

Исследования спектров флуоресценции и диэлектрических свойств композитов *ПЭВП + x об.% TlGaSe₂*

Э. М. Годжаев^a, Н. С. Набиев^b, Ш. А. Зейналов^a,
С. С. Османова^a, Э. А. Аллахяров^a, А. Г. Гасанова^a

^aАзербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ-1000, Республика Азербайджан, e-mail: geldar-04@mail.ru

^bБакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан, e-mail: nagif12@yahoo.com

Излагаются результаты исследования спектров флуоресценции композитных материалов *ПЭ + x об.% TlGaSe₂* ($x = 0; 1; 5; 10; 20$) в интервале длин волн 400–600 нм. Обнаружен эффект флуоресценции и выявлено, что между составом композита и спектром флуоресценции существует качественная взаимосвязь, зависящая от длины волны. Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композитов *ПЭВП + x об.% TlGaSe₂* ($x = 0; 1; 3; 5; 7; 10$) в температурном интервале 300–500 К.

Ключевые слова: спектр флуоресценции *ПЭВП + x об.% TlGaSe₂*, нанокompозиты на основе *ПЭ + x об.% TlGaSe₂*, частотные зависимости диэлектрической проницаемости.

УДК 541.64

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое научно-практическое значение имеют исследования, направленные на получение композитов нового состава на основе полиэтилена с полупроводниковой добавкой [1–4], изучение рельефа поверхности атомно-силовым микроскопом, а также диэлектрических свойств композиций [5]. Введение наполнителей неорганической природы в полимерную матрицу – универсальный способ модификаций полимеров. В этом аспекте для расширения области их применения в полиэтилен высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП) впервые в качестве наполнителей вводили трехкомпонентные полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{III}X_2^{VI}$ (где A^{III} -Tl, B^{III} -In, Ga, X^{VI} -Se, Te) и твердые растворы на их основе. Это вызвано тем, что данные фазы имеют своеобразную кристаллическую и зонную структуры, являются перспективными материалами в видимой и инфракрасной областях спектра, обладают рекордной тензочувствительностью и переключающимися свойствами с памятью [6–9]. Уникальные свойства тройных соединений типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ заключаются в том, что под влиянием электромагнитных и акустических волн, в зависимости от механической деформации, материала контактов, температуры окружающей среды, параметры фото- и тензоэлементов, а также переключателей на их основе управляются в нужном направлении. Композиты с наполнителями соединений вышеуказанного типа могут иметь

особые свойства: физико-механические (эластичность, податливость, теплостойкость и т.п.), электрофизические (электропроводность с переключением, диэлектрические, аддитивные свойства), электроактивные (тензо-, пирочувствительность), электролюминесцентные. Эти исследования показали, что время жизни данных композитов в 12, 30, 50 раз превышает время жизни чистого полиэтилена и они являются ценными материалами [10, 11].

Кроме того, для изучения свойств данных образцов, влияющих на измеряемые параметры, применяют высокочувствительный флуоресцентный метод. Спектры люминесценции полупроводников дают ценную информацию о зонном строении и электронных свойствах. Они широко используются в исследованиях оптических свойств полупроводниковых наночастиц.

Цель настоящей работы – исследование спектров флуоресценции и диэлектрических свойств композитных материалов *ПЭ + TlGaSe₂*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования люминесцентных свойств нанокompозитов на основе *ПЭ + TlGaSe₂* проводились с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse производства фирмы Varian. Принципиальное устройство и рабочие элементы прибора приведены на схеме (рис. 1).

В качестве источника излучения используется ксеноновая лампа, работающая в импульсном режиме, с шириной импульса 2 мкс, мощностью 75 кВт. Оба монохроматора обладают высоко-

скоростными сканирующими способностями. Значит, для определения полного спектра достаточно 3 сек.

