

Влияние гамма излучения на фототермолюминесценцию композитов полипропилен-CdS/ZnS

* А. М. Магеррамов, М. А. Нуриев, ** Е. Г. Гаджиева,
Р. С. Исмаилова, А. А. Шукюрова, С. А. Гусейнова

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,
*e-mail: arifm50@yandex.ru, **e-mail: egana.hajjeva@yandex.ru*

Получены образцы полимерных композитов на основе полипропилена (ПП) с различным объемным содержанием бинарного соединения на основе сульфида кадмия и сульфида цинка (CdS/ZnS) и изучена их фотостимулированная УФ-облучением термолюминесценция до и после гамма-облучения. Методом фототермолюминесценции (ФТЛ) установлено, что воздействие γ -радиации при дозах до 100 кГр приводит к увеличению концентрации локальных уровней в области 500–600 нм полупроводникового наполнителя и в межфазном приграничном слое полимер-наполнитель. Показано, что композиты состава ПП (CdS/ZnS) 90 (10 об.%) характеризуются усилением релаксационных процессов при температуре 300 К, что может быть оценено как улучшение эксплуатационных свойств полученных композитов. Методом радиотермолюминесценции (РТЛ) установлено, что введение бинарных люминесцентных соединений CdS/ZnS в ПП приводит к возрастанию интенсивностей пиков РТЛ и ФТЛ.

Ключевые слова: фототермолюминесценция, УФ-облучение, γ -облучение, люминофор, полимерные композиты, люминесценция, наполнитель, запрещенная зона.

УДК 541.1; 532-143

ВВЕДЕНИЕ

Электроактивные свойства многофазных (двух и более) систем на основе полимеров и различных наполнителей определяются наряду с типом связанности, природой наполнителя, а также особенностями протекания в них электронно-ионных, поляризационных процессов в отдельных фазах и на границах раздела фаз. Имеются широкие возможности радиационной модификации полимерных композитов, состоящих из двух и более числа фаз, путем воздействия на них γ - и УФ-излучения [1–3].

Для применения в различных областях опто- и фотоэлектроники необходима разработка новых дешевых протяженных люминесцентных материалов. Классическими люминесцентными материалами являются CdS, ZnS, GaSe, CaGa₂S₄:Eu и др. на их основе. Большая величина ширины запрещенной зоны (для CdS $E_g = 2,42$ эВ, а для ZnS $E_g = 4,27$ эВ [5–7]) и излучательная способность определяют их перспективность в применении в качестве люминофора в различных преобразователях [4–6]. Авторы в работе [7] исследовали химически осажденную пленку CdS, изучив спектральную зависимость коэффициента поглощения параметра Урбаха и определив E_0 из зависимости

$$\alpha_n(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_0),$$

пришли к выводу, что эти пленки имеют разупорядоченную структуру. Край поглощения для аморфных полупроводников и нанокompозитов с различным размером наночастиц тоже не имеет резкой границы и растет экспоненциально с увеличением энергии фотонов и имеет неупорядоченную структуру. Авторами показано, что термический отжиг этих пленок приводит к относительному уменьшению значений параметра E_0 и соответственно к упорядочению структуры [6, 7].

Влияние на люминесцентные свойства полимерных композитов различных внешних факторов (например, солнечной радиации) было исследовано в работах [8–10]. Авторами этих работ показано, что композиции на основе полиамида и нанокристаллов (кластеров) CdS характеризуются изменением ширины запрещенной зоны от концентрации и размера наполнителя. Можно отметить также, что объекты исследования имеют достаточную радиационную стойкость и облучение γ -квантами, позволяющие регулировать и несколько повысить яркость свечения люминофоров на базе ZnS. Но люминесцирующие полимерные композиции на основе этих люминофоров могут отличаться еще и гибкостью при циклических механических погружениях.

В последнее время получены важные результаты по разработке люминесцентных материалов на основе полимеров, наполненных различными

люминофорами [10–14]. У полимерных материалов, наполненных органическими люминофорами, исследованы процессы фотогенерации и рекомбинации носителей зарядов, изучены кинетика накопления и релаксация концентрации электронно-дырочных пар, время жизни и показано, что при комнатной температуре длительность послесвечения τ превышает десятки и сотни секунд [11–15].

