

Влияние коронного разряда на морфологию и интенсивности фотолюминесценции нанокompозитов на основе полипропилена (ПП) и наночастиц диоксида циркония (ZrO_2)

*М. А. Рамазанов, Ф. В. Гаджиева, А. М. Магеррамов, У. А. Гасанова

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика,
e-mail: mamed_r50@mail.ru, nanomaterials@bsu.az

Исследовано влияние коронного разряда на структуру и фотолюминесцентные свойства нанокompозитов на основе полипропилена (ПП) и диоксида циркония. Показано, что после поляризации под действием коронного разряда происходит измельчение структурных элементов, увеличивается интенсивность фотолюминесценции, причем увеличение интенсивности зависит от концентрации зарядов. Методом термостимулированной деполяризации (ТСД) изучены величины накопленных зарядов на границе раздела фаз между компонентами нанокompозиций и установлено, что в процессе поляризации на межфазном слое компонентами нанокompозиций ПП+ ZrO_2 накапливается большое количество электрических зарядов. Установлено, что за счет приграничных зарядов создается достаточно высокое внутреннее локальное поле и под действием этого поля в диоксиде циркония возбуждаются люминесцентные центры, а это приводит к росту величины интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: фотолюминесценция, коронный разряд, нанокompозиты, полипропилен.

УДК 537.226.83

ВВЕДЕНИЕ

Из-за большой химической активности фотоактивные наночастицы, находящиеся в полимерной матрице, проявляют большие межфазные взаимодействия. В нанокompозите, когда размеры наночастиц соизмеримы с надмолекулярным образованием под действием света, макромолекулы полимера могут более эффективно возбуждать в полупроводниковом наполнителе новые дополнительные люминесцентные центры [1–2]. В нанокompозитах, как и в низкомолекулярных соединениях, происходит передача энергии электронного возбуждения от донора к акцептору. Одним из факторов, обуславливающих эффективность переноса энергии в полимерах, является миграция энергии. Отметим, что для двухфазной нанокompозиционной структуры образование имеет структуру наногетерогенной морфологии [3]. Межфазные взаимодействия между компонентами нанокompозиции можно менять различными технологическими путями. В процессе поляризации нанокompозиции из-за различия максвелловского времени релаксации между компонентами композиции за счет миграционной поляризации на границе раздела фаз могут накапливаться электрические заряды, а эти заряды могут менять межфазные взаимодействия между компонентами нанокompозиций [4]. В связи с вышеуказанными факторами исследование влияния коронного разряда

на структуру и фотолюминесцентные свойства представляет большой интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовался порошок изотактического полипропилена с размером частиц 0,5–1,0 мкм, в качестве наполнителя – наночастицы диоксида циркония (ZrO_2) с размером частиц 21 нм, стабилизированного 3% оксидом иттрия (Y_2O_3). Получение нанокompозитов на основе ПП+ ZrO_2 было осуществлено путем введения наночастиц ZrO_2 в полимерный раствор [5].

Коронный разряд произведен с помощью электродов «игла-плоскость». Диаметр игл составляет примерно 0,3 мм, а расстояния между иглами и образцами пленки – 1 см. Напряжение зарядки $U_k \approx 6–9$ кВ, время зарядки 5–10 мин. Толщина образцов – 100 мкм. Перед началом эксперимента образцы тщательно обезжиривались. После этого их помещали на заземленный электрод и при напряжении 6 кВ заряжали отрицательной короной посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 6×10^{-3} м от поверхности образца.

Морфология нанокompозиций была изучена с помощью атомно-силового микроскопа «Интегра-Прима» (НТ-МДТ, Зеленоград). Для проведения сканирования использованы специальные кремниевые кантилеверы, изготовленные

