

УДК 535.37; 535.096; 536.33
PACS 61.46.Hk, 82.20.Wt

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОЛІСТИРОЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ З ВКРАПЛЕНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ СТАТИЧНОГО ТИСКУ

Демків Т., Галяткін О., Перевізник 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*

Розроблена комбінована методика отримання полістирольних плівкових композитів із вбудованими наночастинками BaF_2 на основі методики хімічної гомогенізації з використанням статичного тиску. Досліджено спектральні властивості полістирольних плівкових композитів із наночастинками BaF_2 концентрацією 20-50 ваг.%. Люмінесценція композиту зумовлена емісією електронів з наночастинок BaF_2 у полістирольну матрицю. Інтегральна інтенсивність полістирольних композитів з вбудованими наночастинками BaF_2 концентрацією 20 та 40 ваг.% перевищує інтегральну інтенсивність чистої полістирольної плівки у 8 та 20 разів, відповідно.

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

Пластикові сцинтилятори, які є твердими розчинами органічних люмінесцентних речовин у прозорих пластмасах (полістирол або полівінілтолуол), утворюють особливу групу серед органічних сцинтиляторів. Вони мають відносно високий світловий вихід, рівносильний половині або двом третинам світлового виходу кращого з відомих органічних сцинтиляторів монокристала антрацену. Полістирол є швидким детектором іонізуючого випромінювання. Сцинтиляція у ньому триває 1-10 нс. Полістирольний сцинтилятор має добру механічну міцність, не є гігроскопічним. Полістирол можна використовувати всередині вакуумних приладів, а також у широкому діапазоні температур. Якщо взяти до уваги простоту виготовлення і порівняно низьку вартість полістирольних сцинтиляторів, їх переваги над монокристалами та рідкими сцинтиляторами очевидні.

Однак, поглинання високоенергетичного випромінювання полістиролом, який містить люмінесцентні домішки, мале. Цей недолік компенсують, виготовляючи полістирольні сцинтилятори великих розмірів. Для ефективного поглинання рентгенівського та гама-випромінювання матеріал повинен містити елементи із великим

порядковим номером *Z*. Стандартні органічні сцинтилятори на основі полістиролу, активованого органічними домішками, таких елементів не містять. Дослідження особливостей інтенсивності люмінесценції наночастинок BaF_2 [1, 2], CaF_2 [3], $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$, $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ [4], $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ [5], збуджених високоенергетичними квантами синхротронного або рентгенівського випромінювання, виявили зменшення інтенсивності їх люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок. Зокрема, інтенсивність люмінесценції наночастинок BaF_2 суттєво зменшується, коли довжина термалізації чи довжина вільного пробігу електронів співмірні або перевищують розміри наночастинок [1].

У раніше досліджених полістирольних композитах, наповнених наночастинами BaF_2 (40 ваг.%) [6], інтенсивність люмінесценції за рентгенівського збудження в ~ 15 разів перевершувала інтенсивність чистого полістирольного сцинтилятора. Однак технологія дозволяла отримати тільки тонкі ($\sim 0,3$ мм) полістирольні композити з поверхнями різної форми (пласкою та еліпсоїдальною). Еліпсоїдальна поверхня потребувала додаткової обробки. Технологія отримання композитів не дозволяла змінювати по товщині концентрацію поглинаючих центрів - неорганічних наночастинок. Метою даної роботи було розробити технологію отримання полістирольного композиту, яка б не мала вказаних обмежень.

1 Експериментальна частина

1.1 Отримання наночастинок BaF_2 та виготовлення плівок

Наночастинки BaF_2 були синтезовані методом осадження за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, в ролі якого використовувався етиловий спирт. У 75% водний розчин спирту додавали NH_4F (2,0 моль). До отриманої суміші прикапували 75% водно-спиртовий розчин $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2 моль) при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Після цього розчин прекурсорів витримували протягом 0,5 год. Відокремлення наночастинок проводили за допомогою центрифугування. Отримані таким чином наночастинки ще раз промивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням і сушили у вакуумі. Для отримання наночастинок різного розміру їх піддавали температурному відпалу при температурах: 200, 400, 600, 800 та 900°C. Відпал наночастинок за температур 600°C і вище проводили в присутності вуглецевої тканини у закритих тиглях для запобігання входження у наночастинки атмосферного кисню.

