0%	1,70	2,18	1,28	2	1,14	0,57	1,70	2,29	1,35	0,8 - 0,9
2	0,6%	1,70	1,93	1,13	2	1,37	0,68	1,70	2,23	1,31	
3	1%	1,70	2,16	1,27	2	1,31	0,65	1,70	2,17	1,27	
4	5%	1,70	1,99	1,17	2	1,34	0,67	1,70	2,08	1,22	
5	10	1,70	1,78	1,05	2	1,54	0,77	1,70	2,05	1,2	
6	20	1,70	1,95	1,15	2	1,58	0,79	1,70	2,06	1,21	1.05
7	30	1,70	1,87	1,1	2	1,76	0,88	1,70	1,86	1,09	1.05

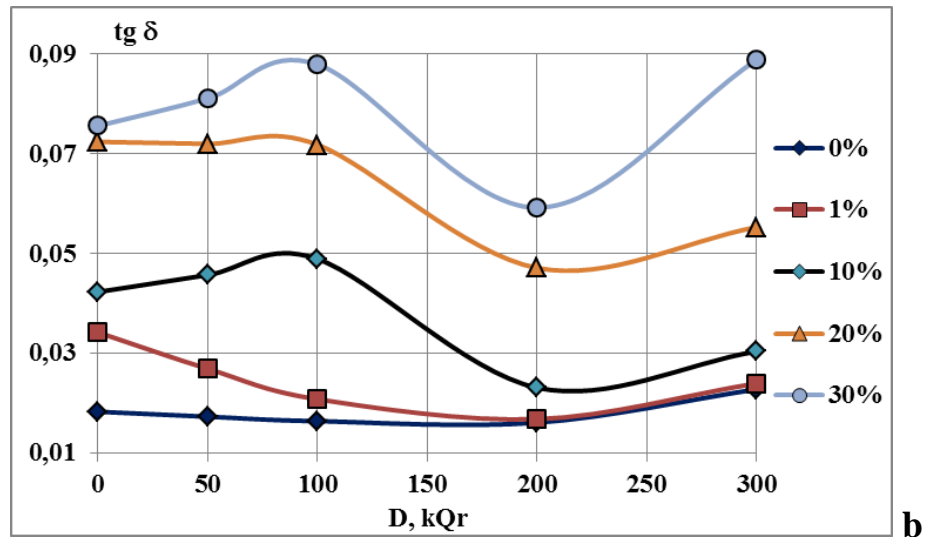
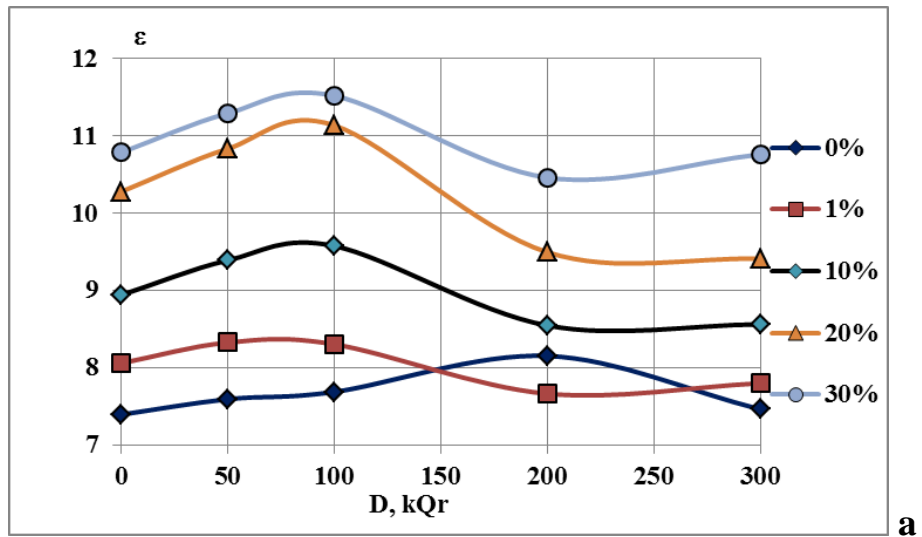
100 kQr doza və sonra, matrisa və matrisa ilə nano-Si səthi arasında başlanan tikilmə prosesi polimer zəncirlərinin və uyğun olaraq dipolların mütəhərrikiyinin aşağı düşməsi hesabına ϵ -nun azalmasına səbəb olur. Udulan dozanın sonrakı artımı, matrisada və doldurucuda γ -şüalanmanın təsirindən yaranan həcmi yüklərin artması və destruksiyanın başlanması səbəbindən polimer-Si fazalararası sərhəddində gedən Maksvel-Vaqner polyarizasiyasını gücləndirir və ϵ -nun artımı müşahidə olunur .

γ -şüalanmanın dielektrik itkilərinə təsirini analiz etsək (şəkil 4.2.5, b), doldurucunun kiçik miqdarlarında (1-5%) nəzərəçarpacaq dəyişiklik müşahidə etmirik. Güman ki, bunun səbəbi kiçik tərkiblərdə hissəciklərarası polimer layının nisbətən qalın olması və kompozitlərin elektrik müqavimətinin yüksək olmasıdır. Dəyişikliklər, gördüyümüz kimi, yüksək tərkibli nümunələrin $tg \delta=f(D)$ asılılığında müşahidə olunur. Hesab edirik ki, doldurucunun miqdarı artdıqca nanohissəciklərdən

yaranan aqlomeratların və hissəciklərarası kontaktların konsentrasiyası artır və bu kompozitlərin keçiriciliyinin, uyğun olaraq dielektrik itkilərinin artması ilə nəticələnir.



Şəkil 4.2.4. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülmüş nəticələrindən alınmış $\lg \rho = f(v)$ asılılığı



Şəkil 4.2.5. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin otaq temperaturunda ölçülmüş dielektrik nüfuzluğu (a) və itkilərinin (b) şüalanma dozəsindən asılılığı.

Polimerdə və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində Maksvel–Vaqner polarizasiyasının güclənməsi də sonda itkilərin artmasına səbəb olur. Bütün bu dəyişmələr şüalanma dozasının 100 kQr oblastında gedən radiasion tikilmələr fonunda baş verir. Dozanın 200 kQr qiymətinə qədər də tikilmə prosesi davam edir və ϵ və $\text{tg}\delta$ -nın qiymətində stabilləşmə müşahidə olunur. Dozanın sonrakı artımı (300 kQr) ilə destruksiyanın və oksidləşmənin başlanması kompozitdə polyar qrupların

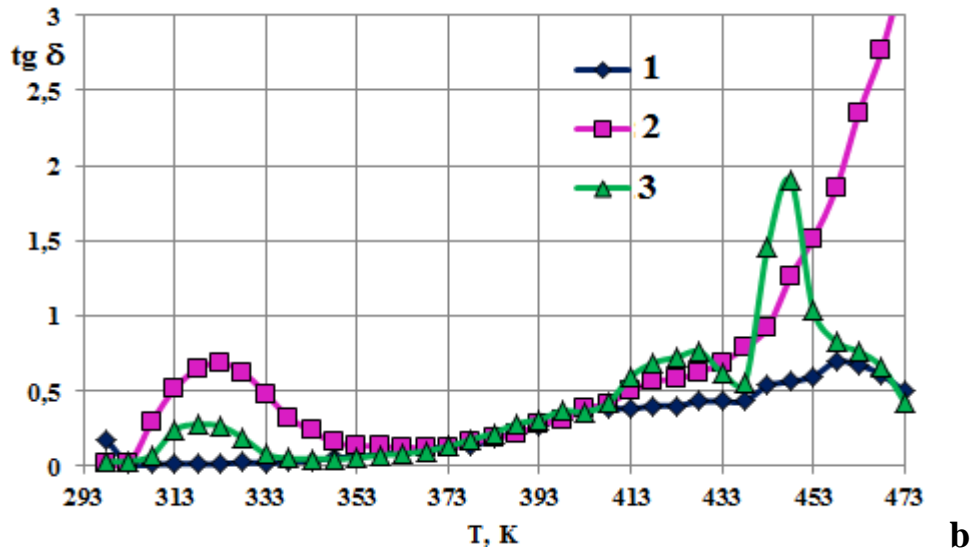
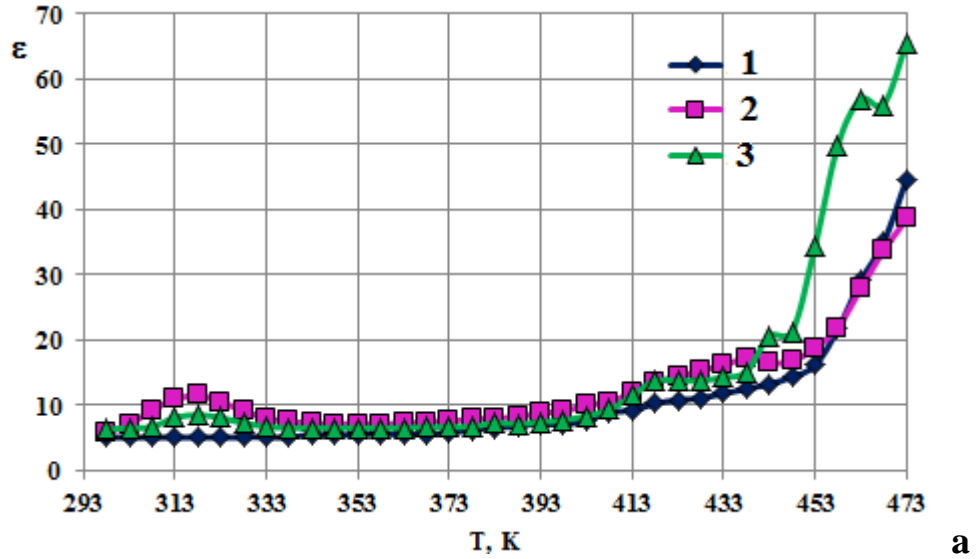
konsentrasiyasının və uyğun olaraq ϵ və $\text{tg}\delta$ -nın qiymətinin yenidən qismən artması ilə nəticələnir.

4.3. P(VDF-TeFE) sopolimerinin həlledicidə məhlulu ilə nano-Si hissəcikləri əsasında alınmış nanokompozitlərin elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri.

Müxtəlif xarakteristikalı kompozitlər və polimer qarışıqları elektronikada, elektrotexnikada və izolyasiya sistemlərində çox geniş tətbiq olunur. Polimerlərə müxtəlif tipdə dispers doldurucuların əlavə olunması onların modifikasiyasına, yəni üst molekulyar quruluşunun (ÜMQ), kristallıq dərəcəsinin, molekulaların oriyentasiya qabiliyyətinin və struktur defektlərinin dəyişməsinə səbəb olur. Bundan başqa polimerə əlavə edilmiş doldurucu onun elektrik, dielektrik və istismar xassələrini dəyişməklə yanaşı, həm də doldurucunun xassələrindən asılı olan elektroaktiv xassələrini (elektret, pyezoelektrik, triboelektrik, foto- optoelektrik və ya sensor) də dəyişir [5, s.931; 13, s.53; 25, s.4; 60, s.963; 77, s.30; 105, s.325; 153, s.034104-1]. Doldurucu daxil edildikdən sonra kompozitlərin elektroaktiv xassələrinin dəyişməsi bir çox amillərlə şərtləndirilir: doldurucunun hissəcikləri matrisada strukturyaratma mərkəzləri rolunda iştirak edərək polimerin ÜMQ-nu dəyişir, nəticədə polimer-doldurucu sərhədyanı layı xüsusi struktur əldə edir və polyarizasiya zamanı elektrik yüklərinin stabilləşməsi üçün müxtəlif aktivləşmə enerjisi qiymətlərinə malik tutma mərkəzləri ilə, yəni tələlərlə zənginləşmiş olur [59, s.33-37; 93, s.436; 94, s.184-185; 141, s.169]. Kompozitlərin əldə etdiyi elektroaktiv xassələrin stabilliyi polyarizasiya zamanı yığılmış bu yüklərin relaksasiyası və polimer-doldurucu sistemində fazalararası hadisələrin xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Bu xüsusiyyətlərin öyrənilməsi isə onların elektrofiziki xassələrinin yəni, elektrik keçiriciliyinin (σ) və dielektrik xarakteristikalarının (ϵ və $\text{tg}\delta$) temperatur-tezlik asılılığının öyrənilməsi və analizi nəticəsində reallaşa bilər [127, s.480; 140, s.526; 165, s.1312]. Ona görə də, P(VDF-TeFE) polimeri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin elektrofiziki xassələri və relaksasiya proseslərinin tədqiqi aparılmışdır. Bildiyimiz

kimi Si mikroelektronika və yarımkeçiricilər texnikasının əsas materiallarından. Bu materialın xarakteristikalarının kifayət qədər geniş öyrənilməsinə baxmayaraq onun polimerlə kompozitlərində elektrofiziki xassələr və fazalararası hadisələrin xüsusiyyətləri çox az öyrənilmişdir. Bu məsələlərin öyrənilməsi yeni, idarəoluna bilən xassələrə malik elektroaktiv xassəli kompozit materialların yaranmasına səbəb ola bilər. Aşağıda P(VDF-TeFE) və bu polimer əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin 1 kHz tezlikdə ölçülmüş $\epsilon=f(T)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(T)$, (b) temperatur asılılıqları (Şəkil 4.3.1) verilmişdir. Göründüyü kimi asılılıq 313-333K, 413-443K və 453-473K temperatur oblastında yerləşən bir neçə maksimumdan formalaşır. Kompozitdə Si nanohissəciklərinin deaqlomerasiyası məqsədi ilə istifadə etdiyimiz anion tipli səthi aktiv maddənin asılılıqlara kifayət qədər təsirinin olduğunu görürük (əyri 2). Asılılıqda 313-333K temperatur intervalında müşahidə olunan birinci maksimum hesab edirik ki, kompozitdə sorbsiya olunmuş su molekullarının relaksasiyasının nəticəsidir. Si nanohissəciklərinin əlavə edilməsi ilə su molekullarının təsiri müəyyən qədər azalır, lakin tamamilə itmir. Bunun səbəbi, əsasən hidrofil olan SAM molekullarının doldurucunun deaqlomerasiyası prosesində iştirak edərək su molekulları ilə qarşılıqlı təsirinin azalmasıdır. Bu tendensiya, polimer və kompozitin $\text{tg}\delta = f(T)$ asılılığında, 313-333K temperatur intervalı üçün də saxlanılır. 413-443K temperatur intervalında, geniş çiyin şəklində üzə çıxan ikinci maksimum (1 və 2 əyri), güman edirik ki, polimer matrisada gedən relaksasiya prosesləri ilə əlaqədardır [94, s.84-85]. Məlumdur ki, P(VDF-TeFE) polyar və polikristallik polimer olaraq müəyyən dipol momentinə malikdir və bu da özünü ϵ və $\text{tg}\delta$ parametrlərinin temperatur asılılığında göstərir [59, s.119-121].

Asılılıqlardan göründüyü kimi, nano-Si hissəciklərinin əlavə edilməsi dipolların və polimer matrisanın amorf və kristallik fazaları arasındakı və polimer matrisa ilə nano-Si arasındakı fazalararası sərhəddə yığılmış yükün relaksasiyasının nəticəsi olaraq nəzərəcarpacaq dəyişikliklərin (maksimumların) yaranmasına səbəb olur. Temperaturun sonrakı artımı ilə, yeni yüksək temperatur oblastında, P(VDF-TeFE) və onun SAM ilə qarışığına məxsus $\epsilon=f(T)$ asılılığında ϵ -nin artdığını müşahidə edirik.



Şəkil 4.3.1. P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin 1kHz tezlikdə ölçülmüş $\epsilon=f(T)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(T)$ (b) asılılıqları:

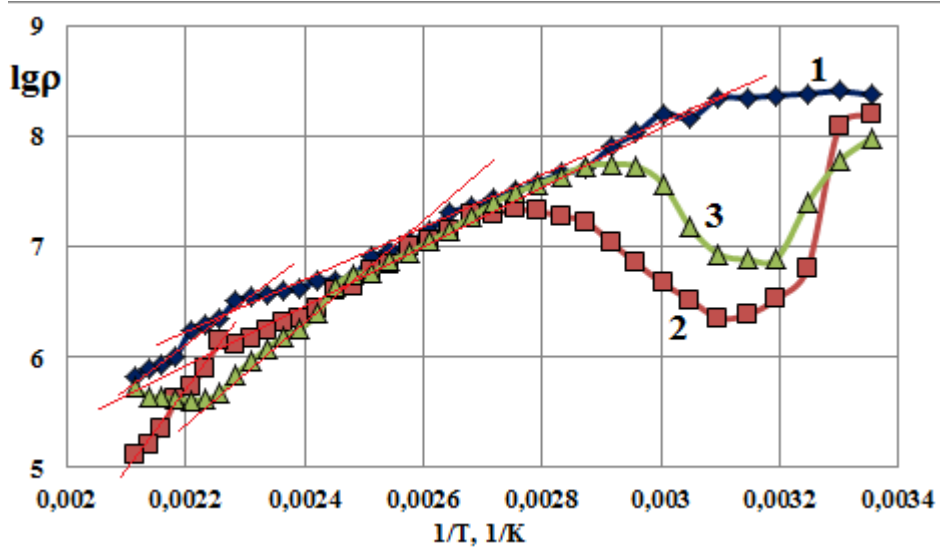
1- P(VDF-TeFE); 2- P(VDF-TeFE)+SAM; 3- P(VDF-TeFE)/1% nano-Si;

P(VDF-TeFE)/1% nano-Si nümunəsinin $\epsilon=f(T)$ asılılığında, polimerin ərimə temperaturu ətrafında (~463 K) daha bir maksimum müşahidə olunur. $\epsilon=f(T)$ asılılığında müşahidə olunan bu maksimum və $\text{tg}\delta=f(T)$ asılılığında çiyin, polimerin əriməsi zamanı kompozitdə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılmış yükün relaksasiyasının nəticəsi olaraq qəbul oluna bilər.