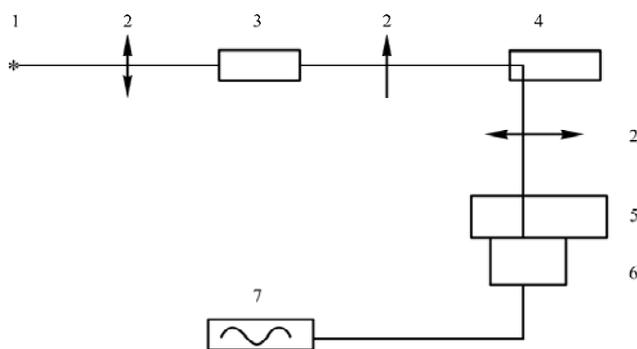


Рис. 1. Схема прибора спектрофлуориметра: 1 – источник; 2 – линзы; 3 – монохроматор возбуждения; 4 – кювета для помещения образца; 5 – монохроматор для излученного света; 6 – фотоумножитель; 7 – регистрирующее устройство.

С помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse в интервале длин волн 200–900 нм наблюдаются явления флуоресценции и фосфоресценции. Изменяя ширину щели пропускания от 1,5 до 20 нм, можно управлять интенсивностью сигнала, входящего в оптическую систему. Все измерения проводятся в автоматизированном режиме. Служебные программы позволяют выбирать различные режимы измерений и контролировать при этом рабочие элементы.

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ композиций $PE + x \text{ об.}\% TiGaSe_2$ проводились с помощью автоматического моста Е8-4 (на частоте 1 кГц в интервале температур 300–500 К) на установке, аналогичной установке для исследования токов ТСД [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерным свойством спектра флуоресценции (СФ) является высокая разрешающая способность, сопровождающаяся процессами, связанными с химическим составом образца, элементами строения и другими динамическими изменениями. СФ-обладает достаточно коротким диапазоном времени, так как через 10^{-8} сек после поглощения света начинается флуоресценция. За этот промежуток времени все процессы, совершающиеся на молекулярном уровне, безызлучательные переносы энергии, а также обмен зарядов и энергий между компонентами находят свое отражение в спектрах флуоресценции. Поэтому СФ очень удобны при наблюдении результатов кратковременных динамических процессов, при изучении статического состава и свойств строения, а также процессов, которые выявляются с помощью светового сигнала.

Обнаруженные в видимой области узкие полосы люминесценции зависят от размеров полупроводниковых наночастиц, и, анализируя эту зависимость, можно определить влияние (или воздействие) размеров наночастиц на оптические и электрические свойства нанокомпозитов.

Результаты исследования спектров флуоресценции композитов $PE + x \text{ об.}\% TiGaSe_2$ ($x = 0; 1; 5; 10; 20$) представлены на рис. 2–6. На рис. 2 показан спектр возбуждения чистого полиэтилена высокой плотности при длине волны 380 нм. Спектры сняты при ширине щели 2,5 нм. Как видно, при длинах волн 422,00; 485,97; 518,25 нм наблюдаются пики спектров возбуждения для чистой матрицы. Наибольший пик имеет место при сигнале возбуждения длиной волны 422,00 нм. Интенсивность пика, присущая длине волны 518,25 нм, больше, чем интенсивность пика при 485,97 нм.

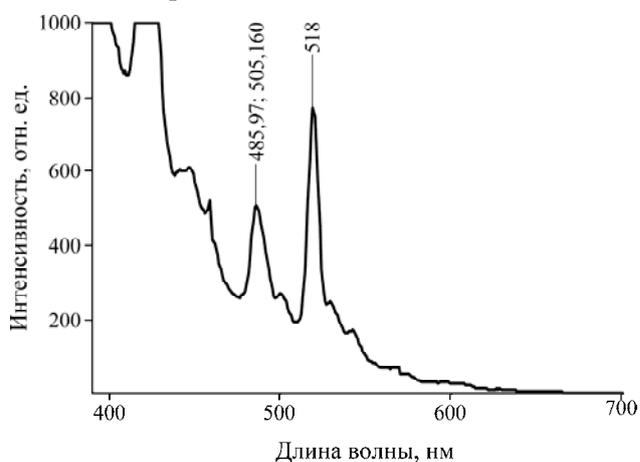


Рис. 2. Спектр флуоресценции чистого ПЭВП.