Авторы работы [16] исследовали электрические и оптические свойства композитов полимер/Si в зависимости от способа введения наночастиц Si. В качестве матрицы использован карбазол, содержащий полимер – полиэпоксипропилкарбазол. Показано, что карбазол, содержащий полиорганосилоксан, имеющий в мономерном звене атомы C, по своим люминесцентным свойствам аналогичен композитам, диспергированным кремниевыми частицами. В работах [13, 15] изучены фото- и электролюминесцентные свойства полимерных композитов. Установлено отношение между интенсивностями I фото- и электролюминесценции со значением электрического поля E и временем послесвечения τ .

Цель представленной работы – исследование термолюминесценции возбужденных УФ-облучением исходных и модифицированных γ -облучением композитов на основе полипропилена (ПП) с наполнителем бинарной смеси CdS/ZnS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получены образцы полимерных композитов на основе ПП с различными объемными содержаниями люминесцирующих бинарных соединений на основе сульфида кадмия и сульфида цинка (CdS/ZnS) и изучена их фотостимулированная термолюминесценция (ФТЛ). Для расширения фоточувствительных областей термо- и фотолюминесценций в порошкообразный полимер вводилась бинарная смесь CdS и ZnS при соотношении компонентов 50/50 об%. Затем смесь наполнителей смешивалась с порошкообразным ПП при различных содержаниях наполнителя до 50 об%. Средняя дисперсность сульфидов составляла 80–100 нм. Композиты ПП-(CdS/ZnS) в виде пленок толщиной 120 ± 5 мкм были получены путем горячего прессования предварительно смешанных порошков полимера и наполнителя при температуре плавления полимерной матрицы с дальнейшим охлаждением смеси в ледяной воде [17]. Возбуждение люминесценции композита произведено действием лучей ультрафиолетовой лампы ДКСШ-500 при температуре 77 К с расстояния $\sim 0,2$ м. Спектры фотолюминесценции исходных и γ -облученных композитов

были получены с помощью термолюминографа ТЛГ-69М (на базе ФЭУ-51) [18]. Облучение произведено на установке МРХ- γ -25М от источника Co^{60} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ спектров термолюминесценции (ТЛ) фотостимулированных УФ-облучением образцов чистого полимера – полипропилена, прессованных таблеток из бинарного соединения на основе CdS/ZnS и композитов ПП-(CdS/ZnS). Было рассмотрено влияние предварительного γ -облучения на фотолюминесцирующие свойства этих композитов.

На рис. 1 показаны спектры фототермолюминесценции исходного полимера, наполнителя – люминофора и композитов на их основе с различным содержанием наполнителя. Видно, что спектр наполнителя люминофора имеет три максимума и плечо (кривая 1) при температурах (150 ± 5) К, (230 ± 5) К, (300 ± 5) К и (360 ± 5) К, которые с некоторыми погрешностями повторяются и при спектрах ФТЛ для композитов ПП-(CdS/ZnS) на его основе. Видно, что увеличение содержания наполнителя сопровождается ростом интенсивности свечения люминесценции композитов. Относительно высокое значение интенсивности люминесценции наблюдается у второго максимума при температуре (230 ± 5) К. Положение данного пика соответствует β -переходу в ПП [12, 18]. Большой практический интерес представляет третий максимум, наблюдаемый при температуре ~ 300 К. Надо отметить, что при изучении температурных положений, уширений и интенсивности β -перехода в радиотермолюминесцентных (РТЛ) спектрах полиолефинов можно судить об релаксационном характере данного структурного перехода. Для индивидуальных полимеров обычно этот переход на кривых РТЛ наблюдается с меньшей интенсивностью [13, 17, 18]. Путем создания композиций ПП-(CdS/ZnS) можно усилить интенсивность данного β -перехода в ПП и использовать менее энергоемкие процедуры УФ-фотовозбуждения в композитах. В индивидуальном виде CdS обычно кристаллизуется в конформационной форме α -CdS. Облучение γ -квантами при дозах до 10^7 рад, по видимому, приводит к дополнительному росту кристаллитов CdS/ZnS и спектральному распределению фотопроводимости [9–11]. При этом максимальная оптическая поглощения для композиций на основе полиэтилена низкой плотности и наночастиц CdS (95/5 об%) с размером $4,9 \div 6,2$ нм находится в диапазоне 500–590 нм [9]. Использование бинарных смесей CdS/ZnS позволяет расширить область спектральной чувствительности композиций до 490–680 нм (рис. 3б). Добавка ZnS может

усилить процессы кластеризации в смеси ПП-(CdS/ZnS), и полученный композит будет проявлять относительно высокие люминесцирующие свойства при комнатной температуре (~ 300 К).

