

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 4

ТВЕРЬ 2012

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. –
364 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный
университет, 2012

УДК 538.9

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Д.М. Кульбацкий¹, Н.М. Ушаков²

¹*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
fire-2001@mail.ru*

²*Саратовский филиал Института Радиотехники и Электроники им.
В.А. Котельникова РАН, 410019, Саратов, ул. Зеленая, 38
ntu@bk.ru*

Аннотация: В результате экспериментов исследованы композитные наноматериалы на основе сульфида кадмия и получены их коэффициенты коллимированного поглощения и коэффициент рассеяния, методом «adding-doubling». Обнаружен пик рассеивания в диапазоне 590–950 нм зависящий от размера наночастиц.

Ключевые слова: *нанокompозит, наночастица, оптические свойства, коэффициент рассеивания.*

В современной физике твердого тела широкое внимание уделяется исследованию объектов пониженной размерности. Причиной этому, возможность создания материала с уникальными свойствами, существенно отличающегося от свойств, существующих в макроскопическом (массивном) состоянии материалов. Примером может служить возможность создания просветляющих покрытий и светофильтров заранее заданного диапазона [1, 2]. Встречаются множество работ, в которых оптические исследования нанокompозитных материалов ведется с пренебрежением рассеяния света. Такой подход к исследованию нанокompозитов, на наш взгляд, не является полным по более чем трем основным критериям:

✓ Стабилизирующая матрица для нанокompозитов состоящая особенно из полимера может существенно изменять направление распространения света. Это приводит не только к увеличению длины взаимодействия оптического излучения с нанокompозитом, но и как следствие к увеличению поглощения. Сравнение нанокompозита с начальным состоянием стабилизирующей матрицы (материалом матрицы) становится невозможным из-за существенной модификации физико-механических и оптических свойств по причине наличия наночастиц.

✓ Наночастицы при малой концентрации являются центрами рассеяния оптических волн. При увеличении концентрации до среднего расстояния между наночастицами сравнимого с длиной падающего оптического излучения, появляются интерференционные эффекты, приводящие к перераспределению энергии по направлениям распространения.

✓ Серьезнее дело обстоит, когда фотоприемник ограничивает площадь приема рассеянного в нанокompозите оптического излучения. В данном случае расчет коэффициента поглощения и последующее его сравнения с вышеописанными теориями приведет к заведомо не правильному результату.

Исследованию рассеяния в неоднородных средах было уделено большое внимание в начале XX века. Для описания распространения света в оптически неоднородных средах за основу была взята теория вероятности, по аналогии с описанием теории газов. В результате расчет распространения света в такого рода средах, приводит к сложному интегро-дифференциальному уравнению переноса. Решение которого без каких либо пренебрежений является сложным или в большинстве случаев невозможным. Для упрощения анализа оптически рассеивающих сред, на данный момент существует множество альтернативных методов. В случае простой геометрии исследуемой среды и эксперимента, существует возможность строгого решения уравнения переноса излучения, независимо от величины рассеивания света. Метод «добавления-удвоения» (ДУ) («adding-doubling» метод) имеет следующие преимущества [3]:

- 1) требует минимального количества машинного времени, т.е. позволяет быстро производить вычисления;
- 2) физическая интерпретация результатов может быть выполнена на каждом шаге;
- 3) данный метод является эквивалентным для изотропного и анизотропного рассеяния (при этом не накладываются какие-либо ограничения на выбор фазовой функции).

При использовании данного метода необходимо сделать следующие предположения относительно уравнения переноса излучения, геометрии среды и эксперимента: уравнение переноса записывается в форме, не зависящей от времени; геометрия образца состоит из однородных плоскопараллельных бесконечных слоев конечной толщины; каждый слой имеет однородные рассеивающие и поглощающие свойства; поверхность образца равномерно освещается неполяризованным коллимированным или диффузным светом и образец не должен иметь внутренних источников излучения (фотолюминесценции). Термин «удвоение» в названии данного метода означает, что предполагаемые известными (для всех углов, при которых происходит падение и выход лучей из слоя) коэффициенты отражения и пропускания одного слоя могут быть использованы для нахождения коэффициентов отражения и пропускания слоя вдвое большей толщины, путем наложения друг на друга двух идентичных слоев и сложения вкладов в отражение и пропускание от каждого из слоев. Отражение и пропускание слоя произвольной толщины рассчитывается

