

УДК 535.37; 535.349
PACS 78.66.Sq, 78.67.Bf

ВПЛИВ ЙОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ BaF_2 та SrF_2

Демків Т., Галяткін О., Хапко З., Якібчук П.,
Перевізник О., Антоняк О., Демків Л.,
Вістовський В., Волошиновський А.

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

Вивчалися електричні властивості непровідного полімеру (полістиролу) з вкрапленими наночастинками BaF_2 і SrF_2 та комбінованої структури (провідний полімер - непровідний полімер з наночастинками - провідний полімер) за умови рентгенівського опромінення. Виявлене зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ зумовлені вивільненням електронів з наночастинок унаслідок зовнішнього фотоэффекту під дією рентгенівського випромінювання.

Ключові слова: композитний матеріал, полістирол, наночастинка, провідність, рентгенівське опромінення

Одним з перспективних шляхів отримання нових функціональних матеріалів є синтез нанокompозитних матеріалів (НКМ), у яких неорганічні нанорозмірні частинки, введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю). Такий підхід дозволяє керувати властивостями НКМ у широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів [1]. НКМ вже використовуються, як високоефективні перетворювачі сонячної енергії, сенсори та детектори йонізуючого випромінювання [2].

Дослідження особливостей інтенсивності люмінесценції наночастинок BaF_2 [3], CaF_2 [4], $LaPO_4:Pr$, $LaPO_4:Eu$ [5] у випадку збудження високоенергетичними квантами синхротронного чи рентгенівського випромінювання, виявили певні обмеження щодо інтенсивності їх люмінесценції стосовно розмірів наночастинок. Зокрема, зменшення інтенсивності випромінювання пов'язували із зменшенням числа електрон-діркових рекомбінацій за рахунок зростання частки електронів, що виходять за межі

наночастинки унаслідок фотоефекту. Зокрема, інтенсивність люмінесценції наночастинок ВаF₂ суттєво зменшується, коли довжина термалізації чи довжина вільного пробігу електронів співмірні або перевищують розміри наночастинок [6]. За цієї умови зовнішній фотоефект, зумовлений іонізуючим випромінюванням, переважає над внутрішнім фотоефектом. Показано, що якщо наночастинки ВаF₂ помістити у полістирольну матрицю, активовану такими органічними люмінесцентними домішками як п-терфеніл (активатор) та РОРОР (1,4-ді-[2-(5-фенілоксазоліл)]-бензол, зміщувач спектра), то електрони, які покидають неорганічні наночастинки, зумовлюють люмінесценцію композиту з часом загасання ~ 2 нс [6].

Ця обставина, наявність зовнішнього фотоефекту у полімерах з вкрапленими наночастинками, може бути використана для створення на їх основі нового покоління нанокомпозитних матеріалів для люмінесцентних та струмових детекторів. Такі композити за рахунок великого порядкового номера Z наночастинок значно підвищують поглинальну здатність полімеру. У цьому випадку електрони, які емітують наночастинки, можуть приводити до зміни опору композитного матеріалу під дією йонізуючого випромінювання.

Успіх у цьому напрямку значною мірою пов'язаний із кількістю наночастинок, які можна помістити у полістирольну матрицю. Зростання концентрації наночастинок у полістирольній матриці збільшує інтенсивність її люмінесценції під дією рентгенівського випромінювання. Однак за значного збільшення концентрації неорганічних наночастинок прозорість таких матеріалів зменшується, що приводить до зменшення інтенсивності люмінесценції [7]. Це є обмеженням при створенні матеріалів для люмінесцентних детекторів йонізуючого випромінювання, однак не є перешкодою для створення матеріалів для струмових детекторів. Через це у роботі проведено дослідження електричних властивостей композитного полістирольного матеріалу з наночастинками ВаF₂ та SrF₂ під дією йонізуючого випромінювання.

2. Експериментальна частина

2.1. Методика виготовлення полімерних матеріалів з наночастинками

Композитні матеріали виготовлялись з мономеру-стиролу, до якого додавали поліанілін (емeraldинову форму протонованого поліаніліну, допант - сірчана кислота) (10 ваг.%), як провідний матеріал, або неорганічні наночастинки ВаF₂ і SrF₂, що містять елементи з великим Z .

Для ефективної полімеризації до суміші додавали хімічний ініціатор. Вибір ініціатора обумовлений його розчинністю в мономері і температурою, за якої може бути досягнута певна швидкість отримання вільних радикалів. Ми використовували два типи ініціаторів: пероксид бензоїлу (температура розпаду $t_p = 70 - 80^\circ\text{C}$, ефективність ініціювання $f = 0,7 - 0,9$) та динітрил азо-біс-ізомаляної кислоти ($t_p = 60 - 75^\circ\text{C}$, $f = 0,5 - 0,7$).

