

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПВДФ+ZnS

Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, AZ-1148, г. Баку, Республика Азербайджан, nanomaterials@bsu.az,
mamed_r50@mail.ru

Введение

Получение наноразмерных частиц металлов – одна из важных проблем современной нанохимии. Интерес к этой проблеме вызван в первую очередь необходимостью создания систем малых размеров для различных областей науки и техники. Хорошо известно, что свойства частиц нанометровых размеров отличны от свойств макрочастиц. Создавая композитные материалы, включающие в свой состав наночастицы, и управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики (оптические, магнитные, механические), отличающиеся от характеристик обычных материалов. В последнее время появилось множество исследований, посвящённых тем или другим аспектам получения полимерных композиционных материалов, обладающих люминесцентными свойствами. Полупроводниковые материалы в виде кластеров, распределённых в органической полимерной матрице, в последнее время вызывают повышенный интерес исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем [1, 2]. Для получения наноразмерных полупроводниковых материалов используется ряд технологических методов, таких как золь-гель технология [3], метод Ленгмюра-Блоджетт [4], молекулярно-лучевая эпитаксия [5] и метод многоциклового обработки [6]. Одним из основных препятствий на пути возможного применения структур с полупроводниковыми нанокластерами в оптоэлектронике является низкая эффективность люминесценции нанокластеров, обусловленная высокой плотностью поверхностных состояний. Плотность поверхностных состояний зависит как от способа получения, так и от последующей обработки нанокластеров и матрицы, в которую введены наночастицы. Исследование структуры композитов, установление связи между характером надмолекулярных образований и свойствами полимеров позволяют направленно регулировать структуру формируемого материала с целью получения требуемого комплекса свойств. Изучение структуры таких материалов позволяет прогнозировать их свойства, а по изменению свойств можно судить о структуре наноконструкции. В данной работе была исследована фотолюминесценция наночастиц ZnS в полимерной матрице поливинилденфторида.

Образцы и методика эксперимента

Исследовались фотолюминесцентные свойства наноконструкции на основе поливинилденфторида (ПВДФ) с наполнителем ZnS в интервале длин волн $\lambda=300-1000$ нм. Матрицей служил порошок ПВДФ с размером частиц 0,5–1,0 мкм.

Для повышения активности по отношению к ионам металла полимерный порошок поливинилденфторида подвергнут γ облучению при различных дозах. Затем из этого порошка получили наноконструкции ПВДФ+ZnS. В первую очередь к определённому количеству порошка ПВДФ было добавлено 50 мл раствора $ZnSO_4$ с концентрацией 0,1 М. Эту полученную смесь поместили в механическую мешалку на 30 мин. После чего порошок фильтровался и сушился в течение суток. Затем к сухому порошку было добавлено 50 мл раствора Na_2S с концентрацией 0,1 М. После чего его опять поместили на 30 мин в механическую мешалку. Фильтрация и сушка повторялись тем же образом.

Другие образцы порошка получены с использованием растворов $ZnSO_4$ и Na_2S соответственно в концентрации 0,5 М и 1 М. Методом горячего прессования при температуре плавления ПВДФ из этих порошков готовили образцы наноконструкции ПВДФ+ZnS.

Методом атомно-силовой микроскопии исследованы микрорельефы наноконструкций ПВДФ+ZnS и распределение ZnS в полимерной матрице ПВДФ.

Методом ИК-спектроскопии оценивалось развитие окислительно-деструктивных процессов в полимере ПВДФ.

Спектры поглощения исследованы на приборе SF спектроскопия Perkin-Elmer в области длин 200–800 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов наноконпозиции ПВДФ+ZnS, полученных из 0,1 М; 0,5 М и 1 М растворов ZnSO₄. Как видно, с увеличением концентрации происходит изменение в ИК-спектре, особенно в области длин волн 3410 см⁻¹, 3019, 2978 см⁻¹ и 905–441 см⁻¹.

