

Исследование морфологии и фотолюминесцентных свойств композитов на основе поливинилиденфторида и комплекса европия EuR_{29}

М. А. Рамазанов^а, А. Р. Садыгова^б, Ф. В. Гаджиева^а

^аБакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика,
e-mail: nanomaterials@bsu.az, tamed_r50@mail.ru

^бИнститут физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика

Приведены результаты исследования морфологии и фотолюминесцентных свойств композитов на основе поливинилиденфторида и комплекса европия EuR_{29} . Установлено, что с увеличением концентрации комплекса европия в ПВДФ изменяется морфология, то есть на поверхности образцов меняются структурные элементы. Показано, что при высоких содержаниях EuR_{29} происходит измельчение структурных элементов композиций. Исследование фотолюминесцентных свойств композиции ПВДФ+ EuR_{29} показало, что с увеличением концентрации EuR_{29} появляются новые максимумы при длине волн 492, 502, 533 нм, связанные с комплексом европия.

Ключевые слова: композиционные структуры, поливинилиденфторид, комплекс европия, фотолюминесценция.

УДК 537.226.83

ВВЕДЕНИЕ

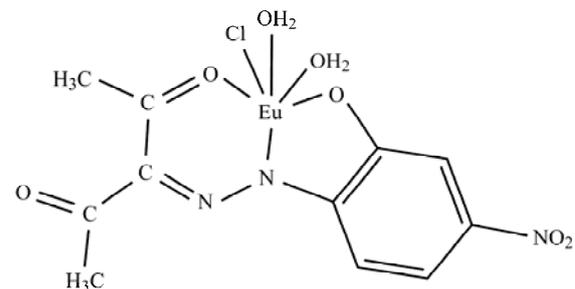
При выполнении определенных условий органические полимеры становятся перспективными материалами для фотоники и лазерной оптики. Реализация лазерного эффекта и передача светового сигнала по пластиковым волокнам могут осуществляться только в полимерах с высокой прозрачностью и стабильностью к действию света в заданном диапазоне длин волн [1, 2]. Прозрачность любого материала зависит не только от спектра поглощения, химического строения и состава, наличия посторонних примесей, но и от его способности рассеивать свет. Именно из-за значительно большей опалесценции (по сравнению с неорганическими стеклами) полимеры находят ограниченное применение в волоконной оптике и оптических системах формирования изображения высокого разрешения. Поиск новых полимерных матриц, легированных редкоземельными примесями и способных удовлетворять самым разным требованиям в зависимости от их применения, остается одной из главных задач современной оптоэлектроники и сенсорной техники. Для целого ряда практических применений данных материалов можно использовать яркую люминесценцию ионов Eu^{3+} , возникающую при возбуждении $5D_0 \rightarrow 7F_j$ -перехода в красной области спектра [3–7]. В то же время в данной ситуации важно изучить механизмы релаксации энергии возбуждающего излучения и роль матрицы в этих процессах, чтобы затем целена-

правленно использовать люминесцентные свойства полученного материала. Рассмотрение этих вопросов, несомненно, представляет фундаментальный интерес, поскольку затрагивает проблему механизмов излучательной и безызлучательной релаксации энергии в металлоорганических комплексах, которые при этом сами могут находиться в химическом контакте с элементами полимерной матрицы (например, с оборванными связями, ОН-группами и т.д.) [8–9].