Кристалічну структуру та розмір наночастинок визначали за допомогою рентгеноструктурних досліджень. Згідно рентгеноструктурних досліджень, щойно синтезовані так наночастинки, які відпалювались при різних температурах, володіють кубічною симетрією кристалічної ґратки типу флюориту. Оцінені за формою та величиною уширення рентгенівських рефлексів середні розміри наночастинок є наступними: невідпалені наночастинки - 20 нм, відпалені при 200°C - 32 нм, 400°C - 58 нм, 600°C - 78 нм, 800°C - 113 нм, 900°C - 120 нм [7].

1.2 Метод виготовлення зразків полістирольних композитів за допомогою одновісного статичного тиску

Зразки полістирольних композитів виготовлялись зі стружки полістирольного сцинтилятора виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків). Полістирольна стружка містить у собі органічні люмінесцентні домішки п-терфеніл та РОРОР (1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl) benzene) у кількості 1 ваг.% та 0,1 ваг.%, відповідно. Для введення у полімер неорганічних наночастинок ВаF₂, поступали наступним чином.

Неорганічні наночастинок ВаF₂ після синтезу розтирали в агатовій ступці до утворення порошкоподібної речовини і змішували в заданій пропорції з полістирольною стружкою до утворення однорідної суміші (за концентрації наночастинок ВаF₂ у полістиролі до 50 ваг. %). Отриману суміш поміщали в прес-форму для формування зразків полістирольних композитів. З середини прес-форму змащували силіконовою термостійкою сумішшю Baasilone для шліфів. Прес-форму зі сумішшю поміщали в вакуумовану камеру і створювали одновісний статичний тиск за допомогою кілограмової гири. Прес-форму у камері нагрівали до температури розм'якшення полістиролу 80 – 140°C. Одночасно у камері за допомогою форвакуумного насоса створювали вакуум для усунення повітряних бульбашок в полістирольних зразках. Суміш витримували у камері протягом 3 годин. Після цього прес-форму витягали з камери та охолоджували до кімнатної температури. У результаті отримувались полістирольні плівки товщиною 0,3 мм задовільної прозорості з добрими механічними характеристиками. Дана прес-форма дозволяла виготовляти сцинтиляційні пластини циліндричної форми діаметром 10 мм і товщиною 0,1 - 3 мм.

1.3 Комбінований метод

Спроби збільшити концентрацію наночастинок до 40 ваг.% приводили до погіршення однорідності та прозорості зразків. Тому було розроблено комбінований метод отримання полістирольних композитів у прес-формі під дією одновісного статичного тиску.

Спочатку методом хімічної гомогенізації отримували тонкі одношарові плівки (товщина 0,01-0,17 мм) полістирольного композиту з наночастинками ВаF₂ [6]. Тонкі композитні полістирольні плівки поміщались в прес-форму, для формування зразків полістирольних композитів. Для отримання композитних плівок товщиною 0,3 мм у прес-форму поміщали три плівки товщиною 0,17 мм.

Прес-форму з композитними плівками поміщали в вакуумовану камеру і створювали перпендикулярно до поверхні плівок одновісний статичний тиск за допомогою кілограмової гири. Прес-форму у камері нагрівали до температури розм'якшення полістиролу 80 – 140°C в умовах вакууму, який забезпечувався форвакуумним насосом, витримували в печі протягом 2-х годин і після цього витягали з камери. Після охолодження отримувались полістирольні композитні плівки товщиною 0,3 мм, які володіли задовільною прозорістю та добрими механічними характеристиками за концентрації диспергованих наночастинок ВаF₂ до 40 ваг.%.

Перевага комбінованого методу в тому, що він дозволяє отримати плівки з гладкими паралельними поверхнями (однакової товщини по всій площі зразка), яка не

потребує додаткової обробки. Методом хімічної гомогенізації отримуються плівки з поверхнею еліпсоїдальної форми. До переваг цього методу додаються також висока швидкість процесу полімеризації, його економічність, висока продуктивність, яка обумовлена мінімальними витратами на механічну обробку і, отже, мінімальною витратою готового матеріалу. Особливо цікавою є можливість створення контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні зразків та можливість отримувати зразки з інтегрованими всередину макрооб'єктами (наприклад електродами у вигляді сітки).

