

05;07

Термооптические свойства композитных материалов на основе наночастиц сульфида кадмия в матрице полиэтилена высокого давления

© Д.М. Кульбацкий, Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский,
В.Я. Подвигалкин

Саратовский государственный технический университет
Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: fire-2001@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 декабря 2008 г.

Экспериментально исследованы термооптические свойства композитных материалов на основе наночастиц сульфида кадмия в стабилизирующей матрице полиэтилена высокого давления. В частности, измерены коэффициент оптического поглощения и дисперсия для различных массовых концентраций наночастиц в объеме стабилизирующей матрицы. Показано, что при достижении определенного значения температуры дальнейшее увеличение и спад ее приводят к гистерезисной зависимости оптических свойств.

PACS: 42.25.Bs, 42.70.Jk, 78.67.-h

Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск новых оптических сред, которые наряду с широкими физико-техническими параметрами имели бы также и низкую себестоимость массового производства. В качестве таких сред хорошо зарекомендовали себя нанокompозиты с матрицей из различных полимеров. Зачастую для создания электронных приборов требуется создание определенного набора параметров, достижение которых приводит к использованию редкоземельных химических элементов, что является причиной увеличения стоимости разработки. Одним из вариантов решения данной проблемы может являться создание ультрадисперсных композитных сред, в которых сочетается подбор материалов и использование квантово-размерного эффекта для придания необходимых физико-технических параметров конечному оптическому материалу. По этой причине среды

с квантовыми точками внутри органических молекулярных кристаллов, которые являются стабилизирующей матрицей, интенсивно исследуются в настоящее время для различных устройств фотоники.

Композитные наноматериалы на основе сульфида кадмия широко представлены в мировой литературе и привлекают внимание исследователей перспективными применениями (см., например, [1]). Однако исследование оптических свойств таких материалов в большинстве случаев ограничивается спектрами поглощения и фотолюминесценции [2,3].

В данной работе поставлена цель — исследование влияния внешнего температурного воздействия на оптические характеристики (видимого и ближнего ИК-диапазона) композитных материалов, в состав которых входят различные массовые концентрации наночастиц сульфида кадмия (CdS), стабилизированных в инертной матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Все образцы нанокompозитов получены путем термодеструкции (при температуре 230–250°C) специально приготовленного прекурсора в расплаве ПЭВД (марки 10803-020) и минерального масла (ВМ-1) при атмосфере аргона. В состав прекурсора входит комплекс из тиамочевины и ацетата кадмия, растворенного в дистиллированной воде. После завершения химической реакции смесь охлаждалась и отфильтровывалась на воронке Бюхнера, минеральное масло из нанокompозита экстрагировали гексаном с помощью прибора Сокслетта. Сушка полученных порошков осуществлялась на воздухе. Более детальное описание процесса синтеза данных нанокompозитов можно найти в работах [4].

Контроль наличия наночастиц и функции распределения по размерам внутри полимерной стабилизирующей матрицы осуществлялся на основе микроснимков (рис. 1) просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ — transmission electron microscope). Анализ снимков ТЕМ нанокompозитов обрабатывался специально созданным программно-вычислительным комплексом на базе персонального компьютера с микропроцессором семейства x86.

После высушивания порошки нанокompозитов подвергались термическому плавлению и прессованию. Конечным этапом формовки являлись пленки толщиной 40–140 μm и диаметром 15–25 mm.

