

UOT 541.1; 532-143

γ-ŞUALARLA ŞUALANDIRILMIŞ CdS/ZnS BİNAR DOLDURUCU VƏ İFRAT YÜKSƏK MOLEKULLU POLİETİLEN ƏSASLI KOMPOZİTLƏRİN RADIOTERMOLÜMINESSENSİYA VƏ DIELEKTRİK XASSƏLƏRİ

HACIYEVA Y.G.

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Radiasiya Problemləri İnstitutu,

Ünvan: Azərbaycan, Bakı, Az 1143, B.Vahabzadə küçəsi, 9.

E-mail: egana.hajjeva@yandex.ru;

60/40% həcm nisbətində və sulfidlərin dispersliyi 80-100 nm olduqda ifrat yüksək molekulyar (İYMPE) və Cd_{0,5}Zn_{0,5}S əsaslı nanokompozitlər alınmışdır. 77 K-də UB və / və ya γ-şüalandırılmış foto və radiotermolüminessensiya spektrlərinin müqayisəli təhlili aparılmışdır. Struktur keçidlərinin temperaturu müqayisəli təhlil edilmişdir. Dielektrik sabit ϵ_k və dielektrik itkisi tgδ (T) arasındakı əlaqə müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: ifrat yüksək molekulyar çəkili polietilen, nano- və Cd_{0,5}Zn_{0,5}S, lüminessensiya, dielektrik sabit ϵ_k , dielektrik itki bucağı tgδ.

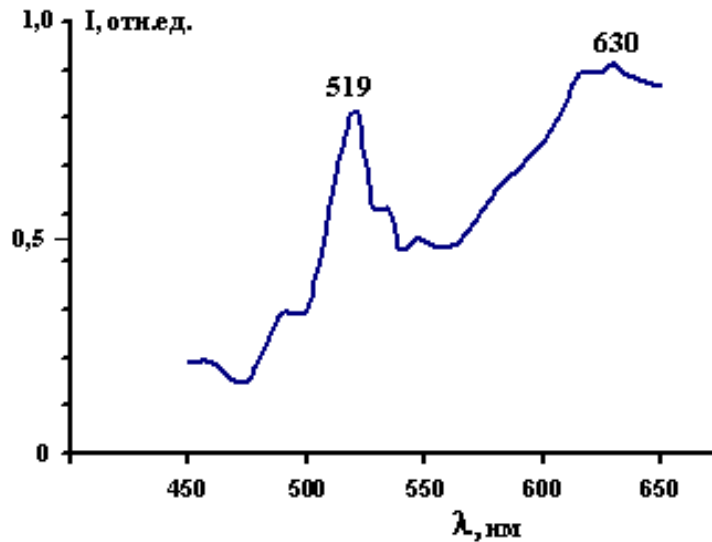
1. GİRİŞ.

Yüksək molekulyar çəkiyə polietilen ($M_n=1,2 \cdot 10^6$) (İYMPE) əsaslı kompozit materiallar mikroelektronikada təkmilləşdirilmiş xüsusiyyətləri olan, atom, elektrik, texniki və digər sənayə sahələrində geniş istifadə olunur. Fərqli təbiətdəki polimerlər və müxtəlif təbiətli nano-materiallar materiallar daha inkişaf etmiş səthə malik doldurucu səthi ilə xarakterizə olunur və bu fakt sabit xüsusiyyətlərə malik yeni fotolüminessent kompozisiyaların qorunmasına, xüsusən də CdS [1], CdS-ZnS [2] nanohissəciklərə və stimül rolunu oynayır.

Qeyd etmək lazımdır ki, luminessent xüsusiyyətlərini (intensivliyi və sərbəst şüallanmanın davam etmə müddəti, τ) optimallaşdırmaq üçün, CdCl₂·2,5H₂O (kimyəvi cəhətdən təmiz), ZnCl₂ (kimyəvi cəhətdən təmiz) и (NH₂)₂CS sulu məhlulları üçün aerosol piroliz üsulu ilə sintez edilmişdir. Substratın istiliyi 200-500⁰C arasında dəyişirdi [4]. [4,5]-ə görə, Cd_xZn_xS qatı nanoməhlulunun optimal tərkibi Cd_{0,5}Zn_{0,5}S-dir. CdS/ZnS nanohissəciklərinin xarakterik luminessent spektri 375 nm intervalda həyəcan keçirdikdə maksimum 519 nm; 475 nm-də həyəcanlandıqda, 650 nm maksimum və 630 nm-də olunur. [5] müəllifləri hesab edirlər ki, CdS üçün yeni oblastı maksimum birləşdirir (şəkil 1). 2.42 eV ZnS üçün isə 3.56 eV olduqda CdS/ZnS nanohissəciklər yaxşı luminessent materialdır.

