

## FİZİKA

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
СУЛЬФИДА ЦИНКА И ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

А.М.МАГЕРРАМОВ, М.А.РАМАЗАНОВ

*Бакинский Государственный Университет*  
*tamed\_r50@mail.ru*

*Исследовано структура и свойства нанокomпозитов на основе сульфида цинка и поливинилиденфторида (ПВДФ). Для получения нанокomпозиционного материала использован метод матричной изоляции: наночастицы ZnS формировались с помощью химических реакций в полимерной матрице ПВДФ с размером частиц 0,5-1,0 мкм. Методом атомно-силовой микроскопии определены размеры наночастиц ZnS в полимерной матрице ПВДФ. Проведены исследования свойств, полученных нанокomпозиционных полимерных материалов, включающие в себя изучение спектров поглощения и фотолюминесценции в видимой и ближней инфракрасной области оптического спектра.*

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологии открыло возможности проводить исследования в области композиционных наноматериалов и в настоящее время позволило перейти к созданию и использованию перспективных полимерных материалов для сенсоров, катализа, нанoeлектроники и др.

Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, интересно и важно с точки зрения, как фундаментальной науки, так и практического применения таких систем и объектов в ряде новых технологий. Наноразмерные объекты занимают промежуточное положение между объемными материалами и атомами, проявляют новые физические и химические свойства, характерные только для такого состояния вещества. Технология получения нанокomпозитов и изучение их свойств являются актуальной задачей и вызывают повышенный интерес исследователей к наноматериалам. Это вызвано следующими причинами: с уменьшением размера частицы увеличивается значение поверхностной энергии, изменяются термодинамические условия фазовых равновесий. Уменьшение размеров наночастиц сдвигает фононный спектр в область коротких длин волн. В связи с этим материалы, содержащие наночастицы, проявляют уникальные физико-химические свойства [1].

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым наночастицам. Полимерные нанокomпозиты, содержащие частицы металла или полупроводника, являются перспективным классом

гибридных материалов. Сочетание уникальных магнитных, каталитических, оптических, сенсорных и других свойств неорганических частиц нанометровых размеров с комплексом свойств самой матрицы, открывает широкие возможности для конструирования новых функциональных материалов для различного применения.

Для получения наноразмерных полупроводниковых материалов используются ряд технологических методов, таких как золь-гель технология [2], метод Ленгмюра-Блоджетт [3], молекулярно-лучевая эпитаксия [4] и метода многоциклового обработки [5].

Одним из методов, позволяющих осуществить получение нанокomпозиционного материала, является метод матричной изоляции, в котором наночастицы одного вещества формируются в упорядоченной матрице другого. На практике в качестве матрицы, фиксирующей нанокластеры, довольно часто используют полимерные материалы. Более того, использование полимерной матрицы позволяет создавать надмолекулярные структуры. 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 нанокomпозиции.

Полимерные материалы с наночастицами полупроводника являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях науки и техники. Данная работа посвящена исследованию структур и свойств композиционных наноматериалов на основе матрицы поливинилиденфторида (ПВДФ) и наночастиц сульфида цинка.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе для получения нанокomпозиционного материала использовался метод матричной изоляции: наночастицы ZnS формировались с помощью химических реакций в полимерной матрице. Выгодное отличие этого метода состоит в том, что частицы внедряются в объем полимерной матрицы непосредственно в момент их образования. А преимущество такого способа получения наночастиц состоит в относительной простоте. В качестве матрицы использовался порошок ПВДФ с размером частиц 0,5-1,0 мкм. Этот материал является достаточно удобной матрицей благодаря своей прочности, чувствительности к облучению и физиологической безвредности.

Для повышения активности по отношению к ионам металла полимерный порошок поливинилиденфторида подвергнут  $\gamma$  облучению при различных дозах. Для получения нанокomпозиции ПВДФ+ZnS, в первую очередь, к определенному количеству порошка ПВДФ было добавлено 50 мл раствора  $ZnSO_4$  с концентрацией 0.1 М. Полученная смесь была помещена в механическую мешалку на 30 мин. После чего порошок фильтровался и сушился в течении суток. Затем к полученному сухому порошку было добавлено 50 мл раствора  $Na_2S$  с концентрацией 0.1 М. После чего опять поместили на 30 мин. в механическую мешалку. Фильтрация и сушка повторялось тем же образом.

