

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА МЕДИ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

А. М. Магеррамов, А. Г. Мурадова, С. А. Талыбова, М. Б. Мурадов,
М. А. Аллахвердиев

Бакинский Государственный Университет

Целью данной работы являются получение нанокompозитов на основе диоксида кремния и наноструктур CuS, используя комбинации золь-гель технологии [1-4] и послойной хемосорбции ионов [5]. Преимущество такого комбинированного метода состоит в том, что он позволяет контролировано изменить долю полупроводника в объеме матрицы диоксида кремния. Это в свою очередь, должно приводить к изменению электрических и оптических свойств нанокompозита. Управляя межчастичным расстоянием, степенью покрытия матрицы наноструктурами, можно управлять физическими свойствами нанокompозитов.

Методика формирования нанокompозитов SiO₂/CuS состояла из двух этапов: Первый этап состоит в том, что с помощью золь-гель технологии формировали пористую структуру (SiO₂) [4]. После этого с помощью послойной хемосорбции ионов в объеме матрицы (SiO₂)_n сформировали наночастицы сульфида меди. Пористую матрицу (SiO₂) формировали следующим образом: исходными компонентами служили алкооксид металла тетраэтоксисилан (ТЭОС) Si(OC₂H₅)₄ и дистиллированная вода. Смешивали в пропорции 20:1. Для ускорения процесса гидролиза и поликонденсации, в качестве катализатора в реакционную смесь добавляли 0,1 ml концентрированной соляной кислоты. В результате гидролиза образуется золь поликремниевой кислоты, которая накапливается на дне сосуда. Отдельно приготавливается водная эмульсия силасорба 600, размер частиц которых составляет 10µm. При добавлении водной эмульсии силасорба 600 к полимеру образуется однородная гелеобразная масса. Процесс является экзотермическим и происходит с выделением тепла. Полученные в результате гидролиза, вода и этиловый спирт выделяются из массы с помощью центрифугирования и удаляются. Полученная смесь разливается на подложку заданной геометрии, нейтрализуется с помощью аммиака и сушится при комнатной температуре в закрытом контейнере 2-3 часа. Для удаления продуктов нейтрализации (аммиак, аммоний хлористый, остатки соляной кислоты), полученная пластинка промывается дистиллированной водой, просушивается и помещается в муфельную печь для термической обработки при температуре 600 °C. Эта температура необходима для контроля пористости. Таким образом, получается пористая структура n(SiO₂).

Следующий этап: процесс роста наночастиц осуществляется с помощью послойной хемосорбции ионов из растворов электролитов. В качестве источников ионов использовали водные растворы солей CuSO₄·5H₂O и Na₂S·9H₂O, концентрации растворов которых составляли 0,1M. Процесс роста был начат с сорбции ионов меди. Матрицу n(SiO₂) (подложка) погружали в раствор, содержащий ионы меди. Время сорбции меди составляло 15 мин. После сорбции подложку трижды промывали в дистиллированной воде в течение 15 мин. А потом ее погружали в раствор электролита, содержащий ионы серы и держали 15 мин. Дальше подложку промывали в дистиллированной воде. В дальнейшем, процесс наращивания позволяет увеличивать количество полупроводника в объеме матрицы диоксида кремния. С увеличением количества циклов образцы приобретают темный оттенок, что указывает на образование сульфида меди.

Были получены образцы с двумя и шестью циклами роста. Полученные образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки LEO SUPRA. На рис. 1 показана микрофотография исходного образца диоксида кремния.

Средний размер кристаллитов $n(\text{SiO}_2)$ составляет 9,84 μm , которые имеют тетраэдрическую структуру. Система является пористой, размеры межкристаллических пор меняются от 90 до 100 nm.

На рис. 2 показана микрофотография поверхности образцов после двух циклов роста. Как видно из рисунка, на поверхности образца сформировались наночастицы со средним размером от 60 до 110 nm. В некоторых участках размеры частиц достигают 170 nm. Такой относительно большой размер частиц, по-видимому, объясняется большой плотностью сорбционных центров. Это приводит к уменьшению межчастичного расстояния и ускоряет процесс коалесценции частиц. В результате происходит укрупнение полученных наночастиц. На рис. 3 показана микрофотография поверхности образца после шести циклов роста. Как видно из рисунка, поверхность образца покрыта тонким слоем сульфида меди.

Как видно из представленных рисунков процесс роста происходит следующим образом: сначала на активных центрах сорбируются ионы меди. При одном и двух циклах роста на поверхности микрокристаллитов $n(\text{SiO}_2)$ образуются наночастицы CuS . Между близлежащими частицами происходит процесс коалесценции. С увеличением количества циклов уменьшаются расстояния между частицами и усиливаются коалесцентные процессы. В результате поверхность микрокристаллита покрывается тонким слоем пленки сульфида меди.

Таким образом, в данной работе был изучен процесс формирования наноструктур сульфида меди на поверхности микрокристаллитов $n(\text{SiO}_2)$ с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что процесс роста происходит с образованием наночастиц в начальных стадиях роста. При увеличении количества циклов эти частицы сливаются, и покрывают поверхность микрокристаллита тонким слоем CuS .

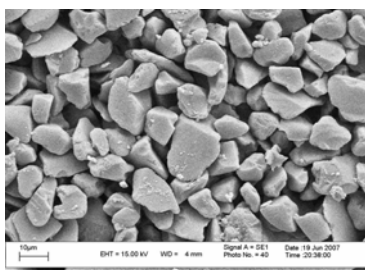


Рис.1 Микрофотография исходного образца диоксида кремния

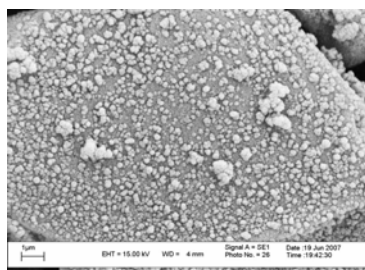


Рис.2 Микрофотография поверхности диоксида кремния после двух циклов роста

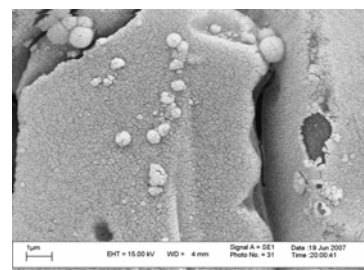


Рис.3 Микрофотография поверхности образца после шести циклов

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Han, W. Zhang, W. Chen, L. Thamizhmani, A.K. Azad, and Z. Zhu, J. Phys. Chem. **110**, 1989 (2006).
- [2] T.Y. Zhang and J.C. Cao, Appl. Phys. **97**, 024307 (2005).
- [3] J. Sigmund, C. Sydlo, and H.L. Hartnagel, N. Benker, H. Fuess, F. Rutz, T. Kleine-Ostmann, M. Koch, Appl. Chem. **72**, 252103 (2000).
- [4] А.А. Алексеенко, В.С. Гурин, К.В. Юмашев, С.А. Золотовская, Г.А. Навренко, Л.В. Судник, Наноструктурные материалы, Беларусь- Россия 2000.
- [5] М.Б. Мурадов, Г.М. Эйвазова, Н.Г. Дарвишов, С.Э. Багирова, Transaction of Azerbaijan National Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy **XXIV**, 145 (2004).