

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ  
CdS В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ  
ПОСЛОЙНОЙ ХЕМОСОРБЦИИ ИОНОВ****Я.КАЗИЗИАН, Р.К.МАМЕДОВ, М.Б.МУРАДОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА***Бакинский Государственный Университет*

*В данной работе методом послойной хемосорбции ионов были получены наночастицы сульфида кадмия в желатиновой матрице. Исследованы их структурные и оптические свойства. Рентгенографические и EDAX исследования показали, что наночастицы CdS имели кубическую структуру и стехиометрический состав. Определены размеры наночастиц (2-12 нм). Из оптических измерений определены ширина запрещенной зоны для различных циклов формирования.*

**Введение**

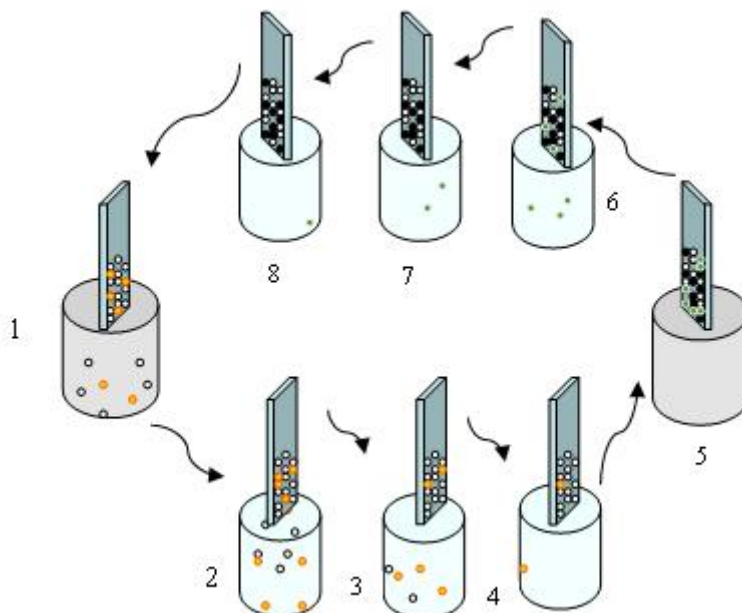
Большой интерес к исследованиям процесса роста и физических свойств наночастиц халькогенидных полупроводников связан с перспективностью их применения в оптоэлектронике [1], нелинейной оптике [2], в медицине и т.д. Одним из интереснейших материалов являются наночастицы CdS. Для получения наночастиц CdS используют различные методы. Например, метод получения наночастиц в безводной среде [3], метод обратимой мицеллы [4], метод получения наночастиц в цеолите [5] и т.д. [6-13]. Но, в основном, все эти методы сопровождаются высокой температурой и токсичностью.

Целью данной работы является получение наночастиц CdS в полимерной матрице и исследование их оптических характеристик. Наночастицы CdS были сформированы с помощью метода послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы. Этот метод не является сложным и осуществляется при комнатной температуре. Используются отдельные растворы электролитов, содержащие анионную и катионную подрешетки выращиваемых структур. Подложки (в нашем случае, стеклянная подложка на поверхность, которой нанесена полимерная матрица) поочередно погружаются в эти растворы, но после каждой загрузки они тщательно промываются дистиллированной водой. Промывка удаляет остатки электролитов. Схема одного цикла формирования состоит из адсорбции катионов, промывки, адсорбции анионов и промывки. В объеме полимерной матрицы образуется химическая связь катионов и анионов. С увеличением количества циклов формирования в полимерной матрице увеличиваются размеры сформированных частиц.

**Эксперимент**

При получении наночастиц сульфида кадмия были использованы реактивы фирмы Мерк: ацетат кадмия ( $C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$  в.ч.), сульфид натрия ( $Na_2S \cdot xH_2O$ , ч.  $\geq 98\%$ ) и гидроксид натрия ( $NaOH$ , в.ч.).

В качестве подложки были использованы стеклянные пластинки типа К-8, на поверхность которых была нанесена желатиновая пленка толщиной 7-10 мкм. Источниками катионов и анионов при формировании наночастиц CdS были, соответственно, ацетат кадмия и сульфид натрия. Концентрация водных растворов электролитов были для Cd-ацетат 0,2М с 5рН, а для Na<sub>2</sub>S 0,2М с 12 рН. Остатки электролита с подложки и полимерной матрицы удалялись тройной промывкой в дистиллированной воде.