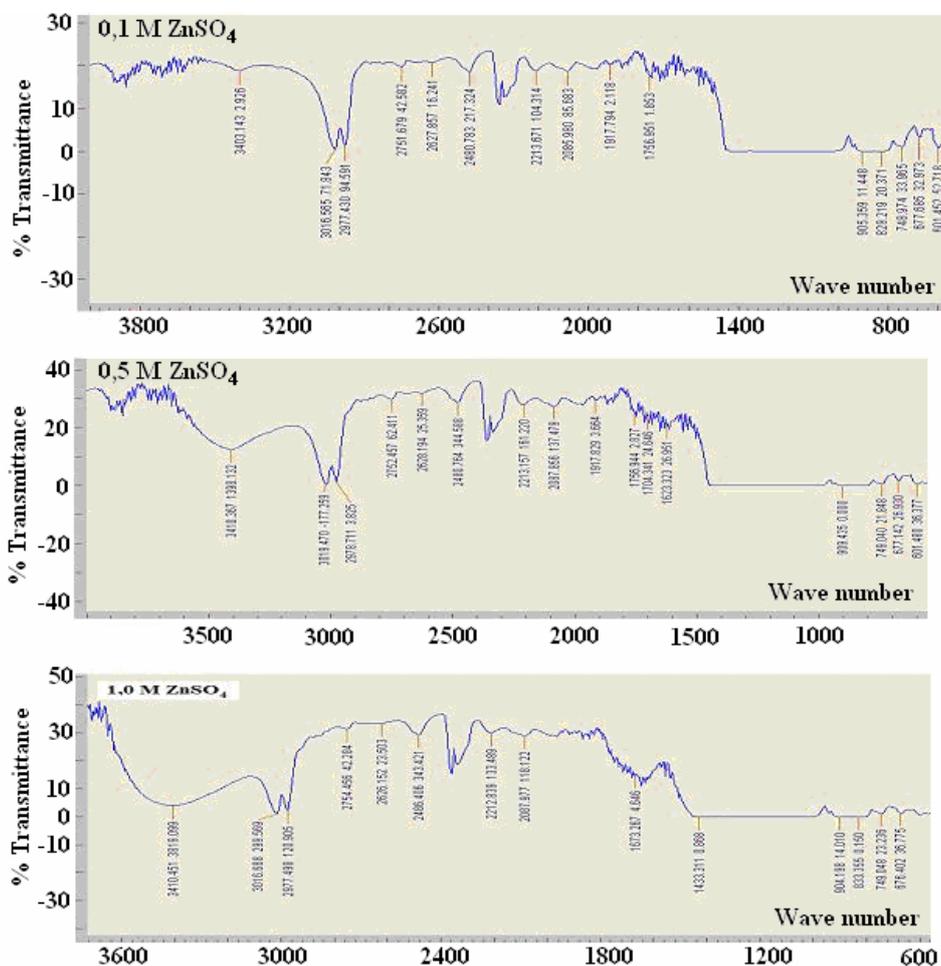


Рис. 1. ИК-спектры образцов наноконпозиции ПВДФ+ZnS, полученных из 0,1М; 0,5М и 1М растворов ZnSO₄

Изменение в области длин волн 3410 см⁻¹, 3019 см⁻¹ связано с образованием гидроксильных групп в полимере. Кроме того, с увеличением концентрации наблюдается сильное изменение интенсивности полосы при 2978 см⁻¹, которое может свидетельствовать об активации СН валентных колебаний в спектре поливинилденфторида.

Также видно, что наблюдается изменение в области длин волн 904 см⁻¹, 833 см⁻¹, 749 см⁻¹, 676 см⁻¹, 601 см⁻¹, связанное с полосами спиральной конформации цепи. Изменение в области длин волн 441 см⁻¹ связано с зигзагообразной плоской цепью.

На рис. 2 представлено АСМ изображение поверхности наноконпозиций ПВДФ+ZnS, полученных с использованием порошков ПВДФ в исходном состоянии и раствора ZnSO₄ с концентрацией 0,1 М.