Цель настоящей работы – получение новых композитных материалов на основе поливинилиденфторида и комплекса европия EuR_{29} , исследование их морфологии и формирование фотолюминесценции в данных композитах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе были изучены морфология и фотолюминесцентные свойства композитов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и комплекса европия EuR_{29} . Химическая структура комплекса европия показана ниже:



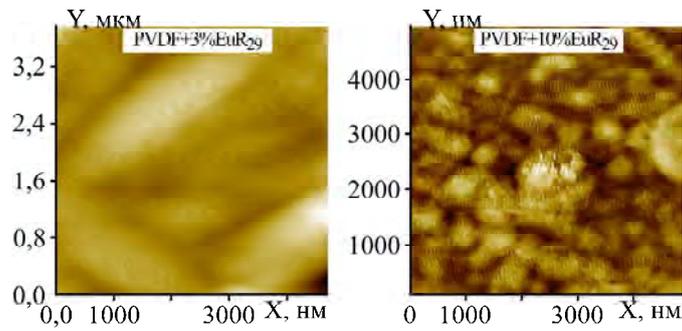


Рис. 1. АСМ изображения композитов ПВДФ+EuR₂₉, полученных при различных концентрациях EuR₂₉.

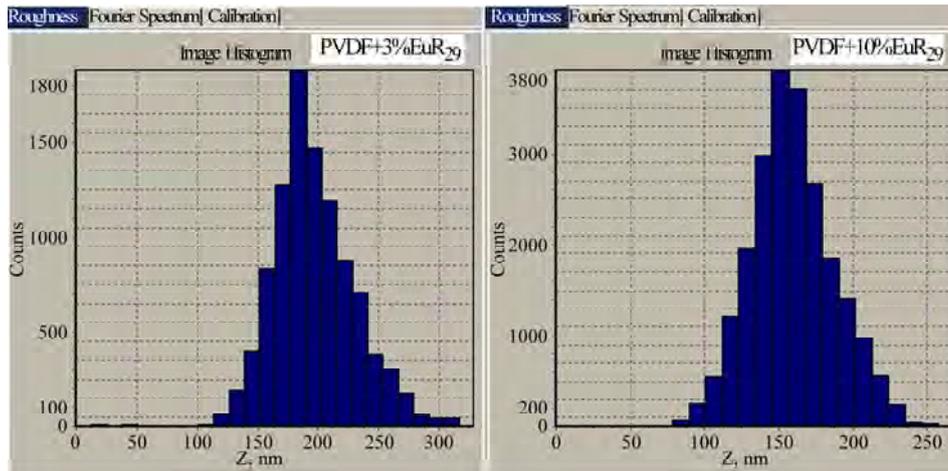


Рис. 2. Анализ свойств поверхности и гистограмма значений элементов изображений композитов ПВДФ+EuR₂₉, полученных при различных концентрациях EuR₂₉.

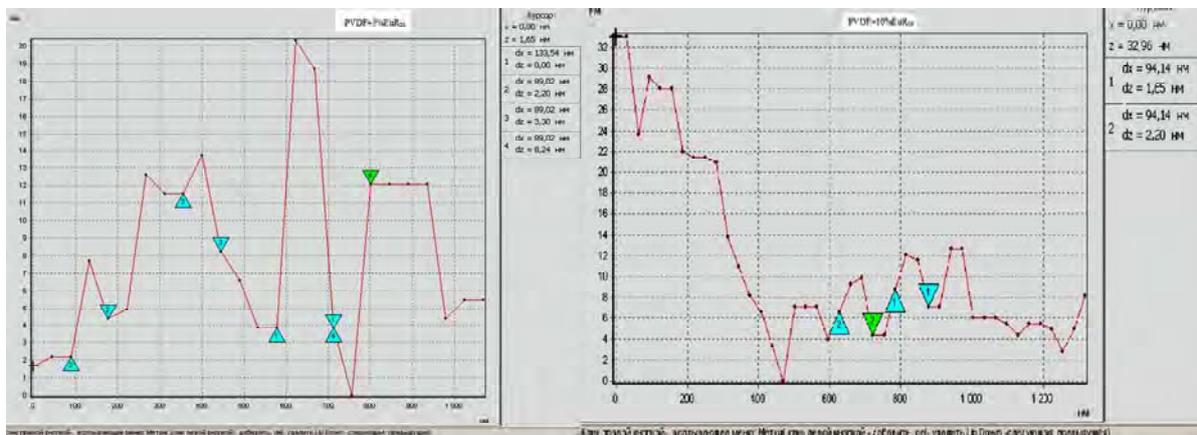


Рис. 3. Размеры структурных элементов в полимерном композите ПВДФ+EuR₂₉.

