

УДК 537.226.83

Новые фотолюминесцентные композиционные материалы на основе полимер—полупроводник

М. А. Рамазанов, О. Б. Тагиев, А. А. Исмайылов

Институт физики национальной академии наук Азербайджана, Баку, Республика Азербайджан

С. Бартоу, П. Беналоул

Университет Пьера и Марии Кюри, Париж, Франция

Исследованы спектры фотолюминесценции композиций на основе термопластических полимеров и полупроводникового наполнителя $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ в интервале длин волн $\lambda = 350\text{—}700$ нм. Показано, что спектры фотолюминесценции зависят от объемного содержания наполнителя, полярности полимера и от условий электротермополяризации. Предполагается, что наблюдаемые изменения спектров для композиций при возбуждении импульсным лазером в зависимости от объемного содержания, электротермополяризации и полярности полимера, связаны с изменением надмолекулярной структуры полимеров, степенью взаимодействия полимера с наполнителем. При поглощении энергии кванта в композиции увеличивается подвижность макромолекул полимера, в результате чего, по-видимому, происходит возбуждение в люминофоре $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ новых дополнительных люминесцентных центров.

В последнее время сильно возрос интерес к неоднородным системам, каковыми, в частности, являются композиционные материалы на основе термопластических полимеров, диспергированных фотолюминесцентными полупроводниковыми наполнителями. Эти материалы воплощают в себе положительные свойства отдельных компонентов композиции, могут обладать высокими фотолюминесцентными свойствами в сочетании с хорошими физико-механическими характеристиками [1—3].

Основными требованиями к люминесцирующим добавкам являются высокий квантовый выход и максимальное перекрытие спектра поглощения со спектром люминесценции полимерной основы [4].

В данной работе исследованы спектры фотолюминесценции полимерных композиций на основе термопластичных полярных полимеров поливинилиденфторида (ПВДФ) и неполярного полимера полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полупроводникового наполнителя ($\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$) в интервале длин волн $\lambda = 350\text{—}700$ нм [5—6]. Полупроводниковый наполнитель $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ кристаллизуется в ромбической сингонии, является высокоомным ($10^9\text{—}10^{11}$ Ом·см) и широкозонным полупроводником и проявляет ярко выраженную люминесценцию. В этих материалах люминесценция возникает под действием различных внешних факторов: электрического поля, электронного пучка, ультрафиолетового и рентгеновского излучений, поэтому этот наполнитель является эффективным

люминофором. Полимерная матрица ПВДФ и ПЭВП в видимой области не обладает люминесценцией. Композиты были получены горячим прессованием при температуре размягчения полимерной матрицы под давлением 15 МПа в течение 10—15 мин с дальнейшим охлаждением до комнатной температуры. В исследованиях были использованы полупроводники с размерами частиц $50 < d < 63$ мкм. Образцы композиций возбуждались импульсным азотным лазером ($\lambda = 337,1$ нм; $\tau = 3 \cdot 10^{-9}$ с).

На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции композиции на основе ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ при различных объемных содержаниях наполнителя $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и исходного люминофора $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$.

Из рис. 1 видно, что наполнитель $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ в области длин волн $\lambda = 350\text{—}700$ нм обладает одним максимумом при длине волны $\lambda = 558$ нм. Экспериментально установлено, что с увеличением объемного содержания полупроводникового наполнителя ($\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$) амплитуда фотолюминесценции композиции увеличивается и наблюдается максимум при длине волны $\lambda = 558$ нм. Однако из спектра фотолюминесценции $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и композиции ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ видно, что для композиции наблюдается второй максимум в области длины волны $\lambda = 464$ нм. С увеличением объемного содержания наполнителя амплитуда второго максимума увеличивается.

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции композиций на основе ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ при различных объемных содержаниях наполни-

теля $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах фотолюминесценции для композиций ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Видно, что с увеличением концентрации наполнителя $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ для композиций ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ наблюдаемый второй максимум при длине волны $\lambda = 464$ нм увеличивается, причем для композиции на основе ПВДФ ярче выражен, чем для композиции на основе ПЭВП.

