

УДК 537.226.83

Фотолюминесцентные свойства нанокomпозиций на основе ПВДФ+CdS и ПП+CdS

А. М. Магеррамов, М. А. Рамазанов, Ф. В. Гаджиева

Изложены результаты исследования фотолюминесцентных свойств нанокomпозиций на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и полипропилена (ПП), обработанного под действием разрядной обработки в воздушной среде выше пробивной прочности воздуха и наполнителя CdS в интервале длин волн $\lambda = 300\text{—}1000$ нм. Установлено, что в зависимости от времени разрядной обработки порошков полимера интенсивность фотолюминесценции увеличивается до 1 ч, а затем уменьшается. Проведено сравнение спектров люминесценции нанокomпозиций на основе ПП+CdS и ПВДФ+CdS. Определено, что полярность полимера при прочих равных концентрациях существенно влияет на фотолюминесцентные (ФЛ) спектры нанокomпозиции. Экспериментально установлено, что в ФЛ-спектрах в основном меняется амплитуда максимума, связанная с толщиной и свойствами приграничного слоя и с рекомбинацией через уровни дефектов в матрице и наночастиц CdS.

PACS: 81.07.Pr

Ключевые слова: нанокomпозиция, фотолюминесценция, наночастица, сульфид кадмия.

Введение

Новый этап в развитии радиоэлектроники и компьютерных технологий связан с дальнейшей миниатюризацией отдельных элементов интегральных схем. В связи с этим большое внимание уделяется получению и исследованию свойств наноразмерных объектов и созданию на их основе новых материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. В то же время характеристики и концентрация наночастиц, а следовательно, и свойства получаемых материалов зависят от режима создания материала, условий его обработки и хранения.

В частности, актуальной проблемой является получение полимерных материалов с наночастицами полупроводниковых оксидов и сульфидов. При стабилизации наночастиц в ПП-матрице образуются пространственно периодические одномерные структуры или сверхрешетки, что позволяет предполагать наличие у таких материалов уникальных физико-химических свойств. Наряду с этим необходимо отметить, что оптические свойства композитов на основе наночастиц полупроводниковых соединений и ПП-матрицы мало изучены.

Данная работа посвящена получению и исследованию фотолюминесцентных свойств композиционных наноматериалов на основе ПП-матрицы и наночастиц сульфида кадмия.

Методика эксперимента

Исследовались ФЛ-свойства в интервале длин волн $\lambda = 300\text{—}1000$ нм нанокomпозиций на основе ПВДФ и ПП с CdS наполнителем. В качестве матрицы использовались порошки ПВДФ и ПП с размером частиц 0,5—1,0 мкм, для повышения активности по отношению к ионам Cd^{2+} полимеры подвергали обработке в электрическом разряде в воздухе в течение различных интервалов времени.

Обработку порошков осуществляли на установке, представляющей собой кварцевую пробирку диаметром 15 мм с толщиной стенки 1 мм, на поверхность которой нанесен заземленный электрод. Высоковольтный электрод диаметром 2 мм пропущен в пробирку через фторопластовую втулку. Зазор между электродом и внутренней поверхностью пробирки заполняют порошками ПП и ПВДФ со средним диаметром 50 мкм. Структурное состояние порошков ПП и ПВДФ после электроразрядной обработки изучено методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Нанокomпозиции полимер+CdS получали путем перемешивания определенного количества порошков ПВДФ и ПП магнитной мешалкой в растворе CdCl_2 различной концентрации в течение 30 мин, после чего порошок отфильтровали и промывали водой для удаления слабо связанных ионов Cd^{2+} . Затем полученный порошок обрабатывали в рас-

Магеррамов Абель Мамедали оглы, ректор.
Рамазанов Махаммадали Ахмед оглы, зав. кафедрой.
Гаджиева Флора Видади кызы, диссертант.
Бакинский государственный университет.
Азербайджан, AZ1148, г. Баку, ул. Халилова, 23.
E-mail: mamed_r50@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2010 г.

© Магеррамов А. М., Рамазанов М. А., Гаджиева Ф. В., 2011

творе Na_2S различной концентрации. Полученные композитные порошки сушили в течение суток.

Методом горячего прессования при температуре плавления ПВДФ из этих порошков готовили образцы наноконпозиций ПВДФ+CdS. ФЛ-спектры в области длин волн 300—1000 нм измеряли на спектрофлюорометре Cary Eclipse.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены ФЛ-спектры наноконпозиций ПВДФ+CdS, полученных из полимера, необработанных и обработанных в электрическом разряде при различных временах. Наблюдаются три максимума, а ширина полосы амплитуды максимума в зависимости от времени обработки меняется. Экспериментально установлено, что в зависимости от времени разрядной обработки порошков полимера интенсивность фотолюминесценции увеличивается до 1 ч, а затем уменьшается. Изучены фотолюминесцентные свойства наноконпозиций ПВДФ+CdS (рис. 2) в зависимости от концентрации исходных растворов на приборе Cary Eclipse. Видно, что для обоих образцов в спектрах люминесценции наблюдаются три основных максимума: $\lambda = 534$; 627 и 780 нм. Установлено, что с увеличением размеров наночастиц CdS максимумы при длине волн 534, 627 и 780 нм уменьшаются, а амплитуда максимума при длине волны 627 нм уменьшается сильно.