Bütün yuxarıda dediklərimizin doğruluğunu Arrhenius koordinatlarında verilmiş xüsusi müqavimətin temperatur asılılığı $\lg\rho=f(1/T)$ da təsdiq edir (Şəkil 4.3.2). Bildiyimiz kimi, Arrhenius koordinatlarında $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığının düzxətli hissələrinin meyli və bu meyllərin sayı tədqiq olunan nümunələrdə relaksasiya proseslərindən və onların təbiətindən xəbər verir [94, s.61]. Verilmiş asılılıqlardan görüldüyü kimi ilkin P(VDF-TeFE) (əyri1) və səthi aktiv maddə (SAM) əlavə olunmuş P(VDF-TeFE)+SAM (əyri 2) ölçülən temperatur intervalında müxtəlif meyllə xarakterizə olunan iki düzxətli hissəyə malikdir ki, bunlardan birincisi polimerdə dipolların relaksasiyası ilə, yüksək temperaturlarda müşahidə olunan ikinci hissə isə güman ki, polimer matrisanın yumşalması ilə polimerin amorf və kristallik fazaları arasında sərhəddə yığılmış yüklərin sərbəstləşməsini əks etdirir.

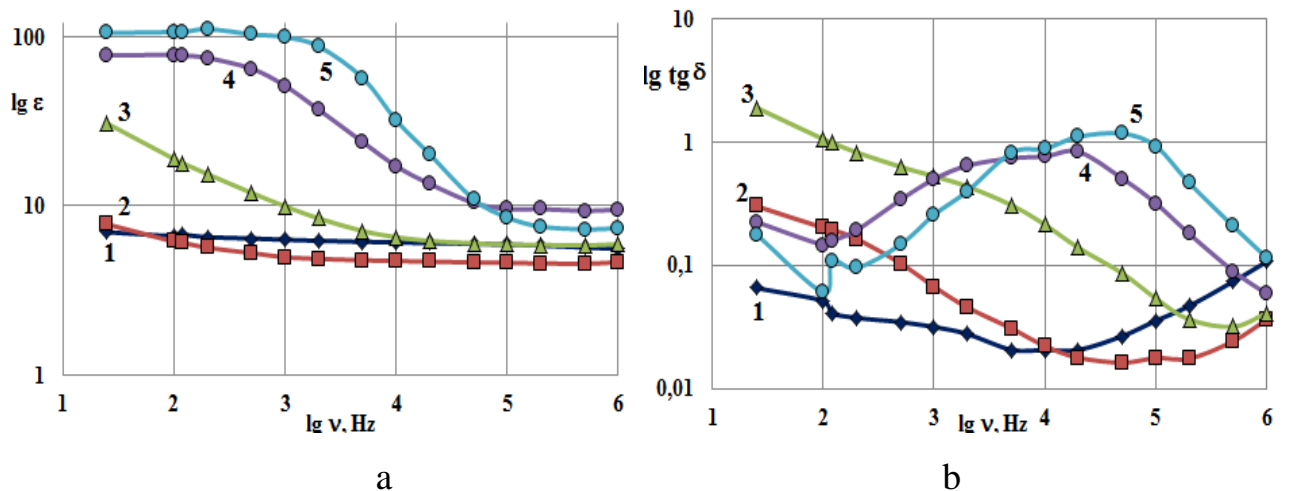
P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin temperatur asılılığı da müxtəlif meyllikli iki düz xəttlə xarakterizə olunur. Burada da birinci meyl ilkin polimerdə olduğu kimi kompozitdə dipolların relaksasiyası ilə əlaqəlidir. İkinci meylli düz xətt polimer matrisa ilə nanosilisiyum hissəcikləri arasındakı fazalararası oblastda polimer zəncirlərinin yürüklüyünün artması ilə fazalararası sərhəddə yığılmış həcmi yüklərin sərbəstləşməsi hesabına yaranan relaksasiya prosesini əks etdirir. Temperaturun sonrakı artımı nanosilisiyumun keçiriciliyi ilə müəyyən olunan ρ -nun qiymətinin stabilləşməsi ilə nəticələnir. P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığından görüldüyü kimi, əyrilərin aşağı temperaturda sorbsiya olunmuş su molekullarının desorbsiyası ilə əlaqəli olan minimum müşahidə olunur.

Tədqiq etdiyimiz P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərində relaksasiya proseslərinin daha dərinə öyrənilməsi üçün ε və $\text{tg}\delta$ kəmiyyətlərinin müxtəlif temperaturlarda tezlik asılılığı ölçülmüşdür. Bu asılılıqlar müxtəlif relaksasiya proseslərinin aktivləşmə enerjisini və polimer makromolekullarının molekulyar mütəhərriqliyinin intensivliyini qiymətləndirməyə imkan verir. Nəticə olaraq kompozitdə gedən relaksasiya proseslər üçün relaksasiya müddətinin temperatur asılılığını təyin etmək imkanı yaranır. Şəkil 4.3.3-də P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitləri üçün $\lg\varepsilon=f(\nu)$, (a) və $\lg(\text{tg}\delta)=f(\nu)$, (b) asılılıqları təsvir olunub.



Şəkil 4.3.2. P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/1%nano-Si kompozitlərinin 1kHz tezlikdə ölçülmüş $lg\rho=f(1/T)$ asılılıqları:

1-P(VDF-TeFE); 2-P(VDF-TeFE)+SAM; 3-P(VDF-TeFE)/1%nano-Si;



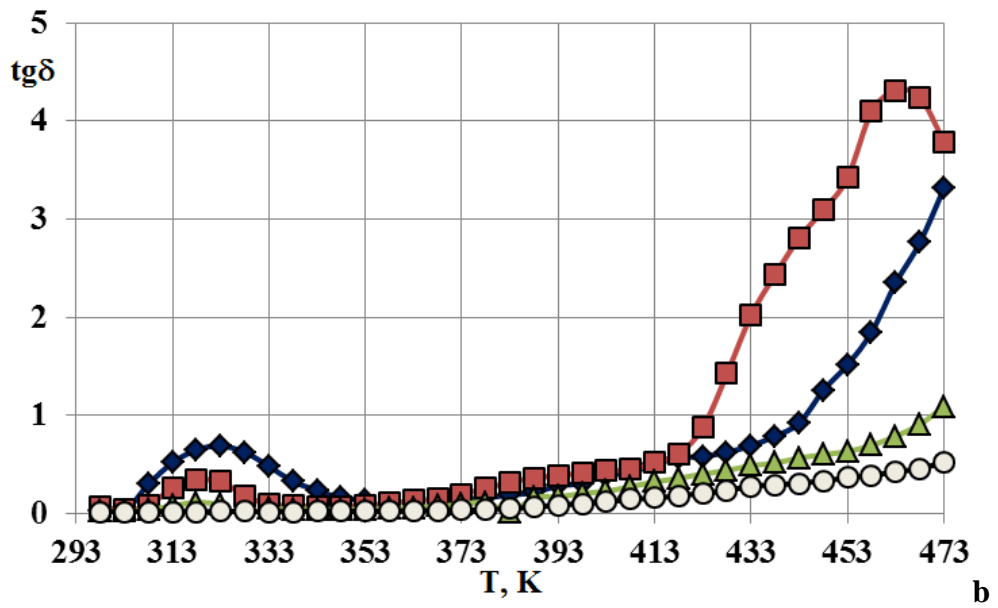
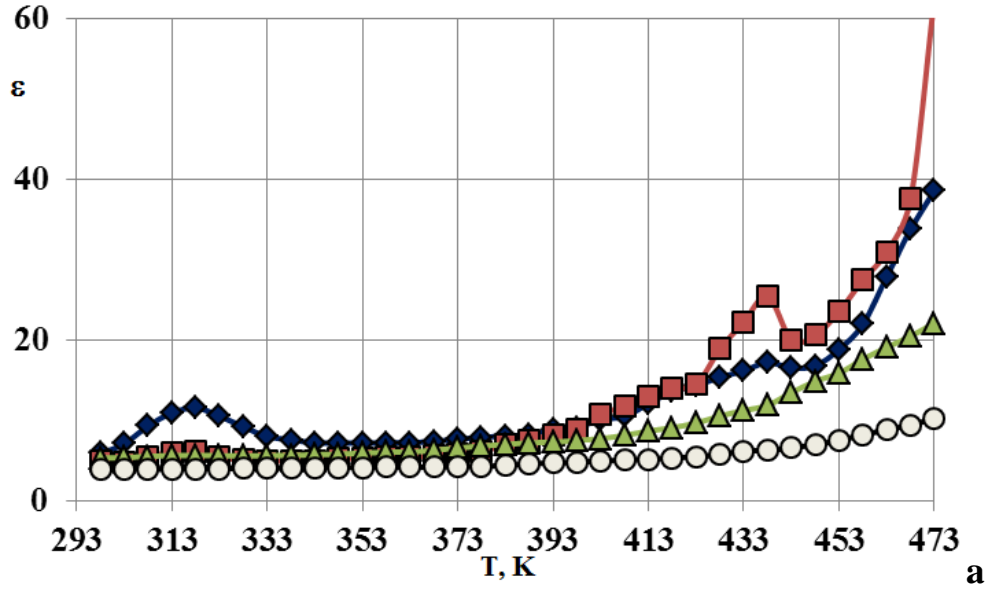
Şəkil 4.3.3. P(VDF-TeFE)/1%nano-Si kompozitlərinin müxtəlif temperaturda ölçülmüş $\epsilon=f(v)$, (a) və $tg\delta=f(v)$, (b) asılılıqları: 1- 298K; 2- 323K; 3- 373K; 4- 423K; 5- 473K

Polimer - doldurucu heterogen sistemlərinə relaksasiya prosesləri kifayət qədər öyrənilməmişdir, lakin qəbul edilmişdir ki, dipolların istiqamətlənmə qabiliyyətinin çətinləşməsi və polimer zəncirinin mütəhərriqliyinin artması polimer matrisanın

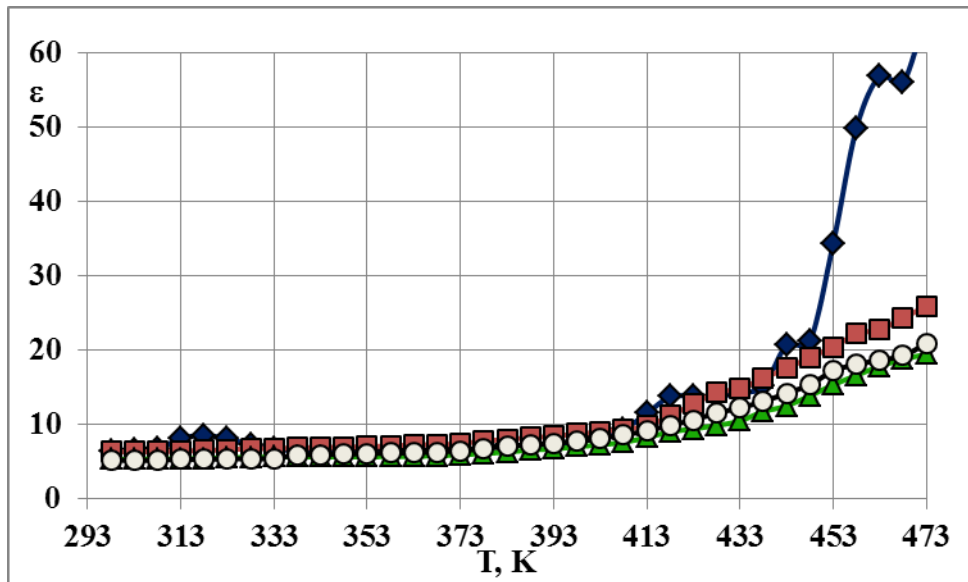
şüşəvari haldan elastiki hala keçməsi ilə əlaqədardır (α -relaksasiya). Dediklərimizi kompozitin $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığında, T_g şüşələşmə temperaturundan yüksək temperaturlarda maksimumların varlığı və $\epsilon=f(\nu)$ asılılığında tezlik artdıqca ϵ -nin azalması da bunu sübut edir. $\text{tg}\delta$ -nın maksimumu ilə ϵ -nin enmə oblastının tezliyə görə üsy-üstə düşməsi də baş verən proseslərin relaksasion xarakterindən xəbər verir. Polimer matrisaya nanoölçülü Si hissəciklərinin əlavə edilməsi polimer zəncirləri ilə doldurucunun səthi arasında qarşılıqlı təsirin güclənməsi hesabına makromolekulların mütəhərriqliyinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Bununla eyni zamanda polimer-doldurucu kompozitlərində elektrik sahəsinin təsiri altında həcmi yüklərin fazalararası sərhəddə yığılması ilə müşayiət olunan və Maksvell-Vaqner polyarizasiyası adlanan daha bir relaksasiya prosesi müşahidə olunmalıdır [114, s.64-66]. $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığından görüldüyü kimi, yüksək temperaturlarda müşahidə olunan geniş maksimum iki toplanandan ibarətdir. Güman edirik ki, onlardan kiçik temperaturlusu matrisada fazalararası sərhəddə yığılmış həcmi yüklərin, nisbətən yüksək temperaturlusu isə dipolların relaksasiyasının nəticəsidir. Sonda P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin ϵ , $\text{tg}\delta$ və $\lg\rho$ parametrlərinin temperatur və tezlik asılılığının nəticələrini analiz edərək deyə bilərik ki, bu tip kompozitlərdə elektrik yüklərinin relaksasiyası və uyğun olaraq onların elektrofiziki xassələri polimer matrisanın dipolları ilə polimer-doldurucu sərhəddində yığılmış yüklərin qarşılıqlı relaksasiyasının və bu təsirdən qaynaqlanan kompozitdə gedən elektron-ion prosesləri ilə təyin olunur [2, s.40; 61, s.43; 145, s.44; 150, s.53-56].