последовательно, сначала для тонкого слоя с теми же оптическими характеристиками (однократное рассеяние), а затем путем последовательного удвоения толщины рассчитываются характеристики слоя требуемой толщины. Методика «удвоения» была предложена Ван де Хюлстом [3] для решения уравнения переноса излучения для рассеивающих сред, имеющих геометрию бесконечного слоя конечной толщины. Недостатками метода ДУ являются: невозможность расчета распределения излучения внутри исследуемой среды; ограничения, накладываемые на геометрию образца, заключающиеся в том, что образец должен иметь геометрию равномерно освещенного бесконечного слоя конечной толщины и необходимость, чтобы каждый слой был однороден по своим оптическим свойствам. Несмотря на ограничения, которые метод ДУ накладывает на геометрию образца, он весьма пригоден для итеративных вычислений, так как соотношение коэффициентов поглощения и рассеяния исследуемой среды может быть практически любым.

В качестве образцов для исследования были взяты полимерные композитные толстые пленки (80–240 мкм) на основе объемно стабилизированных наночастиц *CdS*. Синтез наночастиц осуществлялся методом термодеструкции прекурсора в расплаве полимера. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) один из массово выпускаемых полимеров. Он термопластичный, химически инертный, дешевый в массовом производстве. Кроме вышесказанного он обладает высокой степенью кристалличности более 60%. Что приводит к сильному рассеиванию света и молекулярной упорядоченности (ламели). Сульфид кадмия является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ при 300К. Это свойство *CdS*, полезное в оптоэлектронике, используется как в фоточувствительных, так и в фотогальванических устройствах. Его используют для изготовления фоторезисторов. Кроме того синтезированные красители кадмия, основанные на сульфиде кадмия, ценятся за их хорошую температурную стабильность во многих полимерах, например, инженерном пластике. Контроль размеров наночастиц осуществлялся на основе снимков сделанных методом электронной микроскопии. Оптические исследования проводились на оборудовании Lambda 950 компании «PerkinElmer» и КСВУ-2 (на базе монохроматора МДР-23) компании «ЛОМО». Расчет основных оптических параметров светорассеивающей среды, проводился методом ДУ, на открытом программном обеспечении JAD (VERSION 3.3.0) в основу которого положен метод «Adding-doubling». Начальными данными по методу «Adding-doubling» служили: оптическое пропускание (%), отражение (%) и фактор анизотропии (ПЭВД → 0,1).

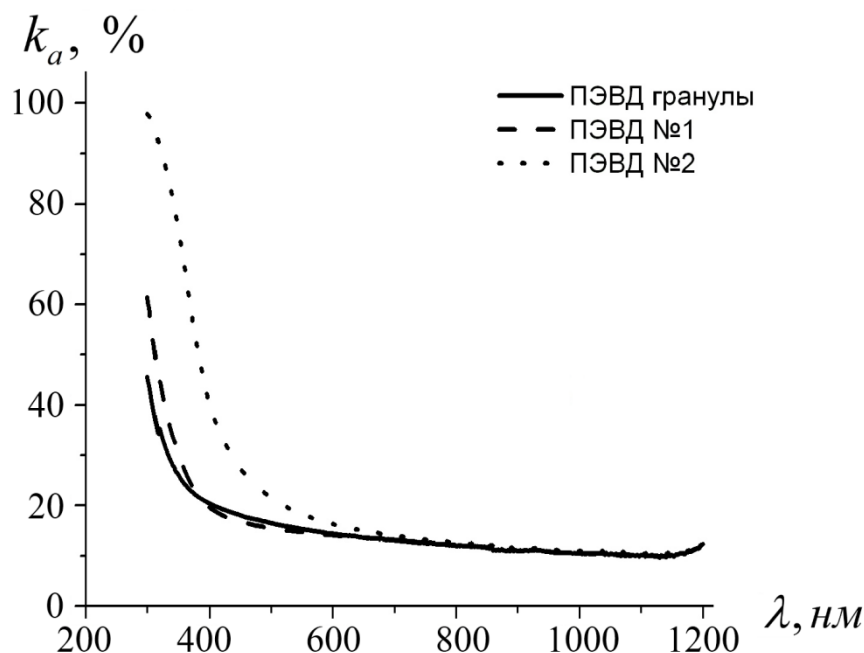


Рис. 1. Коэффициент поглощения ПЭВД (гранулы – исходный материал, № 1 и № 2 – после физико-химических воздействий, аналогичных созданию полимерного нанокompозита)