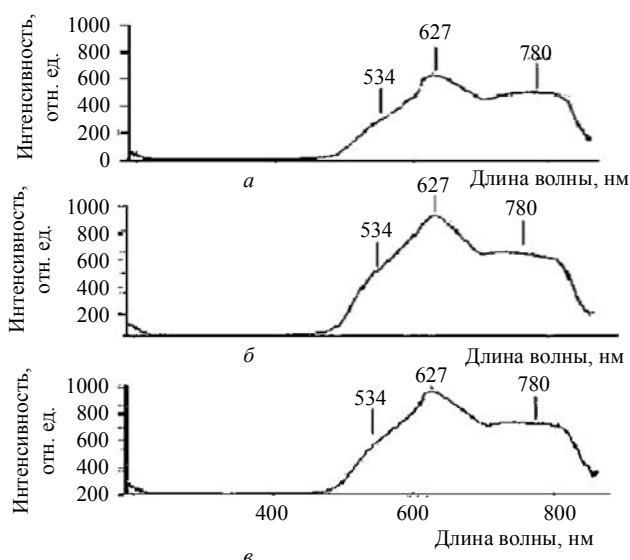


Рис. 1. ФЛ-спектры наноконпозиций ПВДФ+ CdS, полученных из ПВДФ, необработанных (а) и обработанных в электрическом разряде в течение 1 ч (б) и 3 ч (в)

Из рис. 2 видно, что с увеличением размеров наночастиц CdS наблюдается тушение ФЛ при длине волны 780 нм. ИК-исследование нанокон-

позиций ПВДФ показывает, что в процессе формирования наноконпозиций ПВДФ+CdS происходит разрыв молекулярных связей в полимере и последующая реакция свободных радикалов, в результате чего образуется межфазный слой на границе раздела фаз компонентов композиции. С увеличением размеров наночастиц CdS в полимере ПВДФ уменьшается удельная поверхность частиц, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению межфазного слоя. Также известно, что уменьшение удельной поверхности приводит к ослаблению межфазного взаимодействия между компонентами наноконпозиций.

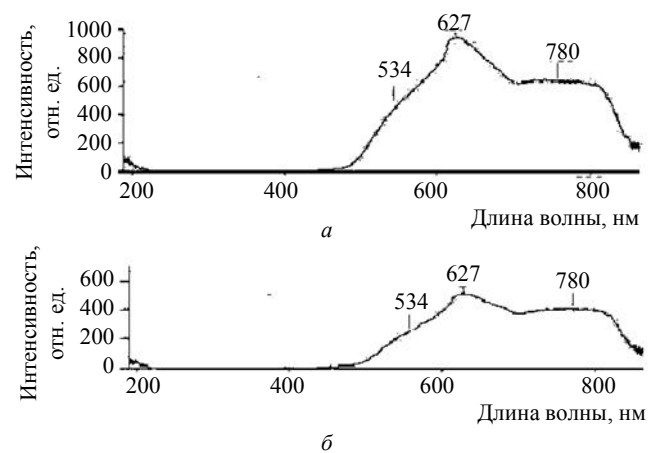


Рис. 2. ФЛ-спектры наноконпозиций ПВДФ+CdS, полученных из 0,1 М (а) и 0,5 М (б) растворов $\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$

Предполагается, что с уменьшением удельной поверхности CdS уменьшаются и излучающие поверхности. Известно, что образование химической связи между атомами фотополупроводника и отдельными функциональными группами полимера приводит к высокой адгезионной прочности. Адгезионная прочность ФЛ-полупроводника и полимерной матрицы определяется характером взаимодействия на межфазной границе. Большая химическая активность наночастиц и полимера приводит к усилению межфазных взаимодействий.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции наноконпозиции ПП+CdS (а) и ПВДФ+CdS (б), полученных из 0,1 М растворов $\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$. Видно, что полярность полимера при прочих равных концентрациях существенно влияет на ФЛ-спектры наноконпозиции. Экспериментально установлено, что в ФЛ-спектрах в основном меняется амплитуда максимума, связанная с толщиной и свойствами приграничного слоя и с рекомбинацией через уровни дефектов в матрице и наночастиц CdS.