Спектральные измерения проводились на базе комплекса КСВУ-2 (ЛОМО, Russia) с интегрированной сферой и термостатом в виде приставки. Основными измеряемыми данными были: интенсивность

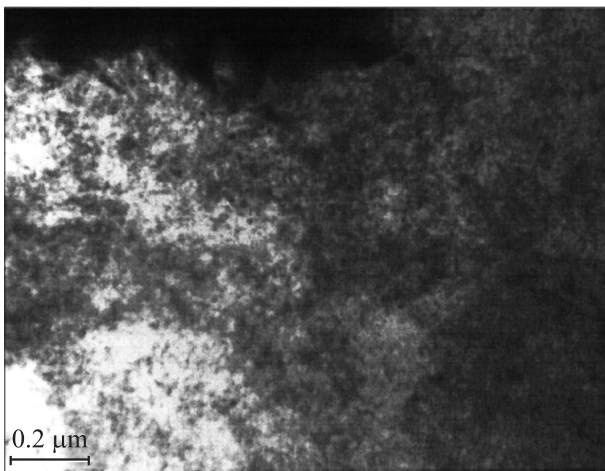


Рис. 1. Микроснимок композита, состоящего из 30 wt.% наночастиц CdS, стабилизированных в матрице ПЭВД.

коллимированного и диффузионного пропускания, а также величина диффузионного отражения от нанокompозитной пленки.

Экспериментальные исследования зависимости оптических свойств нанокompозитов от температуры проводились в диапазоне $25\text{--}70^\circ$ при помощи спирального нагревателя и температурного стабилизатора, дающего возможность последовательного измерения оптических характеристик при заданных температурах в течение длительного времени в ходе нагрева и охлаждения (длительность всего цикла измерения оптических свойств нанокompозита от температуры около одного часа).

На основе измеренного значения коллимированного пропускания и закона Бугера–Бера [5] $T_c = \exp(-\mu_t l)$ был найден коэффициент полных оптических потерь измеряемых образцов нанокompозитных пленок μ_t :

$$\mu_t = \mu_a + \mu_s,$$

где T_c — коллимированное пропускание; μ_a — коэффициент поглощения, μ_s — коэффициент рассеяния; μ_t — коэффициент полных оптических потерь.

Дальнейшие математические расчеты проводились на основе 2-поточной модели Кубелки–Мунка [5]. Данная математическая модель

основана на диффузном приближении расчета уравнения переноса и введении специальных нормирующих коэффициентов, расширяющих возможность применения данного подхода для анализа анизотропных сред.

Массовая концентрация наночастиц сульфида кадмия внутри стабилизирующей матрицы ПЭВД для различных композитных пленок составляла от 5 до 30%, а средние размеры наночастиц 2.5–25 nm. Цвет нанокompозитных пленок варьировался от бледно-желтого до коричневого.

Все образцы нанокompозитных пленок проявляют существенные рассеивающие свойства. Это связано не только с наличием наночастиц, но и со свойствами выбранной полимерной матрицы (полиэтилена высокого давления). Отношение коэффициента рассеивания к полным оптическим потерям (Альбеде) для всех образцов в исследуемом спектре лежит в диапазоне 0.97–0.99, что свидетельствует о доминировании коэффициента рассеивания над коэффициентом поглощения.

Функциональная зависимость оптических параметров нанокompозитных пленок от массовой концентрации наночастиц при комнатной температуре показана на рис. 2. Из приведенного графика видно, что основной максимум оптического поглощения для изображенных образцов находится в диапазоне 500–600 nm. В этот диапазон входит край фундаментального электронного поглощения сульфида кадмия (значение края фундаментального электронного поглощения нанокompозитов составило $E_0 = 2.18 \pm 0.2$ eV). Следом за краем фундаментального электронного поглощения нанокompозита следует сдвоенный пик (по результатам аппроксимации лоренцевыми кривыми) в диапазоне 600–900 nm, который в дальнейшем будет называться „хвостом“ края фундаментального электронного поглощения нанокompозита. Данный пик поглощения связан с наличием дополнительных локализованных энергетических уровней в запрещенной зоне нанокompозита за счет присутствия наночастиц внутри полимерного молекулярного кристалла. На основе данных на рис. 2 можно констатировать, что величина коэффициента оптического поглощения в районе „хвоста“ края фундаментального электронного поглощения нанокompозита обратно пропорциональна массовой концентрации сульфида кадмия внутри полимерной матрицы. Это явилось следствием образования кластеров и последующей их агломерации за счет повышения массовой концентрации наночастиц сульфида кадмия в реакторе во время синтеза. В результате данного