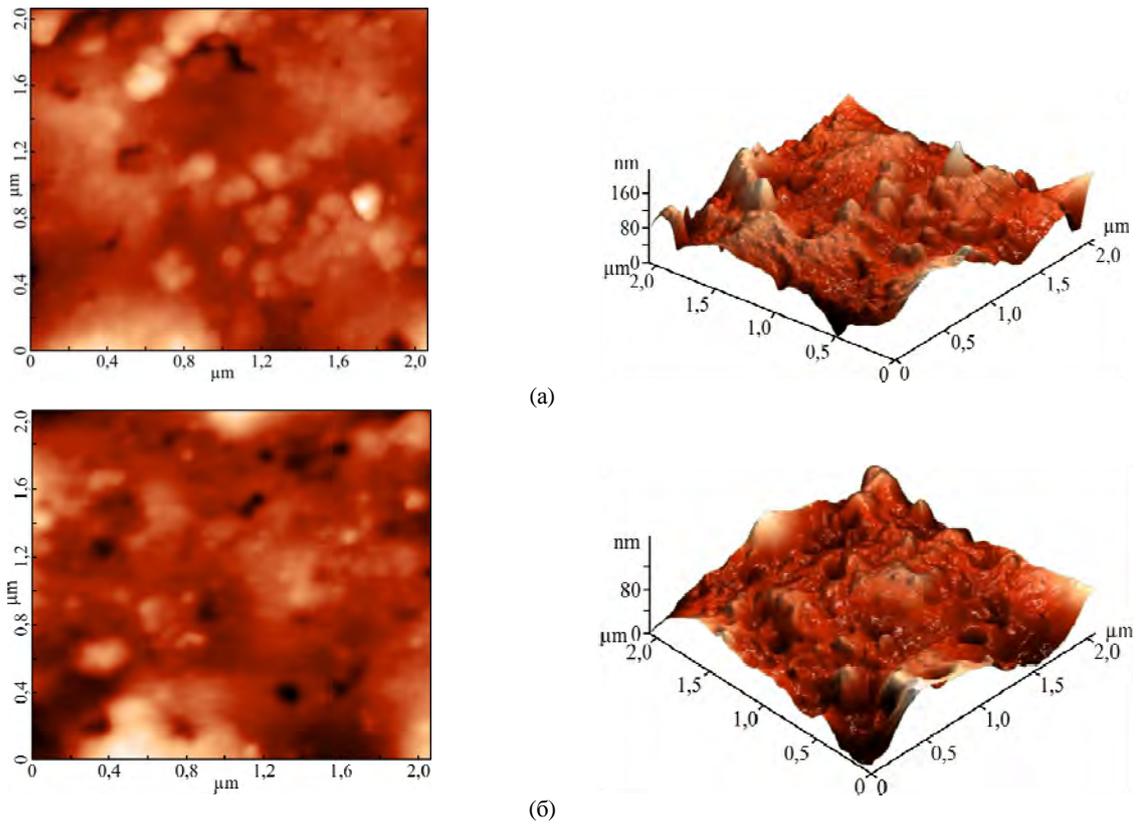


Рис. 1. 2D и 3D изображение нанокomпозиции ПП+5%ZrO₂ до (а) и после (б) поляризации коронным разрядом.

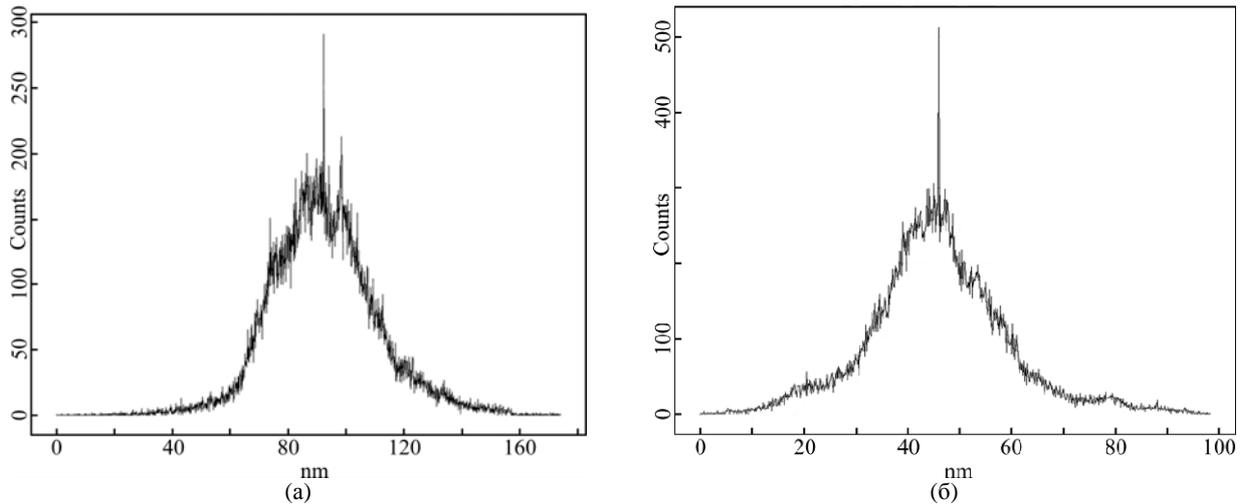


Рис. 2. Гистограмма шероховатости нанокomпозиции ПП+5%ZrO₂ до (а) и после (б) поляризации коронным разрядом.