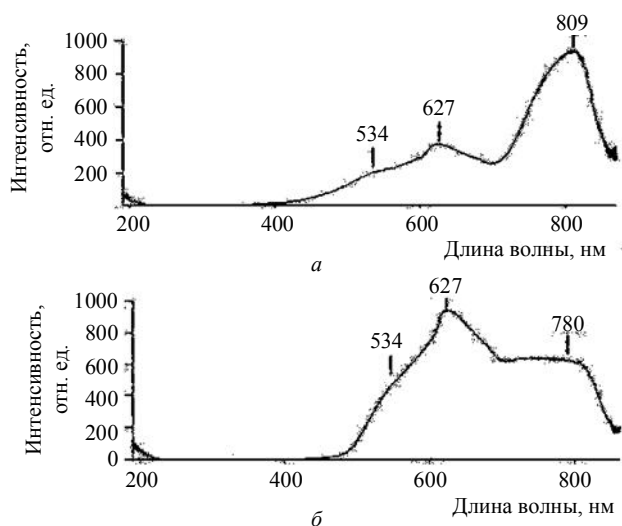


Рис. 3. ФЛ-спектры нанокomпозиций ПП + CdS (а) и ПВДФ + CdS (б), полученных из 0,1 М растворов CdCl₂ × H₂O и Na₂S × 9H₂O

Заключение

Наблюдаемые максимумы в области длин волн $\lambda_1 = 627$ нм связаны с толщиной и свойствами приграничного слоя и степенью взаимодействия компонентов композиции ПВДФ + CdS, которая по физическим характеристикам отличается от отдельных компонентов нанокomпозитов. Наблюдаемый максимум при 534 нм характерен шириной полосы оптического поглощения, связанной с объемными свойствами CdS. Максимум при длине 780 нм обусловлен рекомбинацией через уровни дефектов в матрице, наночастиц CdS. Таким образом, экспериментально установлено, что на ФЛ-свойства нанокomпозиций сильно влияют размеры наночастиц, полярность и низкомолекулярное соединения (НМС) полимеров.

Предполагается, что когда размеры наночастиц соизмеримы с надмолекулярными образованиями, макромолекулы полимера под действием светового кванта более эффективно возбуждают в ФЛ-наполнителе новые люминесцентные центры. После поглощения света подвижные молекулы переходят в возбужденное состояние, происходит их дезактивация излучательным и безызлучательным путем как по внутримолекулярному, так и по межмолекулярному механизму. В нанокomпозитах, так же как и в низкомолекулярных соединениях, происходит эффективный перенос энергии в полимерах. Отметим, что для двухфазной нанокomпозиционной структуры НМС-образование имеет структуру наногетерогенной морфологии. Известно, что когда среднее расстояние находится в пределах 5—6 нм, происходит эффективный перенос энергии между надмолекулярными группировками. Надмолекулярные структуры с меньшими размерами и с большой подвижностью чувствительны к действию света.

Список использованной литературы

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд У. Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000.
2. Magerramov A. M., Ramazanov M. A., Gadjiyeva F. V. // The Journal of American Science. 2007. V. 4. No. 4. P. 62.
3. Рамазанов М. А. // Прикладная физика. 2007. № 6. С. 84.
4. Dudziak A., Jaskowska A., Borc R. // Current Topics in Biophysics. 2001. V. 25(2). P. 89.
5. Peeters E., Christiaans M., Janssen R., Schoo H., Dekkers P., Meijer E. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9909.
6. Ruhstaller B., Scott J. C., Brock P. J., Scherf U., Carter S. A. // Chem. Phys. Letters. 2000. V. 317. P. 238.
7. Маггеррамов А. М., Рамазанов М. А., Гаджиева Ф. В. // ФХОМ. 2008. № 1. С. 71.

Photoluminescent properties of nanocomposite materials on the base of PVDF + CdS and PP + CdS

A. M. Magerramov, M. A. Ramazanov, F. V. Gadzhiyeva
Baku State University, 23 Khalilov str., Baku, AZ1148, Azerbaijan
E-mail: mamed_r50@mail.ru

The photoluminescent properties of nanocomposite materials on the base of polyvinylidene-fluoride (PVDF) with filler CdS 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 established that depending on time of discharge treatment powders of polymer intensity of a photoluminescence increases till 1 hour and then decreases. Comparison of spectra of a luminescence nanocomposites the basis of PP + CdS and PVDF + CdS and is spent. It is defined that polarity of polymer at other equal concentration essentially influences photoluminescent spectra nanocomposites. It is experimentally established that in photoluminescent spectra basically varies the amplitude of a maximum connected with thickness and properties of a frontier layer and with recombination through levels of defects in a matrix and nanoparticles.

PACS : 81.07.Pr

Keywords: nanocomposite, photoluminescent, nanoparticle, cadmium sulphide.

Bibliography — 7 references.

Received February 20, 2010

* * *