Другие образцы порошка были получены с использованием растворов  $ZnSO_4$  и  $Na_2S$ , соответственно, в концентрации 0.5 М и 1 М. Необходимо отметить, что процесс внедрения ионов в полимерную матрицу проводился в комнатной температуре. Методом горячего прессования при температуре плавления ПВДФ из этих порошков изготовили образцы нанокompозиции ПВДФ+ZnS. Эти нанокompозиты с различным содержанием ZnS представляют собой хрупкие окрашенные пленки. Цвет пленок меняется по мере увеличения концентрации: от светло-коричневого - для образцов с малым содержанием ZnS, до коричневого - для систем с большим содержанием неорганического материала.

Методом атомно-силовой микроскопии определены размеры и состав наночастиц ZnS в полимерной матрице ПВДФ. Проведены исследования свойств, полученных нанокompозиционных полимерных материалов, включающие в себя изучение спектров поглощения и фотолуминесценции в видимой и ближней инфракрасной области оптического спектра.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методам атомно-силовой микроскопии исследованы микрорельефы нанокompозиции ПВДФ+ZnS и распределение наночастиц ZnS в полимерной матрице.

На рис.1 представлено АСМ изображение поверхности нанокompозиции ПВДФ+ZnS, полученное с использованием порошка ПВДФ в исходном состоянии и раствора  $ZnSO_4$  с концентрацией 0.1 М. АСМ исследования нанокompозиций показали, что размеры наночастиц ZnS в полимерной матрице составляют 25-40 нм, а шероховатость поверхности меняется в пределах от 20 нм до 45 нм. Необходимо отметить, что наночастицы ZnS распределены в полимерной матрице равномерно, что соответствует малой вероятности существования процесса агрегации наночастиц. Экспериментальные результаты показали, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилиденфториде увеличиваются, т.е. в процессе формирования кластеров происходит слияния наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша.

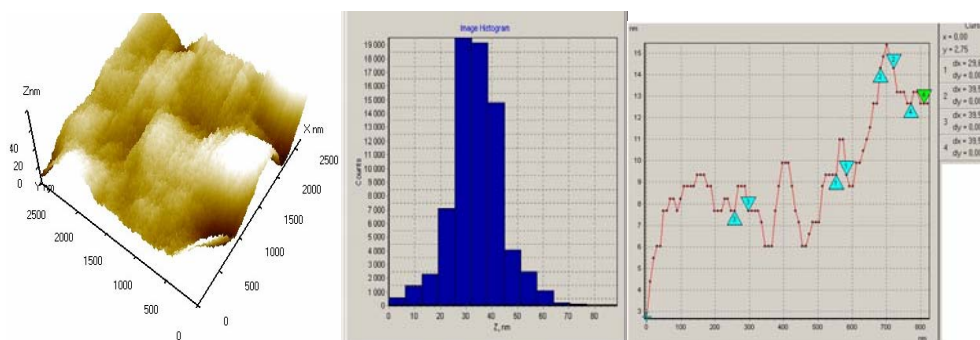
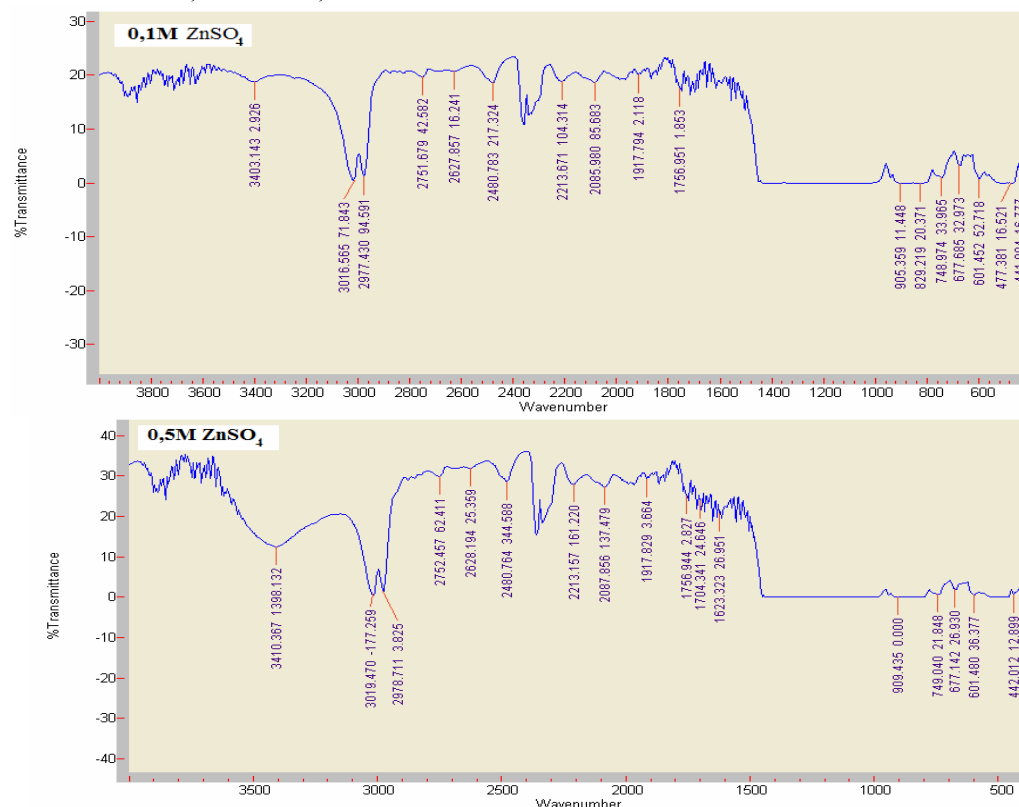