АСМ исследования наноконпозиций показали, что размеры наночастиц ZnS в полимерной матрице составляют 25-40 нм. Что шероховатость поверхности меняется в пределах от 20 нм до 45 нм. Что наночастицы ZnS распределены в полимерной матрице равномерно. Исследовано влияние концентрации исходных растворов на размеры наночастиц в ПВДФ. Согласно экспериментальным результатам, с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде увеличиваются, то есть в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша.

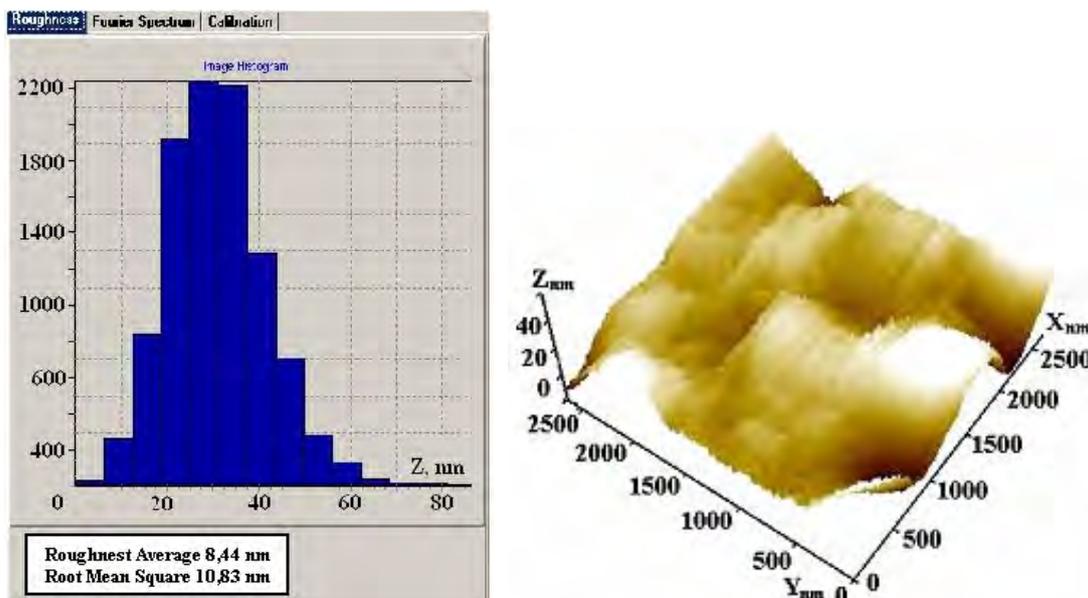
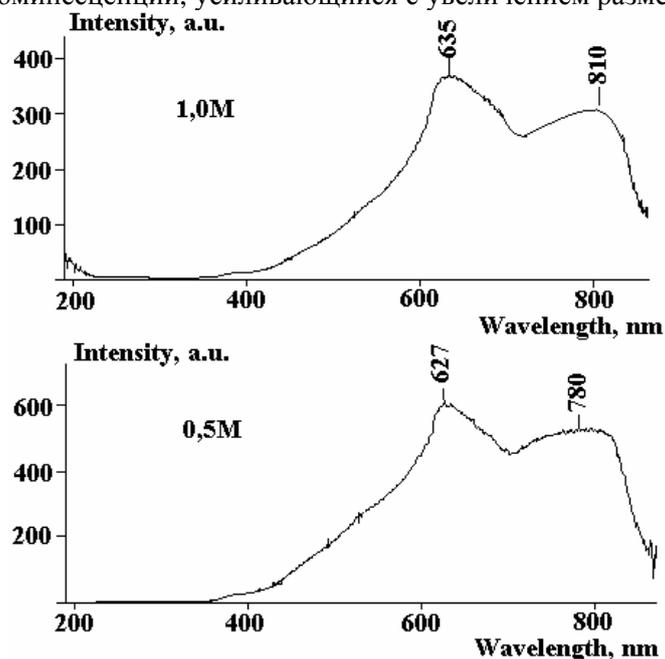