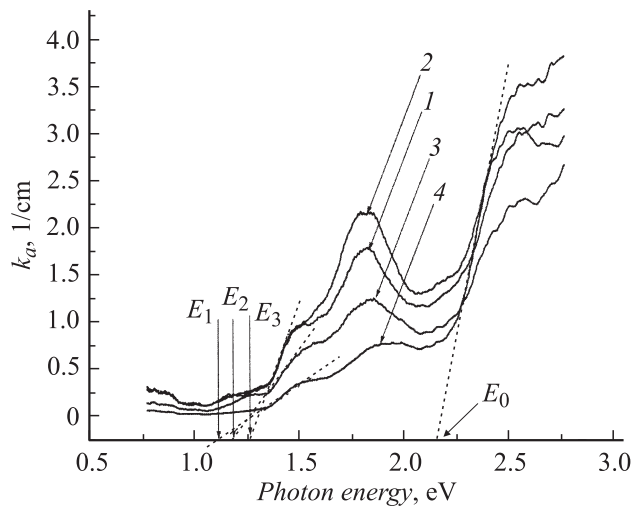


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения от массовой доли наночастиц сульфида кадмия, стабилизированных в матрице ПЭВД: 1 — 5 wt.%, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20 wt.% Значения E_1 – E_3 = 1.11–1.26 eV.

процесса в стабилизирующей матрице образуется меньшее количество нанообъектов и, следовательно, меньшая по площади активная гетерограница с полимерной матрицей. Например, при концентрации наночастиц в полимере 10^{17} cm^{-3} активная поверхность на границе наночастица–полимерная матрица составляет порядка 10^5 cm^2 . Данное утверждение было подтверждено на основе анализа функции распределения по размеру наночастиц внутри стабилизирующей матрицы. Исключение из вышеописанного утверждения составила кривая 1 на рис. 2. Это вызвано наличием двух пиков в функции распределения по размерам наночастиц.

Для упрощения представления измеренных данных о влиянии внешнего температурного воздействия на нанокомпозитные пленки, а также для возможности отображения функциональной зависимости оптических характеристик при нагреве и охлаждении на одном графике, выделим три основные области оптических длин волн на основе рис. 2:

1) область начала „хвоста“ края фундаментального электронного поглощения нанокомпозита (50 nm);

2) область максимума „хвоста“ края фундаментального электронного поглощения нанокompозита (650 nm);

3) область с минимальным уровнем оптического поглощения нанокompозита (820 nm).

На рис. 3, *a* представлена функциональная зависимость влияния температуры на коэффициент оптического поглощения нанокompозитной пленки с 30%-ной массовой долей наночастиц CdS, стабилизированных в матрице ПЭВД. Также видно, что величина коэффициента оптического поглощения нанокompозитной пленки имеет линейную зависимость до температуры 55°C, после которой коэффициент оптического поглощения начинает уменьшаться. После начала охлаждения нанокompозитной пленки происходит увеличение коэффициента оптического поглощения вплоть до температуры 65°C. Дальнейшее охлаждение приводит к уменьшению значения оптического коэффициента поглощения приблизительно до уровня начала эксперимента для двух длин волн (650 и 820 nm).

Более детальный анализ коэффициентов оптических поглощений нанокompозитных пленок показал смещение края фундаментального электронного поглощения нанокompозитов в пределах ± 0.15 eV. Прослеживается также зависимость амплитуды температурного гистерезиса от первоначальной величины поглощения в районе „хвоста“ края фундаментального электронного поглощения нанокompозита.

Значение коэффициента рассеивания от температуры имеет более сложную функциональную зависимость по сравнению с функциональной зависимостью коэффициента оптического поглощения.