Спектр флуоресценции композита $PE + 1 \text{ об.}\% TiGaSe_2$ показан на рис. 3. В данном составе наблюдаются максимумы при длинах волн 422,00, 485,05 и 518,25 нм.

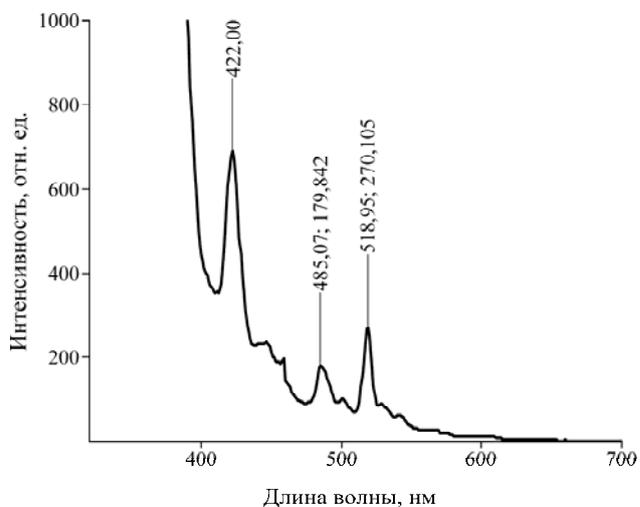


Рис. 3. Спектр флуоресценции $PE + 1\% TiGaSe_2$ при длине волны 380 нм.

На рис. 4 наблюдается аналогичный спектр композита $PE + 5 \text{ об.}\% TiGaSe_2$, и при длине

волны, равной 422 нм, имеет место удвоение максимума в отличие от чистого полиэтилена и композита $ПЭ + 1 \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$, где обнаруживается один максимум. В областях длин волн, равных 412,84 нм, обнаружены два максимума, в областях длин волн 485,97 и 524,92 нм – другие максимумы.

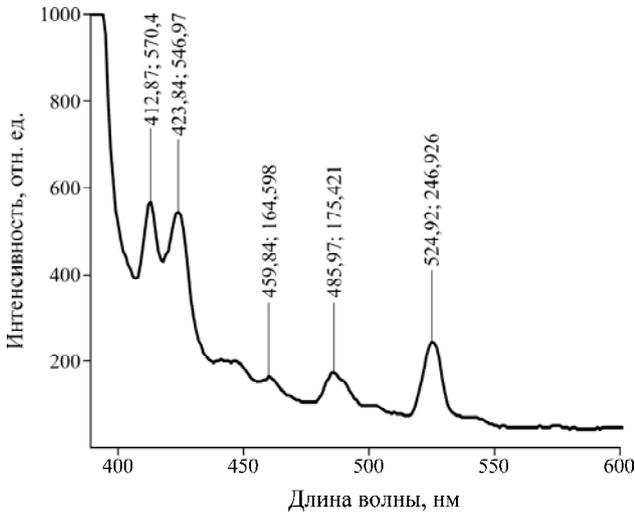


Рис. 4. Спектр флуоресценции $ПЭВП + 5 \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$ при длине волны 384 нм.