1.4 Вимірювання параметрів рентгенолюмінесценції

Вимірювання спектрів і кінетики загасання люмінесценції полімерних композитів із вкрапленими наночастинами ВаF₂ за імпульсного збудження рентгенівськими квантами проводилося на установці, сконструйованій на базі монохроматора МДР-2. Дана установка дозволяє проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання в часовому інтервалі 10⁻⁹-10⁻⁶с і в спектральному діапазоні 200-800 нм. Анодна напруга на рентгенівській трубці становила $U = 40$ кВ, середній струм - близько 100 мкА, тривалість імпульсу - 2 нс [8]. Всі вимірювання були виконані за кімнатної температури.

2 Результати вимірювань та обговорення

Спектри випромінювання плівкових полістирольних композитів товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинами ВаF₂ розміром 20 нм різної вагової концентрації (криві 2-4), чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1) представлено на рис.1. Спостерігаються дві смуги з максимумами при 350 нм та 420 нм, які відповідають випромінюванню люмінесцентних домішок полістиролу *p*-терфенілу та РОРОР, відповідно.

Зі збільшенням концентрації наночастинок ВаF₂ від 0 до 40 ваг.% зростає інтегральна інтенсивність люмінесценції полістирольного композиту (таблиця 1) та інтенсивність смуги 420 нм відносно інтенсивності смуги 350 нм.

Ймовірність поглинання іонізуючого випромінювання речовиною визначається виразом Крамерса [9]:

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

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.

За формулою (1) ймовірність поглинання іонізуючого випромінювання речовиною пропорційна четвертому степеню порядкового номера хімічного елемента Z . Тому поглинальна здатність чистого полістиролу (середнє $Z \sim 6$) гамма-випромінювання мала (рис. 1, крива 1). Введення наночастинок ВаF₂ у полістирольну матрицю збільшує середнє Z полістирольного композиту і цим суттєво збільшує

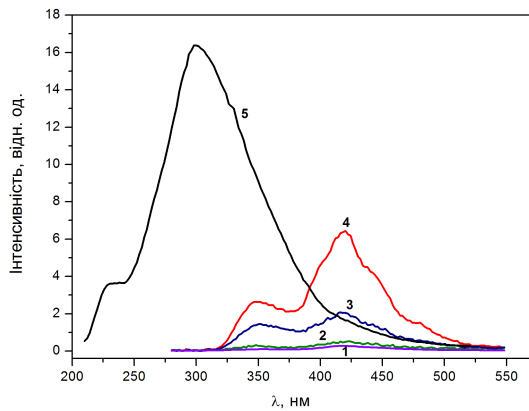


Рис. 1. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 (розмір ~ 20 нм) різної концентрації та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням з середньою енергією $E = 23$ кеВ. Криві: 1 - чистий полістирольний сцинтилятор, 2 - вагова концентрація наночастинок BaF_2 10 %; 3 - 20 %; 4 - 40 %; 5 - таблетка мікрористалічного порошку BaF_2 товщиною 0,3 мм. Товщина плівок 0,3 мм.

його поглинальну здатність. З рис.1 видно, що збільшення концентрації наночастинок BaF_2 призводить до зростання інтенсивності люмінесценції полістирольного композиту. За концентрації 40 ваг. % наночастинок BaF_2 інтегральна інтенсивність люмінесценції композиту зростає в 20 разів порівняно з чистим полістиролом.

На рис.1, крива 5 наведено спектр люмінесценції мікрористалічного порошку BaF_2 , спресованого в таблетку товщиною 0.3 мм. Інтенсивність люмінесценції полістирольного плівкового нанокompозиту з вкрапленими наночастинами BaF_2 (40 ваг.%) складає 0,3 інтенсивності дрібнодисперсного порошку BaF_2 тієї ж товщини і вказує на високу ефективність процесів перенесення енергії від наночастинок

Табл. 1. Інтегральна інтенсивність люмінесценції плівкових полістирольних композитів товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинами BaF_2 різної концентрації та плівки полістирольного сцинтилятора без наночастинок при збудженні рентгенівським випромінюванням з середньою енергією $E = 23$ кеВ

Розмір наночастинок	Концентрація наночастинок, ваг. %	Площа під кривою люмінесценції	Інтенсивність відносно полістиролу
–	0	27192	1
20 нм	10	58863	2
20 нм	20	217576	8
20 нм	40	463840	20
10 мкм	100	1700087	63