плазмохимическим методом травления, с радиусом кривизны иглы 20 нм и резонансной частотой 1–5 Гц. Размер области сканирования составлял 2×2 мкм. Измерения выполнены в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе, фиксировалось изменение амплитуды колебаний иглы кантилевера, что определяет топографию поверхности. Скорость сканирования и число сканированных линий на изображении составляют соответственно 1,969 Гц и 256.

Зарядовое состояние и энергия активации зарядов изучены методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [6–8]. Запись тока ТСД проводилась в диапазоне температур 293–523 К при условии линейного роста нагрева со скоростью $\beta = 6$ гр/мин.

Люминесцентные свойства пленок нанокomпозитов были изучены на спектрофлуориметре Varian CaryEclipse.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы поверхности нанокomпозитов на основе ПП+ZrO₂ до и после поляризации под действием коронного разряда при концентрации ZrO₂ в 5% объемном содержании. На рис. 1 показаны 2D и 3D нанокomпозиции ПП+ZrO₂ до и после поляризации коронным разрядом. АСМ исследование образцов композиций ПП+ZrO₂ показывает, что их рельеф сильно меняется после поляризации под действием

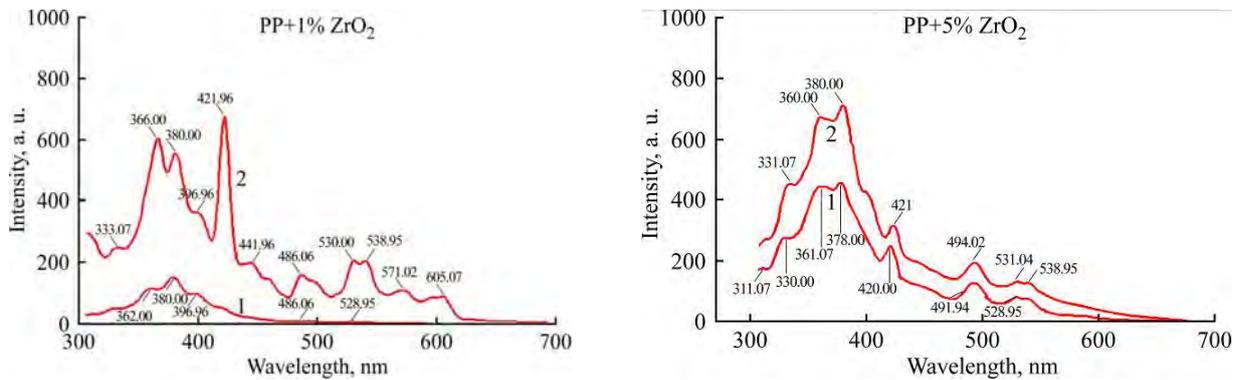


Рис. 3. Спектры люминесценции нанокomпозиции ПП+ZrO₂ при концентрациях 1 и 5% до (1) и после (2) поляризации под действием коронного разряда.

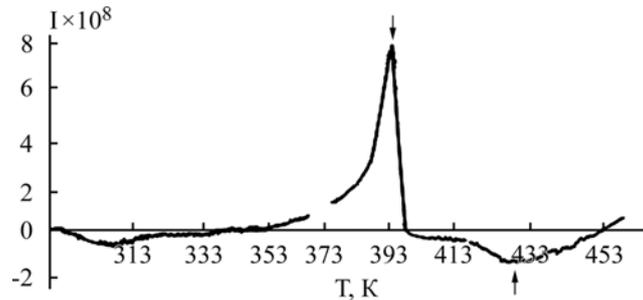


Рис. 4. Кривые ТСД нанокomпозиции ПП+ZrO₂ при концентрации 5% ZrO₂ после поляризации под действием коронного разряда при $T = 313$ К в течение 5 мин.