Əvvəllər [6] göstərilmişdir ki, 100 kGy-yə qədər olan dozalarda γ-radiasiyasına məruz qalma polipropilen PP əsaslı kompozitlərdə 500-600 nm oblastında ikili doldurucu CdS / ZnS bölgəsində yerli səviyyədə yükdaşıyıcıların konsentrasiyanın artmasına səbəb olur. RTL metodundan istifadə edərək CdS/ZnS-in 10% -nin PP-yə daxil olması, RTL piklərinin intensivliyinin artmasına səbəb olduğu və UB şüallanmanın təsiri ilə fotostimulyasiya olduğu müəyyən edilmişdir. Bununla birlikdə, otaq temperaturunda və nisbətən yüksək temperaturda İYMPE və Cd_xZn_{1-x}S əsasında hazırlanan nanokompozisiyalar üçün fotostimulyasiya olunmuş lüminessensiya haqqında məlumat yoxdur.

Bu işin məqsədi Cd_{0,5}Zn_{0,5}S nanohissəcikləri ilə İYMPE əsaslanan γ-şüalanmış nanokompozisiyaların molekulyar hərəkətiliyinin və dielektrik (ϵ , tgδ) xassələrinin və RTL metodu ilə struktur keçidlərini öyrənməkdir.



Şək. 1. CdS/ZnS nanohissəciklərin spektrlərinin lüminessensiyası.

2. Təcrübənin metodikası və nümunələrin alınması.

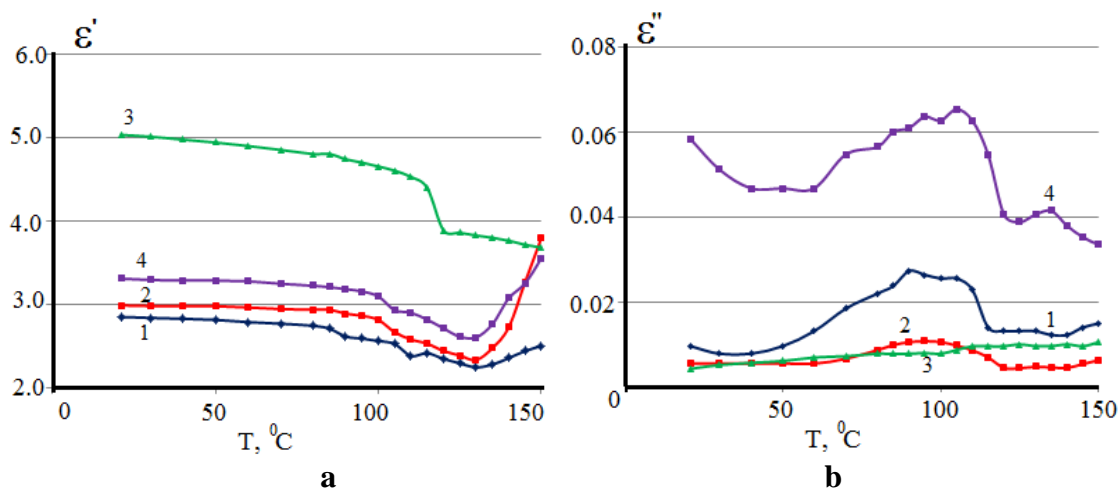
İfrat yüksək molekullu PE və $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ nanokompozit nümunələri 60/40 % nisbətdə alınmışdır. Qalınlığı 120 ± 5 mkm olan lövhə şəklində, əvvəlcədən qarışdırılmış polimer və doldurucu tozların ərimə temperaturunda əridilmiş buz ilə qarışığın daha sonra buzlu suda soyudulması ilə əldə edilmişdir [6-8]. Sülfidlərin orta dispersiyası 80-100 nm olmuşdur.

Kompozitin şualandırılması 77K temperaturda olan bir ultrabənövşəyi lampası (DKSSh-500), -0,2 m məsafədə hərəkət etdirməklə aparılmışdır. İlkin, UB və γ -şualandırılmış kompozitlərin fotolüminessensiya spektrləri TLG-69M termoluminoqrafı (FEQ-51 lampası əsasında) istifadə edilmişdir [9]. E7-8 dielektrik körpüsünün köməyi ilə dielektrik parametrlər (ϵ , $\text{tg}\delta$) ölçülmüşdür və müqavimət ρ_v E6-13A teraohmmetr ilə təyin edilmişdir. E7-20 dielektrik körpüsündən istifadə edərək $\epsilon(T)$ və $\text{tg}\delta(T)$ tezlik asılılıqları əldə edilmişdir.