Для отримання суміші із рівномірним розподілом наночастинок у розчині стиरोлу її піддавали ультразвуковій обробці (потужність генератора 150 Вт). Після цього суміш заливали у форму (рис.1) і затискали поршнями з двох сторін, щоб позбутись повітряних бульбашок в суміші. Форма поміщалась у сушильну шафу при температурі $80 - 95^\circ\text{C}$ за ініціювання полімеризації стиरोлу пероксидом бензоїлу на 9-10 годин та при $50 - 75^\circ\text{C}$ за ініціювання стиरोлу динітрилом азо-біс-ізомаляної кислоти на 4-5 годин. Після повної полімеризації композити витискали поршнем з форми та піддавали шліфуванню для досягнення точних значень їх товщин. Для

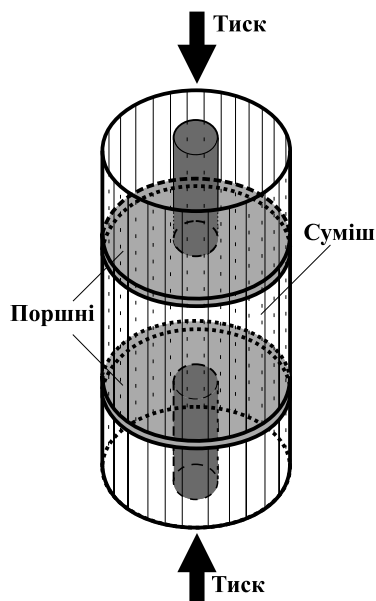


Рис. 1. Форма для полімеризації

отримання багатошарового композиту кожен наступний шар наносився на попередній і полімеризувався окремо.

2.2. Вимірювання електричних характеристик композитів

Сила струму через композитний матеріал та різниця потенціалів на його електродах вимірювались на установці (рис.2), що містила джерело неперервного йонізуючого випромінювання (рентгенівську трубку 1), у якій максимальні анодний струм та напруга складали 10 мА та 40 кВ, відповідно. На шляху рентгенівського променя поміщався зразок полістирольного композиту. Різниця потенціалів або струм вимірювався електрометром В7-30. Мінімально можливий вимірюваний струм становив $5 \cdot 10^{-12}$ А. Для вимірювання величини електричного струму, що проходить через композитний зразок, використовувалось джерело живлення 5 з напругою 9-18 В та послідовно з ним з'єднаний резистор змінного опору 4.

3. Результати вимірювань та обговорення

3.1. Провідність композитних зразків

На рис.3 представлено залежність провідності композитних зразків та чистого полістиролу від потужності рентгенівського пучка. Загальною є тенденція до зростання провідності всіх зразків зі збільшенням потужності рентгенівського пучка.

Для зразків з чистого полістиролу (рис.3, крива 1) провідність є найменшою і складає $4 \cdot 10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ для $P = 0,4$ Вт. Суттєво більше значення провідності спостерігається у зразках полістиролу з неорганічними наночастинками SrF_2 та BaF_2 (криві 2 і 3, відповідно). Причому для композитного матеріалу з наночастинками BaF_2 провідність була найбільша. Для зразків, наповнених BaF_2 , провідність зростає суттєво порівняно із чистим полістиролом.

Відомо, що ймовірність поглинання матеріалом γ -квантів сильно залежить від

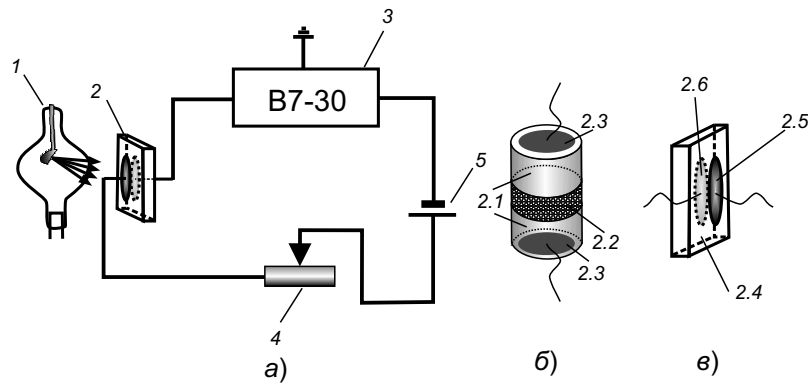


Рис. 2. Схема установки: а) для вимірювання сили струму та різниці потенціалів: 1 - рентгенівська трубка, 2 - зразок, 3 - електрометр В7-30, 4 - резистор змінного опору, 5 - джерело живлення; б) - будова зразка 2) для вимірювання фотопровідності: 2.1 - провідний полімер, 2.2 - непровідний полімер з наночастинками, 2.3 - контакти; в) - будова зразка 2) для реєстрації різниці потенціалів: 2.4 - тонка (1мм) плівка полістиролу, 2.5 - електрод з наночастинок ВаF₂, скріплених срібною пастою, 2.6 - електрод зі срібної пасту.

