

На правах рукописи

Журавлева Мария Николаевна

**НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ОПТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ: НАНОЧАСТИЦЫ CdS и Cu/Cu_2O
В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Специальности:

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

01.04.05 – Оптика



Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Саратов 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет»

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Кособудский Игорь Донатович

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Кочубей Вячеслав Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Решетов Вячеслав Александрович

кандидат физико-математических наук
Козина Ольга Николаевна

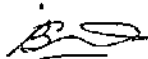
Ведущая организация: Институт пластических масс
им. Г.С. Петрова (г. Москва)

Защита состоится «8» декабря 2006 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет» по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77, корп. 1, ауд. 319.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»

Автореферат разослан 25 октября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ефанова В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Новый этап в развитии радиоэлектроники и компьютерных технологий связан с дальнейшей миниатюризацией функциональных элементов и соответствующим увеличением плотности их размещения в интегральных схемах. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется получению и исследованию свойств наноразмерных объектов с целью создания на их основе новых материалов, уникальные свойства которых объясняются присутствием в их составе наночастиц, обладающих развитыми межфазными границами и избыточной по сравнению с массивными материалами поверхностной энергией.

Анализ литературных данных показывает, что в основном исследуются наночастицы, стабилизированные в растворах. Такие материалы проще исследовать, однако жидкая среда ограничивает возможность их практического применения. Введение нанокристаллов в оптически прозрачную полимерную матрицу решает эту проблему и позволяет получить новый технологический материал, который может найти применение в пленочной электронике.

Сульфид кадмия как полупроводник р-типа широко используется в электронике, в частности является активной средой в полупроводниковых лазерах, материалом для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, фото- и светодиодов. Оксиды меди также представляют собой полупроводниковые материалы, широко используемые в оптоэлектронике. В связи с этим следует ожидать, что создание композитных материалов, представляющих собой полиэтиленовую матрицу, содержащую наночастицы сульфида кадмия и оксида меди, позволит создать технологичные пленочные материалы, которые найдут широкое применение для создания оптических устройств нового поколения. Данные материалы должны обладать новыми свойствами, одним из которых является проявление размерного эффекта в оптическом диапазоне.

Цель и задачи работы. В связи с этой целью работы является синтез композиционных материалов на основе наночастиц полупроводниковых соединений в полимерной матрице, исследование состава, размера, структуры наночастиц, а также оптических и люминесцентных характеристик синтезированного полимерного композита.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) разработка методики получения композиционных материалов на основе изолированных друг от друга наночастиц сульфидов и оксидов металлов;
- 2) исследование размера, состава, структуры наночастиц в матрице полиэтилена в зависимости от концентрации наночастиц;
- 3) исследование акустических характеристик композитов;
- 4) исследование спектральных характеристик поглощения композитов в видимой и ближней УФ области;

5) исследование спектров люминесценции композитов.

Научная новизна

1) впервые разработана методика получения нанокompозитных материалов на основе полиэтиленовой матрицы, содержащей изолированные друг от друга наночастицы CdS и медьсодержащие наночастицы с узким распределением частиц по размерам;

2) показано, что разработанная методика позволяет синтезировать нанокompозиты с изменяемыми оптическими и люминесцентными свойствами;

3) впервые доказано, что структура медьсодержащих наночастиц зависит от концентрации меди в образцах;

4) впервые установлено, что изменение концентрации наночастиц сульфида кадмия при их постоянном размере не влияет на массовый коэффициент поглощения и положение края поглощения в спектрах;

5) впервые обнаружено изменение относительной концентрации двух центров люминесценции в наночастицах CdS в процессе хранения образцов.

Практическая значимость работы

1) полимерные композиты, содержащие наночастицы полупроводниковых соединений, могут быть использованы в качестве компонент оптических фильтров;

2) пленочные покрытия на основе разработанных композиционных материалов, содержащих наночастицы оксидов меди, могут найти применение в качестве поглощающих покрытий внутренних стенок СВЧ резонаторов, рабочих сред одноэлектронных и туннельных диодов и транзисторов.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1. Методика получения полимерных композиционных материалов, содержащих наночастицы в матрице полиэтилена.

2. Структура синтезированных наночастиц сульфида кадмия соответствует гексагональному сульфиду кадмия со структурой вюрцита; структура наночастиц, содержащих соединения меди, зависит от концентрации меди в композите.

3. Результаты исследований спектров поглощения и люминесценции композитов на основе медьсодержащих наночастиц и наночастиц CdS в матрице полиэтилена в видимой и ближней УФ - области спектра.

4. Для наночастиц CdS выявлено существование двух различных центров люминесценции, изменяющихся в процессе хранения.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно, или же совместно с соавторами опубликованных работ, кроме того, автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, расчетов, анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Апробация работы: Работа выполнена на кафедре «Химия» Саратовского государственного технического университета в период 2003-2006 гг. Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на: 2-й Международной конференции «Advanced Optoelectronics and Lasers» (Ялта, Украина, 2005); Международной школе-конференции «Физико-химические основы нанотехнологии» (Ставрополь, 2005); 5-й и 6-й Международных научных конференциях «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005, 2006); 9-й и 10-й Международных молодежных научных школах по оптике, лазерной физике и биофизике «Проблемы оптической физики» (Саратов, 2005, 2006); Международном симпозиуме Восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям «Композиты XXI века» (Саратов, 2005); 1-й конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2006); Всероссийском конкурсе среди учащейся молодежи высших учебных заведений Российской Федерации на лучшие научные работы по естественным наукам (Саратов, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 4 работы в журналах, рекомендованных ВАК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты: № 04-03-32597-а, 04-02-16505) и гранта Минвуза РФ № РНП 2.1.1.8014.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа содержит 151 страницу, состоит из введения, пяти глав, заключения, а также включает 73 рисунка и список использованной литературы из 135 наименований.