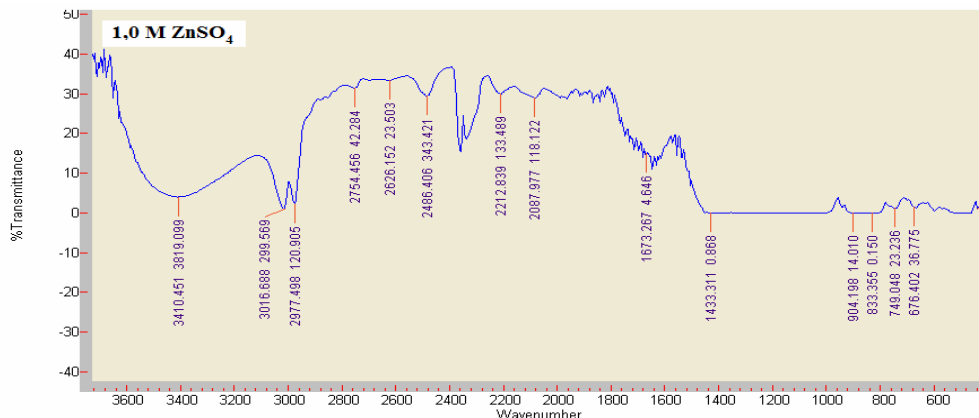
Рис. 1. АСМ изображение нанокompозиции ПВДФ+ZnS, гистограмма шероховатости поверхности и размеры наночастиц ZnS.

Установлено, что размер наночастиц ZnS в полимерной матрице напрямую зависит от концентрации растворов, т.е. 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.

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

На рис.2 представлены ИК-спектры образцов наноконпозиции ПВДФ+ZnS полученных из 0,1М; 0,5М и 1М растворов  $ZnSO_4$ . Как видно, с увеличением концентрации происходит изменение в ИК спектре, особенно в области длин волн  $3410\text{ см}^{-1}$ ,  $3019\text{ см}^{-1}$ ,  $2978\text{ см}^{-1}$  и  $905\text{-}441\text{ см}^{-1}$ .