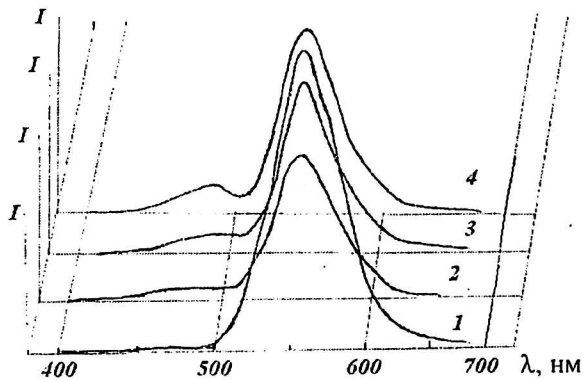


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции композиций ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ в зависимости от объемного содержания наполнителя:

- 1 — исходный наполнитель $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$;
- 2 — 90 % ПВДФ + 10 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$;
- 3 — 80 % ПВДФ + 20 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$;
- 4 — 70 % ПВДФ + 30 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$

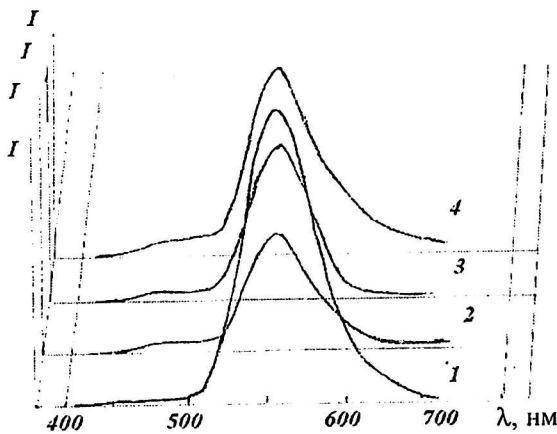


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции композиций ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ в зависимости от объемного содержания наполнителя:

- 1 — исходный наполнитель $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$;
- 2 — 90 % ПЭВП + 10 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$;
- 3 — 80 % ПЭВП + 20 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$;
- 4 — 70 % ПЭВП + 30 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$

практически мало влияет на амплитуду и полуширину максимума, наблюдаемые при длине волны $\lambda = 558$ нм. Известно, что ПЭВП и ПВДФ являются хорошими диэлектриками. В этих полимерах всегда присутствуют ловушки для электрических зарядов, а также концентрация зарядов для ПВДФ больше, чем для ПЭВП [7, 8].

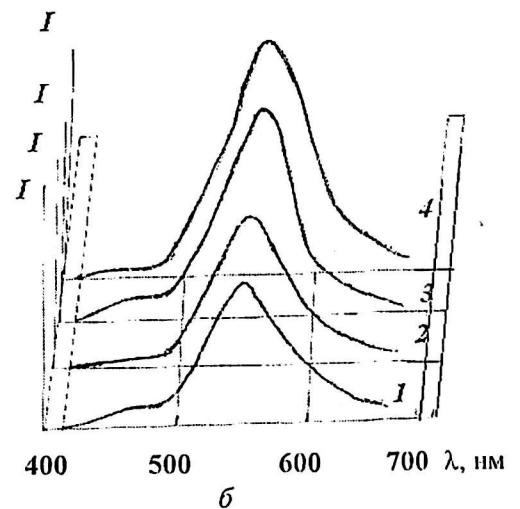
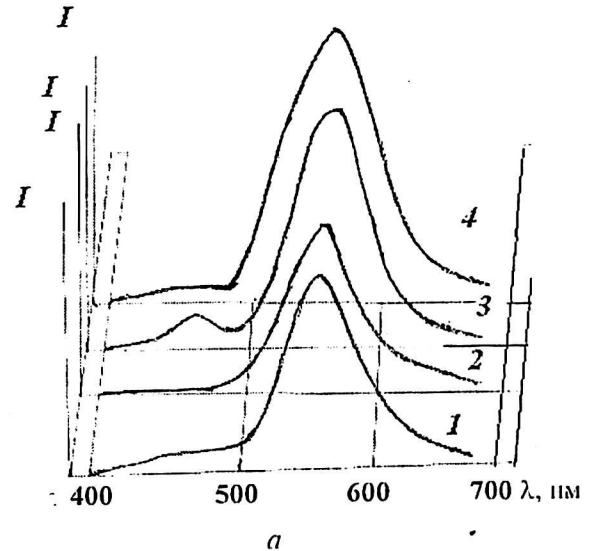


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции композиций ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ до и после электротермополяризации (ЭТП):
 а: 1 — 90 % ПЭВП + 10 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — до ЭТП;
 2 — 90 % ПЭВП + 10 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — после ЭТП;
 3 — 70 % ПЭВП + 30 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — до ЭТП;
 4 — 70 % ПЭВП + 30 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — после ЭТП;
 б: 1 — 90 % ПВДФ + 10 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — до ЭТП;
 2 — 90 % ПВДФ + 10 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — после ЭТП;
 3 — 70 % ПВДФ + 30 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — до ЭТП;
 4 — 70 % ПВДФ + 30 % $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ — после ЭТП