Kompozitlərin əldə etdiyi elektroaktiv xassələrin stabilliyi polyarizasiya zamanı yığılmış yüklərin relaksasiyası və polimer-doldurucu sistemində fazalararası hadisələrin xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Bu xüsusiyyətlərin öyrənilməsi isə onların elektrofiziki xassələrinin yəni, elektrik keçiriciliyinin (σ) və dielektrik xarakteristikalarının (ϵ və $\text{tg}\delta$) temperatur-tezlik asılılığının öyrənilməsi və analizi nəticəsində reallaşa bilər [61, s.43; 71, s.136-137; 127, s.480; 140, s.526]. Kompozitlərin xassələrinin idarə olunmasını tərkibdə doldurucunun miqdarını dəyişməklə yanaşı kompozitə kənar təsirlərin, məsələn, ionlaşdırıcı radiasiyanın, termik işlənmənin, elektrik boşalmaları və plazmada işlənmənin köməyi ilə də həyata

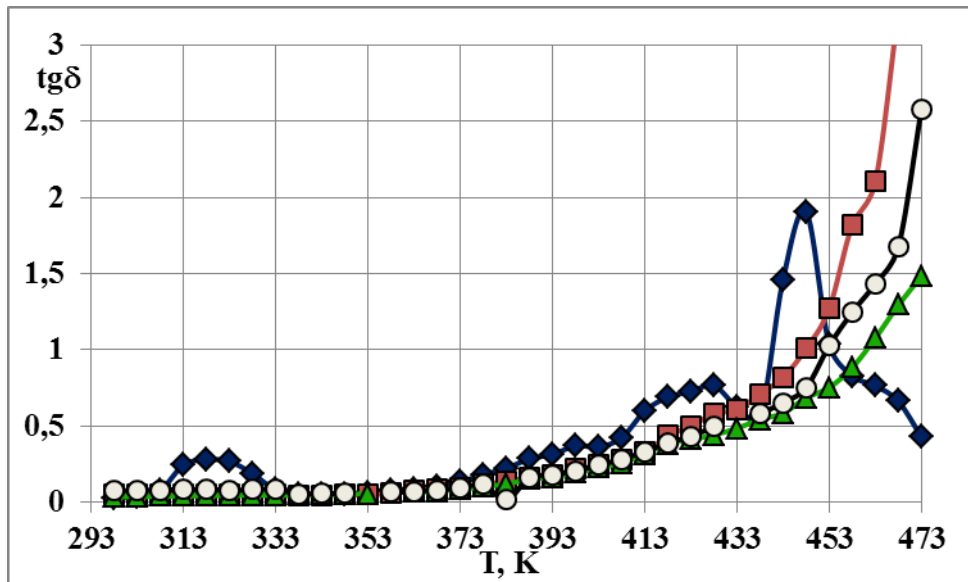
keçirmək olar. Kompozitlərə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri, matrisada gedən tikilmə, destruksiya və oksidləşmə kimi proseslərin təsirindən üst molekulyar quruluşun və fazalararası sərhəddin xassələrinin dəyişməsi ilə nəticələnir. Bu dediklərimiz isə öz növbəsində kompozitin elektrofiziki parametrlərinin (ϵ , $\text{tg}\delta$ və σ) və uyğun olaraq elektroaktiv xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur [114, s.64-66]. Aşağıda P(VDF-TeFE) polimeri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si nanokompozitlərinin qamma şüalanmadan öncə və sonra elektrofiziki xassələrinin və relaksasiya proseslərinin tədqiqinin nəticələri təqdim edilmişdir. Bu məsələlərin öyrənilməsi yeni, elektroaktiv xassəli kompozit materialların və onlar əsasında çeviricilərin yaranması ilə nəticələnmə bilər. İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE) polimer nümunələri üçün $\epsilon=f(T)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(T)$, (b) temperatur asılılıqları şəkil 4.3.4-də, ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si nanokompozitlərinin $\epsilon=f(T)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(T)$, (b) temperatur asılılıqları isə şəkil 4.3.5-də verilmişdir. Ölçmələr E7-20 immitans ölçəninin köməyi ilə 1 kHz tezlikdə aparılmışdır. Göründüyü kimi, asılılıqlar 313-333K, 413-453K və 453-473K temperatur intervalında yerləşən maksimumlardan ibarətdir. İlkin polimerin və onun əsasında kompozitin temperatur asılılığındakı dəyişikliklərin və baş verən proseslərin izahını yuxarıda verməyə çalışmışdıq. Göstərmişdik ki, polyar və polikristallik polimer olan P(VDF-TeFE) dipol momenti özünü ϵ və $\text{tg}\delta$ parametrlərinin temperatur asılılığında biruzə verir. Asılılıqlardan da göründüyü kimi, nano-Si hissəciklərinin əlavə edilməsi həm dipolların və polimer matrisanın amorf və kristallik fazaları arasındakı, həm də polimer matrisa ilə nano-Si arasındakı fazalararası sərhəddə yığılmış yükün relaksasiyasının nəticəsi olaraq nəzərəcarpacaq dəyişikliklərin (maksimumların) yaranmasına səbəb olur. Temperaturun sonrakı artımı ilə, yəni yüksək temperaturlar oblastında, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si nümunəsinin $\epsilon=f(T)$ asılılığında, polimerin ərimə temperaturu ətrafında (~463K) daha bir maksimum müşahidə olunur. Bu maksimumu və $\text{tg}\delta=f(T)$ asılılığında ciyini polimerin əriməsi zamanı polimer matrisa ilə nano-Si arasındakı fazalararası sərhəddə yığılmış yükün relaksasiyasının nəticəsi olaraq qəbul etmişdik.



Şəkil 4.3.4. İlk və şüalandırılmış P(VDF-TeFE) təbəqələrinin $\epsilon=f(T)$, (a) və $\text{tg}\delta=f(T)$, (b) asılılıqları: \diamond – ilk.; \square – 100 kQr; \triangle – 300 kQr; \circ – 500 kQr;



a



b

Şəkil 4.3.5. İlk və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\varepsilon=f(T)$, (a) və $tg\delta=f(T)$, (b) asılılıqları: \diamond – ilk.; \square – 100 kQr; Δ – 300 kQr; \circ – 500 kQr;

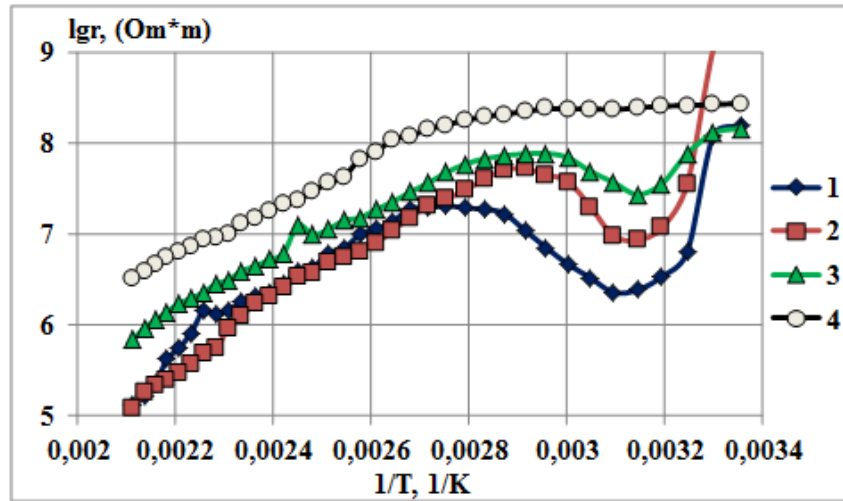
Təqdim etdiyimiz ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE) və P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\varepsilon=f(T)$ və $tg\delta=f(T)$ asılılıqlarının müqayisəli analizindən görüldüyü kimi, qamma şüalanma asılılıqlarda nəzərəcarpacaq dəyişikliklərə səbəb olur (Şəkil 4.3.4 və Şəkil 4.3.5). 100 kQr dozaya kimi şüalandırılmış P(VDF-TeFE) təbəqəsinin

ϵ və $tg\delta$ kəmiyyətində kristallaşma və radikaləmələgəlmənin artması ilə müşahidə olunan artım polimer zəncirlərində polyar qrupların çoxalmasına səbəb olur. Şüalanma dozasının sonrakı artımı polimerdə zəncirlərarası tikilmələrin çoxalması və makromolekulların mütəhərriqliyinin azalması ilə müşayiət olunur ki, bu da nəticədə dielektrik nüfuzluğu (ϵ) və dielektrik itkiləri ($tg\delta$) qiymətinin azalmasına gətirib çıxarır. Asılılıqlardan da görüldüyü kimi, qamma şüalanmanın P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinə bir qədər fərqli təsirini müşahidə edirik. Hesab edirik ki, qamma şüalanmanın təsirindən polimer matrisada yaranan aktiv mərkəzlər, radikallar və struktur defektləri doldurucunun nanohissəcikləri ilə qarşılıqlı təsire girərək polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyini azaldır və nəticədə kompozitin ϵ və $tg\delta$ kəmiyyətinin də azalması müşahidə olunur. Lakin şüalanma dozasının 500 kQr-ə kimi artırılması polimer matrisada fazalararası sərhəd layının destruksiyası nəticəsində xassələrin dəyişməsinə, kompozitin ϵ və $tg\delta$ kəmiyyəti qiymətinin bir qədər artmasına səbəb olur.

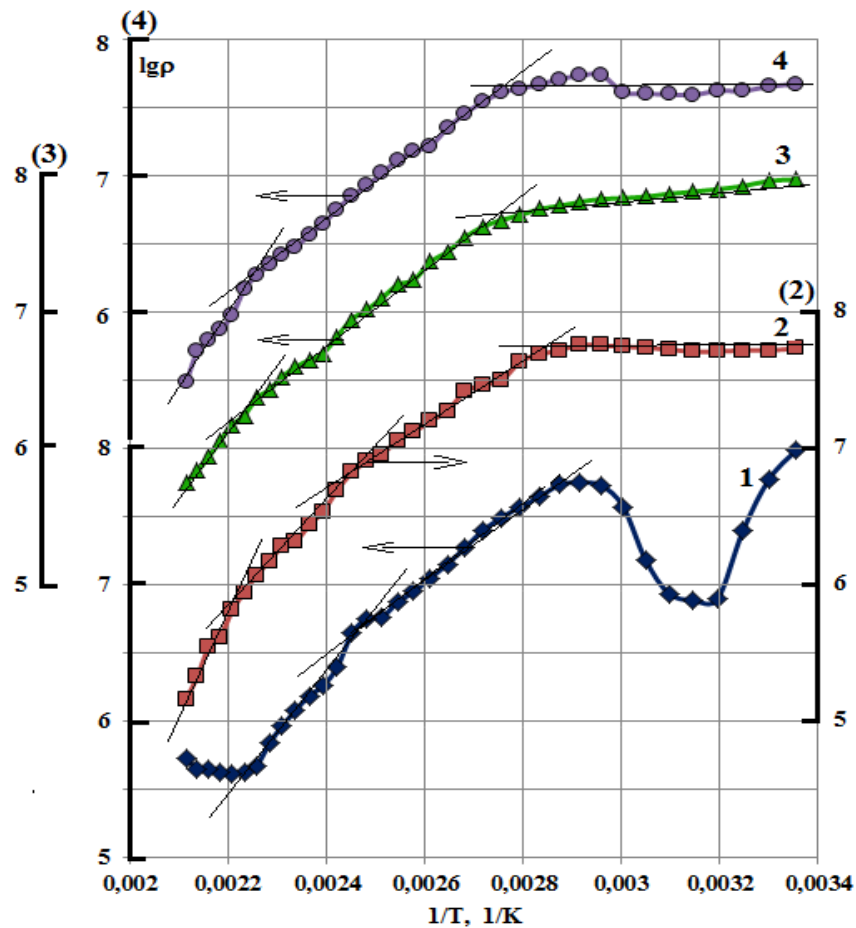
P(VDF-TeFE) polimeri və P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin dəyişən gərginlikdə ölçülmüş xüsusi müqavimətinin temperatur asılılığının ($\lg\rho=f(1/T)$) (Şəkil 4.3.6 və Şəkil 4.3.7) müqayisəli analizi yuxarıda dediklərimizin doğru olduğunu söyləməyə əsas verir. Asılılıqlardan da görünür ki, həm ilkin (şəkil 4.3.6, 1-əyrisi), həm də şüalanmış P(VDF-TeFE) polimeri nümunələrində (şəkil 4.3.6, 2-4-əyrisi) ölçülən temperatur intervalında iki düzxətli mail mövcuddur. Hesab edirik ki bunlardan ~353-433K temperatur oblastına düşən birinci mail polimerdə dipolların relaksasiyası ilə əlaqəlidir. Temperaturun ~433-473K oblastına düşən ikinci mail isə ərimə temperaturu ətrafında polimerin kristallik fazası ilə amorf fazası arasında sərhəddin dağılması ilə müşayiət olunan həcmi yüklərin relaksasiyası ilə əlaqəlidir. Bundan başqa aşağı temperatur oblastında ilkin nümunədə müşahidə olunan 1,5 tərtib dərinliyində minimum şüalanma dozasının qiymətinin artması ilə azalır və yuxarı dozalarda itir. Güman edirik ki, bu minimum qızdırılaraq aparılan ölçmə zamanı nümunəyə sorbsiya olunmuş rütubətin desorbsiyası ilə əlaqəlidir və bu temperatur intervalında müqavimətin qiymətinin minimumdan keçməsinə səbəb olur. P(VDF-TeFE)-nin $\epsilon=f(T)$ və $tg\delta=f(T)$ asılılığında, aşağı temperatur oblastında

maksimumlar da bunun belə olduğunu söyləməyə əsas verir. Asılılıqların müqayisəsi əsasında məlum olur ki, xüsusi müqavimətin minimumdan keçdikdən sonrakı enmə sərhəddi dozanın artması ilə aşağı temperaturlar oblastına tərəf sürüşür. Hesab edirik ki, müşahidə etdiyimiz bu dəyişikliklərin səbəbi qamma şüalanmanın təsirindən baş verən tikilmə və destruksiya prosesləridir. Belə ki, doza artdıqca əyriyə məxsus meyllərin düzxətli hissəsinin bucağının azalması və başlanğıcda minimumun itməsi güman ki, P(VDF-TeFE)-in zəncirində eninə tikilmələrin konsentrasiyasının artmasından xəbər verir. Şüalanma dozasının artması ilə müqavimətin qiymətində müşahidə olunan artma tendensiyası da bu fikrin doğru olduğundan xəbər verir [63, s. 76-77].

İlkin (Şəkil 4.3.7, əyri 1) və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin (Şəkil 4.3.7, əyri 2-4) dəyişən gərginlikdə ölçülərək Arrhenius koordinatlarında qurulmuş $\lg\rho=f(1/T)$ asılılıqlarının müqayisəli analizi aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, ilkin, 300 və 500 kQr dozada qamma şüalandırılmış kompozitlərin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında müxtəlif meyllə malik iki düzxətli oblast olduğu halda və 100 kQr dozada şüalandırılmış kompozitlərin asılılığında üç belə oblast vardır. Birinci mail ilkin polimerdə olduğu kimi, hesab edirik ki, polimer matrisanın dipollarının relaksasiyası ilə əlaqədardır. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında ikinci mail polimer matrisa ilə nanosilisiyumun səthi arasında, fazalararası layda molekulların yürüklüyünün artması və fazalararası sərhəddə yığılan yükün sərbəstləşməsi ilə əlaqədardır. Asılılıqdan da göründüyü kimi, ilkin P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında, yuxarı temperaturlar oblastında, ρ parametrinin qiymətinin güman ki, nanosilisiyumun keçiriciliyi ilə müəyyən olunan, stabilləşməsi və artımı müşahidə olunur. Qamma şüalandırılmış kompozitlərdə bu temperatur intervalında kifayət qədər dik üçüncü mail müşahidə olunur. Hesab edirik ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında, yuxarı temperaturlar oblastında müşahidə olunan dik mail qamma radiasiyanın təsirindən sonra nanosilisiyumun keçiriciliyinin dəyişməsinin nəticəsidir [2, s.189-190; 74, s.16-17].



Şəkil 4.3.6. P(VDF-TeFE) polimerinin dəyişən gərginlikdə ölçülmüş $l_{gr}=f(1/T)$ asılılığı; 1 – ilk.; 2 – 100 kQr; 3 – 300 kQr; 4 – 500 kQr;



Şəkil 4.3.7. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin dəyişən gərginlikdə ölçülmüş $l_{gr}=f(1/T)$ asılılığı; 1 – ilk.; 2 – 100 kQr; 3 – 300 kQr; 4 – 500 kQr;

İlkin P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığından görüldüyü kimi, aşağı temperaturlar oblastında (293-343K) sorbsiya olunmuş rütubətin (suyun) desorbsiyası ilə əlaqəli, nümunənin müqavimətinin minimumdan keçərək artması ilə müşayiət olunan çökəklik müşahidə olunur. Bu minimum qamma şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompoziti nümunələrinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında müşahidə olunmur. Bunun səbəbi səthyanı oblastda polimer matrisanın zəncirləri arasında və fazalararası sərhəddə polimer matrisa ilə silisium nanohissəcikləri arasında gedən tikilmə prosesləridir. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompoziti nümunələrinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığının 343-443K intervalına düşən və müxtəlif tipli və səviyyəli (dərinalikli) energetik tələlərdə tutulmuş yüklərin termik relaksasiyasını əks etdirən hissəsinə aid maillərin müqayisəli analizi radiasiyanın kiçik dozalarında (100 kQr) matrisanın zəncirləri arasında tikilmənin getdiyini və makromolekulların yürüklüyünün aşağı düşdüyünü söyləməyə əsas verir. Udulan dozanın artması ilə polimer matrisada gedən destruksiya prosesləri aktiv mərkəzlərin konsentrasiyasını artıraraq doldurucunun hissəcikləri ilə qarşılıqlı təsirin artmasına və 100 kQr dozada şüalandırılmış nümunəyə məxsus asılılıqdakı iki mailin, 300 və 500 kQr doza ilə şüalandırılmış nümunələr üçün bir mailə keçməsinə səbəb olur [2, s.189-190; 63, s. 76-77; 74, s.16-17]. P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si kompozitlərində, aşağı temperaturlarda ilkin nümunənin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında müşahidə edilən minimum 100 və 300 kQr dozada şüalandırılmış nümunələrdə itdiyi halda, 500 kQr dozada şüalandırılmış nümunədə çox az miqdarda müşahidə olunur. Bunun səbəbi güman edirik ki, 100 kQr və 300 kQr dozada polimer matrisada gedən tikilmə proseslərinin destruksiyadan üstün olması, nəticədə Si-OH və Si-H əlaqələrinin artmasıdır [145, s.39; 151, s.128]. 500 kQr dozada, artıq destruksiya və oksidləşmə proseslərinin tikilmə proseslərini üstələyərək artması minimumun yenidən az da olsa üzə çıxmasına səbəb olur. İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin dəyişən sahədə ölçülmüş xüsusi müqavimətinin temperatur asılılığında (Şək.4.3.7) əyrilərin müqayisəli analizinə əsasən, şüalandırılmış nümunələrin elektrik xassələrində baş verən dəyişikliklərin səbəbinin tikilmə və