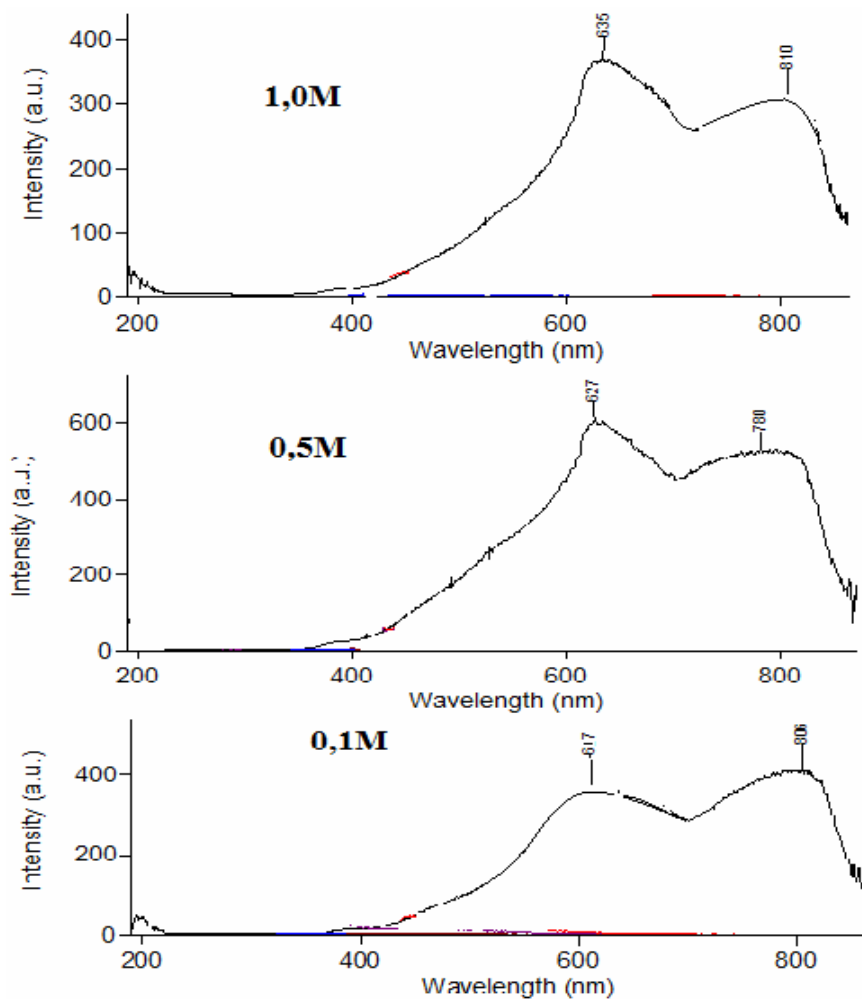


**Рис.2.** ИК-спектры образцов нанокompозиции ПВДФ+ZnS полученных из 0,1 М; 0,5 М и 1 М растворов  $ZnSO_4$ .

Изменение в области длин волн  $3410\text{ см}^{-1}$ ,  $3019\text{ см}^{-1}$  связано с образованием гидроксильных групп в полимере. Кроме того, с увеличением концентрации наблюдается сильное изменение интенсивности полосы при  $2978\text{ см}^{-1}$ , которые могут свидетельствовать об активации СН валентных колебаний в спектре поливинилиденфторида.

Также видно, что наблюдается изменение в области длин волн  $904\text{ см}^{-1}$ ,  $833\text{ см}^{-1}$ ,  $749\text{ см}^{-1}$ ,  $676\text{ см}^{-1}$ ,  $601\text{ см}^{-1}$  связано с полосами спиральной конформации цепи. Изменение в области длин волн  $441\text{ см}^{-1}$  связано с зигзагообразной плоской цепи.

Также исследованы фотолюминесцентные свойства нанокompозиций ПВДФ+ZnS в зависимости от концентрации исходных растворов на приборе Cary Eclipse.



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

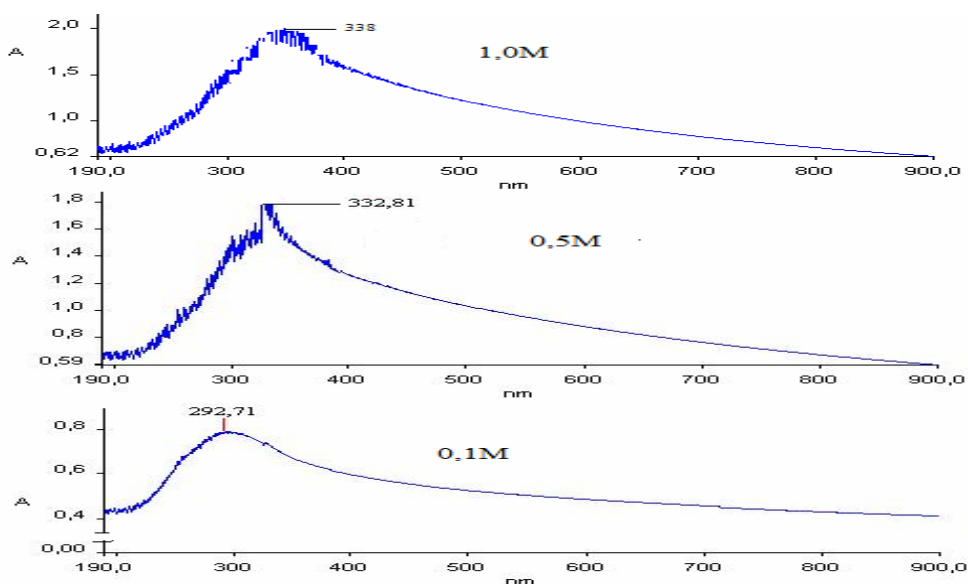
Из рис.3 видно, что с увеличением концентрации исходных растворов наблюдается увеличение интенсивности в спектрах люминесценции нанокomпозиционного материала ПВДФ+ZnS. Показано, что с увеличением концентрации амплитуда максимума при длине волн 635 нм увеличивается, а затем уменьшается, что может быть 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 [6].