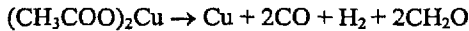
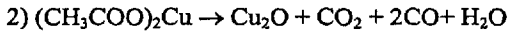
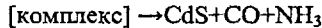
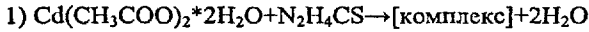
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, изложены задачи, решенные в ходе проведенного исследования, отражена научная новизна и показана практическая значимость диссертационной работы, представлены сведения об ее апробации, описаны структура и объем диссертации и кратко раскрыто содержание разделов.

Первая глава посвящена обзору литературных данных. Проведен анализ литературы, касающейся методов получения наноразмерных частиц, рассмотрены основные методы исследования наночастиц и наноматериалов. Изложены принцип размерного квантования и условия наблюдения квантово-размерных явлений, дана классификация наноструктур. Приведено теоретическое описание процессов поглощения света в низкоразмерных системах.

Во второй главе охарактеризованы приборы и материалы, используемые при проведении экспериментов в процессе выполнения диссертационной работы. Описаны методика получения полимерных композитных материалов на основе наночастиц оксидов и сульфидов в полимерной матрице и основные физико-химические методы исследования их состава, строения и свойств.

Методом высокоскоростного термического разложения металлосодержащих соединений и солей органических кислот в растворе-расплаве полимера получены образцы (в виде порошков) на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), содержащего наполнители в виде наночастиц CdS или медьсодержащих наночастиц в матрице. Для получения наполнителей композита использовали соединения, разложение которых происходит по схемам



Синтезированные порошки перерабатывались путем горячего прессования в пленки толщиной 30-60 мкм.

Третья глава посвящена обсуждению полученных экспериментальных результатов по исследованию размера, строения, состава и структуры наночастиц CdS и медьсодержащих наночастиц в матрице ПЭВД.

Исследование состава полученных полимерных композитов с помощью метода рентгеновского фазового анализа дало следующие результаты.

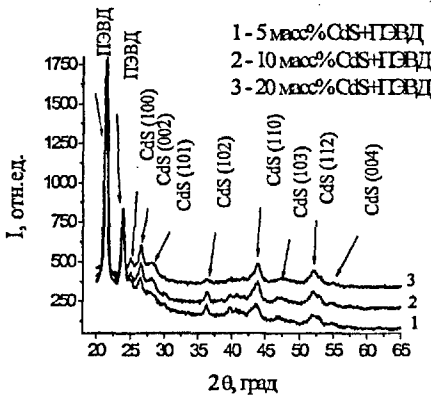


Рис. 1. Дифрактограммы композитов CdS+ПЭВД

23.93, относятся к кристаллической части полиэтилена. На основании этого можно сделать вывод, что при температуре синтеза полиэтилен не подвергается значительной деструкции и сохраняет в основном свою структуру.

На рис. 2 приведены дифрактограммы медьсодержащих композитов. Дифрактограммы образца с 10,1 масс.% меди (рис. 2,а) характеризуются

На дифрактограмме (рис. 1) для образцов всех синтезированных концентраций присутствуют сильно уширенные пики, максимумы которых располагаются при углах $2\theta = 24.98, 26.47, 28.07, 36.32, 43.58, 46.91, 51.85, 54.9$ со значениями $d_{\text{нкл}} = 3.56, 3.37, 3.18, 2.47, 2.08, 1.94, 1.76, 1.67$, что соответствует гексагональному сульфиду кадмия со структурой вюрцита. Отсутствие остальных пиков, характерных для сульфида кадмия, на дифрактограммах может свидетельствовать о не вполне совершенной структуре кристаллитов в образцах. Два пика, максимумы которых располагаются при углах $2\theta = 21.45$ и

наличием пиков, относящихся к металлической меди, со значениями $d_{hkl} = 2,08; 1,80; 1,28; 1,09 \text{ \AA}$. Однако существуют два слабо интенсивных пика в области $2\theta = 42,55$ и $64,21$, которые можно приписать к оксиду меди (I). Это объясняется тем, что на поверхности медных агрегатов образуются фрагменты оксида меди (I). Происходит формирование оксидной оболочки, вокруг металлической фазы. Этому утверждению не противоречит появление новых пиков на дифрактограммах при увеличении концентрации металла до 20,3 масс.%. Такое увеличение приводит к появлению пиков со значениями $d_{hkl} = 2,479; 2,144; 1,513; 1,290 \text{ \AA}$, характерных для Cu_2O (рис. 2,б), при этом их интенсивность увеличивается, а пики, характерные для металлической меди, исчезают за исключением слабоинтенсивного пика в области $2\theta = 50,80^\circ$. На основании этого можно считать, что с увеличением концентрации происходит увеличение содержания оксидной оболочки на поверхности частицы.

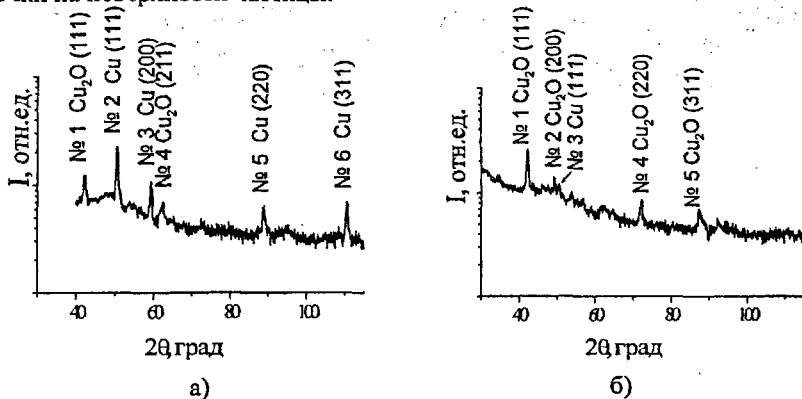


Рис. 2. Дифрактограммы композитов ПЭВД+Cu/Cu₂O с концентрацией Cu: а) – 10,1 масс.%; б) – 20,3 масс.%