Дисперсия от температуры нанокompозитной пленки частично повторяет термооптическую функциональную зависимость для коэффициента оптического поглощения (рис. 3, *b*). Это связано с тем, что модуль комплексного коэффициента преломления для нанокompозитов в основном определяется показателем поглощения.

$$\mu_a = 4\pi k/\lambda,$$

$$N = n + ik,$$

где k — коэффициент экстинкции (коэффициент ослабления магнитной и электрической составляющей волны); N — комплексный коэффициент преломления; λ — длина волны; n — реальная часть коэффициента преломления.

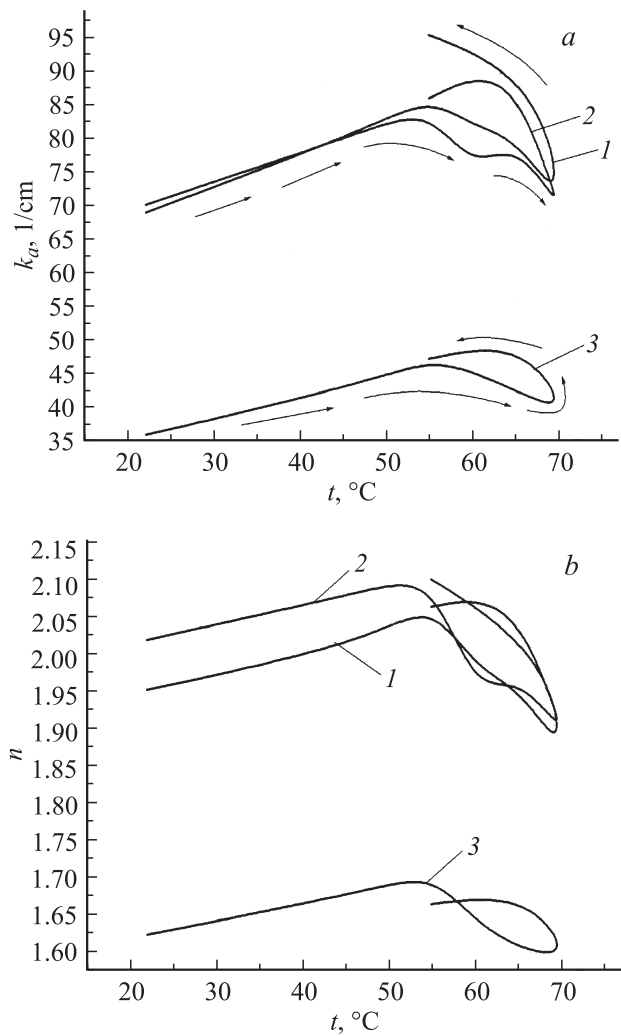


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения (рис. 3, *a*) и коэффициента преломления (рис. 3, *b*) от температуры композитной пленки, состоящей из 30 wt.% наночастиц CdS, стабилизированных в матрице ПЭВД (1 — 570 nm, 2 — 650 nm, 3 — 820 nm).

Результаты исследования показали возможность использования нанокompозитов для оптического контроля температуры прозрачных материалов или в качестве бистабильных термооптических элементов в определенном диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 06-08-01011), а также Министерства образования и науки РФ (грант РНП 2.1.1/575).

Список литературы

- [1] *Erlacher A., Miller H., Ulrich B.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. N 5. P. 2927–2929.
- [2] *Winter J.O., Gomez N., Gatzert S.* et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 254. P. 147–157.
- [3] *Lakowicz J.R., Cryczynski I., Cryczynski Z., Nurphy C.J.* // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 7613–7620.
- [4] *Разумов К.А., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М.* // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 6. С. 90–93.
- [5] *Wai-Fung Cheong, Scott A., Prahl, Ashley J. Welch.* // IEEE journal of quantum electronics. 1990. V. 26. N 12.