Изначально для сравнения, были исследованы функциональные зависимости коэффициента поглощения исходного материала (ПЭВД), а также после создания аналогичных физико-химических условий необходимых для стабилизации в нем наночастиц (ПЭВД подвергался расплаву в минеральном масле и к нему добавлялся прекурсор не содержащий химических веществ необходимых для образования наночастиц). Образцы № 1 и № 2 различаются различной температурой расплавленной смеси в реакторе.

На рис. 1 можно наблюдать сильное поглощение в районе 300 нм связанное с деструкцией ПЭВД. Особенно глубокая деструкция полимера происходит под влиянием ультрафиолетовых (УФ) лучей, характеризующихся длиной волны менее 300 нм (энергия C–C-связи макромолекулы (~3,6 эВ)) и не зависит от температуры. Особенно интенсивно деструктируют полимеры, содержащие группы атомов, способные поглощать свет. В нашем случае, предположительно, в результате синтеза происходит уменьшение степени кристалличности полимера.

Результаты расчета двух основных коэффициентов (коллимированное затухание (kd_a), а также коэффициента рассеяния (k_s)), методом ДУ представлены на рис. 2. В качестве образца использовалась композитная пленка с 20 масс. % наночастиц CdS , объемно стабилизированных в матрице ПЭВД. Из приведенного графика

(рис. 2) видно, что на кривой (kd_a) имеется один широкий пик поглощения в диапазоне 500 нм, что может соответствовать поглощению полимера (ПЭВД) и краю фундаментального электронного поглощения сульфида кадмия.

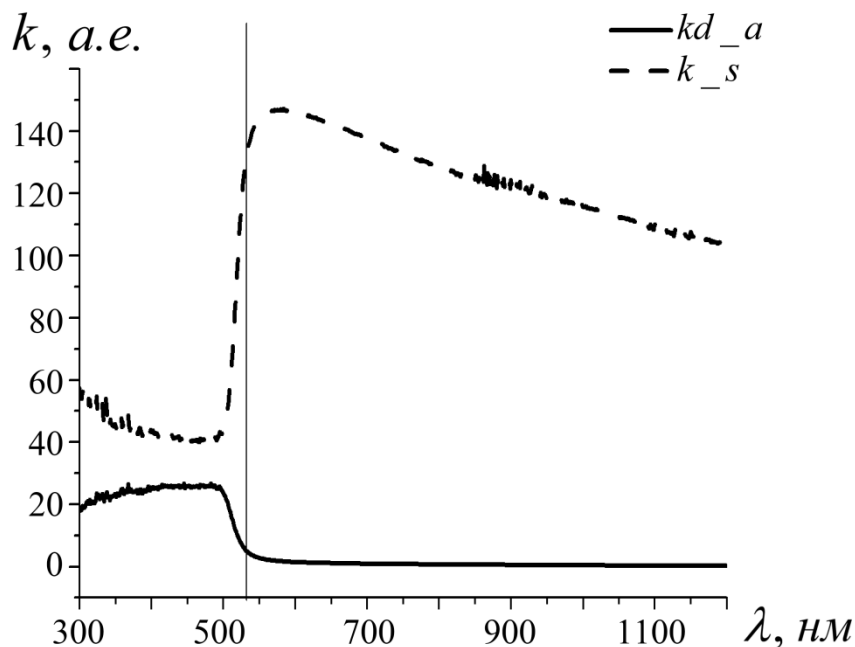


Рис. 2. Расчет коэффициента коллимированного поглощения и коэффициента рассеяния по методу «Adding-doubling» для 20 масс. % наночастиц CdS в матрице ПЭВД