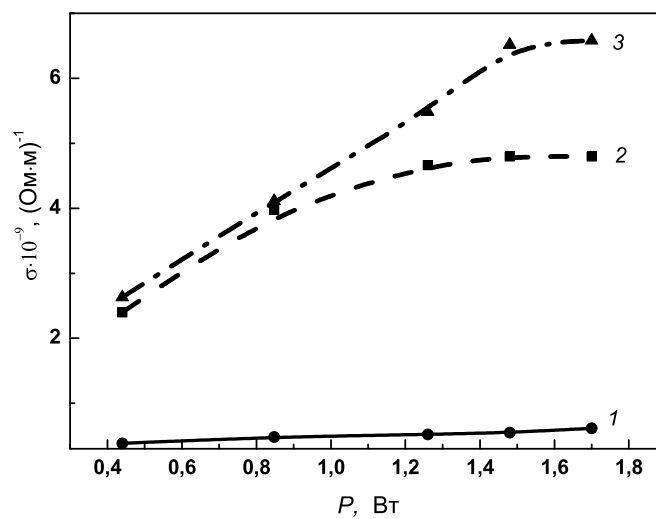


Рис. 3. Залежність провідності полімерних зразків від потужності рентгенівського випромінювання: 1 - чистий полістирол; 2 - полістирол з 25 ваг.% SrF₂; 3 - полістирол з 25 ваг.% ВаF₂

атомного номера Z хімічного елемента [8]:

$$\tau = \left(\frac{1.004gZ^4\lambda^3z_n}{n^4(n-1)} \right). \quad (1)$$

де g - коефіцієнт порядку одиниці; n - головне квантове число початкового електронного стану, що бере участь в поглинанні; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання; z_n - число електронів в цьому стані.

Залежність (1) пояснює слабке поглинання йонізуючого випромінювання органічними матеріалами, зокрема полістиролом, для яких $Z \sim 6$. Ймовірність поглинання γ -квантів неорганічним матеріалом значно зростає (Z дорівнює 38 та 56 для Sr та Ba, відповідно). Збільшення числа поглинутих γ -квантів приводить до збільшення кількості фотоелектронів, що покидають наночастинки, приводячи до зростання кількості числа вільних електронів у полістиролі.

Виходячи з вильоту електронів за межі наночастинки внаслідок зовнішнього фотоэффекту можна пояснити експериментально зареєстровані значення провідності композитних зразків під дією рентгенівського випромінювання. Так, провідність композитних зразків (рис.2,б), які містять неорганічні наночастинки BaF_2 та SrF_2 , була більшою у 7-10 разів за провідність чистого полістиролу без наповнення неорганічними наночастинками.

3.2. Різниця потенціалів

На рис.4 наведено залежності різниці потенціалів між електродами елемента (рис.2,в), яка виникає під дією рентгенівського випромінювання різної потужності. За співвідношенням (1) емісія електронів з електроду, що містить 70 ваг.% наночастинок BaF_2 , скріплених срібною пастою за однакових умов опромінення через тонкий непровідний шар полімеру (полістиролу) повинна бути більшою за емісію електронів з електрода на основі срібної пасти (рис.2,в), і приводить до виникнення різниці потенціалів між електродами, які знаходяться на поверхнях тонкого непровідного полімеру. На рис.4, крива 1 спостерігається монотонне зростання напруги на елементі зі збільшенням потужності рентгенівського випромінювання. Максимальна зміна різниці потенціалів становила ~ 30 мВ при зміні потужності неперервного рентгенівського випромінювання на 1 Вт. Батарея з послідовно з'єднаних двох елементів демонструє збільшення напруги в 1,2-1,5 рази (рис.4, крива 2).

Очевидно, що основний вклад у зміну провідності та виникнення різниці потенціалів композитних матеріалів вносять фотоелектрони, які емітують наночастинки BaF_2 та SrF_2 завдяки зовнішньому фотоэффекту. Це підтверджують результати роботи [6]. У ній показано, що швидка компонента люмінесценції полістирольного композиту з наночастинками BaF_2 зумовлена емісією електронів з наночастинок у полімерну матрицю. Однак у матеріалах для люмінесцентних детекторів збільшення концентрації неорганічної домішки у полімерній матриці приводить до втрати ними прозорості. Натомість у матеріалах для струмових детекторів йонізуючого випромінювання такого обмеження немає. Саме це робить композитні полімерні матеріали з вкрапленими неорганічними наночастинками перспективними матеріалами для детекторів рентгенівського випромінювання у струмовому режимі.