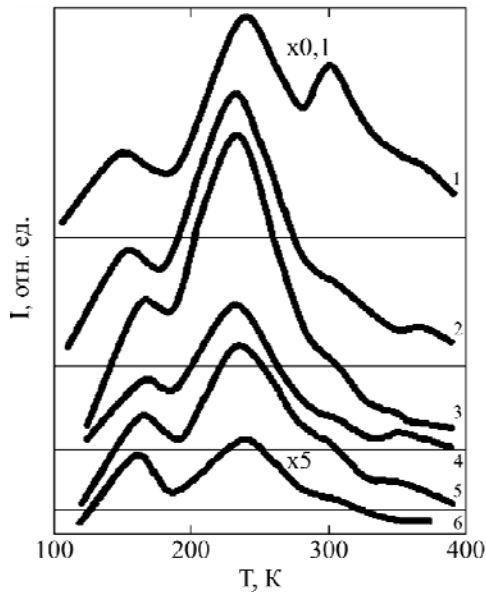


Рис. 1. Спектры ФТЛ исходного полипропилена, наполнителя – люминофора и композитов на их основе: 1 – CdS/ZnS; 2 – 50 об% CdS/ZnS; 3 – 30 об% CdS/ZnS; 4 – 10 об% CdS/ZnS; 5 – 1 об% CdS/ZnS; 6 – ПП.

Как было отмечено, спектры ФТЛ образцов композитов по температурному расположению максимумов повторяют максимумы наполнителя. Это говорит о том, что максимумы являются результатом возбуждения люминесценций наполнителя в композите. Увеличение интенсивности свечения с увеличением содержания CdS/ZnS до 50% позволяет утверждать, что возбуждение и свечение скорее всего происходят на тонкой, поверхностной прослойке композита.

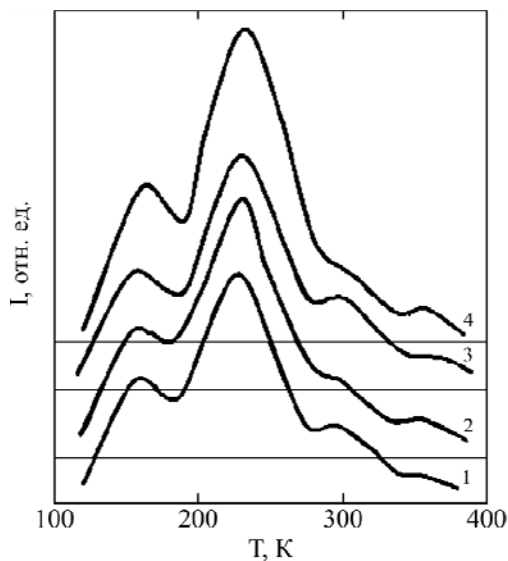


Рис. 2. Спектры ФТЛ исходного и γ -облученного при различных дозах композитов ПП-10 об% (CdS/ZnS); 1 – 10 кГр; 2 – 30 кГр; 3 – 50 кГр; 4 – исходный необлученный.

На рис. 2 показаны спектры фотостимулированной ТЛ предварительно облученных при различных дозах образцов композитов ПП-10% (CdS/ZnS), а в таблице представлены количественные данные, соответствующие амплитудному значению каждого максимума в отдельности.

Амплитудные значения максимумов ФТЛ исходного и γ -облученного при различных дозах композитов ПП-10% (CdS/ZnS)

$D_{обл.}$, кГр	I мак-симум	II мак-симум	III мак-симум	IV мак-симум
0	140	280	64	32
10	110	200	68	24
50	116	230	70	34
100	102	204	80	26

Как видно из ФТЛ спектров и таблицы, увеличение предварительной дозы облучения по-разному влияет на интенсивность максимумов свечения. Амплитудные значения первого и второго максимумов уменьшаются с увеличением дозы облучения, а значение, соответствующее третьему максимуму, с увеличением дозы облучения, наоборот, увеличивается, а для плеча спектра при температурах более 350 К эти значения почти не изменяются.