На рис. 3 показаны полученные спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения в нанокompозитной среде с 20 масс. % наночастиц сульфида кадмия в полимерной матрице ПЭВД, но с разным значением среднего размера наночастиц (полученные без использования ДУ). Интересной особенностью стало наблюдение пика поглощения в районе 590–950 нм, ненаблюдаемого на рис. 2. Величина данного пика зависит от размера наночастиц в полимерной матрице. Данный пик не наблюдается на спектре фотолюминесценции. На основании представленной спектральной зависимости, коэффициента поглощения от размера наночастиц в композите, можно сказать, что наибольшим поглощением обладают образцы с наименьшими средними размерами наночастиц сульфида кадмия. Это может явиться следствием того, что при равных массовых долях наночастиц в матрице, но с разным значением размера, количество наночастиц в объеме матрицы с меньшим размером преобладает над более крупными частицами. Соответственно большее количество наночастиц в объеме стабилизирующей матрицы способствует более яркому проявлению размерных эффектов в полимерном нанокompозите. Причиной его возникновения может являться только рассеяние света в объеме нанокompозита. При наложении

коэффициента коллимированного поглощения на коэффициент рассеяния можно получить данный пик поглощения.

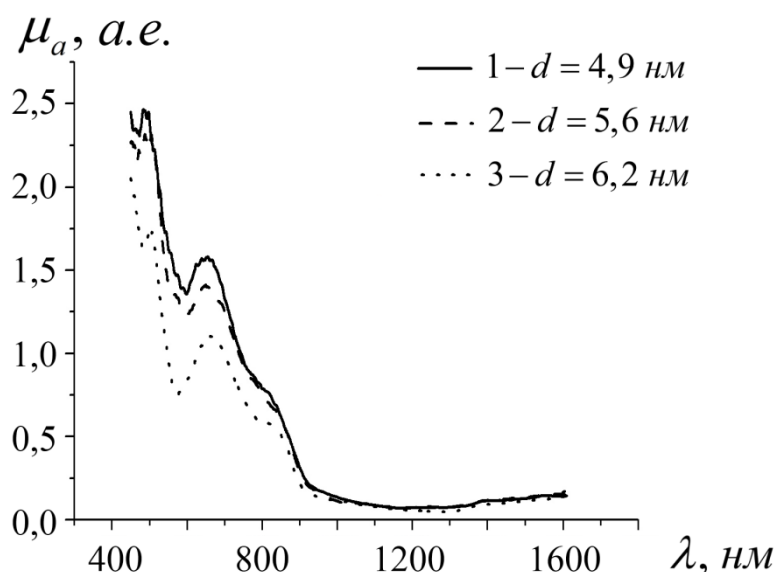


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для нанокompозита с 20 масс. % наночастиц CdS в матрице ПЭВД, с различным значением среднего размера наночастиц

Детальный анализ пика в диапазоне 590–950 нм на рис. 3 на основе аппроксимации Лоренцевыми кривыми (распределение Коши) с помощью программы Origin (максимумы указывались вручную) показал следующие результаты (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Аппроксимация пиков оптического поглощения, представленных на рис. 3

Номер пика осциллятора	Центр	Ширина	Высота
1	660,25 нм (1,88 эВ)	249,72 нм	1,18
2	838,09 нм (1,48 эВ)	91,20 нм	0,28

На рис. 2 наблюдался лишь один широкий пик рассеивания в диапазоне более 500 нм, а на рис. 3 можно выделить два пика. Если предположить, что второй пик (~840 нм) коллективный эффект связанный с переизлучением света наночастицами. Следовательно, он должен быть нечетной гармоникой, чтоб переизлучение всегда было в фазе. Данное предположение приводит к расчету ($660/3+660=880$) с учетом высоты пика и случайного расположения наночастиц, а также отсутствия данного пика при расчете методом ДУ, ошибка 5% (838 нм и 880 нм) можно считать связанной с неточным разделением пиков.

Итогом исследования явилось экспериментальное получение пика рассеивания в полимерных композитах на основе наночастиц CdS объемно

стабилизированных в матрице ПЭВД. Выявлена зависимость увеличения данного пика с уменьшением размера наночастиц.

Библиографический список:

1. **Екимов, А.И.** Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1984. – Т. 40. – Вып. 8. – С. 337-340.
2. **Голубев, В.Г.** Гистерезис фотонной зоны в фотонном кристалле VO_2 при фазовом переходе полупроводник-металл / В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – № 9. – С. 1122-1127.
3. **Кочубей, В.И.** Спектроскопия рассеивающих сред: Учебное пособие / В.И. Кочубей, А.Н. Башкатов. – Саратов: «Новый ветер», 2008. – 96 с.