Şəkil 2-də uyğun olaraq İYMPE (1) və onun əsasında alınmış kompozitlərin (2-4) $\epsilon'=f(T)$ və $\epsilon''=f(T)$ asılılıqları göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, təmiz İYMPE-lə müqayisədə ona 3% CdS/ZnS əlavə etdikdə ϵ' 1.8 dəfə böyüyərək 5-ə çatır və temperaturun artması ilə qeyri-polyar dielektriklərə məxsus gediş göstərir. İYMPE və İYMPE+1%CdS/ZnS, İYMPE + 5%CdS/ZnS kompozitləri isə (20-130°C) temperatur oblastında qeyri-polyar dielektriklərə xas olan gediş nümayiş etdirsələr də, temperaturun sonradan 170°C-yə qədər artması ϵ' -in artması ilə müşayiət olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu artımın dərəcəsi kompozitlər üçün daha böyükdür. Temperatur şkalasının sonunda ϵ' -in başlanğıc və son qiymətləri arasındakı fərq İYMPE üçün $\Delta\epsilon=\epsilon_s-\epsilon_b=0.25$ olduğu halda, kompozitlər üçün isə uyğun olaraq 1.6 və 1.8 təşkil edir. Bu nümunələr üçün ϵ' 130°C-də minimum qiymət alır və CdS/ZnS əlavəsinin konsentrasiyasından asılı deyil.

Temperaturun artması ilə materialın dielektrik nüfuzluğunun dəyişməsinin belə xarakteri İYMPE matrisasında stabilləşən CdS/ZnS microhissəciklərinə yükdaşıyıcıların istilik generasiyasının nöqtəvi mənbəyi kimi baxan mexanizmin köməyi ilə izah oluna bilər. Bu zaman materialın qızması doldurucunun microhissəciklərində mərkəzləşmiş yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artmasına və onların fazalararası sərhəddəki potensial çəpəri aşaraq polimer molekulası tərəfindən tutulmasına gətirib çıxarır. Nəticədə həmin oblastda polyarlaşma dərəcəsi və müvafiq olaraq materialın dielektrik nüfuzluğu böyüyür.

Məlumdur ki, dielektrikləri elektrik keçiriciliyi və dielektrik nüfuzluğu formalizmindən başqa elektrik modulu formalizmlərində də tədqiq edirlər. Bu onunla əlaqədardır ki, yuxarıda adları çəkilən üsullarla aşkarlanan bilməyən proseslər (elektrodyanı və relaksasiya prosesləri



Şək. 2. İYMPE (1) və onun əsasında alınan İYMPE+x%CdS/ZnS nanokompozitlərinin $\epsilon'=f(T)$ və $\epsilon''=f(T)$ asılılıqları: 2-1 wt.%; 3-3 wt.% və 4-5wt.%.

və s.) elektrik modulu formalizmlərində aşkarlana bilər.

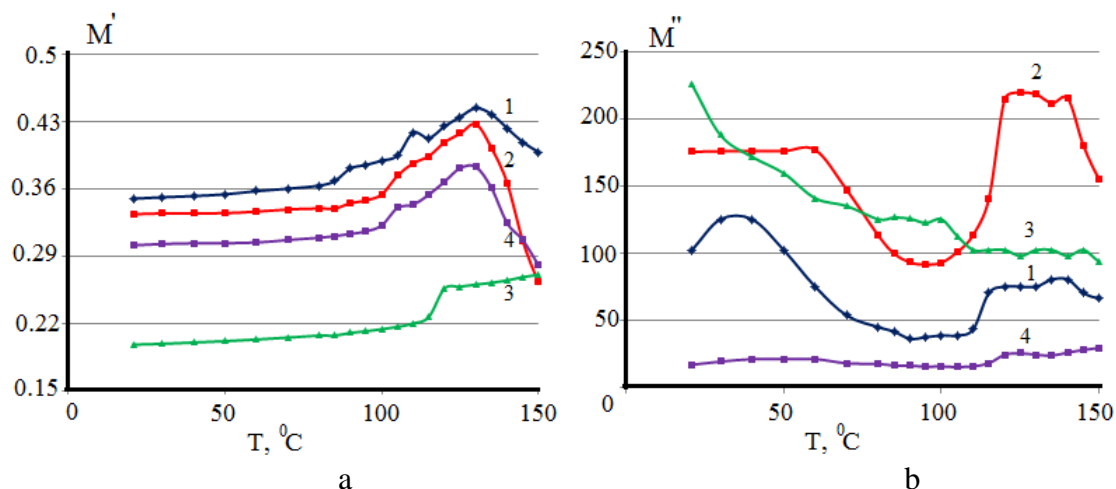
Kompleks dielektrik nüfuzluğuna tərs kəmiyyət olan elektrik modulunun qiyməti aşağıdakı kimi təyin olunmuşdur:

$$M = \frac{1}{\epsilon} = M' + iM'',$$

burada M' və M'' elektrik modulunun həqiqi və xəyali hissələridir:

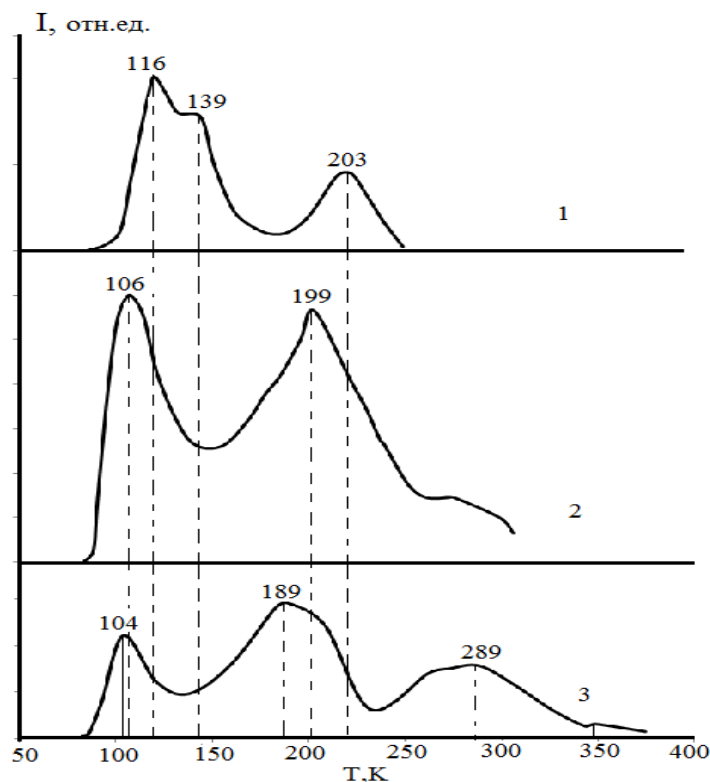
$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad \text{və} \quad M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$$

Şəkil 3-də elektrik modulunun həqiqi və xəyali hissələrinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Şəkil 2(a)-dan görüldüyü kimi, tədqiq edilən bütün nümunələr üçün temperaturun artması ilə M' əvvəlcə zəif artır (İYMPE+3%CdS/ZnS halında bu artım 110°C-yə qədər digər nümunələrə nisbətən bir qədər böyükdür, sonra temperatur şkalasının sonuna qədər pilləli artır). Temperaturun sonrakı artımı zamanı M' nisbətən böyük sürətlə artaraq 130°C-də maksimumdan keçir və azalır (şkalanın sonuna qədər).



Şək. 3. İYMPE və onun əsasında alınmış İYMPE+x%CdS/ZnS kompozitlərinin elektrik modulunun $M'=f(v)$ və $M''=f(v)$ temperatur asılılıqları: 1- İYMPE; 2- 1%; 3- 3%; 4- İYMPE+5% CdS/ZnS.

Şəkil 4-də $M''=f(T)$ v asılılığı verilmişdir. Buradan görünür ki, təmiz İYMPE (əyri 1) və İYMPE+1%CdS/ZnS (əyri 2) halında funksiyanın temperatur asılılığı demək olar ki, birbirinə çox yaxındır (temperatur şkalasının başlanğıcında maksimum nəzərə alınmasa). Binar əlavənin həcmi payı 5% olan nümunə üçün temperaturdan zəif asılıdır. Əvvəlki iki nümunə halında isə (1 və 2 əyri) $T=100^{\circ}\text{C}$ ətrafında M'' minimumdan keçir və sonra artır. Temperaturun sonrakı artımında M'' yenidən azalır. İYMPE+3%CdS/ZnS kompozit nümunələri üçün temperaturun artması ilə M'' şkalasının sonuna qədər demək olar ki, eksponensial azalır.