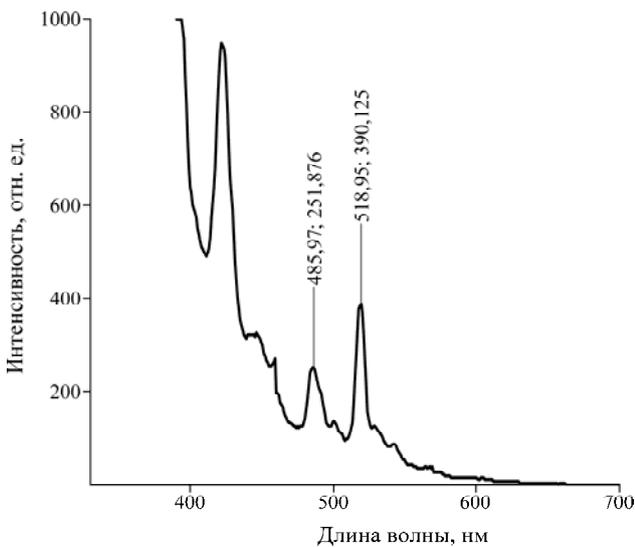


Рис. 5. Спектр флуоресценции $ПЭВП + 10 \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$ при длине волны 380 нм.

Спектры для состава $ПЭ + 10 \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$ представлены на рис. 5. Как видно, при длинах волн 422; 485,97 и 518,95 нм наблюдаются три максимума. Эти же три максимума обнаруживаются и в композите $ПЭ + 20 \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$ при длинах волн 422; 485,07 и 518,05 нм (рис. 6).

Итак, исследованы спектры флуоресценции образцов $ПЭВП + x \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$ в интервале длин волн 400–600 нм, и выявлено, что данные материалы могут широко применяться в многофункциональных электронных устройствах и использоваться как композиты с новыми составами [10, 11].

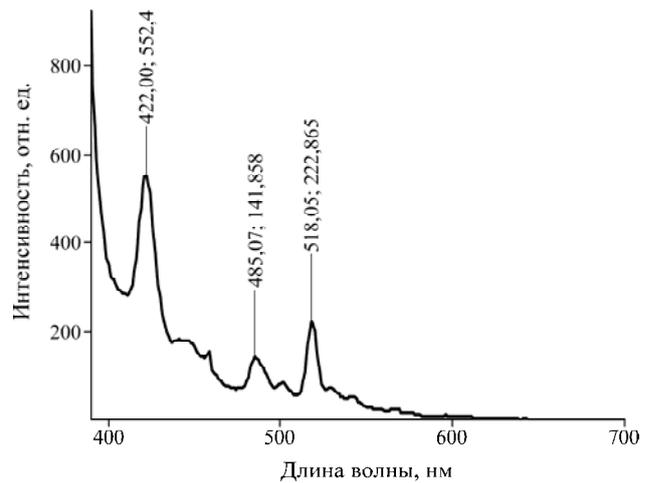


Рис. 6. Спектр флуоресценции $ПЭВП + 20 \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$ при длине волны 380 нм.

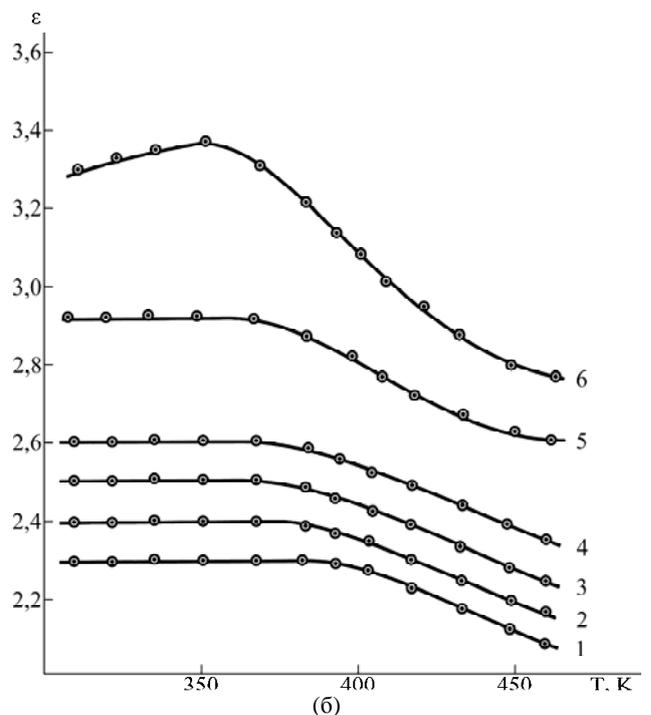
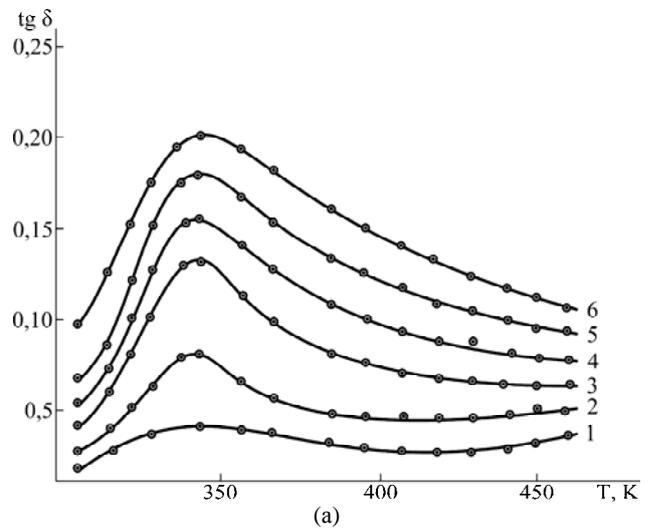