коронного разряда. Видно, что на поверхности образцов композиции после поляризации происходят структурные изменения. На рис. 2 показана гистограмма значений элементов изображения и среднеквадратичной шероховатости поверхности композиций ПП+ZrO₂. Гистограмма неоднородности поверхности показывает, что после поляризации рельеф композиций становится относительно негладким. Среднеквадратичная шероховатость поверхности композиций для неполяризованных образцов составляет 80–120 нм, а для поляризованных – 40–60 нм, то есть после поляризации происходит измельчение структурных элементов. Также Фурье-анализ свидетельствует, что неоднородности рельефа распределены на поверхности равномерно.

Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПП+ZrO₂ исследованы до и после поляризации под действием коронного разряда при концентрациях ZrO₂ в 1 и 5% объемных содержаниях в диапазоне длин волн 300–700 нм при возбуждении светом с длиной волны 270 нм. На рис. 3 приведены спектры люминесценции нанокomпозиции ПП+ZrO₂ при концентрациях 1 и 5% до (1) и после (2) поляризации под действием коронного разряда. Установлено, что после поляризации увеличивается интенсивность фотолюминесценции, причем это увеличение зависит от концентрации. Поскольку нанокomпозиция является системой, состоящей из двух сильно отличающихся по своим комплексным электрофизическим и физико-механическим свойствам систем, то в

ней вполне возможен процесс межслоевой поляризации. Вероятность развития этих физических процессов существенно зависит от условий поляризации, концентрации и глубины залегания ловушек в полимерной матрице и на границе раздела фаз полимера и наполнителя.

Видно, что закономерности изменения спектра фотолюминесценции нанокomпозиции ПП+ZrO₂ до поляризации одинаковы, то есть изменения наблюдаются при длинах волн 330, 361, 378 и 531 нм. С увеличением концентрации ZrO₂ увеличивается интенсивность люминесценции. После поляризации под действием коронного разряда нанокomпозиций интенсивность люминесценции при всех содержаниях сильно растет.

Для выяснения причин увеличения интенсивности люминесценции методом ТСД изучены величины накопленных зарядов на границе раздела фаз между компонентами нанокomпозиций (рис. 4). Концентрация накопленных зарядов в нанокomпозициях исследована методом ТСД при скорости нагрева 6 гр/мин. Метод термостимулированной деполяризации успешно применяется для исследования зарядовых состояний и релаксационных процессов в диэлектриках [6–8].

По кривым тока ТСД можно определить параметры диполей, электронных или ионных центров захвата носителей заряда. К ним относятся энергия активации, частотный фактор, концентрация. Наиболее просто эти параметры определяются по кривым тока ТСД, полученным в режиме линейного нагрева у объектов, содер-

Величины поверхностной плотности зарядов, накопленных на границе раздела фаз между компонентами нанокomпозиции, величины интенсивности внутреннего поля, инжектированных зарядов и энергий активации

Состав нанокomпозитов	Поверхностная плотность объемных зарядов $\times 10^{-2}$ Кл/м ²	Интенсивность внутреннего локального поля инжектированных зарядов (кВ/см)	Энергия активации (эВ)
ПП+1%ZrO ₂	2,44	356	0,85
ПП+3%ZrO ₂	5,85	418	0,87
ПП+5%ZrO ₂	13,3	458	1,1
ПП+7%ZrO ₂	12,3	380	0,93
ПП+10%ZrO ₂	5,8	340	0,84

жащих один сорт электрически активных центров.

Энергия активации максимума рассчитывалась из кривых ТСД по методу температурного положения максимумов тока ТСД:

$$E = k \frac{T_m (T_m - \Delta T)}{\Delta T}.$$

Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда в процессе поляризации образцов.

Из таблицы видно, что в процессе поляризации накапливается достаточно большое количество электрических зарядов на границе раздела между компонентами нанокomпозиции ПП+ZrO₂. Рассчитаны величины интенсивности локального электрического поля зарядов, способствующих поляризации наночастиц ZrO₂. Накопленные на границе раздела нанокomпозиции заряды меняют межфазные взаимодействия, которые приводят к возбуждению люминесцентных центров в наночастицах, а это увеличивает интенсивность люминесценции в нанокomпозитах.