С целью определения размера наночастиц негативы, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, обрабатывались программой Image Pro в двух режимах: автоматическом и полуавтоматическом. Части негативов и распределения частиц по размерам композитов, содержащих сульфид кадмия, приведены на рис. 3. Необходимо отметить сложный характер распределения наночастиц по размерам, отличающийся от Гауссова. При обработке негативов в автоматическом режиме (рис. 3, в) на характер распределения оказывает влияние большое число малых частиц, возможно зародышей, что приводит к занижению среднего размера. Полуавтоматический режим (рис. 3, г) позволяет исключить их из поля зрения и оценить размер сформировавшихся наночастиц. По мере добавления прекурсора происходит рост наночастиц на зародышах. При более высоких

концентрациях прекурсора - агломерация наночастиц. Присутствие зародышей имеет место даже в заключительной стадии синтеза, однако, вследствие малых размеров, и, следовательно, значительного уширения пиков, они не проявляются на дифрактограмме (рис. 1). В ходе расчетов получили следующие результаты: $d_{cp}(5\% \text{ CdS})=2,0\pm 0,32 \text{ нм}$, $d_{cp}(10\% \text{ CdS})=2,4\pm 0,68 \text{ нм}$, $d_{cp}(20\% \text{ CdS})=3,7\pm 0,99 \text{ нм}$.

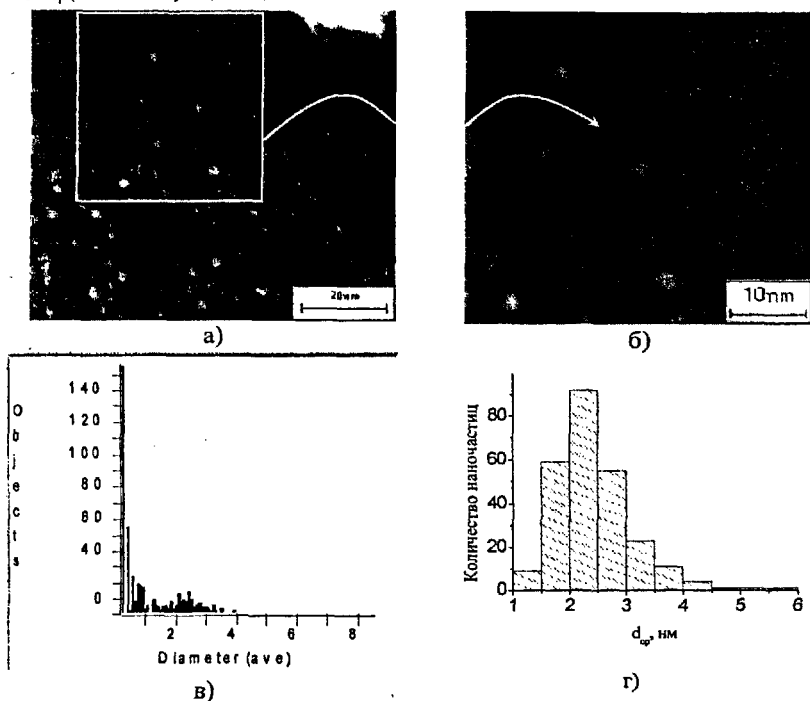


Рис. 3. Части негативов а), б) и распределение наночастиц 10% CdS по размерам, рассчитанное в автоматическом в) и полуавтоматическом г) режимах

Аналогичные данные были получены для медьсодержащих полимерных нанокомпозитов (рис. 4). На рисунке видны темные образования – наночастицы, по форме сферические или близкие к сферическим. На рис. 4, б приведена кривая распределения данных частиц по размерам. Как видно из рисунка, распределение частиц по размерам является достаточно узким. Средний размер частиц составляет 5, 9 и 13 нм для концентраций 3, 10.2 и 20.3 масс.% при среднем отклонении 3, 4 и 5 нм соответственно.

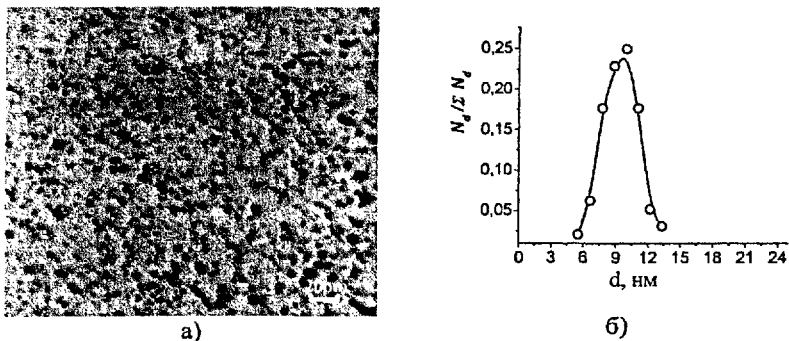


Рис. 4. Микрофотографии а) и распределение частиц по размерам б) для композита 10 масс.% Cu_2O +ПЭВД

Определение структуры наночастиц. Для нанообъектов характерно изменение длин межатомных связей в зависимости от окружения частиц и их размеров, меньшие значения (по сравнению с массивными структурами) координационных чисел. Совокупность этих факторов приводит к тому, что в большинстве случаев наночастицы являются рентгеноаморфными. С целью определения параметров окружения металла в наночастицах нами проводилось изучение дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения наночастиц сульфида кадмия. На рис. 5 показаны спектр поглощения и Фурье-трансформанта EXAFS спектра полимерного композита с 10%-м содержанием CdS. Поведение спектров образцов других концентраций аналогичное. Первый пик (рис. 5, б) соответствует первой координационной сфере сульфида кадмия. Получено, что в первой сфере атом кадмия в ближайшем окружении имеет три атома серы, расположенные от него на расстоянии 2,51 Å, среднеквадратичное отклонение атомов от их равновесного значения 0,0061 Å. Для массивного CdS (табл. 1) координационное число и координационное расстояние соответственно равны 4 и 2,53 Å. По второй сфере результаты расчетов расходятся еще в большей степени. Данный факт, а именно отсутствие вклада в спектр от второй сферы, хорошо объясняется высокой степенью разупорядоченности положений атомов в наночастицах.