Рис. 7. Температурные зависимости тангенса угла потерь (а) и диэлектрической проницаемости (б) композитов $ПЭВП + x \text{ об.}\% \text{TiGaSe}_2$, где 1 – $x = 0$; 2 – $x = 1$; 3 – $x = 3$; 4 – $x = 5$; 5 – $x = 7$; 6 – $x = 10$.

Отметим, что эффекты, наблюдаемые в спектре флуоресценции в композиционных материалах $x = 0 + 20 \text{ об.}\% \text{ TlGaSe}_2$, аналогичны, за исключением композита $\text{ПЭ} + 5 \text{ об.}\% \text{ TlGaSe}_2$, и интенсивности, обнаруженные при различных длинах волн, могут управляться количеством наполнителя TlGaSe_2 .

Раздвоение пика в композите $\text{ПЭ} + 5 \text{ об.}\% \text{ TlGaSe}_2$ может быть связано с неопределенными происхождениями дефектов внутри образца.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ были исследованы в работе [5].

Как известно, диэлектрическая проницаемость является одним из фундаментальных физических параметров. Она позволяет получить ценную информацию и характеризует свойства приборов и материалов, обусловленные взаимодействием вещество–поле. В работе исследованы диэлектрические свойства полученных электретных материалов на основе $\text{ПЭВП} + x \text{ об.}\% \text{ TlGaSe}_2$ ($x = 0; 1; 3; 5; 7; 10$) в температурном интервале 300–500 К.

Результаты исследования $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ приводятся на рис. 7. Из рисунка следует, что с повышением температуры до 340К $\text{tg}\delta$ увеличивается, а с дальнейшим ростом температуры уменьшается, что характерно для всех исследованных композиций.

Отметим, что при температурах $T > 300\text{К}$ диэлектрические потери связаны преимущественно с ориентацией диполей за счет перемещения или поворотов сегментов макромолекул, то есть при $T > 300\text{К}$ в основном проявляются дипольно-сегментальные диэлектрические потери. В рассмотренном случае, вероятно, в боковой цепи композиций не содержатся полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разное время релаксации, так как на зависимости $\text{tg}\delta(T)$ наблюдается только один максимум. На рис. 7б приводится зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Видно, что при значениях наполнителя ($0 \leq x \leq 7$) об.% TlGaSe_2 $\varepsilon(T)$ в температурном интервале 300–370К остается постоянной, а в дальнейшем уменьшается. Такое изменение $\varepsilon(T)$ следует из выражения

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{cn} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2},$$

где ε_{cn} – статическая диэлектрическая проницаемость; ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; τ – время релаксации. Из уравнения видно, что если $\omega\tau \ll 1$, то $\varepsilon = \varepsilon_{cn} - \varepsilon_{\infty}$. Отметим, что температурная зависимость $\varepsilon(T)$