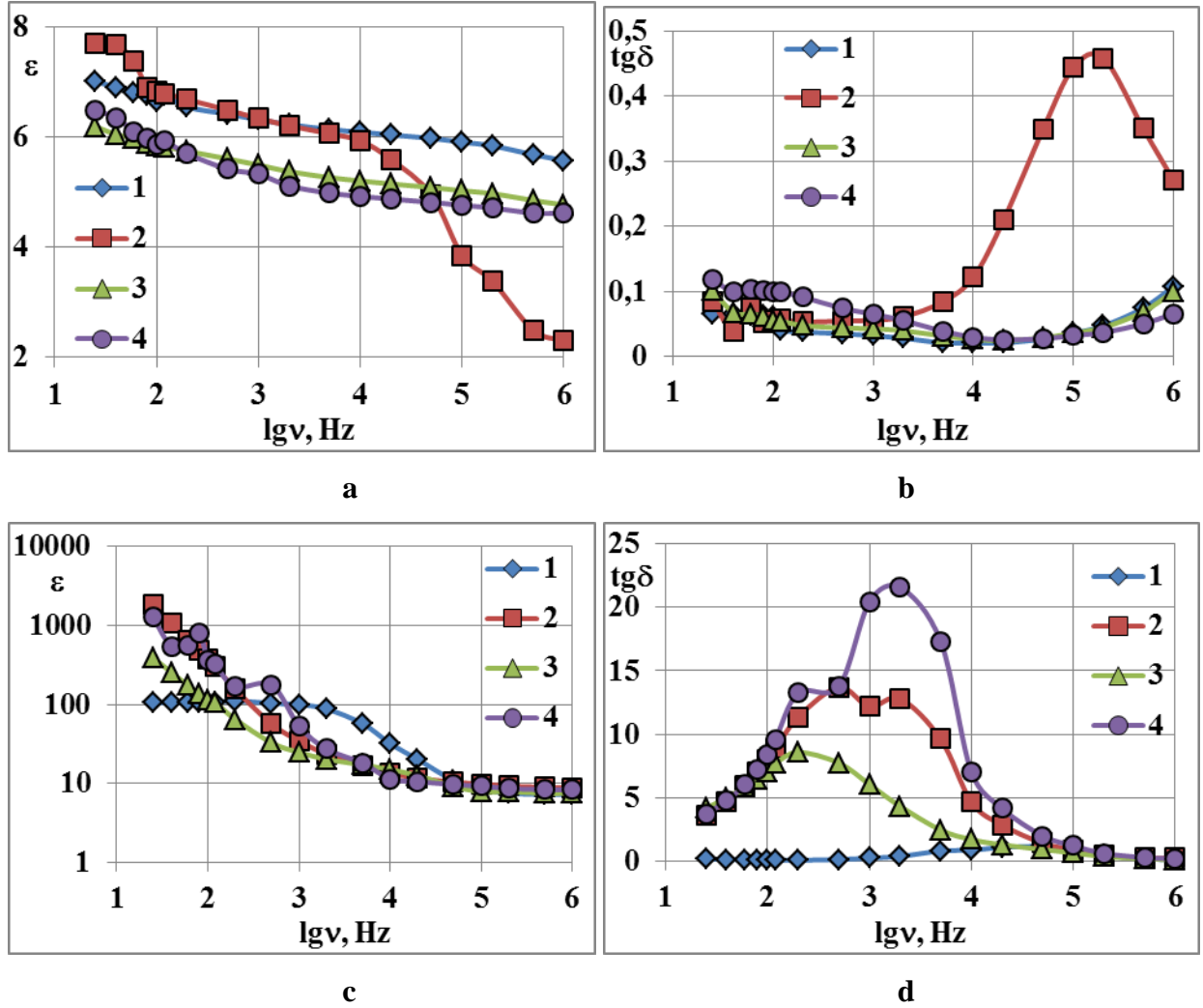
destruksiya prosesləri ilə yanaşı, udulan şüalanma dozası enerjisinin komponentlər arasında paylanmasındakı fərqlər olduğunu deyə bilərik [7, s.14; 75, s.63; 145, s.39].

P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərində relaksasiya proseslərinə qamma şüalanmanın təsirini öyrənmək üçün onların ϵ və $\text{tg}\delta$ parametrlərinin iki müxtəlif temperaturda tezlik asılılıqları öyrənilmişdir. Bu asılılıqlar tədqiqatçıya müxtəlif relaksasiya proseslərinə məxsus molekulyar yüüklüyün intensivliyini qiymətləndirmək imkanı verir. Şəkil 4.3.8-də P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin $T=298\text{K}$ (a və b) və $T=473\text{K}$ (c və d) temperaturda ölçülmüş $\text{lg}\epsilon=f(\nu)$ (a və c) və $\text{tg}\delta=f(\nu)$ (b və d) tezlik asılılıqları təqdim edilmişdir. Polimer kompozitlərin temperaturu artdıqca matrisaya məxsus zəncirlərin yüüklüyü artaraq matrisanın yüksək elastiki hala keçməsinə səbəb olur. Ona görə də, aşağı temperaturlarda aparılan ölçmələr zamanı (298K, şəkil 4.3.8, a və b) ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığında relaksasiya maksimumları yüksək tezliklər oblastında yerləşdiyindən ölçülən tezlik diapazonunda görünür, yüksək tezliklərdə ancaq $\text{tg}\delta$ -nın artan hissəsi müşahidə olunur.

İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığında relaksasiya maksimumları özünü yüksək temperaturlarda aparılan ölçmələr zamanı (473K, şəkil 4.3.8, c və d) daha yaxşı göstərir. Bu asılılıqlardan $\text{tg}\delta$ -nın maksimumu ilə ϵ -nin enmə oblastının tezliyə görə üst-üstə düşdüyü görünür ki, bu da verilmiş şəraitdə kompozitdə gedən proseslərin relaksasiya xarakterli olduğundan xəbər verir.

P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində polimer matrisanın silisium nanohissəciklərinin səthi ilə qarşılıqlı təsiri polimer zəncirlərinin yüüklüyünün dəyişməsinə səbəb olur. Qamma şüalanmanın təsirindən polimer zəncirləri ilə doldurucu arasında gedən tikilmə prosesi bu qarşılıqlı təsiri artırır, destruksiya isə polimer – doldurucu arasında fazalararası sərhəddə bu qarşılıqlı təsiri azaldır. $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığından görüldüyü kimi ilkin kompozitin maksimumları ilə müqayisədə

100 və 300 kQr dozada şüalandırılmış kompozit nümunələrinin maksimumları aşağı tezliklərə tərəf sürüşür, güman edirik ki, bunun səbəbi həm matrisada, həm də fazalararası sərhəddə tikilmələrin hesabına yüüklüyün aşağı düşməsidir.



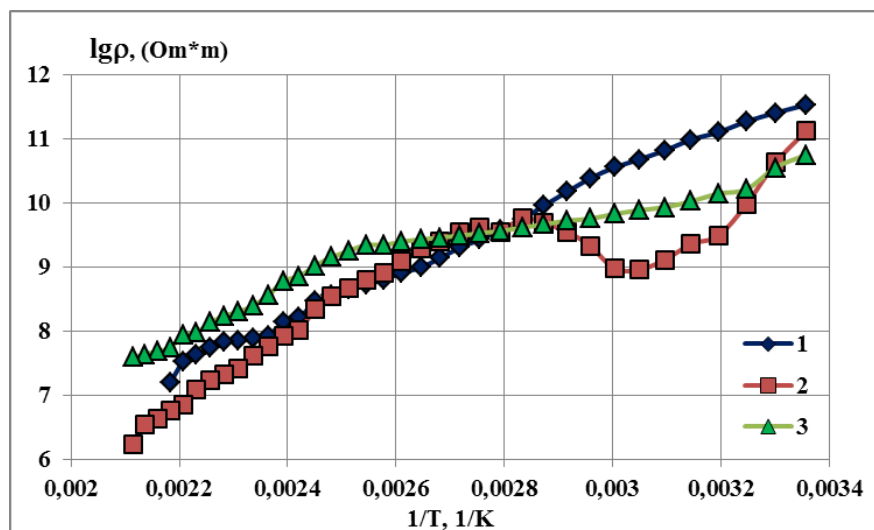
Şəkil 4.3.8. İlk və müxtəlif dozalarda şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin $T_{\text{ölç.}}=298\text{K}$ (a və b) və $T_{\text{ölç.}}=473\text{K}$ (c və d) temperaturda ölçülmüş $\epsilon=f(v)$ və $\text{tg}\delta=f(v)$ asılılıqları: 1-ilkin; 2-100 kQr; 3-300 kQr; 4-500 kQr;

Artıq 500kQr dozada şüalandırılmış kompozit nümunəsində maksimumlar yenidən yüksək tezliklərə tərəf yerini dəyişir ki, bu da destruksiya prosesinin tikilməni üstələyərək ümumilikdə polimer zəncirlərinin həm matrisada, həm də fazalararası sərhəddə yüüklüyünün artması kimi qiymətləndirilə bilər. Bütün bunlarla birgə, alınmış nəticələr radiasiyanın polimer-doldurucu fazalararası sərhəddinə yığılmış həcmi yüklərin relaksasiyasına təsirini izləməyə də imkan verir [71, s.136-137; 114,

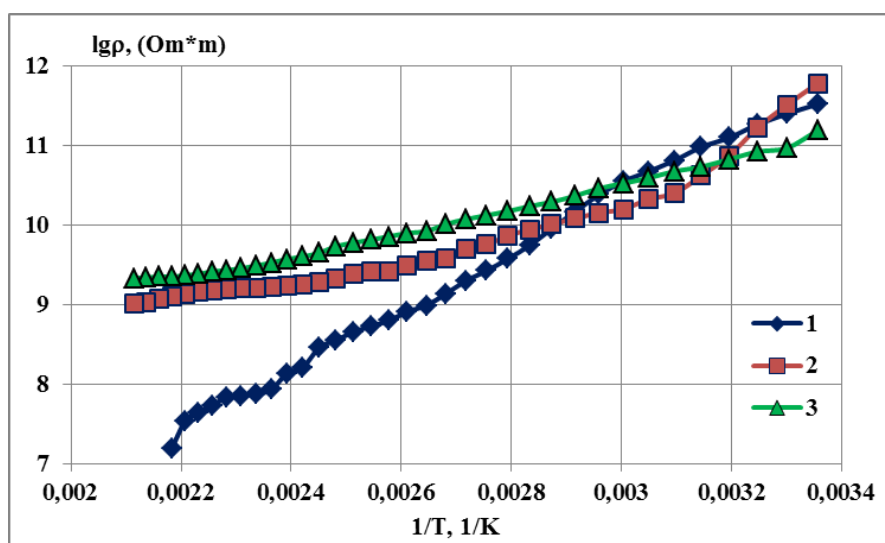
s.64-66; 133, s.6]. İlk P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin yüksək temperaturlarda ölçülmüş $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığından görüldüyü kimi, geniş yayla şəkilli maksimum iki maksimumdan təşkil olunmuşdur ki, bunlardan nisbətən aşağı tezlikli fazalararası sərhəddə yığılmış həcmi yüklərin relaksasiyası, yüksək tezlikli isə matrisada dipolların relaksasiyası ilə əlaqəlidir [74, s.14]. 500 kQr dozada şüalandırılmış kompozit nümunəsinin $\text{tg}\delta=f(\nu)$ asılılığından görüldüyü kimi, matrisada destruksiya polimer zəncirlərinin yürüklüyünü və doldurucunun keçiriciliyini artıraraq fazalararası sərhəddə yığılmış həcmi yüklərin relaksasiyasını gücləndirir ki, bu da kompozitin dielektrik itkilərinin artması ilə nəticələnir.

Sonda, ilk və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin ϵ , $\text{tg}\delta$ və ρ kimi elektrofiziki xarakteristikalarının temperatur və tezlik asılılıqlarının müqayisəli analizi əsasında deyə bilərik ki, onların relaksasiyasında müşahidə olunan dəyişikliklər polimer matrisada və fazalararası polimer-doldurucu sərhəddində baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.

İlk və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin struktur dəyişiklikləri əvvəlki fəsilə İQ spektroskopiya, DTA, TQA və RSA üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Fikrimizcə müşahidə olunan dəyişikliklər kompozitlərin elektrik xassələrində də öz təsirini göstərməli idi. Bunu aydınlaşdırmaq üçün nanodoldurucunun həcmə görə iki müxtəlif faizlərdə alınmış P(VDF-TeFE)/ nano-Si kompozitlərinin dəyişən elektrik sahəsində ölçülərək alınmış $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığının nəticələrini araşdıraraq. Tədqiq etdiyimiz kompozitlərdə nano-Si əlavəsinin miqdarı həcmcə ~1,0% və həcmcə ~4,82% olmuşdur. Aşağıda, Arrenius koordinatlarında P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si və P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si nanokompozitlərinin xüsusi elektrik müqavimətinin temperatur asılılığı verilmişdir (şəkil 4.3.9 və şəkil 4.3.10). Məqsədimiz polimerin eyni qatılıqlı, 5%-li P(VDF-TeFE) məhlulunda nano-Si hissəciklərinin konsentrasiyasının dəyişməsi ilə alınmış kompozitlərdə elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığını analiz edərək baş verən dəyişmələrin səbəbini araşdırmaqdır.



Şəkil 4.3.9. P(VDF-TeFE)/1,07% nano-Si nanokompozitinin xüsusi elektrik müqavimətinin temperatur asılılığı: 1- P(VDF-TeFE); 2- P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si, I qızdırılma; 3- P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si, II qızdırılma.



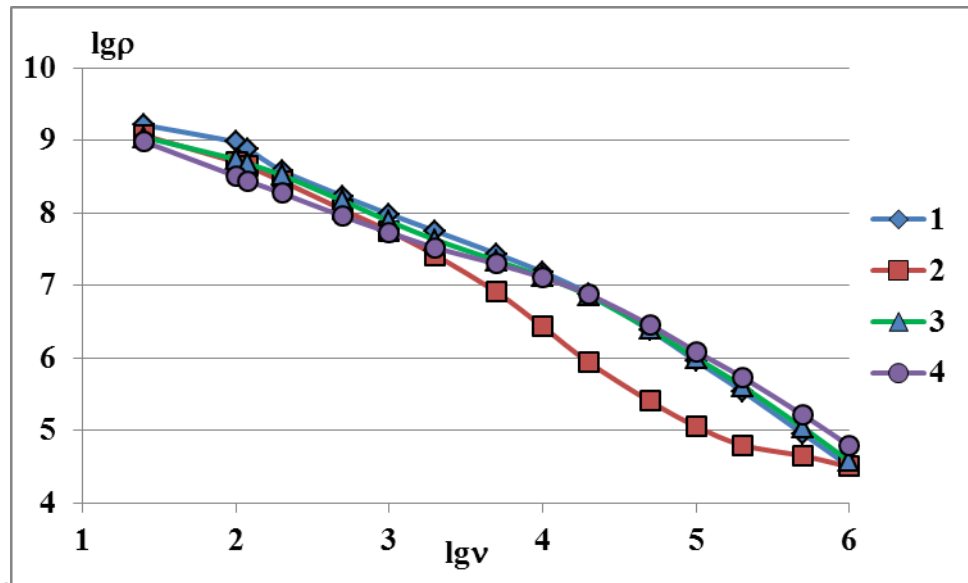
Şəkil 4.3.10. P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si nanokompozitinin xüsusi elektrik müqavimətinin temperatur asılılığı: 1- P(VDF-TeFE); 2- P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si, I qızdırılma; 3- P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si, II qızdırılma.