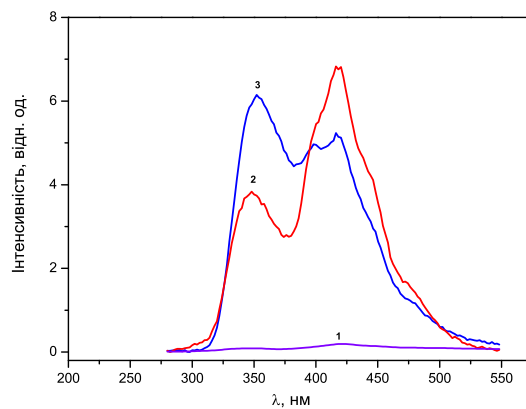


Рис. 2. Спектри люмінесценції полістирольних композитів наповнених наночастинками BaF_2 (розмір 113 нм) різної концентрації та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 - чистий полістирольний сцинтилятор (ПС), 2 - вагова концентрація наночастинок BaF_2 40 %; 3 - 50 %. Товщина плівок 0.2 мм.

BaF_2 , які поглинають кванти γ -випромінювання, до люмінесцентної домішки (змішувача спектру) РОРОР у полістиролі.

При збільшенні концентрації наночастинок BaF_2 у полістиролі до 50 ваг.% спостерігається значне зростання інтенсивності смуги люмінесценції на 350 нм (п-терфеніл) та зменшення інтенсивності смуги на 420 нм (РОРОР). Загальна інтегральна інтенсивність свічення люмінесценції (таблиця 2) при концентрації наночастинок BaF_2 більше 40 ваг. % у полістирольному композиті зменшується. Це приводить до перерозподілу за інтенсивністю люмінесцентних піків (рис.2) і зумовлено зменшенням прозорості композитних зразків. Останнє приводить до погіршення умов для перепоглинання від п-терфенілу до РОРОР.

Табл. 2. Інтегральна інтенсивність люмінесценції плівкових полістирольних композитів товщиною 0,2 мм, наповнених наночастинками BaF_2 розміром ~ 113 нм різної концентрації та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням

Концентрація наночастинок, ваг. %	Площа під кривою люмінесценції	Інтенсивність відносно полістиролу
0	25365	1
40	636310	25.1
50	668581	26.4

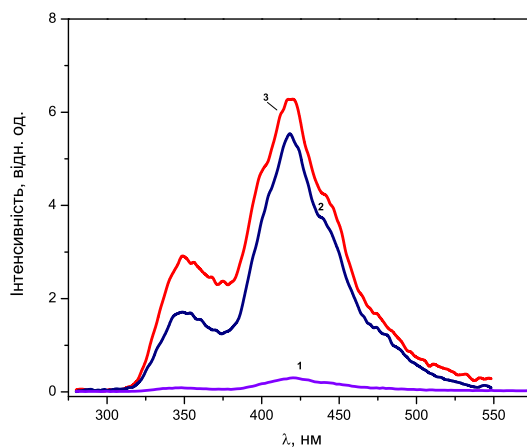


Рис. 3. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 (розмір 20 нм) концентрацією 40 ваг.% при збудженні рентгенівським випромінюванням товщиною 0,3 мм. Криві: 1 - чистий полістирольний сцинтилятор; 2 - полістирольний композит, отриманий за методикою [6]; 3 - полістирольний композит, отриманий з використанням статичного тиску.

Порівняємо люмінесценцію полістирольних композитів наночастинками BaF_2 , отриманих за технологією [6] та технологією з використанням статичного тиску. На рис. 3 представлено спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 розміром 20 нм концентрацією 40 ваг.% товщиною 0,3 мм при збудженні рентгенівським випромінюванням, які отримані за відомою технологією [6] (крива 2) та технологією з використанням статичного тиску (крива 3). Видно, що за однакової концентрації, товщини та площі поперечного перерізу зразків інтенсивність люмінесценції зразка, отриманого з використанням статичного тиску, дещо вища. Розрахунок світловиходу за площею під кривими показав, що світловихід люмінесценції зразка за розробленою нами методикою більший у 1,2 рази порівняно зі світловиходом зразка у [6] за рахунок одноріднішого розподілу наночастинок в об'ємі зразка та його плоских паралельних поверхонь.