обусловлена зависимостью τ от температуры. Это выражается формулой Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{RT}\right).$$

Здесь τ_0 – период колебаний диполей вблизи положения равновесия; ε_a – энергия активации процесса переориентации молекулы. Изменения $\varepsilon(T)$ для исследованных композитов интерпретируют следующим образом. При низких температурах τ настолько велико, что даже при небольшой частоте поля диполи не в состоянии отреагировать на его изменение, поэтому $\varepsilon = \varepsilon_{\infty}$. С ростом температуры возрастает подвижность диполей, ориентационная составляющая поляризации начинает возрастать и зависимость $\varepsilon(T)$ имеет перегиб. Иными словами, система дает «упругий» или «неупругий» электрический отклик на приложение поля. Отметим, что с увеличением объемного процента наполнителя по величине увеличивается как диэлектрическая проницаемость, так и диэлектрическая потеря композиций $\text{ПЭ} + \text{TlGaSe}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахьяров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем TlInSe_2 . *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 84–88.
2. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем TlInSe_2 . *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(6), 66–71.
3. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Велиев И.А., Сафарова С.И. Коронозлектреты на основе композитов полипропилена, диспергированных полупроводниковым наполнителем $\text{Tl}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Se}_2$. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(2), 84–88.
4. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Зейналов Ш.А., Османова С.С., Аллахьяров Э.А. Коронозлектреты на основе композитов полиэтилен высокой плотности с полупроводниковым наполнителем TlGaSe_2 . *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(6), 91–96.
5. Мамедов Г.А., Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Зейналов Ш.А. Исследование рельефа поверхности атомно-силовым методом и диэлектрических свойств композиций полиэтилена высокой плотности и добавок TlGaSe_2 . *Электронная обработка материалов*. 2011, **47**(6), 94–98.
6. Orudzhev G., Mamedov N., Uchici H., Yamamoto N., Iida S., Gojaev E., Toyota H., Hashimzade F. Band Structure and Optical Function of Ternary Chain TlInSe_2 . *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2003, **64**, 1703.
7. Orudzhev G., Shim Y., Wakita K., Mamedov N., Jafarova S., Hashimzade F. Linearized Augmented

- Plane Wave Band Structure Calculations and Dielectric Function of Layered TlGaSe_2 . *Jap. J. of Applied Physics*. 2008, **47**(10), 1003–1009.
8. Mimura K., Wakita K., Arita M., Mamedov N., Orudzhiev G., Taguchi Y., Ichikawa K., Namatane H., Taniguichi M. *J. Angle-resolved Photoemission Study of Quasi-one Dimensional TlInSe_2* . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2007, **156**, 379.
9. Годжаев Э.М., Пашаев А.М., Агаева С.Х., Гюльмамедов К.С. *Метод регулирования чувствительности тензопереключателей*. Патент. № I 2008 0195, 28.07.2006.
10. Годжаев Э.М., Османова С.С., Аллахъяров Э.А., Нуриев М.А. *Композиционный материал для короноэлектретов*. Патент № I 2008 0083, Баку, 2008.
11. Годжаев Э.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. *Композиционный материал для электрета*. Патент № I 2010 0049, Баку, 07.06.2010.

Поступила 16.02.12

Summary

This paper presents the results of the study of fluorescence spectra of composite materials PE + x vol. % TlGaSe_2 ($x = 0; 1; 5; 10; 20$) in the wavelength range of 400–600 nm. The effect of fluorescence is spotted. It was found out that between the formula of the composite and the fluorescence spectrum there is a qualitative relationship, depending on the wavelength. Under study are also temperature dependences of the dielectric constant and dielectric loss tangent of composites PEHD + x vol. % TlGaSe_2 ($x = 0; 1; 3; 5; 7; 10$) in the temperature range of 300–500 K.

Keywords: fluorescence range PEHD + x vol.% TlGaSe_2 , nanocomposites on a basis of PE + x vol. % of TlGaSe_2 , frequency dependences of dielectric permeability.