Hər iki asılılığa müqayisə üçün ilkin P(VDF-TeFE)-in də xüsusi elektrik müqavimətinin temperatur asılılığı əlavə edilmişdir (əyri 1). Asılılıqlardan göründüyü

kimi, P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si kompozitində birinci ölçməyə məxsus əyridə (əyri 2) aşağı temperaturlar oblastında minimum müşahidə olunduğu halda P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitində bu minimum müşahidə olunmur. Təqribən bir saatlıq fasilədən sonra hər iki kompozit üçün aparılmış ikinci ölçmə zamanı (şək. 4.3. 9 və şək.4.3.10, əyri 3) P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si əsasında alınmış nümunəyə məxsus asılılıqda bu minimumun itdiyini müşahidə edirik. Hesab edirik ki, P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si kompozitinin $\lg\rho=f(1/T)$ asılılığında bu minimumun yaranma səbəbi alınma və alındıqdan sonra saxlanılma zamanı nümunələrə sorbsiya olunmuş su molekullarının desorbsiyasıdır. P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitində konsentrasiyanın nisbətən yüksək olması Si-OH əlaqələrinin artmasına səbəb olur. Bu İQ spektrlərdə 3800cm^{-1} udulma zolağı ətrafında Si-OH əlaqələrinin rəqslərinə məxsus intensivliklərin və nümunənin başlanğıc müqavimətinin qiymətinin də nisbətən artması ilə nəticələnir [145, s.39]. Yuxarı temperaturlar oblastında nümunələrin ikinci ölçülməsindən alınmış əyriyə məxsus maillərin müqayisəsi (şəkil 4.3.9. və şəkil 4.3.10) əsasında demək olar ki, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin elektrik keçiriciliyinin aktivləşmə enerjisi P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitinin aktivləşmə enerjisi ilə müqayisədə daha böyükdür. P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin aktivləşmə enerjisi, əyriyə çəkilmiş toxunanın bucaq əmsalına görə ilkin P(VDF-TeFE) təbəqəsinin aktivləşmə enerjisi ilə eyni tərtibdən olduğu halda, P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitinin aktivləşmə enerjisindən böyükdür. Fikrimizcə P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitində doldurucunun hissəciklərinin konsentrasiyası kifayət qədər yüksəkdir. Bu da hesab edirik ki, effektiv səthin artmasına və polimer matrisa-doldurucu fazalararası sərhəddində hissəcik-makromolekul qarşılıqlı təsirinin güclənərək polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyinin azalmasına, eyni zamanda aktivləşmə enerjisinin də azalmasına səbəb olur. İQ spektrdə Si-O-Si, Si-O-C və Si-OH əlaqələrinə məxsus udulma zolaqlarının yaranması və onların intensivliklərinin artması buna bir sübutdur. Digər tərəfdən P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitində Si-OH əlaqələri çox az olduğundan İQ spektrdə $3600-3800\text{cm}^{-1}$ oblastında dəyişiklik əsasən P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompozitində müşahidə olunur [71,s.107; 145, s.39]. Oxşar

dəyişikliklərin ilkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin dəyişən sahədə ölçülmüş xüsusi müqavimətinin temperatur asılılığında da müşahidə olunduğunu müşahidə etmişdik (Şək. 4.3.7) [75, s.63;].

P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si kompozitlərin xüsusi müqavimətinin tezlik asılılığı $lg\rho=f(v)$ göründüyü kimi, iki maildən ibarətdir (Şəkil 4.3.11).



Şəkil 4.3.11. İlk və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin dəyişən sahədə ölçülmüş xüsusi müqavimətinin tezlik asılılığı:

1- ilkin; 2- 100 kQr; 3- 300 kQr; 4- 500 kQr;

Cədvəl 4.3.1

$\rho=\rho_0 v^s$ asılılığından s parametrinin maillərə görə hesablanmış qiymətləri

D, kQr	0		100		300		500	
$lg\rho$	7,12	7,12	7,41	5,05	7,12	7,12	7,12	7,12
$lg\rho_0$	8,74	4,7	8,72	7,41	8,74	4,7	8,74	4,7
lgv	2,0	2,0	1,3	1,7	2,0	2,0	2,0	2,0
s	0,81	1,21	1,01	1,39	0,81	1,21	0,81	1,21

Xüsusi müqavimət tezlikdən asılı olaraq bildiyimiz kimi $\rho=\rho_0 v^s$ qanunauyğunluğu ilə dəyişir. Asılılığın düzxətli hissələrinin maillərinə görə s parametrinin hesablanmış qiymətləri aşağıda, 4.3.1 sayılı cədvəldə verilmişdir. Cədvəl

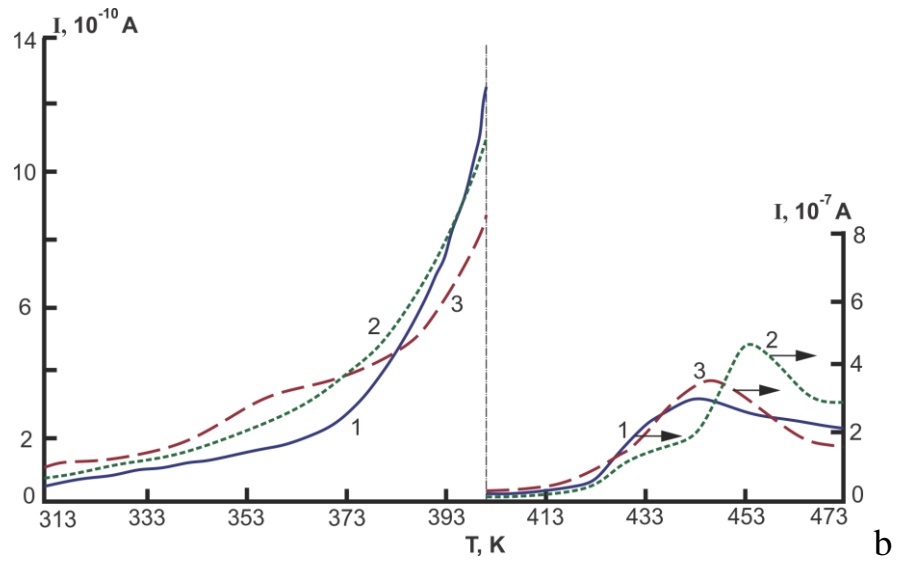
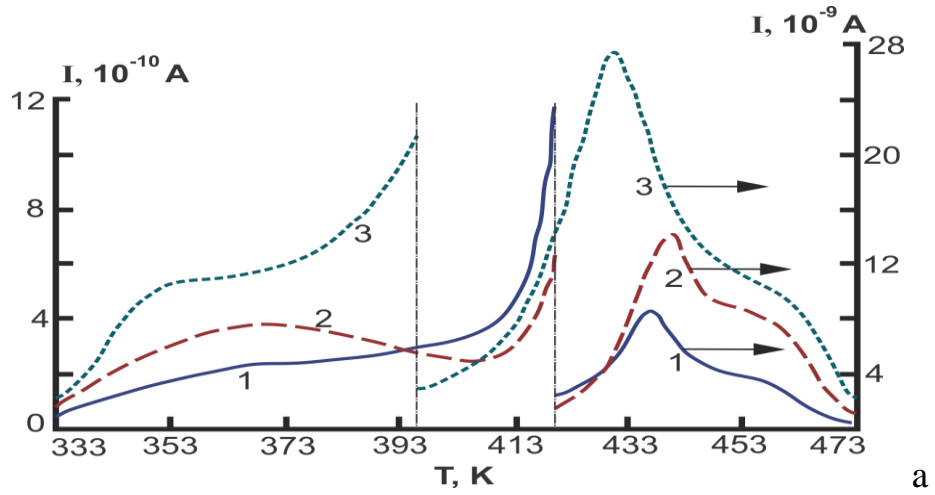
4.3.1-dən göründüyü kimi, s parametrinin birinci mailə görə hesablanmış qiyməti $\sim 0,8-1,0$ ətrafındadır və bu oblastda yükdaşıyıcıların Maksvel Vaqner polyarizasiyasına uyğun olaraq fazalararası sərhəddə sıçrayışlı keçidi və uyğun energetik tələlərdə yığılması baş verir. s parametrini ikinci mailə görə hesablanmış qiyməti $\sim 1,2-1,4$ ətrafında olub, əvvəl də dediyimiz kimi, lokallaşmış sıçrayışlardan xəbər verir ki, bu da dipolların, dəyişən sahənin təsiri altında rəqsinə uyğun ola bilər.

4.4. P(VDF-TeFE)/ Si kompozitlərinin yük halına γ - şüalanmanın təsiri

Son illərin elmi nəşrlərinin analizi göstərir ki, yüksək xarakteristikalı elektroaktiv materialların yaradılması və onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqi istiqamətində araşdırmalara maraq xeyli artmışdır. Bu materialların elektroaktiv xassələri və elektrofiziki xassələri ilə onların yük halı arasında birmənalı əlaqə mövcuddur. Yəni, materialların elektroaktiv xassələri, onun səthində və həcmindəki tutma mərkəzlərində yığılmış yükdaşıyıcılar arasında qarşılıqlı münasibətlə müəyyən olunur [57, s.1154; 65, s.57; 67, s.207-209]. Kompozitlərdə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddin fərqli quruluşu və mexaniki destruksiya zamanı yaranan defektlər energetik cəhətdən dərin yük tutma mərkəzləri rolunda çıxış edə bilər ki, bu da onların elektrofiziki xassələrinin dəyişməsi ilə nəticələnir. Oxşar məsələlərə [57, s.1154; 65 s.57] ədəbiyyatında baxılmış və göstərilmişdir ki, matrisanın molekulyar vahidlərinin aktivliyinin artırılması fazalararası sərhəddə polyarizasiya proseslərinin güclənməsinə səbəb olur. Polimer kompozitləri tacşəkilli boşalma üsulu ilə polyarlaşdırmaq və sonra alınmış termostimulə edilmiş derolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrini analiz etməklə onlarda yük tutma mərkəzlərinin parametrləri haqqında müəyyən fikir yürütmək mümkündür [59, s.24-29; 95, s.116-123]. Məlumdur ki, polyar polimerlərin yük halı dipolların mütəhərrikiyi və yük tutma mərkəzlərinin qadağan olunmuş zonada hansı səviyyələrdə lokallaşmasından, yəni materialın səthində və həcmində aktiv tələlərin konsentrasiyasından və energetik

dərinliyindən asılıdır. Bu parametrlərin idarə olunması ilə eyni tərkibli polimer kompozitlər əsasında müxtəlif xarakterli materiallar əldə etmək olar.

Yuxarıda dediyimiz kimi, polimer təbəqələrin xassələrinin dəyişdirilməsi və onların modifikasiyasının aparılması üçün ionlaşdırıcı padiasiyanın təsirindən istifadə etmək olar. Tərəfimizdən P(VDF-TeFE)/Si əsaslı kompozitlərinin yük halı tədqiq olunmuş, doldurucu miqdarının və ionlaşdırıcı radiasiyanın bu xassələrə təsiri öyrənilmişdir. Polimerlə doldurucunun iki müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrlərində qamma şüalanmanın udulan doza gücündən asılı olaraq baş verən dəyişikliklər şəkil 4.4.1-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin (şəkil 4.4.1 ,a) TSD spektrlərində 353-373K , 423-443K temperatur intervalında və ~463K ətrafında üç maksimum müşahidə olunur. Bu maksimumlardan nisbətən aşağı temperaturunu başqa müəlliflərin də dediyi kimi, P(VDF-TeFE) matrisanın dipollarının termik relaksasiyasının hesabına yaranır [69, s.1127; 90, s.119]. Sonrakı maksimum (353-373 K) və davamı kimi çiyin (~463K), fikrimizcə polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddə yığılan yüklərin relaksasiyasının, yəni, fazalararası sərhəddə baş verən Maksvell-Vaqner polyarizasiyasının nəticəsidir. Spektrlər, hesab edirik ki, elektrofiziki xassələrdə baş verən dəyişikliklərə verilmiş izahın doğru olduğunu bir daha təsdiqləyir. Hər iki həcm nisbətində alınmış kompozitlərin spektrlərində yuxarıtemperaturlu maksimumların qamma şüalanmanın udulma dozasından asılılığına baxsaq görürük ki, 100 kQr doza almış kompozitdə matrisaya məxsus maksimum ilkin nümunənin maksimumuna nəzərən əvvəlcə yüksək temperaturlara tərəf sürüşdüyü halda doza 300 kQr qədər qalxdıqda yenidən nisbətən aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişir. Bunun səbəbi hesab edirik ki, 100 kQr dozada polimer matrisanın makromolekulları arasında tıqılma proseslərinin artmasıdır. Tikilməyə məruz qalmış makromolekulların mütəhərriklik əldə etməsi üçün daha çox enerjiyə ehtiyac duyulur və nəticə olaraq biz maksimumu daha yuxarı temperaturlarda müşahidə edirik.



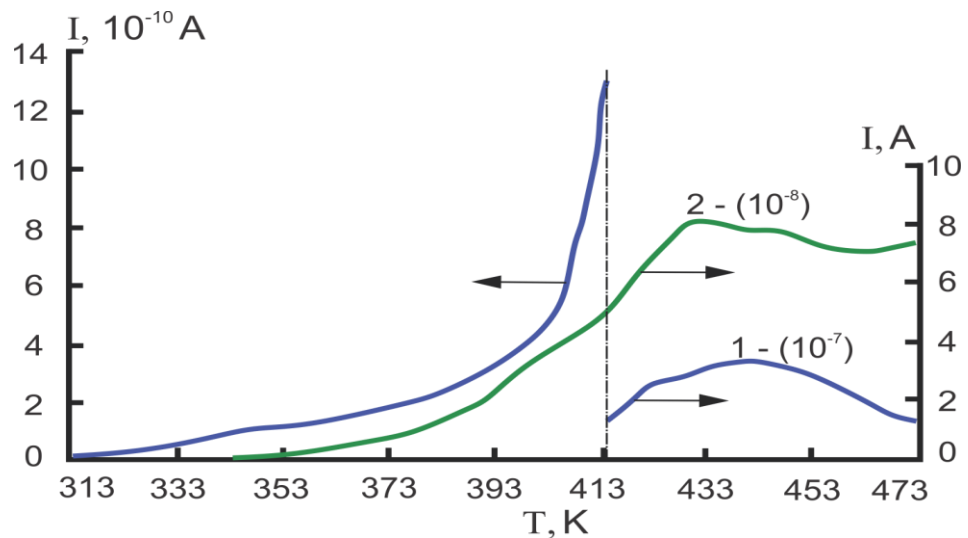
Şəkil 4.4.1. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrləri: a- P(VDF-TeFE)/1% nano-Si; b- P(VDF-TeFE)/10% nano-Si; 1-ilkin; 2-100 kQr; 3-300 kQr.

Doza gücü 300 kQr-ə qədər qalxdıqda güman ki, destruksiya proseslərinin artması makromolekulların sərbəstlik dərəcəsini artırır və maksimum da əks tərəfə, yəni aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişmiş olur.

Maksimumlara məxsus cərəyanın qiymətinin müqayisəli analizi də bunun belə olduğunu söyləməyə əsas verir. Müqayisəni ~463 K ətrafındakı maksimuma (şəkil 4.4.1, a) məxsus parametrlərə görə aparsaq, doza artdıqca maksimumun yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi ilə yanaşı, intensivliyin də artdığını müşahidə edərək

ki, bu da doza artdıqca polimer matrisa ilə Si nanohissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin artdığından və fazalararası sərhəddə daha çox yük yığıldığından xəbər verir. Bundan başqa görürük ki, nanohissəciyin miqdarının 10%-ə qədər artması (şəkil 4.4.1, b) fazalararası effektiv səthin artması səbəbindən yığılan yükün də artması ilə nəticələnib. Nanohissəciyin miqdarının 1% olduğu kompozitlərdə (şəkil 4.4.1, a) polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda yığılan yüklərin miqdarı çox olduğu halda (423-453K intervalı) nanohissəciyin miqdarının 10% olduğu kompozitlərdə (şəkil 4.4.1, b) polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin (433-458K intervalı) relaksasiyasının üstünlük təşkil etdiyini görürük. Spektrlərin bu hissəsində uyğun maksimumların yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi həm də yük tutma mərkəzlərinə məxsus aktivləşmə enerjisinin artması, yəni, materialın qadağan olunmuş zonasında daha yüksək enerjili səviyyələrin konsentrasiyasının doza gücündən və doldurucunun miqdarından asılı olaraq artması kimi qiymətləndirilə bilər.

Doldurucunun ölçülərinin və ya effektiv səthinin yük halına təsiri P(VDF-TeFE)/10% nano-Si ilə P(VDF-TeFE)/10% mikro-Si kompozitlərinin TSD cərəyanları spektrinin müqayisəli analizi zamanı daha aydın görünür (Şəkil 4.4.2).



Şəkil 4.4.2. P(VDF-TeFE)/10% nano-Si (1) və P(VDF-TeFE)/10% mikro-Si (2) kompozitlərinin TSD cərəyanları spektri

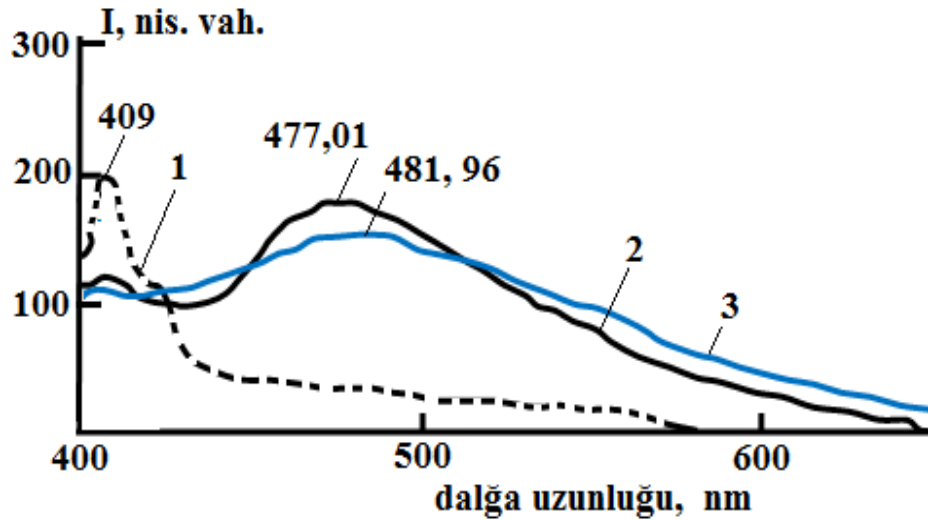
Göründüyü kimi, nanohissəciklərlə alınmış nümunənin TSD cərəyanı mikrohissəciklə alınmış kompozitin cərəyanından bir tərtib böyükdür. İki maksimumun, yəni kristallik və amorf fazalararası layda yığılan yüklərlə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddinə yığılan yüklərin cəmindən ibarət olan yuxarıtemperaturlu geniş maksimumdan birincisi mikrohissəciklər halında böyük olduğu halda ikincisi nanohissəcik halında daha yüksək olur. Bunun səbəbi, hesab edirik ki, mikroölçülü halda hissəciklərin konsentrasiyasının və uyğun olaraq polimer-doldurucu effektiv səthinin kiçik olması, polimer matrisanın kristallik və amorf fazaları arasındakı sərhəddin effektiv səthinin isə yüksək olmasıdır ki, bu da birinci maksimumun nisbətən daha yüksək olması ilə nəticələnir.