Таблица 1
Структурные характеристики ближайшего окружения атома кадмия в исследуемом композите и стандартном соединении

| Параметры | № сферы | Наночасти- цы | CdS вюр- цит |
|--------------------------|---------|------------------|-----------------|
| Координационное число | 1 сфера | 3,12 | 4 |
| Межатомные расстояния, Å | Cd-S | 2,51 | 2,53 |
| Координационное число | 2 сфера | 0,56 | 12 |
| Межатомные расстояния, Å | Cd-Cd | 4,11 | 4,14 |

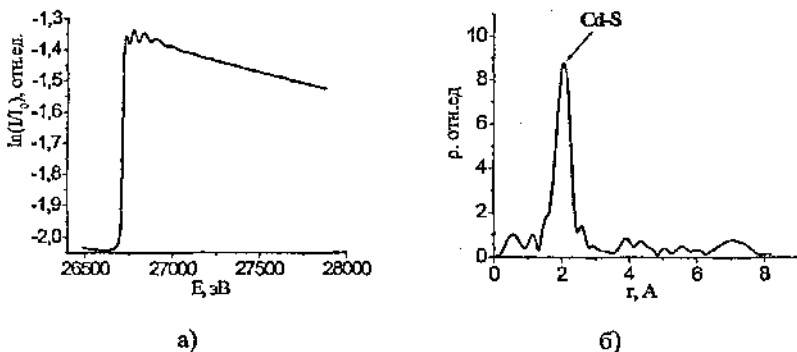


Рис. 5. Спектр поглощения а) и Фурье-трансформанта спектра EXAFS б) композита ПЭВД+10%CdS

Исследование полученных EXAFS спектров полимерных композитов, содержащих наночастицы меди, показало, что образцы с концентрацией меди 3 (рис. 6, б, табл. 2) и 5 масс.% содержат, наиболее вероятно, частицы CuO со структурой тенорита. Рассогласование этих данных с результатами РФА объясняется окислением медных частиц малых размеров, обладающих более высокой поверхностной энергией по сравнению с частицами больших размеров, до CuO в процессе хранения между двумя экспериментами.

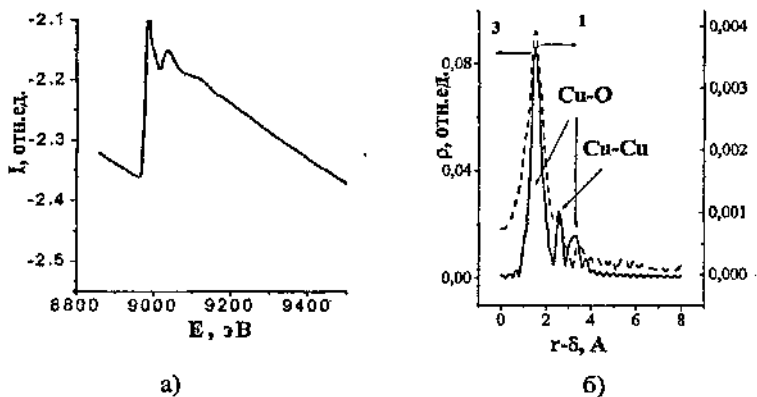


Рис. 6. Спектр EXAFS а) образца с содержанием меди 3 масс.% и модуль Фурье-трансформанты спектра б), с весовыми функциями k^1 (пунктирная линия) и k^3 (сплошная линия)

Таблица 2
Структурные характеристики ближайшего окружения атома меди в исследуемом образце и стандартном соединении

| Соединение | 3 масс.% меди | 5 масс.% меди | CuO (тенорит) |
|--------------------------|---------------|---------------|-------------------|
| Координационное число | 1.28; 2.03 | 4.38 | 2; 2 |
| Межатомные расстояния, Å | 1.91; 2.06 | 2.0 | 1.9472; 1.9478 |

При повышении концентрации меди до 10% в образцах присутствуют фазы Cu_2O (куприт) и металлической меди (табл.3). Эти данные хорошо согласуются с результатом РФА для данной концентрации. Фиттинг проводился при рассмотрении как структуры чистой меди, так и различных ее окисных соединений (табл.4). При этом координационные числа несколько уменьшены, что является характерным для наночастиц, форма элементарной ячейки тоже несколько искажена. Повышение концентрации меди до 40% приводит к усложнению состава и структуры частиц. Сопоставить результат подгонки с какой-либо структурой в настоящее время не представляется возможным.

Таблица 3
Экспериментальные данные фиттинга образцов 10 масс.% Cu+ПЭВД

| | Cu-Cu | Cu-O | Cu-Cu |
|----------------------------|-------|------|-------|
| Координационное число | 12 | 2 | 24 |
| Координационное расстояние | 2,55 | 1,84 | 4,42 |

Таблица 4
Стандартные структурные характеристики соединений меди

| Cu | | | | | |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Координационное число | 12 | 6 | 24 | 12 | |
| Координационное расстояние | 2.5527 | 3.6100 | 4.4213 | 5.1053 | |
| Cu ₂ O | | | | | |
| Координационное число | 2 | 12 | 6 | 6 | |
| Координационное расстояние | 1.8488 | 3.0191 | 3.5402 | 4.2696 | |
| | Cu-O | Cu-Cu | Cu-O | Cu-Cu | |
| CuO | | | | | |
| Координационное число | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 |
| Координационное расстояние | 1.9472 | 1.9478 | 2.7662 | 2.8844 | 3.0708 |
| | Cu-O | Cu-O | Cu-O | Cu-Cu | Cu-Cu |

В главе также определены модули упругости и коэффициенты вязкости синтезированных композитов с различным содержанием наночастиц сульфида

кадмия и меди с использованием кварцевых резонаторов с поперечной акустической волной. Для анализа использовали эквивалентные схемы ненагруженного и нагруженного синтезированными пленками резонатора (рис. 7).