Для изучения спектрального состава излучений ФТЛ γ -облученных композитов ПП-(CdS/ZnS) были получены спектральные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) полимера и композита на его основе. На рис. 3а приведены спектральные характеристики пленок ПП (кривая 1) и образцов композитов ПП-(CdS/ZnS) при соотношении компонентов 90/10 об.% (кривая 2). Видно, что чистый ПП имеет слабое свечение, а добавка люминофора приводит к ярко выраженному интенсивному свечению в области 500–580 нм (кривая 2). Для выяснения природы наблюдаемых спектров люминесценции были проведены сравнения спектральных зависимостей композитов с соответствующими компонентами наполнителя. Для этого использованы спектральные зависимости фотопроводимости в области 450–700 нм для CdS и ZnS в отдельности (рис. 3б) [19–21].

Видно, что спектр люминесценции CdS имеет максимум при ~ 500 нм (кривая 1), а ZnS – максимумы при ~ 520 и 670 нм (кривая 2) соответственно. Сравнения спектров на рис. 3а,б показывают, что спектры фотолюминесценции УФ-возбужденных образцов композитов являются более выраженными. Интенсивность и полуширина, а также их местоположение могут служить мерой эффективности данной композиции.

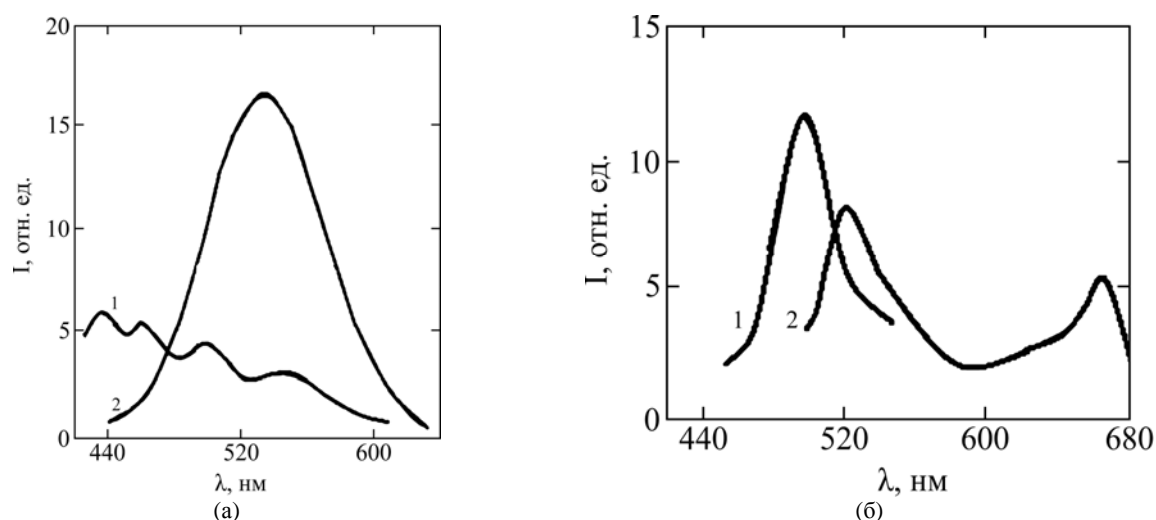


Рис. 3. Спектральные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) (а) полимера (1) и композита ПП-10 об% CdS (2); отдельных компонентов сульфидов (б) – CdS (1) и ZnS (2).

Таким образом, на основе полученных данных можно сказать, что предварительное воздействие γ -облучения на композиты ПП-(CdS/ZnS) приводит к увеличению концентрации локальных уровней в запрещенной зоне полупроводникового наполнителя и в межфазном приграничном слое полимера с наполнителем, соответствующей релаксационному процессу, происходящему при температуре 300 К. А это может быть связано с глубокими уровнями захвата, созданными облучением, и данные изменения могут служить мерой улучшения эксплуатационных свойств полученных материалов.

Из приведенных в таблице данных и спектров РТЛ и ФТЛ γ -облученных образцов ПП-(CdS/ZnS) можно заключить, что есть возможность улучшения люминесцентных свойств композитов полимера и бинарных соединений люминофоров, а также способы их модификаций действием γ -облучения. При этом эффективное воздействие γ -радиации наблюдается для максимума, соответствующего комнатной температуре (~ 300 К), что может быть связано глубокими уровнями захвата, созданными гамма-облучением. Эти данные оценены как фактор улучшения эксплуатационных свойств полученных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы спектры ФТЛ композитов ПП-(CdS/ZnS) до и после облучения, спектральные зависимости фотопроводимости компонентов наполнителя и выявлены особенности этих зависимостей. Добавка бинарных люминофоров в ПП расширяет спектрально-чувствительную область до 490–680 нм.