Были изготовлены смеси порошков ПВДФ и EuR₂₉ в разных соотношениях компонентов. Затем из этих смесей методом горячего прессования (при температуре плавления полимерной матрицы и под давлением 15 МПа) в течение 10 мин получили композиты ПВДФ+EuR₂₉ в виде пленок. Изготовленные пленки помещали в смесь лёд-вода и охлаждали со скоростью 30 град/мин. Спектры флуоресценции исследовались на спектрофлуориметре марки Cary Eclipse. Рельефы образцов композитов ПВДФ+EuR₂₉, полученных при различных объемных содержаниях комплекса европия методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), изучались на

приборе марки Integra Prima. Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены АСМ изображения композитов ПВДФ+EuR₂₉, полученных в режимах лёд-вода со скоростью охлаждения 30 град/мин. Согласно АСМ исследованию рельефа образцов композитов ПВДФ+EuR₂₉, полученных при различных концентрациях EuR₂₉, на поверхности образцов меняются структурные элементы композитов. Так при высоких содержаниях EuR₂₉ происходит измельчение структурных элементов. На рис. 2 показаны анализ свойств поверхности и

гистограмма значений элементов изображений композитов ПВДФ+EuR₂₉, полученных при различных концентрациях EuR₂₉. Так, среднеквадратичная шероховатость поверхности композиций ПВДФ+EuR₂₉ в зависимости от концентрации меняется, то есть для образцов ПВДФ+3%EuR₂₉ она составляет 150–220 нм, а для образцов ПВДФ+10% EuR₂₉ – 140–180 нм.

Размеры структурных элементов в полимерном композите ПВДФ+EuR₂₉ изучены с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа и приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что размеры структурных элементов в полимерном композите ПВДФ+EuR₂₉, полученном при различных концентрациях комплекса ПВДФ+3%EuR₂₉, составляют 89 нм, а для образцов ПВДФ+10%EuR₂₉ – 94 нм.

Спектры фотолюминесценции были измерены в диапазоне длин волн 300–700 нм при возбуждении светом с длиной волны 290 нм. На рис. 4 приведены спектры люминесценции поливинилиденфторида и композитов ПВДФ+3% EuR₂₉ и ПВДФ+10% EuR₂₉.

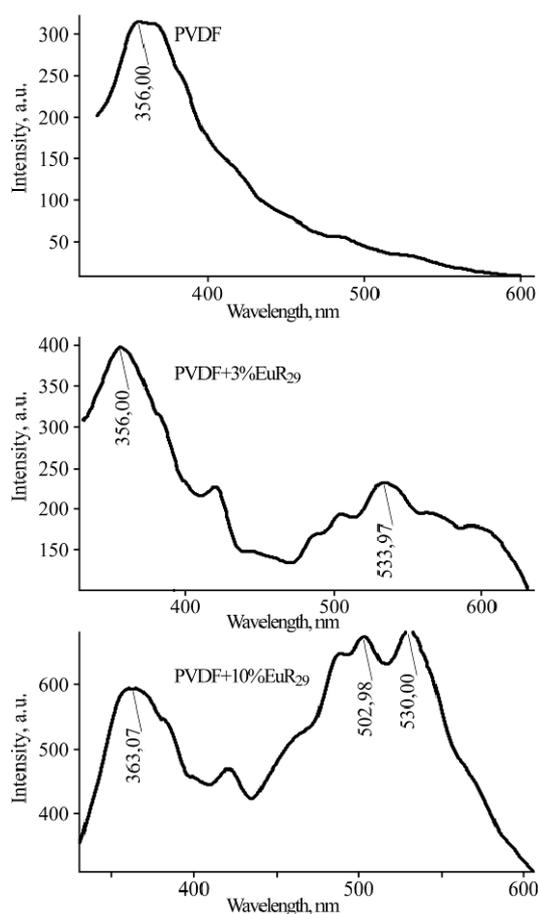


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции композитов ПВДФ+3%EuR₂₉ и ПВДФ+10%EuR₂₉.