Nanohissəciklə alınmış kompozit halında isə, hissəciklərin konsentrasiyasının və uyğun olaraq polimer-doldurucu fazalararası effektiv səthin böyük olması həm ümumi cərəyanın (10^{-7} A) həm də ikinci maksimumun birinciyə nisbətən yüksək olması ilə nəticələnir. Bu kompozitlərin yük halında müşahidə olunan bu münasibətlər onların elektrofiziki xassələrindəki dəyişiklikləri müəyyənləşdirir.

4.5 P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin lüminessent xassələrinə γ -şüalanmanın təsiri

Tədqiq etdiyimiz P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin tərkib komponentlərdən biri çox əhəmiyyətli və geniş tədqiq olunmuş, klassik yarımkeçiricilərdən biri - **silisiumdur**. Əvvəl də göstərdiyimiz kimi bu material fotohəssas və lüminessent xassəli material qismində elektronikada geniş tətbiq olunur. Ona görə də bu material əsasında formalaşmış polimer kompozitlərin fotoaktiv xassələri bizim üçün də maraq doğurduğundan onların lüminessent xassələrinə baxılması qərarına gəldik. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin lüminessensiya spektrləri adi şəraitdə otaq temperaturunda 300-800 nm dalğa uzunluğu intervalında Cary Eclipse spektrofluorimetri vasitəsi ilə çəkilmişdir. Bu zaman həyəcanlanmanın dalğa uzunluğu 300 nm seçilmişdir.

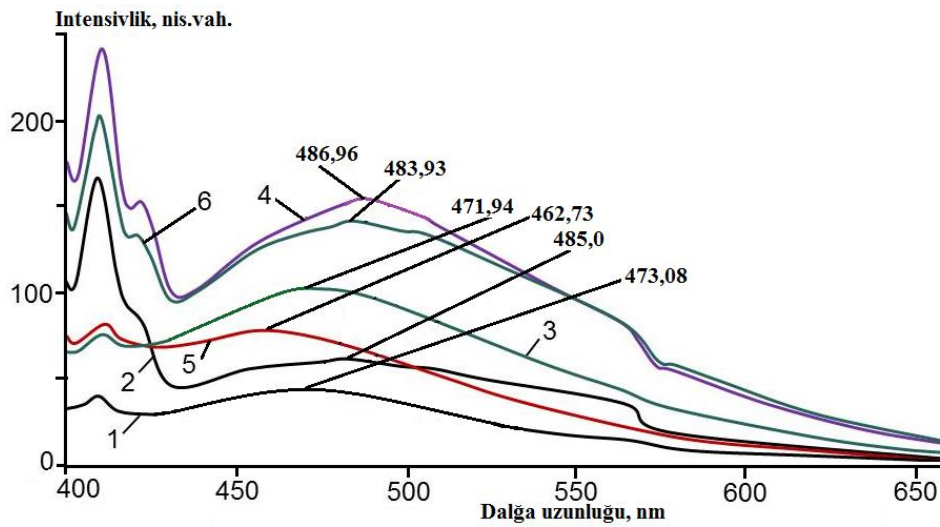
Müxtəlif üsullarla formalaşdırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si nanokompozit nümunələrinin lüminessensiya intensivliyinin spektral asılılığı şəkil 4.5.1-də göstərilmişdir. Asılılıqlardan görüldüyü kimi, komponentlərin qarışığından alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitinin spektrində $\lambda=409$ nm dalğa uzunluğuna düşən darzolaqlı fotolüminessensiya maksimumu müşahidə olunur. Məhluldan alınmış kompozitlərin fotolüminessensiya spektri $\lambda=409$ nm və $\lambda=470-480$ nm dalğa uzunluğunda iki maksimumdan ibarət olub, şkalanın 400-550 nm-lik geniş intervalını əhatə edir. Görünür ki, $\lambda=409$ nm-də maksimumların intensivliyi komponentlərin qarışığından alınmış nümunənin intensivliyi ilə eyni tərtibdəndir. Məhluldan alınmış nümunələrdə doldurucunun miqdarının fərqli olması intensivliklərin qiymətinə o qədər də təsir etmir. Hesab edirik ki, bunun səbəbi bir tərəfdən polimerin tərkibindəki fluorun lüminessensiyanı söndürməsi, digər tərəfdən hissəciklərin yüksək konsentrasiyasında daxili udulmanın artmasıdır.



Şəkil 4.5.1. P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin lüminessensiyanın spektral asılılığı: 1- komponentlərin qarışığından alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si ; 2- məhluldan alınmış P(VDF-TeFE)/1% nano-Si; 3- məhluldan alınmış P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si

Müxtəlif tərkibdə məhluldan alınmış və 100 kQr dozada γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin fotolüminessensiya spektrləri şəkil

4.5.2-də təqdim edilmişdir. Spektrlərdən görüldüyü kimi, kompozitlərin tərkibində nano-Si doldurucusunun həcmi miqdarı artdıqca fotolüminessensiya maksimumunun intensivliyi əvvəlki iki tərkib (həcmcə 1% və 4,82%) üçün bir-birinə yaxın olsa da, 12,7% tərkib üçün azalır. Birinci iki tərkibli nümunələrin intensivliyi arasında fərqlərin az olmasının səbəbini izah etmişdik, daha yüksək tərkibli nümunədə intensivliyin azalması da güman ki, yüksək tərkiblərdə udulmanın artmasıdır. Bu nümunələrin qamma şüalarla işlənməsinin intensivliyə təsiri görüldüyü kimi, ekstremal xarakter daşıyır və P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si kompoziti üçün maksimumdan keçərək azalır. Hesab edirik ki, qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin fotolüminessensiya intensivliyində dəyişikliklərin səbəbi, onun energetik zona strukturunun udulmuş dozadan asılı olaraq dəyişməsidir.



Şəkil 4.5.2. Müxtəlif tərkibdə alınmış və γ -şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin fotolüminessensiya spektrləri:

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1- P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si (100 kQr); | 2- P(VDF-TeFE)/12,7% nano-Si; |
| 3- P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si (100 kQr); | 4- P(VDF-TeFE)/4,82% nano-Si; |
| 5- P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si (100 kQr); | 6- P(VDF-TeFE)/1,0% nano-Si; |

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. 300 kQr dozaya qədər qamma şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin $\lg\rho=f(\Phi)$ asılılığına əsasən müəyyən edilmişdir ki, mikro-Si ilə alınmış nümunələr üçün şüalanma dozası artdıqca, perkolyasiya oblastı yuxarı tərkiblərə tərəf sürüşdüüyü halda, nano-Si ilə alınmış nümunələr üçün perkolyasiya oblastı genişlənir və müqavimətin dəyişmə sürəti azalır. Hər iki halda müşahidə etdiyimiz dəyişmənin səbəbi şüalanmanın təsirindən Si hissəcikləri səthinin oksidləşməsi və polimer-doldurucu qarşılıqlı təsirinin artmasıdır.
2. 100÷300 kQr dozada qamma şüalanmanın təsirindən yaranan aktiv mərkəzlər, radikallar və struktur defektləri nanohissəciklər ilə qarşılıqlı təsirə girərək P(VDF-TeFE)/nano-Si nanokompozitində polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyini azaldır və xüsusi elektrik müqavimətinin artmasına səbəb olur. $D\geq 500$ kQr dozada şüalanma isə polimer matrisa və fazalararası sərhəd layında destruksiya proseslərinin artması nəticəsində müqavimətin azalması ilə nəticələnir.
3. İlkin və şüalandırılmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin İQ spektrlərində yeni Si-O-C (~ 1069 və 1086 sm^{-1}) və Si-C (~ 761 sm^{-1}) əlaqələri, rentgen difraktoqramlarında yeni refleksləri ($14,5^\circ$; $16,6^\circ$; $21,2^\circ$; $22,5^\circ$; $23,1^\circ$) və RTL spektrlərində β maksimumun yüksək temperaturalara tərəf sürüşməsi fazalararası sərhəddə fərqli strukturlu polimer layının formalaşdığını göstərir və bu layın parametrləri kompozitin elektrofiziki xassələrini müəyyənləşdirir.
4. Məhluldan alınmış ilkin və şüalandırılmış (P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitinin elektrofiziki xassələrinin temperatur və tezlik asılılıqlarının müqayisəli analizi nəticəsində göstərilmişdir ki, onlarda relaksasiya prosesləri polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.

5. Göstərilmişdir ki, P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin İQ spektrlərində Si-O-Si ($\sim 1075 \pm 10 \text{ sm}^{-1}$) əlaqələri ilə yanaşı Si-O-C (~ 1069 və 1086 sm^{-1}) və Si-C ($\sim 761 \text{ sm}^{-1}$) əlaqələrinə məxsus zolaqların intensivliyinin doldurucunun miqdarından və şüalanma dozasından asılı olaraq dəyişməsi ilə kompozitlərin xüsusi müqavimətinin dəyişməsi (ρ) arasında müəyyən korrelyasiya mövcuddur.
6. 100-300 kQr dozada modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin termik davamlılığının $\sim 15-20^\circ\text{C}$ artması və P(VDF-TeFE)/10% nano-Si tərkibli kompozitin elektrik xassələrinin 300 kQr dozaya qədər γ -şüalanmaya davamlı olması onların istismar xüsusiyyətlərinin yaxşılaşması kimi qəbul oluna bilər.

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT

1. Qəribov, A.A., P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin elektrik keçiriciliyi və optik xassələri / A.A.Qəribov, A.M.Məhərrəmov, R.H.Mehdiyeva, İ.M.Nuruyev // Azerbaijan Journal of Physics, – 2012, vol.XVIII, № 4(Az.), – p.3-6.
2. Nuruyev, İ.M., Polivinilidenftoridin sopolimeri ilə Si əsasında alınmış kompozitlərin elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri // AzTU-nun Elmi əsərləri, İSSN 1815-1779, Fizika, – 2019, №3, – s.40-46
3. Nuruyev, İ.M., Mədətov R.S., Polivinilidenftorid – nanosilisiyum əsaslı kompozitlərin elektrik və optik xassələrinə qamma şüalanmanın təsiri, “Aviakosmik məsələlərin həllində gənclərin yaradıcı potensialı” (Fevral məruzələri-2018) III Beynəlxalq elmi - praktiki gənclər konfransının materialları, MAA, – Bakı, 12-14 fevral, – 2018, – s.189-191
4. Аверко-Антонович, И.Ю., Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю.Аверко-Антонович, - 2002. - 605с.
5. Алешин, А.Н., Александрова, Е.Л., Щербаков, И.П. Электрические и оптические свойства композитов на основе производных карбазола и частиц кремния // Физика твердого тела, – 2008. том 50, 5, – с.931-935
6. Алявдин, Д.В., Клестов, А.Р., Шестаков, А.А. Влияние наполнителей на химические процессы при радиационной модификации полиолефинов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, – 2012, №11, – с.1-5
7. Аметов К.К., Электропроводность полимерных композитов. Композиты на основе пропилена и кремния / К.К. Аметов, Б. Лаипов, С.М. Жолдасова, А.Г. Лаврушко [и др.]. – Препринт № Р-9-308, – ИЯФ АН УзССР, - 1987, - 10 с.
8. Андриевский Р.А., Наноструктурные материалы / Р.А.Андриевский, А.В.Рагуля, - Москва: - Изд. «Академия», - 2005, - 192 с.

9. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия») / Н.А.Анисимова – Горно-Алтайск: – РИО ГАГУ, – 2009. – 95с.
10. Астрова Е.В., Влияние γ - облучения на свойства пористого кремния / Е.В.Астрова, Р.Ф.Витман, В.В.Емцев, А.А.Лебедев [и др.] // ФТП, – том 30, вып.3, – 1996, – с.507-515.
11. Бакеева И.В., Наноструктуры: основные понятия, классификация, способы получения / И.В.Бакеева // – Москва: – МИТХТ им. М.В. Ломоносова, – 2008, – 68с.
12. Биленко Д.И., Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства пористого кремния, Физика и техника полупроводников / Биленко Д.И., О.Я.Белобровая, Д.В.Терин, В.В.Галушка, И.В.Галушка, Э.А.Жаркова, В.П.Полянская, В.И.Сидоров, И.Т.Ягудин // – 2018, – том 52, вып. 3, – с.349-352
13. Блинова Н.В., Фотоэлектрические свойства гетеропереходов кремний-полигетероорганические соединения / Н.В.Блинова, Е.Л.Краснопеева, Ю.А.Николаева [и др.] // ФТП, – 2003, – том 37, вып.1, – с.53-56;
14. Бурункова Ю.Э., Исследование влияния наночастиц SiO₂ на самоорганизацию акрилатных композитов, отверждаемых ультрафиолетовым излучением / Ю.Э.Бурункова, И.Ю.Денисюк, С.А.Семьина // “Оптический журнал”, – 2012. том 79, N2, – с.67-71.
15. Вайтулевич Е.А., Термический анализ органических полимерных материалов и композитов / Е.А.Вайтулевич, О.В.Бабкина, В.А.Светличный, Томск: – 2011, – 56с.
16. Ванников А.В., Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. / А.В.Ванников, В.К.Матвеев, В.П.Сичкарь, А.П.Тютнев // Москва: Наука, – 1982, –272с.
17. Варфоломеев А.Е., Оптические свойства полупроводниковых кластеров в полимерной матрице / А.Е.Варфоломеев, А.В.Волков, Д.Ю.Годовский,

- Д.Ф.Зарецкий, Ю.А.Малов, М.А.Москвина // Письма в ЖЭТФ, – 1995, том 62, вып. 4, – с.344-348
18. Василевский М.И., Влияние дисперсии размеров на оптические поглощение системы полупроводниковых квантовых точек / М.И.Василевский, А.М. де Паула, Е.И.Акинкина, Е.В.Анда // ФТП, – 1998, том 32, № 11, – с.1378-1383
 19. Вертопрахов В.Н., Термостимулированные токи в неорганических веществах / В.Н.Вертопрахов, Е.Г.Сальман – Отв. ред. Ф.А. Кузнецов, – Новосибирск: Наука Сиб. отд-ние, – 1979, – 333с.
 20. Вигдорович В.И., Пути прогнозирования наличия нано размерных эффектов наноматериалов / В.И.Вигдорович, С.В.Мищенко, Н.В.Шель // Вестник ТГТУ, – 2009, Том 15, № 3, – с.561-571
 21. Гаврилова Н.Д., Влияние кристалличности на диэлектрические свойства поливинилиденфторида в области стеклования / Н.Д.Гаврилова, В.В.Кочервинский, И.А.Малышкина // Высокомолекулярные соединения, Серия А, – 1999, том 41, № 9, – с.1473-1479
 22. Гефле О.С., Влияние модифицирующей добавки нанопорошка никеля на основные электрофизические характеристики поливинилиденфторида / О.С.Гефле, С.М.Лебедев, С.Н.Ткаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. том 310. № 3, – с.52-56
 23. Годовский Д.Ю., Исследование фрактального наногетероперехода в тонких пленках на основе наночастиц CdS и Cu₂S / Д.Ю.Годовский, П.Жилинский, В.Касери, П.Смит // Российские нанотехнологии, том 5, № 7-8, – 2010. – с.100-106
 24. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов / В.П.Гордиенко – Киев: Наук. думка, –1986. –176 с.
 25. Гороховатский И. Ю., Исследование стабильности электрретного состояния в композитных пленках на основе полиэтилена высокого давления с наноразмерными включениями SiO₂: / (Автореферат диссертации на