Висновки

Розроблена технологія отримання полістирольних плівкових композитів із вбудованими наночастинками BaF_2 на основі методики хімічної гомогенізації з використанням розчинника (азеотропної суміші) з наступним його випаровуванням та використанням статичного тиску.

Отримано плівкові полістирольні композити з вбудованими наночастинками BaF_2 концентрацією до 40 ваг. % задовільної прозорості. Поверхні полістирольних композитів паралельні та не потребують додаткової обробки. Додатковою перевагою розробленої технології є можливість створення контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні композиту, та отримання зразків з інтегрованими всередину макрооб'єктами (наприклад електродами, тощо).

Люмінесценція плівкового полістирольного композиту зумовлена емісією електронів з наночастинок BaF_2 (розміру ~ 20 нм) у полістирольну матрицю. Інтегральна інтенсивність люмінесценції полістирольних композитів з вбудованими наночастинками BaF_2 концентраціями 20 та 40 ваг. % перевищує інтегральну інтенсивність полістирольної плівки у 8 та 20 разів відповідно, що вказує на високу ефективність процесів перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці і перспективність використання композитів як матеріалу для швидкісних детекторів високоенергетичного (гама та рентгенівського) випромінювання.

Список використаної літератури

1. V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovich, Ya. M. Chornodolsky, 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).
2. P.A. Rodnyi, Physical processes in inorganic scintillators (CRC, 1997).
3. V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovich, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, A. S. Voloshinovskii, Appl. Phys. Lett. **92**, 083508 (2008).
4. T. Malyy, V. Vistovsky, Z. Khapko, A. Pushak, N. Mitina, A. Zaichenko, A. Gektin, and A. Voloshinovskii, Journal of Applied Physics. **113**, 224305 (2013).
5. V. Vistovsky, T. Malyy, A. Pushak, A. Vas'kiv, A. Shapoval, N. Mitina, A. Gektin, A. Zaichenko, A. Voloshinovskii, Journal of Luminescence, **145**, 232 (2014).
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. V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovich, Ya.M. Chornodolsky, O.S. Myagkota, A. Gloskovskii, A.V. Gektin, A.N. Vasil'ev, P.A. Rodnyi, A.S. Voloshinovskii, Journal of Applied Physics, **114**, 194306-1 (2013).
8. G. Zimmerer, Radiation Measurements, **42**, 859 (2007).
9. Н.А. Блохин, Физика рентгеновских лучей, (ГИТТЛ 1957).

Стаття надійшла до редакції 25.02.2016
прийнята до друку 17.06.2016

LUMINESCENCE OF POLYSTYRENE COMPOSITES LOADED WITH NANOPARTICLES OBTAINED USING STATIC PRESSURE

Demkiv T., Halyatkin O., O.Pereviznyk, 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 combined method of obtaining polystyrene film composites with embedded nanoparticles BaF₂ based chemical homogenization techniques using static pressure was developed. The spectral properties of polystyrene film composite with BaF₂ nanoparticles by concentration of 20-50 wt.% were investigated. The luminescence of the composite were caused by the electron emission with BaF₂ nanoparticles to the polystyrene matrix. The luminescence integrated intensity of polystyrene composites with embedded BaF₂ nanoparticles by the concentration of 20 and 40 wt.% are higher than the integrated intensity of the polystyrene film without nanoparticles in 8 and 20 times, respectively.

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

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ВКРАПЛЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИЧНОГО ДАВЛЕНИЯ

Демків Т., Галяткин О., Перевизник О., Демків Л.,
Вистовський В., Волошиновський А.

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

Разработана комбинированная методика получения полистирольных пленочных композитов со встроенными наночастицами BaF₂ на основе методики химической гомогенизации с использованием статического давления. Исследованы спектральные свойства полистирольных пленочных композитов с наночастицами BaF₂ концентрацией 20-50 вес.%. Люминесценция композита обусловлена эмиссией электронов из наночастиц BaF₂ в полистирольную матрицу. Интегральная интенсивность полистирольных композитов с наночастицами BaF₂ концентрацией 20 и 40 вес.% превышает интегральную интенсивность чистой полистирольной пленки в 8 и 20 раз, соответственно.

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