Видно, что максимум при длине 356 нм связан с полимером. С увеличением концентрации комплекса европия EuR₂₉ появляются новые максимумы при длине волн 492, 502 и 533 нм, свя-

занные с комплексом европия. Из сравнения интенсивностей флуоресценции образцов, полученных при различных концентрациях комплекса европия, можно сделать вывод о существовании концентрационного увеличения максимума при длине волн 356–363 нм.

Увеличение содержания комплекса европия от 3 до 10% вызывает весьма значительное усиление максимума при 533 нм и сильное увеличение максимума при длине волн 502 и 492 нм. Увеличение максимума при длине 502 и 492 нм может быть обусловлено изменением надмолекулярной структуры полимера, а также внедрением комплекса европия в межмолекулярное пространство и передачей энергии электронного возбуждения макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Лазеры на основе сложных органических соединений*. М.: Изд-во МГУ. 1992. 330 с.
2. Наний О.Е. Основы технологии спектрального мультиплексирования каналов передачи. *Light-wave*. 2003, (1), 47–52.
3. Meng Q.G., Fu L.C., Wang S.B. et al. Preparation and Optical Characterization of an Organoeuropium-doped Sol-gel Transparent Luminescence thin Film. *Thin Solid Films*. 2001, **388**, 87–92.
4. Parra D.F., Brito H.F., Matos J.D.R., Dias L.S. Enhancement of the Luminescent Intensity of the Novel System Containing Eu³⁺- β -diketonate Complex Doped in the Epoxy Resin. *J Appl Polim. Sci*. 2002, **83**, 2716–2722.
5. Horinouchi S., Wada M., Ishihara K. et al. Fabrication and Characterization of Rare-earth Metal-chelate-doped Plastic Film and Fiber Materials: Eu(3+)-chelate-doped PMMA. *Proc. SPIE*. 4905. 2002, 126–134.
6. Kobayashi T., Nakatsuka S., Iwafuji T. et al. Fabrication and Superfluorescence of Rare-earth Chelate-doped Graded Index Polymer Optical Fibers. *Appl Phys Lett*. 1997, **67**, 2421–2423.
7. Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Тараева А.Ю. Температурное тушение фотолюминесценции ионов Eu³⁺ в комплексе Eu(fod). *Журнал прикладной спектроскопии*. 2006, **73**(3), 315–319.
8. Lio H.G., Park S., Jang K. et al. Influence of Ligands on the Photoluminescent Properties of Eu³⁺ in Europium β -diketonate/PMMA-doped Systems. *J Lumin*. 2004, **106**, 47–55.
9. Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., Богомолова Л.Д. и др. Спектры β -дикетонатов меди и европия в спиртовых растворах и прозрачных диэлектриках. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2006, **73**(4), 447–452.

Поступила 08.08.12
После доработки 09.01.13

Summary

The results of the study of morphology and photoluminescent properties of composites of polyvinylidene fluoride (PVDF) and europium complex EuR_{29} are reported. The increase of the concentration of EuR_{29} in PVDF has been found to cause the morphology change in the structural elements on the surface. It is shown that at high concentrations of EuR_{29} the refinement of the structural

elements of the composition occurs. The study of photoluminescent properties of the composition PVDF+ EuR_{29} confirms that with the increase of the concentration of EuR_{29} new maxima appear at the wave lengths 492, 502, 533 nm, linked with the europium complex under study in the present work.

Keywords: compositional structures, polyvinylidene fluoride, europium complex, photoluminescence.