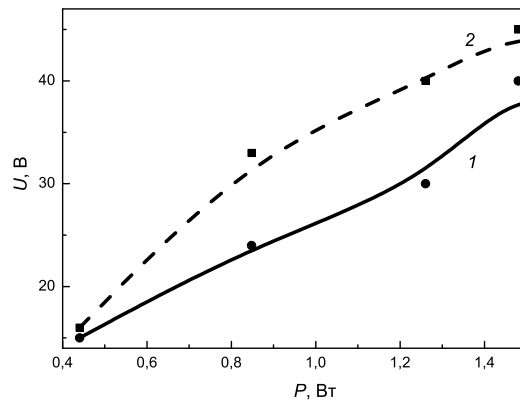


Рис. 4. Залежність напруги елементів від потужності рентгенівського випромінювання: 1 - 1 елемент; 2 - 2 послідовно з'єднані елементи.

Висновки

Досліджувались електричні властивості непровідного полімеру (полістиролу) з вкрапленими наночастинками BaF_2 і SrF_2 та комбіновані структури (провідний полімер (поліанілін) - непровідний полімер з наночастинками - провідний полімер) за умови рентгенівського опромінення. Виявлена зміна провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол) з наночастинками BaF_2 і SrF_2 та структур провідний полімер - непровідний полімер з наночастинками - провідний полімер зумовлена виходом електронів за межі наночастинок у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання. Зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на перспективність використання композитних матеріалів типу полімер - неорганічні частинки для струмових детекторів рентгенівського випромінювання.

Список використаної літератури

1. A. Alexander, A. Gektin, M. Korzhik, Inorganic scintillators for detector systems physical principles and crystal engineering (Springer, 2006), 270 p.
2. I. V. Nemchenok, N. A. Gundorin, E. A. Shevchik, A. A. Shurenkova, Functional Materials, **20(3)**, 310 (2013).
3. V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolskyy, O. S. Myagkota, A. Gloskovskii, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, P. A. Rodnyi and A. S. Voloshinovskii, Journal of Applied Physics. **114**, 194306 (2013).
4. V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, A. S. Voloshinovskii, Appl. Phys. Lett. **92**, 083508 (2008).

5. T. Malyu, V. Vistovsky, Z. Khapko, A. Pushak, N. Mitina, A. Zaichenko, A. Gektin, and A. Voloshinovskii, *Journal of Applied Physics*. **113**, 224305 (2013).
6. T.M. Demkiv, O.O. Halyatkin, V.V. Vistovsky, A.V. Gektin, A.S. Voloshinovskii, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. **810**, 1 (2016).
7. Chao Liua, Tibor J. Hajagosa, David Kishpaugha, Yunxia Jina, Wei Hua, Qi Chena, Qibing Pei, *Proc. of SPIE*, **9593** 959312-9 (2015).
8. Б. Прайс, К. Хортон, К. Спинни, *Защита от ядерных излучений* (Москва: Изд-во иностр. лит., 1959).

Стаття надійшла до редакції 17.06.2015
прийнята до друку 15.09.2015

**THE INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON THE
ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITE POLYMER
MATERIALS WITH the BaF₂ AND SrF₂ NANOPARTICLES**

**Demkiv T., Halyatkin O., Khapko Z., Yakibchuk P.,
Pereviznyk O., Antonyak O., Demkiv L., Vistovsky V.,
Voloshinovskii A.**

*Ivan Franko National University of Lviv
8 Kyrylo and Mefodiy Str., 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

The electrical properties of non-conducting polymer (polystyrene) with embedded the BaF₂ and SrF₂ nanoparticles and the combined structure (conductive polymer - non-conducting polymer with the nanoparticles - conductive polymer) under the X-rays influence were studied. The observed increase in photoconductivity of the composite materials to 10 times and generation potential difference 30 mV caused by the release of electrons with a nanoparticles due to external the photoelectric effect under X-rays.

Key words: composite material, polystyrene nanoparticle, conductivity, X-radiation

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНЧАСТИЦАМИ BaF₂ И
SrF₂**

**Демків Т., Галяткин О., Хапко З., Якибчук П.,
Перевизнык О., Антоняк О., Демків Л., Вистовский В.,
Волошиновский А.**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: tdemkiv@gmail.com*

Изучались электрические свойства непроводящего полимера (полистирола) с вкрапленными наночастицами BaF₂ и SrF₂ и комбинированной структуры (проводящий полимер - непроводящий полимер с наночастицами - проводящий полимер) при условии рентгеновского облучения. Наблюдаемый рост фотопроводимости таких композитных материалов в 10 раз и генерация разности потенциалов до 30 мВ обусловлены высвобождением электронов из наночастиц вследствие внешнего фотоэффекта под действием рентгеновского излучения.

Ключевые слова: композитный материал, полистирол, наночастица, проводимость, рентгеновское излучение