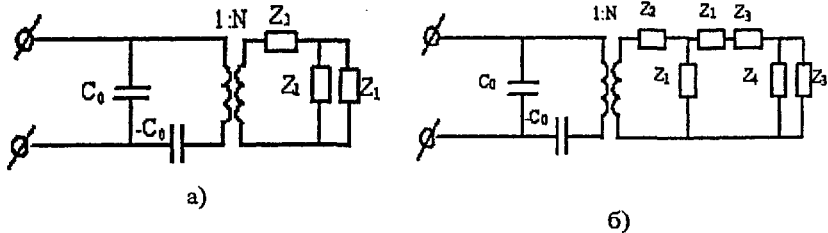


Рис. 7. Эквивалентная схема а) ненагруженного и б) нагруженного пленкой резонатора

Используя закон Ома для приведенных цепей, определялись реальная и мнимая части импеданса резонатора как функции модуля упругости C_{11} , пьезоконстанты e_{11} , диэлектрической постоянной ϵ_{11} , плотности ρ и вязкости η_{11} для данного образца кварца, нагруженного пленкой. Затем, используя метод наименьших квадратов, путем вариации указанных параметров подгоняли расчетные зависимости к экспериментальным и определяли участвующие в расчетах характеристики синтезированных пленок.

На рис. 8 представлены частотные зависимости электрического импеданса резонатора с поперечной волной для пленок 5 масс.% CdS-ПЭВД.

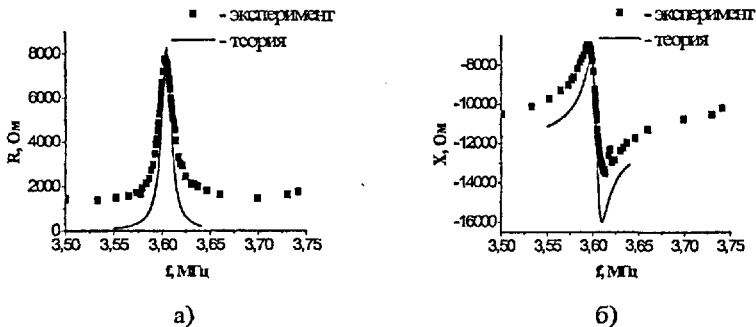


Рис. 8. Зависимости действительной а) и мнимой б) частей импеданса кварцевого резонатора с композитной пленкой 5 масс.% CdS-ПЭВД

В табл. 5 представлены измеренные модули упругости и коэффициенты вязкости для указанных выше нанокompозитных пленок. Показано, что с ростом концентрации наночастиц модули упругости и коэффициенты вязкости увеличиваются. Из сравнения полученных данных с литературными для

полиэтилена и монолитного вещества наполнителя следует, что синтезированные композитные материалы имеют значительно меньшие модули упругости.

Таблица 5

Параметры нанокompозитных полимерных пленок, содержащих наночастицы

| Композит | f_{ress} , МГц | C_{44} , 10^8 Па | η_{44} , Па·с | L, мкм | ρ , кг/м ³ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------|----------------------------|
| 5 масс.% CdS | 3.602 | 0,446 | 0,094 | 55 | 1,076 |
| 10 масс.% CdS | 3.6039 | 1,72 | 0,389 | 55 | 1,0176 |
| 20 масс.% CdS | 3.6182 | 2,56 | 0,912 | 55 | 1,2866 |
| 5 масс.% Cu | 3.6055 | 1,794 | 0,442 | 55 | 1,0468 |
| 10 масс.% Cu | 3.6055 | 1,954 | 0,558 | 55 | 1,1136 |
| 20 масс.% Cu | 3.606 | 2,156 | 0,7 | 55 | 1,219 |

Четвертая глава посвящена исследованию положения края и коэффициента поглощения в спектрах оптической плотности исследуемых образцов, а также изучению люминесцентных свойств синтезированных композитов.

На рис. 9, а приведены спектры поглощения нанокompозитного материала. Синтезированные образцы представляют собой сильно рассеивающие среды, поэтому для корректного определения края поглощения мы вычитали из экспериментально полученного спектра сигнал от рассеяния, полученный аппроксимированием длинноволнового участка спектра рис. 9,б.

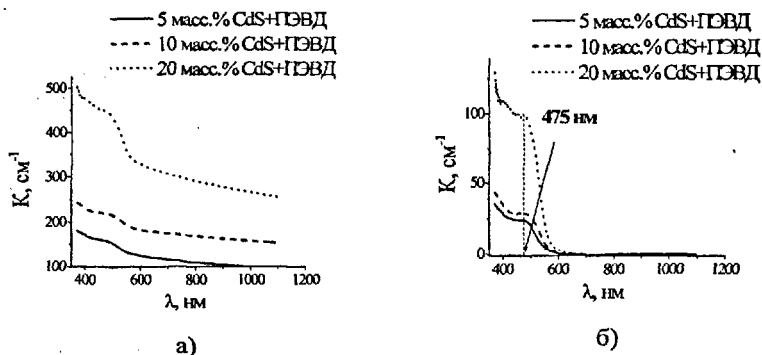


Рис. 9. Спектры поглощения нанокompозита CdS+ПЭВД с рассеянием а) и без рассеяния б)

В работе для наночастиц сульфида кадмия удалось при комнатной температуре зафиксировать экситонную полосу, положение максимума которой лежит на ~ 475 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны 2,61 эВ, независимо от размера наночастиц и их концентрации в матрице.

Край поглощения нанокompозита сместился в коротковолновую область по сравнению с массивным CdS ($\lambda_p = 512$ нм, т.е. 2,4 эВ), что является характерной особенностью наночастиц. Таким образом, положение края сместилось на 37 нм, а ширина запрещенной зоны увеличилась на 0,21 эВ. Однако, исходя из теоретического расчета ширины запрещенной зоны для наночастиц по формуле Брюса, положения края поглощения наночастицы сульфид кадмия диаметром 2, 2.4, 3.7 нм должны лежать в УФ области:

$$E = E^{bulk} + \Delta E = E^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} - \frac{0,248e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right],$$

где R – радиус частицы, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, m_e , m_h – эффективные массы электрона и дырки, ϵ – относительная диэлектрическая константа.