Из кривых ТСД видно, что наблюдаются два основных максимума при температурах 394 и 430 К, причем знак этих зарядов противоположный, то есть происходит поляризация ответственных гомозарядов и гетерозарядов. Известно, что гомозаряды ответственны за заряды, накопленные на границе раздела между фазами нанокomпозиции, а гетерозаряды – за дипольную поляризацию. Из кривых ТСД рассчитано количество гомозарядов. Установлено, что величина гомозарядов в зависимости от концентрации изменяется с экстремумом, то есть величина гомозарядов получает свое максимальное значение при 5% концентрации наночастиц ZrO₂.

Рассчитаны величины интенсивности внутреннего локального поля гомозарядов и установлено, что за счет приграничных зарядов создается достаточно высокое внутреннее локальное поле при концентрациях 5% ZrO₂ (таблица), под действием которого в нанокomпозитах возбуждаются дополнительные люминес-

центные центры и в результате величина интенсивности люминесценции существенно растет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

АСМ исследование нанокomпозиций ПП+ZrO₂ показало, что после поляризации под действием коронного разряда среднеквадратичная шероховатость поверхности композиций для неполяризованных образцов составляет 80–120 нм, а для поляризованных – 40–60 нм, то есть происходит измельчение структурных элементов. Установлено, что после поляризации увеличивается интенсивность фотoluminesценции, причем увеличение интенсивности зависит от концентрации наночастиц в матрице. Для выяснения причин увеличения интенсивности люминесценции методом ТСД изучены величины накопленных зарядов на границе раздела фаз между компонентами нанокomпозиции. Показано, что в процессе поляризации накапливается на границе раздела между компонентами нанокomпозиции ПП+ZrO₂ достаточно большое количество электрических зарядов. Рассчитана величина интенсивности внутреннего локального поля этих зарядов и установлено, что за счет приграничных зарядов создается достаточно высокое внутреннее локальное поле и под действием этого поля в нанокomпозитах возбуждаются дополнительные люминесцентные центры, в результате чего после поляризации возрастает величина интенсивности люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pomogaylo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Metal Nanoparticles in Polymers*. Publishing House of Chemistry, 2000. 671 p.
2. Wonga Y.T., Ploss B., Or Y.T., Snin F.G. *J Appl Phys*. 2003, **93**(7), 341–345.
3. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Mustafaeva A.Kh. *Russ J Appl Chem+*. 2010, **83**(7), 1324.
4. Ramazanov M.A., Ismayilov A.A., Tagiyev O.B. *Proceedings SPIE*. Washington, USA. 2003, **5257**, 198–201.
5. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. *J Ovonic Res*. 2013, **9**(5), 133–141.

6. Ramazanov M.A., Quseynova A.S. *Optoelectron Adv Mat – Rapid Communications*. 2013, **7**(9–10), 789.
7. Mitra Tulika, Keller J.M., Bajpai R. *Indian J Phys*. 2005, **79**(4), 361–366.
8. Galihanov M.F., Eremeyev D.A., Deberdeev R.Ya. *Mater Sci*. 2003, **9**, 24–29.

Посмунула 16.11.15

Summary

The influence of corona discharge on the structure and photoluminescence properties of nanocomposites based on polypropylene (PP) and zirconium dioxide (ZrO_2) nanoparticles has been studied. It is shown that after the polarization under the influence of corona discharge the room-mean-square (rms) surface roughness of the polarized sample was for 40–60 nm whereas for unpolarized compositions it was 80–120 nm, i.e. the

grinding of the structural element took place. It was found that after the polarization, the intensity of photoluminescence increases depending on the concentration of charges. In order to determine the cause of the increase in the intensity of the luminescence by the thermostimulated depolarization method, the stored charge at the interface between the components of the nanocomposites was studied. It has been shown that the polarization process leads to the accumulation of a sufficiently large amount of electric charges at the interface between the components of the nanocomposite PP + ZrO_2 . The intensity of the internal local field of charges was calculated and it was found that due to the border charges a high internal local field is created. As a result, the luminescence intensity rises when the value of the polarization goes up.

Keyword: photoluminescence, corona discharge, nanocomposite, polypropylene.