- соискание ученой степени кандидата физико-математических наук) / – Санкт-Петербург, 2009. – 16 с.
26. Гороховатский Ю.А., Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А.Гороховатский, Г.А.Бордовский – Москва: Наука, – 1991. – 248с.
 27. Горшков О.Н., Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. / О.Н.Горшков, Д.И.Тетельбаум, А.Н.Михайлов – Нижний Новгород: – 2006. – 83 с.
 28. Гуль В.Е., Электропроводящие полимерные композиции, / В.Е.Гуль, Л.З.Шенфель – Химия, – 1984. – 124 с.
 29. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений / А.П.Тютнев, В.С.Саенко, Е.Д.Пожидаев, Н.С.Костюков, – Москва: Наука, – 2005, – 453 с.
 30. Дорофеев С.Г., Оптические и структурные свойства тонких пленок, осажденных из золя наночастиц кремния / С.Г.Дорофеев, Н.Н.Кононов, А.А.Ищенко, [и др.] // ФТП, – 2009. т. 43, вып. 11, – с.1460-1467.
 31. Емелина А.Л., Дифференциальная сканирующая калориметрия. / А.Л.Емелина, Лаборатория химического факультета, МГУ, – 2009. – 42с.
 32. Ефимова А.И., Инфракрасная спектроскопия наноструктурированных полупроводников и диэлектриков / А.И.Ефимова, – Москва: Физический факультет МГУ, – 2014, – 41с.
 33. Жилкина Н.В., Исследование влияния гамма-излучения на физико-механические характеристики полимерных материалов на основе механической смеси полиэтилена и полипропилена для защитных оболочек оптических кабелей / Н.В.Жилкина, Ю.Т.Ларин, В.М.Воробьев // ж. Наука и техника, № 3, (286), – 2004. – с.11-15
 34. Жуковски П., Венгерек П., Партыка Я., Ковальски М., Колтунович Т., Высокотемпературная прыжковая проводимость на переменном токе в облученном ионами кремнии // 7-я международная конференция

- «Взаимодействие излучений с твердым телом», – Минск, Беларусь: – 26-28 сентября – 2007. – с.109-113
35. Жуковски П., Козак М., Партыка Я., Венгерэк П., Диэлектрическая проницаемость кремния облученного большими дозами нейтронов // 3-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом»,– Минск, Беларусь: – 6-8 октября – 1999. – с.44-45
 36. Захаров В.Н., Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами / Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / – Москва: – 2015, – 181с.
 37. Зенитова Л.А., Наполнение полимеров: Методические указания к курсу «Полимерное материаловедение» / Сост.: Л.А. Зенитова , Т.Р. Сафиуллина, С.Ф. Мухарлямов – Казань: Казан. гос. технол. ун-т. – 2001. – 20с.
 38. Зи С., Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. С.Зи, – Москва: Мир, – 1984. – 456с.
 39. Игнатъева Л.Н., Влияние электронного облучения на строение ультрадисперсного политетрафторэтилена / Л.Н.Игнатъева, В.Г.Курявый, Т.А.Кайдалова, В.М.Бузник, А.И.Корчагин // Журнал Структурной Химии, – 2005, Том 46, № 5, – с.879–886.
 40. Ищенко А.А., Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А.А Ищенко., Г.В.Фетисов, Л.А.Асланов – Москва: ФИЗМАТЛИТ, – 2012, – 648с.
 41. Камалов А.М., Изучение релаксационных процессов в термостойких полимерных диэлектриках: / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / – Санкт-Петербург, – 2019, – 118с.
 42. Капралова В.М. Физика макромолекул / В.М.Капралова – Санкт-Петербург: ГПУ, – 2016, – 239с. <https://studfiles.net/preview/6140991/>
 43. Карулина Е.А. Инфразвуковая диэлектрическая спектроскопия неполярных и полярных фторсодержащих полимерных пленок: / Автореф. канд. дисс. / –Санкт-Петербург, 2000, – 16с.

44. Керимов М.К., Варисторный эффект в композитах полимер–проводник / М.К.Керимов, М.А.Курбанов, И.С.Султанахмедова, [и др.] // Физика и техника полупроводников, – 2010. том 44, вып. 7, – с.934-942.
45. Керимов М.К., Влияние фототермокристаллизации на пьезорезистивные свойства композитов полимер-полупроводник / М.К.Керимов, А.А.Гарибов, М.А.Курбанов, [и др.] // АМЕА-ning ХЭВӨRLӨRİ, – 2004, №2, – с.87-92.
46. Кондратюк А.А., Недосекова О.Ю. Влияние молекулярной массы и состава полимерных композитов на их удельное объемное сопротивление // VII Межд. науч.-техн. конф. «Совр. проб. машиностроения», – ТПУ Томск: – 2013, – с.103-106
47. Кононов Н.Н., Оптические и электрические свойства тонких пластин изготовленных из нанокристал. порошков кремния / Н.Н.Кононов, Г.П.Кузмин, А.Н.Орлов, [и др.] // ФТП, – 2005, том 39, вып. 7, – с.868-873,
48. Косяченко Л.А., Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей / Л.А.Косяченко, Е.В.Грушко, Т.И.Микитюк // Физика и техника полупроводников, – 2012. том 46, вып. 4, – с.482-486.
49. Кочервински В.В., Поляризация в переменном поле блочных текстурированных пленок сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом / В.В.Кочервински, А.С.Павлов, Н.В.Козлова, Н.А.Шмакова // ВМС, сер. А, – 2014. т.56, №5, – с.509-525
50. Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе. // Успехи химии. – 1996. том 65. №10. – с.936-987.
51. Кочервинский В.В., Исследование подвижности в пленках сегнетоэлектрического поливинилиденфторида различной структуры. / В.В.Кочервинский, И.А.Малышкина, Д.В.Воробьев, Н.П.Бессонова // Физика твердого тела. – 2010, том 52, № 9. – с.1841-1848.

52. Кочервинский В.В., Свойства и применение фторсодержащих полимерных пленок с пьезо-пироактивностью. / Успехи химии. – 1994. том 63. № 4. – с.383
53. Кочервинский В.В., Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида. // Успехи химии. 1999. том 68. №10. с.904-943.
54. Краснов К.В., Модификация смесевых композиций на основе термопластов / К.В.Краснов, Н.М.Чалая, В.С.Осипчик // Пластические массы, – 2015, № 9-10, – с.51-53
55. Кревчик В. Д., Квантовый размерный эффект и квантовое туннелирование с диссипацией как основа представлений современной наноэлектроники. Часть I. Классические и квантовые размерные эффекты // Инжиниринг и технологии, – 2016. Vol. 1(1), – р. 1-18
56. Кульбацкий Д.М., Исследование оптических характеристик композитных материалов на основе наночастиц сульфида кадмия, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления. / Д.М.Кульбацкий, Н.М.Ушаков, Г.Ю.Юрков, В.Я.Подвигалкин // Оптика и спектроскопия, – 2009. том 106, №5, – с.780-784.;
57. Курбанов М.А., Плазменная кристаллизация композитов полимер – сегнетопьезоэлектрическая керамика и их пьезоэлектрические свойства. / М.А.Курбанов, И.С.Султанахмедова, Э.А.Керимов, [и др.] // ФТТ., – 2009, том 51, вып.6, – с.1154 -1160.
58. Лирова Б.И., Анализ полимерных композиционных материалов [Текст] : учеб. Пособие / Б.И.Лирова, Е.В.Русинова, – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, – 2008. – 94 с.
59. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. / Г.А.Лущейкин, – Москва: Изд-во Химия. – 1984г. – 184 с.
60. Лущейкин Г.А., Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. / Лущейкин Г.А.,// Физика твердого тела, – 2006, том 48, вып. 6, – с. 963-964.

61. Магеррамов А.М., Диэлектрические свойства композитов поливинилиденфторида с нанокремнием / А.М.Магеррамов, Р.Н.Мехтиева, И.М.Нуруев, // АМЕА-нын ХӨБӨРЛӨРІ, Fiz.-texn. vә riyaz. Elm. Ser., fiz.-astronom., – 2015, №2, – с.43-47
62. Магеррамов А.М., Никольский В.Г., Мехдиева Р.Н., Нуруев И.М., Влияние γ -облучения на концентрационные зависимости электрических свойств композитов П(ВДФ-ТеФЭ)-Si // The V International Conference "Perspectives of peaceful use of nuclear energy" – Baku, Azerbaijan, November 21-23, – 2012, – p.119
63. Магеррамов А.М., Нуруев И.М., Мехтиева Р.Н., Нуриев М.А., Электрические свойства гамма-облученных композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/наноSi // Межд. Конф. Ядерная и Радиационная Физика, – Курчатов, Республика Казахстан, 8-11 сентябрь, – 2015. – с.76-77
64. Магеррамов А.М., О природе поляризации и пьезоэлектричества в сополимере винилиденфторида с тетрафторэтиленом. / А.М.Магеррамов, М.Я.Шерман, О.Д.Лесных, [и др.] // ВМС, – 1998, том 40А, № 6, – с.982-987
65. Магеррамов А.М., Особенности зарядового состояния композитов полипропилен–оксиды металлов, / А.М.Магеррамов, М.А.Нуриев, Ф.И.Ахмедов, Д.Ф.Рустамова, Х.А.Садыгов, // Физика и химия обработки материалов, – 2013. №1, – с.57-60
66. Магеррамов А.М., Радиационное модифицирование структуры, электретных и пьезоэлектрических свойств сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом // Изв. АН Азерб., сер. физ.-мат. и техн. наук, – 2000. том 19, №6, – с.171-177
67. Магеррамов А.М., Структурное и радиационное модифицирование электретных и пьезоэлектрических свойств полимерных композитов // – Баку: Изд. “ЭЛМ”, – 2001, – 327с.
68. Магеррамов, А.М., Нуруев, И.М., Фурье - ИК спектроскопия и электрические свойства гамма-облученных нанокомпозитов сополимера

винилиденфторида с тетрафторэтиленом и нанокремнием // VI Российская конференция «Актуальные проблемы химии высоких энергий», – Москва, – 20-22 октября, – 2015, – с.236-239

69. Малышкина И.А., Исследование процессов диэлектрической релаксации в сополимерах винилиденфторида и гексафторпропилена / И.А.Малышкина, Г.В.Маркин, В.В.Кочервинский // Физика твердого тела, – 2006, т.48, вып.6, – с.1127-1129.
70. Морилова В.М. Исследование карбонизации поливинилиденфторида методами эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / – 2014, – 23с.
71. Мурадов М.Б., Диэлектрическая релаксация в нанокompозитах CdS/ПВС, / Мурадов М.Б., Г.М.Эйвазова, М.А.Нуриев, Р.Г.Гаджимамедов, // Прикладная физика, – 2008, № 4, – с.135-138
72. Нуруев И.М., Магеррамов А.М., Мехтиева Р.Н., Гаджиева Е.Г., Оруджов И.А. Исследование гамма-облученных нанокompозитов П(ВДФ-ТеФЭ)/Si методом Фурье-ИК спектроскопии // Polimer materialları institutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvü sintez və kompozit materiallar” Resp. Elmi Konf., – Sumqayıt, 20-21 oktyabr, – 2016, – s.107.
73. Нуруев И.М., Магеррамов А.М., Мехтиева Р.Н., Нуриев С.М., Дифференциально-термический анализ гамма облученных композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/нано-Si / International Scientific Forum NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGIES dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear Physics. – Almaty, – September 12-15, – 2017.– p.195
74. Нуруев И.М., Влияние гамма облучения на диэлектрические свойства композитов поливинилиденфторида с нанокремнием / И.М.Нуруев, А.М. Магеррамов, Р.Н. Мехтиева, М.А. Нуриев // ЭОМ, – 2018. №4, – с.14-19
75. Нуруев И.М., Магеррамов А.М., Мехтиева Р.Н., Гасымова В.Г., Изменение проводимости гамма облученных микро- и нанокompозитов

- П(ВДФ-ТеФЭ)/Si // Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” VIII Resp. Konf., – Bakı, Azərbaycan, – 20-21 Noyabr, – 2013, – s. 63-64.
76. Нуруев С.М., Нуруев И.М., Акберов Р.А., Электропроводность гамма-облученных композитов поливинилиденфторида с нано- и микрокремнием / ЛП Школы ПИЯФ и Молодежной конференции по физике конденсированного состояния (ФКС-2018), – Санкт-Петербург, 12–17 марта, – 2018. – с.139
77. Охлопкова А.А., Базальтофторопластовые композиты антифрикционного назначения / А.А.Охлопкова, С.В.Васильев, П.Н.Петрова, [и др.] // ВЕСТНИК СВФУ, – 2013, том 10, № 5, – с.30-36
78. Павлов А.С., Влияние поляризации во фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриках на характеристики молекулярной подвижности и структуры / Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / – Москва, – 2015, – 158с.
79. Панова Л.Г., Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / Л.Г.Панова. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2010.- 68 с.
80. Паншин Ю.А., Фторопласты. / Ю.А.Паншин, С.Г.Малкевич, Ц.С.Дунаевская – Л., «Химия», , – 1978. – 232с.
81. Папко Л.Ф., Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов / Л.Ф.Папко, А.П.Кравчук // – Минск: БГТУ, – 2013, – 95 с.
82. Пикулев В.Б., Влияние естественного и стимулированного окисления на люминесцентные свойства нанокompозитов «кремний-целлюлоза» / В.Б.Пикулев, С.В.Логинова, В.А.Гуртов // Письма в ЖТФ, – 2012. том 38, вып. 15, – с.74-81
83. Плясова Л. М., Введение в рентгенографию катализаторов. / Л.М.Плясова, Институт катализа им. Г.К. Борескова, – 2010, – 58 с.

84. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. / под ред. А.А.Берлина. – Санкт-Петербург: Профессия, – 2009. –560 с.
85. Помогайло А.Д., Металлополимерные нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), – 2002, том XLVI, №5, – с.64-73
86. Помогайло А.Д., Наночастицы металлов в полимерах / А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд, – Москва: Химия, – 2004. – 672 с.
87. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П., Физика активных диэлектриков. учебное пособие / Ю.М.Поплавко, Л.П.Переверзева, И.П.Раевский, – под ред. проф. Сахненко В.П. Изд-во ЮФУ, – 2009, – 480 с.
88. Потёмкин Г.А., Способ определения содержания наполнителя в полимерном композите, Патент на изобретение Российская Федерация, №:2488101, МПК: G01N, / Потёмкин Г.А., Анисин А.В., Дорофеев А.А., Дрожжин В.С., Зуева Л.В., Коршунова Т.В., Прудов Н.В., – 2013
89. Просанов И.Ю., Полимерные сульфиды CdS, CuS и NiS в матрице поливинилового спирта. / И.Ю.Просанов, Н.В.Булина, // Физика твердого тела, – 2014, том 56, вып. 6, – с.1221-1223
90. Ревенюк Т.А., Формирование и релаксация поляризации в диэлектрических плёнках на основе легированного полистирола / диссертация на соискание ученой степени кандидата физико- математических наук / – Одесса, 2015, – 227с. (с.119)
91. Ревинский А.Ф., О корреляции между температурными зависимостями ширины запрещенной зоны и энтальпии полупроводниковых кристаллов // Физика и техника полупроводников, – 1998, том 32, № 9, – с.1025-1028.
92. Садыков С.А., АС-электропроводность керамики BiFeO_3 , полученной методом искрового плазменного спекания нанопорошка / С.А.Садыков, Д.К.Палчаев, Ж.Х.Мурлиева, [и др.] // Физика твердого тела, – 2017, том 59, вып. 9, – с.1747-1753

93. Садовничий Д.Н., Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами / Д.Н.Садовничий, А.П.Тютнев, Ю.М.Милехин, С.А.Хатипов // Химия высоких энергий, – 2003, том 37, № 6, – с.436-441.
94. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров / Б.И.Сажин, – Л.: Химия, – 1986. – 224с.
95. Сеслера Г., Электреты: Пер. с англ. / Г.Сеслера, Под ред. Г.Сеслера . – М.: Мир, – 1983. – 487с.
96. Симонов-Емельянов И.Д., Основы создания композиционных материалов, Учебное пособие / Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. –Москва: МИХМ, – 1986,– 86с.
97. Ситникова В.Е. Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем: / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / – Тверь, 2015, – 23с.
98. Смирнов Ю.Н., Влияние гамма радиации на полимерные композиты на основе термопластичных матриц / Ю.Н.Смирнов, С.П.Аллаяров, В.А.Лесничая, [и др.] // ХВЭ, – 2009, том 43, №6, – с.505-511.
99. Смит А., Прикладная ИК-спектроскопия. Перевод с английского. / А.Смит – Москва: Мир, – 1982. – 328 с.
100. Соловьев В.Г., Размерные эффекты в наноструктурах на основе регулярных пористых матриц / В.Г.Соловьев, С.Д.Ханин // Известия Российского государств. педагогического университета им. А.И.Герцена, Естест. и точные науки, – 2004, №4 (8), – с.84-93.
101. Соцков В.А. О влиянии контактного сопротивления частиц на интервал перколяции в макронеупорядоченных системах проводник-диэлектрик // Журнал технической физики, – 2004, том 74, вып.11, – с.107-110
102. Сухина А.В., Разработка радиационно-сшиваемых наполненных композиций на основе сэвилена для кабельных термоусаживаемых изделий. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / – Москва, 2009. – 19 с.

103. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений / Б.Н.Тарасевич – Москва: МГУ, – 2012, – 55с.
104. Ткаченко С.Н., Диагностика состояния полимерных диэлектриков в электрическом поле методом диэлектрической спектроскопии./ Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук/ –Томск, 2009. –20 с.
105. Трахтенберг Л.И., Нанокпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства / Л.И.Трахтенберг, Г.Н.Герасимов, В.К.Потапов [и др.] // Вестник Московского университета, сер. 2. Химия, – 2001. том 42, № 5, – с.325–331
106. Трушин В.Н., Рентгеноский фазовый анализ поликристаллических материалов. Электронное учебно-методическое пособие / В.Н.Трушин, П.В.Андреев, М.А.Фаддеев, – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, – 2012. – 89с.
107. Филиппов В.В. Развитие метода РТЛ для изучения структурных особенностей и кинетики окисления полимерных материалов / Автореферат диссертация канд.физ.мат.наук / – Москва: МФТИ, 1984, – 25с.
108. Филиппов В.В., Моделирование электронных свойств кремниевых наночастиц с плотной атомной упаковкой / В.В.Филиппов, А.Н.Власов // Известия высших учебных заведений, Физика, – Томск: – 2010, № 1, – с.70-75
109. Фистул В.И., Перколяция тока в полимеро-полупроводниковой структуре // – ФТП, – 1993, том 27, вып. 11/12, – с. 1788-1794
110. Форш П.А., Оптические и электрические свойства систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов: / Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / – Москва, 2014, –302 с.
111. Хатилов С.А., Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства / С.А.Хатилов, Е.М.Конова, Н.А.Артамонов // Рос.

- хим. жур. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), – 2008, т. LII, № 5, – с.64-72
112. Цирельсон В.Г., Прецизионный Рентгеноструктурный Анализ Кристаллов // Соросовский Образовательный Журнал, – 2000, том 6, №6, – с.98-104
113. Шахтагинский М.Г., Пьезорезистивный эффект в композитах полимер-полупроводник. / М.Г.Шахтагинский, А.И.Мамедов, М.А.Курбанов, А.А.Гарагашов // Изв. АН Азерб. ССР, – 1984, №4, – с.44-48
114. Шевченко В.Г., Основы физики полимерных композиционных материалов, Учебное пособие для студентов / Шевченко В.Г. – Москва: – 2010, – 98с.
115. Шкловский Б.И., Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос // УФН, – 1975, том 117, вып.3, – с.401–435
116. Adhish Jaiswal, Temperature-Dependent Raman and Dielectric Spectroscopy of BiFeO₃ Nanoparticles: Signatures of Spin-Phonon and Magnetoelectric Coupling / A.Jaiswal, R.Das, T.Maity, [et al.] // J. Phys. Chem. C, – 2010, volume 114, (29), – p. 12432–12439, DOI: 10.1021/jp102450z.
117. Aulov V.A., Radiothermoluminescence of ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powders / V.A.Aulov, I.O.Kuchkina, S.V.Makarov, [et al.] // Polymer science. series A, – 2003, volume 45, № 4, – p. 352-358
118. Becker A., Dependence on supermolecular structure and on charge injection conditions of ferroelectric switching of PVDF and its blends with PMMA / A.Becker, M.Stein, B.J.Jungnickel // Ferroelectrics, – 1995. volume 171, – p. 111-117
119. Ben Dkhil S., Silicon nanowires in polymer nanocomposites for photovoltaic hybrid thin films / S.Ben Dkhila, R.Bourguiga, J.Davenas [et al.] // Materials Chemistry and Physics, volume 132, – 2012. – p.284-291
120. Bowler N., Effects of lossy, layered filler particles on the bulk permittivity of a composite material // J. Phys. D: Appl. Phys., – 2004, volume 37(3), – p.326-333

121. Carbeck J.D., Material behavior of poly(vinylidene fluoride) deduced from molecular modeling. / J.D.Carbeck, C.G.Rutledge // Fluoropolymers 2. Properties. – New York: Kluwer Academic Publishers, Kluwer Academic / Plenum Publishers – 1999. – (p.191-210.) 408 p.
122. Coe-Sullivan S., Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices, / S.Coe-Sullivan, W.-K.Woo, J.S.Steckel, [et al.] // Org. Electron. – 2003. volume 4, (2-3), – p. 123-130
123. Esterly D.M., Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties: / Masters of science in materials science and engineering/ Virginia Polytechnic Institute and State University, – 2002. – 66 p.
124. Gasanly Sh. M., Polypropilene and Silicon Thin Film Composite Resistors, / Sh.M.Gasanly, A.Ya.Imanova, U.F.Samedova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry – 2010, Vol. 46, No. 2, – p.165-168.
125. Ghosh S. K., Alam M. M. and Mandal D., The in situ formation of platinum nanoparticles and their catalytic role in electroactive phase formation in poly(vinylidene fluoride): a simple preparation of multifunctional poly(vinylidene fluoride) films doped with platinum nanoparticles / S.K.Ghosh, M.M.Alam, D.Mandal // RSC Adv., – 2014. volume 4, – p. 41886–41894
126. Godovsky D., Device Applications of Polymer-Nanocomposites. // Springer Advances in Polymer Science. – 2000. volume 153. – p.165–204
127. Godzhaev E.M., Dielectric Properties of Polymer Composites with TlInSe₂ Semiconductor Filler / E.M.Godzhaev, A.M.Magerramov, S.I.Safarova, M.A.Nuriyev, R.S.Ragimov, // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, – 2008, volume 44, No. 6, – p. 480-483.
128. Gomez D., Merging of the Dielectric α and β Relaxations in Glass-Forming Polymers, / D.Gomez, A.Alegria, A.Arbe, J. Colmenero // Macromolecules, – 2001. volume 34 (3), – p.503-513
129. Gregorio Jr.R., Effect of Crystallization Rate on the Formation of the Polymorphs of Solution Cast Poly(Vinylidene Fluoride) / Jr.R.Gregorio, D.S.Borges // Polymer, – 2008. Volume 49, No. 18, – p. 4009-4016.

130. Gregorio R., Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride). / Gregorio R., Ueno E.M. // J. Materials Science. – 1999. Volume 34, – p. 4489-4500.
131. Houda Rekik, Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO₂ nanocomposites / Houda Rekik, Zied Ghallabi, Isabelle Royaud, et al. // Composites: – 2013. Part B 45, – p.1199-1206.
132. Xiaomei Cai, A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR / Xiaomei Cai, Tingping Lei, Daoheng Sund, Liwei Linde // The Royal Society of Chemistry, – 2017, volume 7, – p.15382-15389
133. Ilona Plesa, Traian Zaharescu Effects of Gamma Irradiation on Resistivity and Absorption Currents in Nanocomposites Based on Thermoplastic Polymers // the 8th international symposium on advanced topics in electrical engineering, – Bucharest, Romania, – May 23-25, 2013, – p. 6
134. Janakiraman S., Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency, / S.Janakiraman, A.Surendran, S.Ghosh, [et al.] // Solid State Ionics, – 2016, volume 292, – p.130–135
135. Javier Arranz-Andres, Electromagnetic shielding features in lightweight pvdf-aluminum based nanocomposites, / Javier Arranz-Andres, Nuria Pulido-Gonzalez, Pilar Marin, [et al.] // Progress In Electromagnetics Research B, – 2013, Vol. 48, – p. 175-196;
136. Jorlandio F.Felix, Effect of gamma radiation on the electrical properties of Polyaniline/silicon carbide heterojunctions / F.Felix Jorlandio, L. da Cunha Diego, [et al.] // Radiation Measurements, – 2014, vol.71, – p.402-406; jour. homepage: www.elsevier.com/locate/radmeas
137. Kim J.W., Morphology, Crystalline Structure and Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Silica Hybrid Composites / J.W.Kim, W.J.Cho, Ha C.S. // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics – 2002. – Volume 40, № 1, – p. 19-30
138. Kuleshov I.V., Radiothermoluminescence of polymers / I.V.Kuleshov, V.G.Nicholsky // – Moscow, – 1991. – p.128.

139. Kumari S., Dielectric anomalies due to grain boundary conduction in chemically substituted BiFeO₃ / S.Kumari, N.Ortega, A.Kumar,[et al.] // Journal of Applied Physics, – 2015 vol 117, 114102, – p.1-13. DOI: 10.1063/1.4915110,
140. Li Y.C., Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids / Y.C.Li, S.C.Tjong, R.K.Y Li. // EXPRESS Polymer Letters, – 2011. Vol.5, No.6, – p. 526–534
141. Magerramov A.M., Coronoelectrets Based on Polypropylene Composites Dispersed by a TlIn_xCe(1–x)Se₂ Semiconductor Filler / A.M.Magerramov, M.A.Nuriyev, I.A.Veliev, S.I.Safarova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, – 2010, Vol. 46, No. 2, – p. 169–172;
142. Magerramov A.M., Radiothermoluminescence of γ -Irradiated Composites of Polypropylene and Dispersed Oxides, / A.M.Magerramov, M.A Nuriyev., F.I.Akhmedov, and I.M.Ismailov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, – 2009, Vol. 45, No. 5, – p. 437-440.
143. Magerramov A.M., The influence of gamma irradiation on electric properties of polyvinylidene fluoride composites with silicon / A.M.Magerramov, I.M.Nuruyev, R.N.Mehdiyeva, M.A.Nuriyev // Azerbaijan Journal of Physics, – 2015, vol. XXI, №2, – p.43-46
144. Maharramov A.M., Influence of heat treatment on the conductivity and radiothermoluminescence of nanocomposites LDPE – CdS obtained by the method of crazing in liquid media / A.M.Maharramov, A.A.Shukurova, M.A.Nuriyev, I.M.Nuruyev // International Journal of Materials Science and Applications, – 2014. Volume 3, 6-1, – p.7-10 doi: 10.11648/j.ijmsa.s.2014030601.12
145. Maharramov A.M., The IR spectroscopy and electrical properties of the composites on the basis of P(VDF-TeFE)/nano-Si, / A.M.Maharramov, I.M.Nuruyev, R.N.Mehdiyeva, M.A.Nuriyev, // Journal of Radiation Researches, vol. 4, №2, – 2017, – p.35-46
146. Marco Fortunato, Phase Inversion in PVDF Films with Enhanced Piezoresponse Through Spin-Coating and Quenching, Polymers / Marco Fortunato, Domenico

Cavallini, Giovanni De Bellis, [et al.] // – 2019, volume 11, – p. 1096,
doi:10.3390/polym11071096

147. Muradov M.B., Sensitivity of Composites Based on Gelatin and Nanoparticles Cu₂S and CdS to Vapors of Some Organic Compounds / M.B.Muradov, M.A.Nuriev, G.M. Eivazova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, – 2007, Vol. 43, No. 6, – p. 512-515.
148. Neidhofer M., Beaumea F., Ibos L., Bernes A., Lacabanne C. Structural evolution of PVDF during storage or annealing / M.Neidhofer, F.Beaumea, L.Ibos [et al.] // Polymer, – 2004. Volume 45, – p. 1679–1688.
149. Nicola Bowler, Designing dielectric loss at microwave frequencies using multilayered filler particles in a composite // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, – 2006, Vol. 13, No. 4, – p.703-711
150. Nuruyev I.M., Electrical properties of gamma-modified composites copolymer of polyvinylidene fluoride with tetrafluoroethylene and silicon // ISSN 1562-6016; Problems of Atomic Science and Technology, – 2019. №5 (123), – p. 53-57
151. Nuruyev I.M., Maharramov A.M., Mehdiyeva R.N., Nuriyev M.A., The structural features of P(VDF-TeFE)/Si composites modified by gamma-rays / (ISSN 2522-4352) CONFERENCE PROCEEDINGS Modern Trends In Physics, – Baku, 01-03 May, – 2019, – p.128-132
152. Nuruyev I.M., Nuruyev S.M., Nuriyev M.A., Thermogravimetric analysis of P(VDF-TeFE)/nano-Si composites with gamma radiation / LXIX International Conference “NUCLEUS-2019” on nuclear spectroscopy and nuclear structure, – Dubna, Russia, – 1–5 July – 2019, – p.365
153. Pelaiz-Barranco A., Piezo-, pyro-, ferro-, and dielectric properties of ceramic/polymer composites obtained from two modifications of lead titanate / A.Pelaiz-Barranco, P.Marin-Franch // Journal of Applied Physics, – 2005, Volume 97, 34104
154. Ponraj B., Effect of nano- and micron-sized K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ fillers on the dielectric and piezoelectric properties of PVDF composites / B.Ponraj,

- R.Bhimireddi, K.B.R.Varma // Journal of Advanced Ceramics, – 2016, Volume 5, 4, – p. 308-320
155. Prest Jr.W., The formation of the γ phase from the α and β polymorphs of polyvinylidene fluoride / Jr.W Prest., D.Luca // Journal of Advanced Ceramics, – 1978, 49, – p.5042–5047
156. Rao Yang, Jianmin Qu, Tom Marinis, C. P. Wong, A Precise Numerical Prediction of Effective Dielectric Constant for Polymer–Ceramic Composite Based on Effective-Medium Theory, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, vol. 23, No. 4, DECEMBER 2000, p.680-683
157. Saleem Anwar, One-Dimensional Polarization Dynamics in Ferroelectric Polymers / Saleem Anwar, Kamal Asadi // ACS Macro Lett. – 2019, 8, – p. 525–529, DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00166
158. Sareni B., Effective dielectric constant of periodic composite material / B.Sareni, L.Krahenbuhi, A.Beroual, C. Brosseau // Journ. Appl. Phys. – 1996, volume 80, 3, – p.1688-1696
159. Sencadas V., α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch / V.Sencadas, R.Gregorio, Lanceros-Méndez S. // Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics, – 2009, Volume 48, Issue 3, – p. 514-525
160. Shawkat S.G., Gamma Irradiation Synthesis and Influence the Optical and Thermal Properties of Cadmium Sulfide (CdS)/Poly (Vinyl Pyrolidone) Nanocomposites / S.G.Shawkat, R.Shahidan, Y.H.Lee and S.Elias // American Journal of Applied Sciences, – 2010, volume 7, (4), – p. 500-508.
161. Thomas P., Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/ CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composite thick films, / P.Thomas, S.Satapathy, K.Dwarakanath, K.B.R. Varma // eXPRESS Polymer Letters, – 2010, Vol.4, No.10, – p.632-643
162. Tyutnev A., Experimental and Theoretical Studies of Radiation-Induced Conductivity in Spacecraft Polymers / Tyutnev A., Saenko V., Pozhidaev E., and Ikhsanov R. // IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, – 2015, VOL. 43, NO. 9, – p.2915-2924

163. Wang, J.L., New properties and applications of polyvinlidene-based ferroelectric polymer. / J.L.Wang, X.J.Meng, J.H.Chu // Ferroelectric materials – synthesis and characterization, – 2015. – p.151-175
164. Zelimir Jelcic, High impact polystyrene modified by ionizing γ -radiation / Zelimir Jelcic, Franjo Ranogajec // POLIMERI, – 2010. Volume 31, 2, – p.52-58.;
165. Zha J.-W., Advanced Dielectric Properties of BaTiO₃/Polyvinylidene-fluoride Nanocomposites with Sandwich Multi-layer Structure / J.-W.Zha, T.Yang, Z.M.Dang [et al.] // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, – 2012. Volume 19, No. 4, – p.1312-1317.

QISALDILMIŞ ADLAR VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏR

ε	-	dielektrik nüfuzluğu
σ_{ac}	-	dəyişən cərəyanda elektrik keçiriciliyi
σ_{dc}	-	sabit cərəyanda elektrik keçiriciliyi
σ_e	-	elektret yüklərinin effektiv səthi sıxlığı, Kl/m ²
D	-	udulma dozası (şüalanma dozası)
DSK	-	differensial skanedici kolorimetriya
DTA	-	diferensial termik analiz
E_{em}	-	elektrik möhkəmliyi, kV/mm
EITL	-	elektrotermolüminessensiya
h	-	nümunənin qalınlığı, mkm
İQ	-	infraqırmızı
M	-	mol
P(VDF-TeFE)-	-	polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimeri
PE	-	polietilen
PKM	-	polimer kompozit materiallar
PMMA	-	polimetilmetaakrilat
PP	-	polipropilen
PVDF	-	polivinilidenftorid
RSA	-	Rentgen struktur analizi
RTL	-	radiotermolüminessensiya
tg δ	-	dielektrik itki bucağının tangensi
t_{sax}, τ	-	elektret yüklərinin saxlama və yaşama zamanı, sutka
TSD	-	termostimullaşdırılmış depolyarlaşma
$T_s, T_\infty, T_{kr}, T_p$	-	şüşələşmə, ərimə, kristallaşma, polyarlaşma temperaturları, K
UB	-	ultrabənövşəyi
U_e	-	elektret potensiallar fərqi, V
ÜMQ	-	üstmolekulyar quruluş