Рис. 2. АСМ изображение наноконпозиции ПВДФ+ZnS, гистограмма шероховатости поверхности и размеры наночастиц ZnS

Установлено, что с увеличением концентрации растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде увеличиваются, то есть в случае 0,1 М раствора формируются наночастицы с размером 25–40 нм, а в случае 0,5 М и 1 М растворов размеры нанокластеров составляют 50–55 нм и 70–90 нм соответственно. Это связано с тем, что с увеличением концентрации растворов большая часть ионов Zn^{2+} и S^{2-} расходуется не на образование новых зародышей, а на коагуляцию первоначальных частиц. Также исследованы фотолюминесцентные свойства наноконпозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов на приборе Cary Eclipse.

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации исходных растворов наблюдается изменение в спектрах люминесценции наноконпозиции ПВДФ+ZnS. Показано, что с увеличением концентрации амплитуда максимума при длине волн 635 нм увеличивается, а затем уменьшается, хотя изменение максимума при длине 810 нм больше, чем при длине 635 нм. Для наноконпозитов, содержащих наночастицы ZnS, было также установлено, что при уменьшении размера и концентрации наночастиц в матрице наблюдается смещение полос люминесценции в коротковолновую сторону. Это может быть объяснено как перепоглощением люминесценции в оптически плотном рассеивающем образце, так и изменением ее спектрального состава. Определенный вклад вносит процесс концентрационного тушения люминесценции, усиливающийся с увеличением размеров частиц [7].



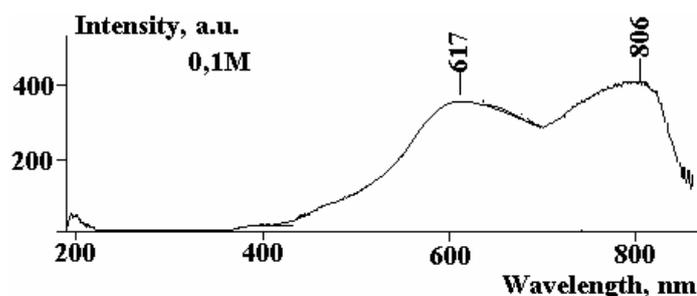


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции нанокomпозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов

На рис. 4 представлены спектры поглощения образцов нанокomпозиции ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов.