Полученную нами независимость положения края поглощения от размеров наночастиц CdS можно объяснить тем, что вклад в спектр поглощения от частиц разного размера неодинаков.

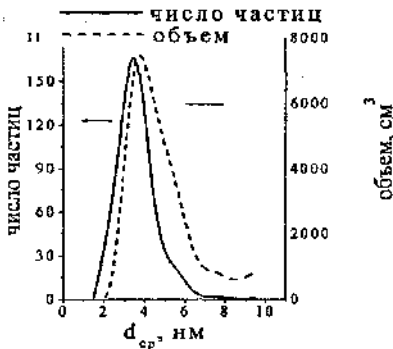


Рис. 10. Распределение частиц по размерам (сплошная линия) и распределение общего объема частиц по размерам (пунктирная линия) композита 10 масс.% CdS+ПЭВД

Распределение наночастиц по размерам не является достаточно узким и не описывается кривой Гаусса. Наряду с основными частицами среднего диаметра присутствует небольшое количество наночастиц диаметром 6-10 нм. Именно эти частицы и дают наибольший вклад, т.к. их суммарный объем больше объема наночастиц меньшего размера. Это мешает проявлению размерного эффекта. Этот факт иллюстрирует рис. 10, на котором показано распределение частиц по размерам – черная линия и распределение общего объема частиц по размерам.

Образцы, синтезированные по данной методике, содержат частицы различной концентрации и различного размера, поэтому трудно оценить, какое влияние на оптические характеристики оказывают концентрация наночастиц и их размер по отдельности. Для решения этой задачи нами из многочисленного набора полученных образцов после разбавления полиэтиленом формировались две группы:

- 1-я группа - образцы разного размера одинаковой концентрации,
- 2-я группа – образцы одного размера разной концентрации.

Для образцов первой группы установлено, что коэффициент погло-

щения нанокompозита кубически увеличивается с уменьшением размера наночастиц (рис. 11, а). Для образцов второй группы коэффициент поглощения линейно возрастает с увеличением концентрации. Положение края поглощения для образцов обеих групп остается на прежнем месте. На рис. 11, б приведена зависимость коэффициента поглощения нанокompозитного материала в области фундаментального поглощения от массовой концентрации наночастиц в композите. Тот факт, что все точки хорошо ложатся на одну прямую, означает, что поглощение на единицу массы практически не меняется при изменении размера частицы, т.е. поглощающие свойства наночастиц не меняются.

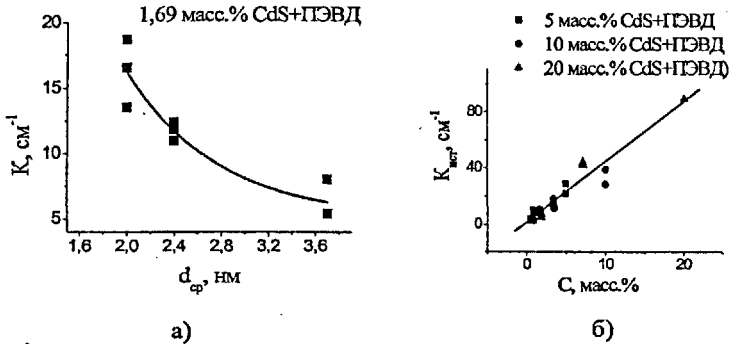


Рис. 11. Зависимость истинного коэффициента поглощения нанокompозитного материала CdS+TiO₂ от массовой концентрации а) и размера б) наночастиц

Исследование края фундаментального поглощения композитов, содержащих наночастицы оксида меди (I), позволило обнаружить, что в отличие от образцов с сульфидсодержащими наночастицами, для которых положение края не изменяется с уменьшением концентрации металла (и, следовательно, размера), для образцов, содержащих оксид меди, край смещается в коротковолновую сторону. Спектры поглощения для образцов TiO₂+Cu₂O представлены на рис. 12. При 3,2 масс.% TiO₂ положение края поглощения соответствует энергии запрещенной зоны $E_g=2,46$ эВ. Увеличение концентрации до 20,3 масс.% Cu₂O приводит к смещению положе-

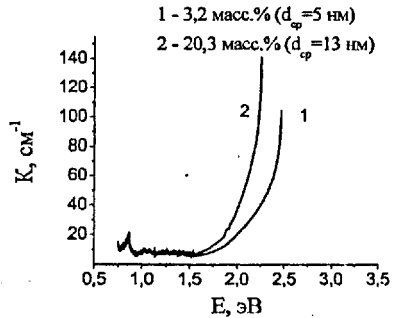


Рис. 12. Спектры поглощения композитов с наночастицами Cu/Cu₂O

ния края в сторону меньших энергий $E_g=2,26$ эВ. Для сравнения: в случае массивного Cu_2O значение E_g соответствует 2,08 эВ. Полученные данные хорошо описываются формулой Брюса. Таким образом, в результате анализа спектров поглощения медьсодержащих нанокомпозитов установлена размерная зависимость ширины запрещенной зоны.

В работе исследованы также люминесцентные свойства материалов, содержащих наночастицы сульфида кадмия. Как следует из полученных спектров (рис. 13, а), в исследуемой области для чистого полиэтилена и массивного сульфида кадмия полос люминесценции не наблюдается. Для композита, содержащего наночастицы, наблюдается смещение полос люминесценции в коротковолновую сторону с уменьшением концентрации наночастиц в матрице и, следовательно, размера (табл.б).