Интерес к исследованиям полупроводниковых наночастиц ZnS, в первую очередь, связан с резкой зависимостью их оптических свойств от размеров. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников [7] и связано с существованием, так называемого,

кванторазмерного эффекта [8]. Поскольку в полупроводниках энергия межмолекулярного взаимодействия велика, то при описании электронных свойств макроскопический кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов к образованию слабосвязанной электрон-дырочной пары. Область делокализации такой пары по размеру может во много раз превосходить постоянную кристаллической решетки данного соединения. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с областью делокализации электрон-дырочной пары, влияет на его электронные характеристики. Ярким примером такого влияния являются сдвиг спектра поглощения полупроводникового кристалла в коротковолновую сторону при уменьшении его размера.

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

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



**Рис. 4.** Спектры поглощения образцов наноконпозиции ПВДФ+ZnS, в зависимости от концентрации исходных растворов.

В спектрах поглощения пленок с разными концентрациями наночастиц наблюдаются характерные максимумы, соответствующие переходам между уровнями размерного квантования. При этом положение максимума поглощения зависит от размера наночастиц, т.е. в пленках сохраняется эффект размерного квантования.

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

Таким образом, показано, что с увеличением концентрации исходных растворов размеры наночастиц ZnS в поливинилиденфториде увеличиваются, т.е. в процессе формирования кластеров происходит слияние наночастиц ZnS в центр кристаллизации зародыша. Было также установлено, что при уменьшении размера и концентрации наночастиц ZnS 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.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юрков Г.Ю. Автореф. дис. док. тех. наук. 2009, 3-4 с.
2. Kamat P.V., Meisel D. // *Semiconductor Nanoclusters* (N.Y.Elsevier), 1996, v. 103.
3. Багаев Е.А., Журавлев К.С., Свешникова Л.П., Бадмаева И.А., Репинский С.М. // *Физика и техника полупроводников*. 2003, т. 37, в. 11, с. 1358.
4. Leonard D., Krishnamurthy M.K., Reeves C.M., Denbaars S.P., Petroff P.M. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. № 63, p. 3203.
5. Рамазанов М. А. // *Прикладная физика*. 2007, №6, с. 8-11.
6. Соколов В.А., Горбань А.Н. Люминесценция и адсорбция / Под ред. Волькенштейна. Ф.Ф. М.: Наука, 1988, 17-23 с.
7. Mittleman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J., Colvin V.L // *Phys. Rev. B. Condens. Matter*. 1994. №49, p. 14435.
8. Ролдугин В.И. // *Усп. хим.* 2000, №69, с. 889.

#### POLİVİNİLFLÜORİD VƏ SİNK SULFİD ƏSASLI NANOKOMPOZİTLƏRİN QURULUŞ VƏ XASSƏLƏRİ A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.Ə.RAMAZANOV XÜLASƏ

Polivinilidenflüorid (PVDF) və sink sulfid (ZnS) əsasında olan nanokompozitlərin quruluş və xassələri tədqiq edilmişdir. Nanokompozisiya materialının alınması üçün matris izolyasiyası üsulu istifadə edilmişdir. ZnS nanohissəcikləri 0,5-1,0 mkm hissəcli PVDF polimer matrisində kimyəvi reaksiya vasitəsilə formalaşdırılmışdır. Atom-qüvvət mikroskopiya metodu ilə PVDF polimer matrisində ZnS nanohissəciklərinin ölçüləri təyin edilmişdir. Alınmış nanokompozisiya polimer materiallarının udulma spektrləri və optiki spektrin görünən və yaxın infraqırmızı oblastında fotoluminensensiya spektrləri öyrənilmişdir.

#### STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON SULFIDE OF THE ZINC AND POLYVINYLEDENFLUORINE

M.A.MAHARRAMOV, M.A.RAMAZANOV

#### SUMMARY

The article studies the structure and properties of nanocomposite materials based on sulfide of the zinc and polyvinylede fluoride (PVDF). For the preparation of nanocomposite materials matrix isolation method is applied: ZnS nanoparticles were formed by means of chemical reaction in PVDF polymeric matrix with 0.5-1.0 micrometer size of particles. Sizes of ZnS nanoparticules in PVDF polymeric matrix are determined through AFM method. The properties of the received nanocomposite polymeric materials including the study of their spectrum absorptions and photoluminescence at visible and near infrared range of the optical spectrum are studied.