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции для композиций ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ до и после электротермополяризации (ЭТП). Из рис. 3 также можно заметить, что предварительная ЭТП влияет на спектры фотолюминесценции, т. е. максимум излучения при длине волны $\lambda = 464$ нм уменьшается после ЭТП. Кроме того, видно, что ЭТП

Учитывая, что у ПВДФ есть сильные полярные группы, можно предположить, что путем изменения зарядового состояния композиции можно варьировать межфазное взаимодействие компонентов композиции. Изменение межфазного взаимодействия компонентов композиции под действием ЭТП приводит к изменению спектров люминесценции.

Таким образом, из вышеуказанных экспериментальных данных следует, что спектры фотолюминесценции сильно зависят от объемного содержания наполнителя, полярности полимера и условий ЭТП. Для выяснения вышеуказанных изменений в спектрах люминесценции композитов методом дериватографии исследовано изменение основных термоаналитических свойств ПВДФ, ПЭВП и композиций ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$; ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Образцы исследовались на Q -вагографе при скорости 5 град/мин. чувствительность по каналам TG-200, DTA + DTG = 500 мкВ. Навеска вещества $G_0 = 200$ мг. Экспериментально установлено, что температура плавления и энергия активации термоокислительной деструкции исследованных образцов уменьшаются с увеличением концентрации наполнителя $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Теплота плавления пропорциональна кристалличности, т. е. ее уменьшение означает уменьшение степени кристалличности полимерной матрицы. Увеличение энергии активации термической деструкции по сравнению с исходными пленками ПВДФ и ПЭВП подтверждает, что на границе раздела фаз ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ и ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ образуется новый кристаллический слой. Экспериментально показано, что изменение термических свойств полимерной композиции ПВДФ + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ больше по сравнению с композицией ПЭВП + $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, что свидетельствует о том, что межмолекулярное взаимодействие между ПВДФ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ больше,

чем ПЭВП и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. Наблюдаемые изменения спектров для композиций при возбуждении импульсным лазером в зависимости от объемного содержания, электротермополяризации и полярности полимера, по-видимому, связаны с изменением надмолекулярной структуры полимеров, степенью взаимодействия полимера с наполнителем. Кроме того, при поглощении энергии кванта в композиции увеличивается подвижность макромолекул полимера, в результате чего, по-видимому, происходит возбуждение в люминофоре $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ новых дополнительных люминесцентных центров.

Л и т е р а т у р а

1. Исмаилов А. А., Рамазанов М. А. // Проблемы энергетики. — Баку. 2000. № 3—4. С. 114—117.
2. Ismayilov A. A., Ramazanov M. A. // J. Fizika. — Baku. 2002. № 2. P. 16—17.
3. Исмаилов А. А., Рамазанов М. А.: Матер. XVII Международ. науч.-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. — М., 2002. С. 107—108.
4. Барашков И. Н., Гундер О. А. Флюоресцирующие полимеры. — М.: Химия, 1987. С. 225.
5. Тагиев Б. Г., Джалилов Т. А., Гюлмалыев Т. А., Шифтинев Г. М., Тагиев О. Б. и др. // Неорганические материалы. — М., 1992. № 12. Т. 28. С. 2269—2275.
6. Seishi Iida, Tamao Matsumoto, Nazim T. Mamaedov, Gyejong A. N., Yosuke Maruyama, Ayaz I. Bayramov, Tagiyev B. G., Tagiyev O. B., Dzhabbarov R. B. // Jap. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 857—859.
7. Луиэйкин Г. А. Полимерные электреты. — М.: Химия, 1984. — 184 с.
8. Электреты/Под ред. Г. Сесслера. — М.: Мир, 1983. — 487 с.

New photoluminescent composite materials on the basis of polymer-semiconductor

M. A. Ramazanov, O. B. Tagyev, A. A. Ismayilov

Institute of Physics National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

C. Barthou, P. Benalloul

Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France

The photoluminescence spectra of compositions are investigated on the basis of thermoplastic polymers and semiconductor filler of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ at the range of wavelength $\lambda=350-700$ nm. It is shown, that observable changes on the spectra for compositions at excitation by the pulse laser depending on the volume contents, electrothermopolarization and polarity of polymer, apparently, are connected to change supermolecular structure of polymers, degree of interaction of polymer with filler, and also from absorption energy of quantum of composites, mobility of polymer macromolecules therefore apparently is increased, there is excitation in the $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ luminophorous the new additional luminescent centres.