Şəkil 4. İYMPE və onun əsasında alınmış İYMPE/x%CdS/ZnS kompozitlərinin RTL spektri:
1 – İYMPE, 2 – İYMPE+1%CdS/ZnS; 3- İYMPE+3%CdS/ZnS.

NƏTİCƏ:

İYMPE+1% CdS/ZnS və İYMPE+3% CdS/ZnS kompozitlərinin kompleks dielektrik nüfuzluğunun ϵ' həqiqi hissəsinin temperatur asılılığında 125°C -dən sonra ϵ' -in qeyri-polyar materiallar üçün xarakterik olmayan nisbətən sürətli artımı müşahidə edilmişdir. Hesab edirik ki, qeyd olunan temperaturdan başlayaraq CdS/ZnS binar doldurucusu hissəcikləri kompozitin həcminə yeni yükdaşıyıcılar verir ki, onlar da öz yaxın ətrafında mühitin polyarlaşıma dərəcəsinin və bunun nəticəsi olaraq ϵ' -in artmasına səbəb olur.

1. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н. и др. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена-свойства, перспективы использования. Химия в интересах устойчивого развития. 2010, т.18, с. 375-388.
2. Магеррамов А.М., Исмаилова Р.С., Нуриев М.А., Набиев А.А. Диэлектрические свойства нанокomпозитов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ.// Пластические массы, 2019, №1-2, с.6-8.

3. Чурилов Р.Н., Внукова Н.Г., Селютин Г.Е., Осипова И.В. Получение и исследование композитов на основе сверхмолекулярного полиэтилена. //ФТТ, 2009, т.51, с. 813-814.
4. Старов И.П., Кочкина М.В., Метелева Ю.В. и др. Дефектная структура пленок системы и их люминесцентные свойства // Вестник Воронеж. Университета, Сер. Химия, 2003, №2, с. 72-75.
5. Волкова Е.К., Кочубей В.И. Люминесценция и фосфоресценция наночастиц сульфида кадмия. // Изв. Самарского науч.центра РАН, 2002, т.14, №4, с. 197-200.
6. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Гаджиева Е.Г. и др. Влияние гамма-излучения на фототермолюминесценцию композитов полипропилен- // Электронная обработка материалов, 2017, 53(5), с.21-25.
7. Гаджиева Ф.В. Формирование структуры и исследование свойств нанокompозиций на основе сульфида кадмия с полипропиленом и поливинилиденфторидом. /Диссертация на соиск. уч.степени доктора философии по химич. наукам. Бакинский Гос. Университет, 2010, 152 с.
8. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку Элм, 2001, 327с.
9. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М, Химия, 1991, 128с.
10. Faizal Hamad. Antiar effect of γ -ray on structural and optical properties of CdS thin films// Inter. Journal of Appl. of Innovat. in Engineering and Management, 2014, v.3, iss 9, pp.89-92.

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА γ -ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ СВЕРХВЫСОКО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С CdS/ZnS

ГАДЖИЕВА Е.Г.

Получены нанокompозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ и Cd_{0,5}Zn_{0,5}S при соотношении компонентов 60/40 об.% и дисперсностью сульфидов 80-100нм. Проведен сравнительный анализ спектров фото-и радиотермолюминесценции УФ- и/или γ -лучами при 77 К, определены значения T, проведено сопоставление структурных переходов. Получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_k и диэлектрических потерь tg δ (T).

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярного полиэтилен, нано- и Cd_{0,5}Zn_{0,5}S, люминесценция, диэлектрическая проницаемость ϵ_k , диэлектрическая потеря tg δ .

RADIOTHERMOLUMINESCENCE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF γ -IRRADIATED COMPOSITIONS OF ULTRAHIGHMOLECULAR POLYETHYLENE WITH CdS / ZnS

HAJIEVA Y.G.

Nanocomposites based on ultrahigh molecular weight polyethylene UHMWPE and Cd_{0,5}Zn_{0,5}S were obtained with a component of 60/40 vol.% and dispersion of sulfides 80-100nm. A comparative analysis of the photo- and radiothermoluminescence spectra with UV and / or γ - rays at 77 K was carried out, the values of T were determined, and the structural transitions were compared. The temperature dependences of the dielectric constant ϵ_k and dielectric loss tg δ (T) are obtained.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, nano- and Cd_{0,5}Zn_{0,5}S, luminescence, dielectric constant ϵ_k , dielectric loss tg δ T.