Таблица 6

Длины волн люминесценции образцов, содержащих наночастицы CdS

| $C_{\text{CdS+ПЭВД}}$, масс.% | 5 | 10 | 20 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|
| λ , нм | 558 | 561 | 566 |

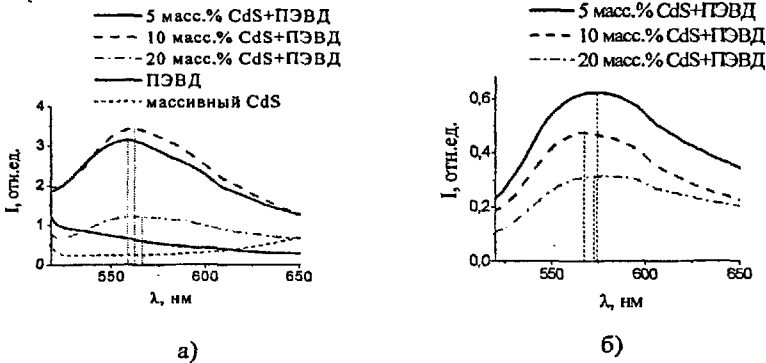


Рис. 13. Спектры люминесценции а) свежеприготовленного и б) подвергнутого хранению нанокомпозитного материала CdS+ПЭВД, снятые при комнатной температуре, $\lambda_{\text{возб}}=436$ нм

Интенсивность люминесценции с увеличением концентрации наночастиц от 5 до 10 масс.% увеличивается, а при достижении 20 масс.% - уменьшается (рис. 13, а), что может объясняться как перепоглощением люминесценции в оптически плотном рассеивающем образце, так и изменением ее спектрального состава. Определенный вклад могут вносить также процессы концентрационный тушения люминесценции, усиливающиеся с увеличением размеров частиц. При увеличении массовой концентрации наночастиц $C_{\text{масс}}$ более 10 % процесс безызлучательной деградации энергии начинает преобладать, приводя к снижению свечения.

В работе исследована также стабильность полученных образцов. На рис. 13, б приведены спектры люминесценции этих же материалов, измеренные спустя 3 месяца после синтеза. Из приведенных данных следует, что поведение спектров (положение максимумов и эффективность люминесценции) изменилось. Этот факт свидетельствует о старении образцов. Глубина взаимодействия со средой (в данном случае с кислородом) определяется, прежде всего, размером частиц (долей поверхностной энергии в общей энергии частицы). В связи с этим следует ожидать наибольших изменений в спектрах у образцов с малой концентрацией, у которых доля поверхностных атомов наибольшая. Из приведенных рисунков следует, что спектры люминесценции исследуемых образцов имеют сложную, неэлементарную форму, что свидетельствует о наличии нескольких видов центров люминесценции.

Анализ вторых производных исходных спектров люминесценции (рис. 14) показывает наличие двухполосной (коротковолновой λ_1 и длинноволновой λ_2) люминесценции. В процессе хранения происходит смещение положений полос и уменьшение соотношения их амплитуд, вызванное ростом амплитуды длинноволновой полосы относительно амплитуды коротковолновой, т.е. увеличением относительной концентрации длинноволновых центров люминесценции.

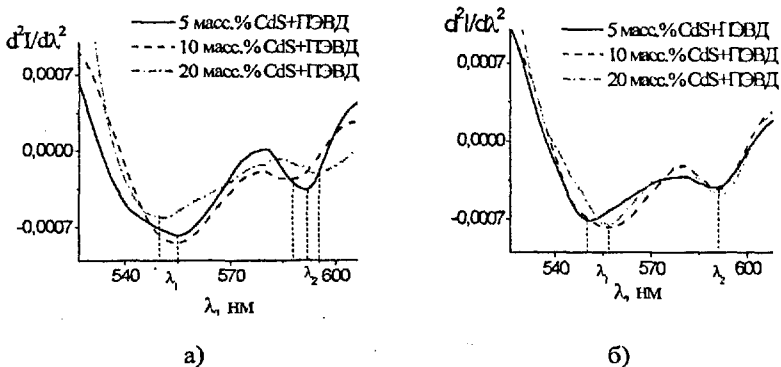


Рис. 14. Зависимости второй производной спектров люминесценции а) свежеприготовленных и б) подвергнутых хранению композитов CdS+TiO₂ от длины волны

Неярко выраженная (особенно для образцов с 5 и 10 %-м содержанием) длинноволновая полоса свежеприготовленных образцов с различным положением максимумов преобразуется с течением времени в хорошо оформленную полосу с максимумом на длине $\lambda_2=591$ нм для всех концентраций.

Изменение отношений амплитуд полос в процессе хранения может быть объяснено тем, что наблюдаемые полосы принадлежат разным центрам люминесценции. Предполагая, что данные центры локализованы в различных местах наночастицы – на поверхности и в объеме, следует ожидать, что при хранении наибольшие изменения будут у поверхностных центров. Из поведения спектров следует, что излучение таких центров можно сопоставить с длинноволновой полосой люминесценции.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- Получены полимерные композитные материалы, содержащие изолированные друг от друга в полиэтиленовой матрице наночастицы CdS и наночастицы, содержащие как чистую медь, так и окислы различной валентности, в зависимости от размера частиц и времени их хранения. Размеры наночастиц могут быть получены от 2 до 20 нм.

- Показано, что структура синтезированных наночастиц сульфида кадмия наиболее близко соответствует гексагональному сульфиду кадмия со структурой вюрцита.

- Обнаружено, что структура наночастиц, содержащих соединения меди, зависит от концентрации меди в композите. Композиты с концентрацией меди 3 и 5 масс% содержат, наиболее вероятно, частицы CuO со структурой тенорита. При повышении концентрации меди до 10% в композитах присутствуют фазы Cu₂O со структурой куприта и металлической меди.

- Обнаружено, что с ростом концентрации наночастиц в матрице полиэтилена модули упругости и коэффициенты вязкости синтезированных композитов увеличиваются. Полученные значения модулей упругости наноматериалов значительно меньше, чем для чистого полиэтилена или монолитного вещества.

- Установлено, что для нанокompозита, содержащего наночастицы меди, ширина запрещенной зоны определяется размером наночастиц.

- Определено, что изменение среднего расстояния между наночастицами сульфида кадмия не влияет на положение края поглощения в спектрах.