2. Установлено, что предварительное воздействие γ -радиации до 100 кГр приводит к росту интенсивности β -максимума свечения, наблюдаемого для максимума при комнатной температуре (~ 300 К). Оптимальная фоточувствительность композитов ПП-(CdS/ZnS) наблюдается при составе 90/10 об.% компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко В.П. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Киев, Наукова думка, 1986. 176 с.
2. Gordienko V.P., Dmitriev Yu.A. *Polym Degrad Stab.* 1996, **53**(1), 79-87.
3. Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Исмаилова Р.С., Гаджиева Е.Г. *Тезисы докладов 9-й Международной Конференции «Ядерная и радиационная физика»*. г. Алматы, Казахстан, 23–27 сентября 2013 г., с. 26–27.
4. Maharramov A.M., Nuruyev M.A., Shukurova A.A., Nuriyev S.M. *J Radiat Res.* 2015, **2**(1), 18–25.
5. Груздков Ю.А., Савинков Е.Н., Коломейчук В.Н., Пармон В.Н. *Химическая физика*. 1998, **7**(9), 1222–1230.
6. Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Годовский Д.Ю. и др. *Письма в ЖЭТФ*. 1995, **62**(4), 344–348.
7. Гаврилов С.А., Шерченков А.А., Апальков А.Б., Кравченко Д.А. *Российские нанотехнологии*. 2006, **1**(1–2), 228–232.
8. Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Косяченко Л.А., Кокин С.М. *Электролюминесцентные источники света*. Под редакцией И.К. Верещагина М.: Энергоатомиздат, 1990. 168 с.
9. Кульбацкий Д.М., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Подвиγάλкин В.Я. *Оптика и спектроскопия*. 2009, **106**(5), 780–784.
10. Сычев М.М., Комаров Е.В., Григорьев Л.В. и др. *ФТП*. 2006, **40**(9), 1042–1046.

11. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. *Письма в ЖТФ*. 2002, **28**(11), 84–90.
12. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., и др. *ВМС*. 2002, (8), 1347–1352.
13. Magerramov A.M., Kerimov M.K., Huseynova S.A., Nuriev M.A. *Abstracts of 40th International Symposium on Macromolecules “ Macro-2004”*. France, Paris, 2004. p. 333.
14. Гордиенко В.П., Вапиро Ю.М., Ковалева Г.Н. *Пластические массы*. 2008, (4), 6-8.
15. Керимов М.К., Магеррамов А.М., Гаджиева Е.Г., Нуриев М.А. *Тезисы докладов VI Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по нефтехимии, посвященной 100-летию акад. Ю.Г. Мамедалиева*. Азербайджан, Баку, 2005. с. 144.
16. Алешин А.Н., Александров Е.Л., Щербаков И.П. *ФТТ*. 2008, **50**(5), 931–935.
17. Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 327 с.
18. Кулешов И.В., Никольский В.Г. *Радиотермолюминесценция полимеров*. М.: Химия, 1991. 128 с.
19. Киселев В.Ф. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках*. М.: Наука, 1970. 399 с.
20. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. *Пластические массы*. 2014, (5–6), 9–13.
21. Nada K. Abbas, Khalid T.Al-Rasoul, Zainb J. Shanan. *Int J Electrochem Sci*. 2013, **8**, 3049–3056.

Поступила 16.12.16

Summary

Samples of polymer composites based on polypropylene (PP) with different volume content of binary compounds based on cadmium sulfide and zinc sulfide (CdS/ZnS) were formed and their thermo-luminescence photo-stimulated by ultraviolet (UV) irradiation before and after gamma radiation. The films from PP-(CdS/ZnS) composites with a thickness of $120 \pm \mu\text{m}$ were obtained by hot pressing of pre-mixed powders of polymer and filler at the melting temperature of the polymer matrix and further cooling of the mixture in ice water. A comparative analysis of the spectra of thermoluminescence and photostimulated PP-(CdS/ZnS) composites by UV-irradiation was carried out. The thermoluminescence excited by the UV-irradiation and the modified original γ -irradiation of the composites based on PP filled with binary compound CdS/ZnS was in the focus of attention.

Keywords: photo-thermoluminescence, UV-irradiation, γ -radiation, phosphor, polymer composites, luminescence, filler, forbidden zone.