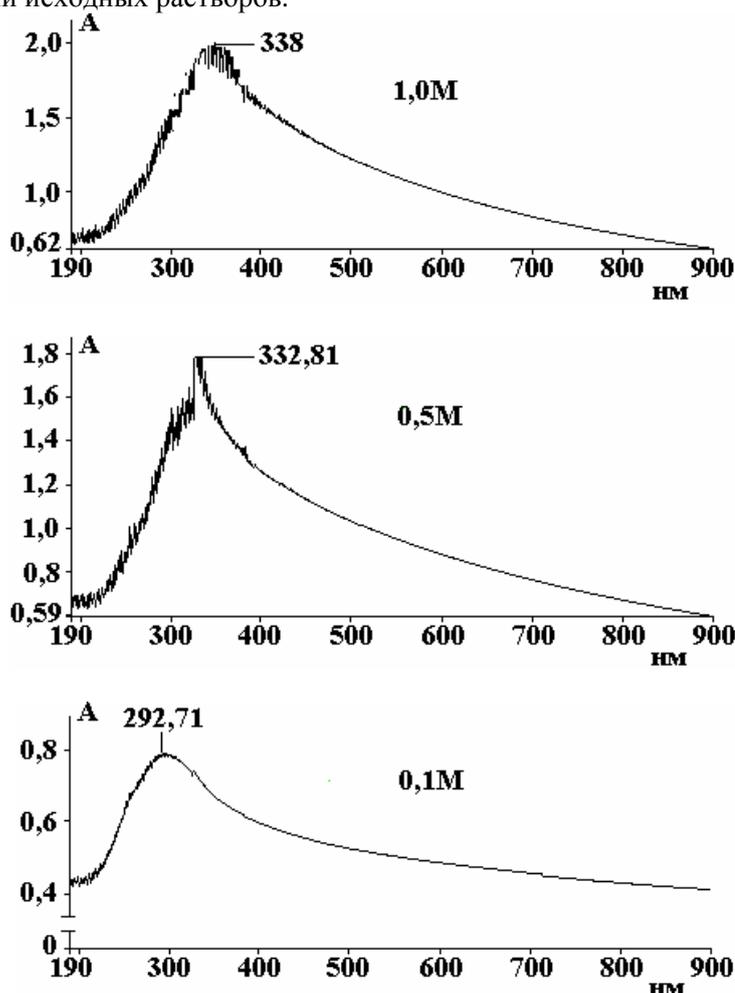


Рис. 4. Спектры поглощения образцов нанокomпозиции ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов

Из рисунка видно, что происходит смещение в спектре поглощения, то есть в случае 0,1 М раствора амплитуда максимума формируется при длине волн 292 нм, а в случае 0,5 М и 1 М растворов при длине волн 332 нм и 338 нм. Также установлено, что амплитуда в спектре поглощения с увеличением концентрации растет.

Заключение

Таким образом, показано, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилденфториде увеличиваются, то есть в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша. Было также установлено, что для нанокomпозитов, содержащих наночастицы ZnS, наблюдается смещение полос люминесценции в коротковолновую сторону при уменьшении концентрации наночастиц в матрице и, следова-

тельно, размера. Это может быть объяснено как перепоглощением люминесценции в оптически плотном рассеивающем образце, так и изменением ее спектрального состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marta Tello, Ricardo Carcia, Joze Angel Martin-Gado, Nicolas F. Martines, Lucia Aballe* Bottom-Up Fabrication of Carbon-Rich Silicon Carbide Nanowires by Manipulation of Nanometer-Sized Ethanol Menisci j. *Advanced Materials* 2005. 17. P. 1480–1483.
2. *Fricke M., Lorke A., Kotthaus J.P., Medeiros-Ribeiro G. and Petroff P. M.* J.EPL (Europhysics Letters), Shell structure and electron-electron interaction in self-assembled InAs quantum dots. V.36. 3. P. 197.
3. *Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V.* Role of phase interactions in formation of fotoluminescent and dielectric properties of polymeric nanocomposites PP + CdS *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. V. 3. 12. 2009. P. 1348–1353.
4. *Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешикова Л.П., Бадмаева И.А., Репинский С.М.* «Фотолюминесценция нанокластеров сульфида кадмия, сформированных в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт» // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 11. С. 1358.
5. *Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadjieva F.V.* Properties and structure formation of cadmium sulfide nanocomposites with polypropylene *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. V. 2, 11, 1008. P. 743–746.
6. *Рамазанов М.А.* Фотолюминесценция в наноккомпозитах на основе поливинилденфторида и наполнителя CdS // Прикладная физика. 2007. 6. С. 8–11.
7. *Соколов В.А., Горбань А.Н.* Люминесценция и адсорбция. Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М: Наука, 1988. С. 17–23.

Поступила 22.01.10

Summary

The photoluminescent properties of nanocomposite materials on the base of polyvinylidene fluoride (PVDF) with filler ZnS were researched in the range $\lambda=300-1000$ nm. As matrixes was used powder PVDF with size of the particles 0.5–1.0 micrometer. It Is Shown that with increase the concentrations source solution sizes nanoparticales ZnS in PVDF increase, i.e. in process of the shaping clusters occur the merging nanoparticales ZnS in the centre of the crystallizations of the nucleation. There was also installed that for nanocomposites exists the offset of the bands to luminescence in short-wave side at reduction of the concentrations nanoparticle in matrix and, consequently, size. This can be explained as absorption luminescence in optical thick diffusing sample, so and change its spectral composition.