- Для наночастиц CdS выявлено существование двух различных центров люминесценции, изменяющихся в процессе хранения; установлено, что в процессе хранения концентрация центров, излучающих в более длинноволновой области спектра, увеличивается за счет возможного изменения структуры и концентрации поверхностных дефектов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Ведущие научные рецензируемые журналы, рекомендованные ВАК

1. Журавлева М.Н. Исследование фазового состава металлсодержащих нанокompозитов / К.В. Записс, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков, М.Н. Журавлева // Вестник СГТУ. – 2004. - № 1. - С. 4-7.

2. Журавлева М.Н. Синтез и структура наноматериалов на основе наночастиц оксида цинка / К.В. Записис, И.Д. Кособудский, М.Н. Журавлева и др. // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 11. – С. 1330-1335.
3. Журавлева М.Н. Оптические свойства композиционного материала: наночастицы сульфида кадмия в матрице полиэтилена / М.Н. Журавлева, В.И. Кочубей, К.В. Записис и др. // Вестник Сев.Кав.ГТУ. – 2006. – № 1 (5). С. 5-11.
4. Журавлева М.Н. Оптические и фотолуминесцентные свойства нанокompозитов на основе сульфида кадмия и полиэтилена высокого давления / Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков, М.Н. Журавлева и др. // Оптика и спектроскопия. – 2006. – Т. 101. – № 2. – С. 262-267.

Материалы международных и всероссийских конференций

5. Zhuravleva M.N. Structure of copper-containing nanoparticles synthesised in polyethylene matrix / M.N. Zhuravleva, K.V. Zapsis, Ju.G. Konyuchova etc. // IEEE Proceedings of 2nd International conference on Advanced Optoelectronics and Lasers. (Yalta, 12 – 17 sept. 2005) / Yalta, 2005. – V. 2. – P. 81 - 83.
6. Zhuravleva M.N. Optical and structure properties of composite material based on CdS nanoparticles involved in low density polyethylene matrix / M.N. Zhuravleva, V.I. Kochubey, N.M. Ushakov etc. // in Saratov Fall Meeting 2005: Laser Physics and Photonics, Spectroscopy and Molecular Modelling VI, edited by Vladimir L.Derbov, Leonid A.Melnikov, Lev M.Babkov, Proc. of SPIE. Washington, 2006. – V. 6165. – P. 0S1-0S5.
7. Журавлева М.Н. Оптические свойства композиционного материала: наночастицы сульфида кадмия в матрице полиэтилена высокого давления / М.Н. Журавлева, В.И. Кочубей, И.Д. Кособудский и др. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы V Междунар. науч. конф. (Кисловодск, 17 – 23 сент. 2005) / СевКавГТУ. – Ставрополь, 2005. – С. 87.
8. Журавлева М.Н. Фотолуминесцентные спектры материала: наночастицы сульфида кадмия, введенные в матрицу полиэтилена высокого давления / М.Н. Журавлева, В.И. Кочубей, Н.М. Ушаков и др. // Проблемы оптической физики: материалы 9-й Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике (Саратов, 25 – 28 сент. 2005) / СГУ. – Саратов, 2006. – С. 166-169.
9. Журавлева М.Н. Синтез, строение и свойства композиционных материалов CdS в полиэтилене и политетрафторэтилене / К.Ю. Пономарева, К.В. Записис, М.Н. Журавлева // Композиты XXI века: материалы Междунар. симпозиума Восточно-азиатских стран по полимерным материалам и передовым технологиям (Саратов, 20 – 22 сент. 2005) / СГТУ. – Саратов, 2005. – С. 113-114.
10. Журавлева М.Н. Нанокристаллические частицы полупроводниковых оксидов и сульфидов в полимерных матрицах / И.Д. Кособудский, Г.Ю.

Юрков, М.Н. Журавлева и др. // Физико-химические основы нанотехнологии: материалы Междунар. школы-конф. (Ставрополь, 13 – 15 дек. 2005) / СевКавГТУ. - Ставрополь, 2005. - С. 108-118.

11. Журавлева М.Н. Металлсодержащие (Fe_2O_3 , Cu_2O , ZnO) наночастицы в полиэтиленовой матрице. Состав, структура и свойства / М.Н. Журавлева, К.Ю. Пономарева, К.В. Разумов // Всерос. конкурс среди учащейся молодежи высших учебных заведений Российской Федерации на лучшие научные работы по естественным наукам (Саратов, сент. 2004) / СГТУ. - Саратов, 2004. - С. 172 - 176.

12. Журавлева М.Н. Новые оптические композитные среды на основе металлических, оксидных и полупроводниковых наночастиц в полимерной матрице / Н.М. Ушаков, Д.А. Баранов, М.Н. Журавлева и др. // Проблемы оптической физики: материалы 9-й Междунар. молодежной науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике (Саратов, 25 – 28 сент. 2005) / СГУ. - Саратов, 2006. - С. 128-137.

13. Журавлева М.Н. Управление оптическими свойствами нанокompозитных материалов / М.Н. Журавлева // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: материалы I конф. молодых ученых (Саратов, 28 – 30 сент. 2006) / СФ ИРЭ РАН. - Саратов, 2006. - С. 33-35.

14. Журавлева М.Н. Наночастицы сульфида кадмия в матрице полиэтилена высокого давления / М.Н. Журавлева, В.И. Кочубей, И.Д. Кособудский // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы VI Междунар. науч. конф. (Кисловодск, 18 – 22 сент. 2006) / СевКавГТУ. - Ставрополь, 2006. - С. 401-403.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность ведущей кафедрой «Химия» СГТУ, д.х.н., профессору Михайловой А.М., сотрудникам лабораторий «Субмикронная электроника» и «Физическая акустика» СФ ИРЭ РАН за помощь при обсуждении и интерпретации экспериментальных результатов представленной работы и подготовке ее к защите.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01.

Подписано в печать 04.10.06

Бум. тип.

Усл. печ.л. 1,0

Формат 60x84 1/16

Тираж 100 экз.

Заказ 409

Уч.-изд.л. 1,0

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