**Рис. 1.** Принципиальная схема роста наночастиц CdS в объеме полимерной матрицы.

1 – водный раствор Cd-ацетат; 5 - водный раствор Na<sub>2</sub>S;  
2,3,4,6,7,8 – дистиллированная вода

На рис.1 схематически представлен процесс формирования наночастиц сульфида кадмия. Время выдержки подложки в растворе электролита было 30 сек, а время промывки для удаления остатка электролита в каждом сосуде составляло 20 сек. После погружения подложки сначала в первый, а потом во второй раствор электролита заканчивался 1 цикл процесса формирования наночастиц CdS. Для продолжения роста наночастиц процесс циклически повторялся. Были получены нанокомпозиты CdS-желатин с 2, 4, 6, 8 циклами формирования.

### Результаты

Были исследованы структурные и оптические свойства полученных нанокомпозитов CdS-желатин. С увеличением циклов формирования изменение цвета полимерной матрицы указывал на изменение оптических свойств этих структур.

Исследования проводились на рентгеновском энергодисперсионном анализаторе *EDAX :LEO, 1430VP* с ускоряющим напряжением 15-20 кВ, на рентгенодифрактометре с излучением Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54^\circ\text{A}$ ) и на двухлучевом спектрофотометре *Shimadzu UV-1650* в.

Исследованиями *EDAX* выявлено, что отношение кадмия к сере в этих нанокompозитах 59:41 и стехиометричность сохраняется.

Рентгенографические исследования образцов с 8 циклами формирования показали, что наночастицы CdS имеют кубическую структуру (рис. 2). Полуширина дифракционных максимумов большая, что указывает на малые размеры (порядка nm) частиц.

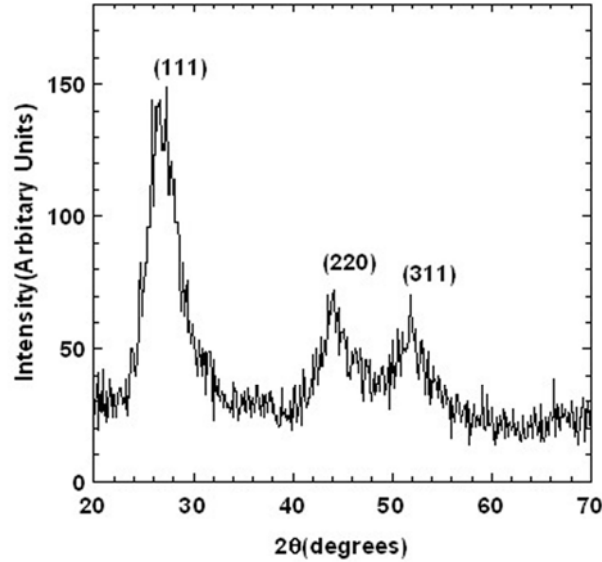


Рис. 2. Дифрактограмма наночастиц CdS в объеме полимерной матрицы

Используя формулу Дебая-Шеррера [13] были определены размеры наночастиц

$$D = (3/4)0.9\lambda/\beta\cos\theta. \quad (1)$$

Здесь  $D$  - размер частиц,  $\lambda$  - длина волны  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\beta$  - полуширина рефлекса,  $\theta$  - угол дифракции. Расчеты по формуле (1) показали, что размеры наночастиц меньше 12 nm.

Были проведены оптические измерения нанокompозитов CdS-желатин для различных циклов формирования. Для определения ширины запрещенной зоны была построена зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $(h\nu)$  [14] (рис. 3).

Из расчетов видно, что с ростом циклов формирования, значения ширины запрещенной зоны уменьшается и приближается к значению ширины запрещенной зоны для объемных кристаллов CdS.

По [15-16] известно, что ширина запрещенной зоны зависит от размеров следующим образом

$$E_{g(\text{nano})} = E_{g(\text{кр})} + \hbar^2\pi^2/2m_{\text{eh}}R^2, \quad (2)$$

где  $E_{g(\text{nano})}$  -  $E_g$  наночастиц,  $E_{g(\text{кр})}$  -  $E_g$  объемного кристалла,  $\hbar$  - постоянная Планка,  $R$  - средний радиус наночастиц,  $m_{\text{eh}}$  - эффективная приведенная масса электронов и дырок. Эффективная приведенная масса электронов и дырок рассчитывалась как

$$m_{\text{eh}} = m_e m_h / (m_e + m_h), \quad (3)$$

где  $m_e$  – эффективная масса электронов,  $m_h$  – эффективная масса дырок. На основе формулы (2) были рассчитаны размеры полученных частиц ( $\sim 2$  nm). Эти расчеты носят оценочный характер. Эти данные соответствуют результатам, полученным по рентгенографическим исследованиям.

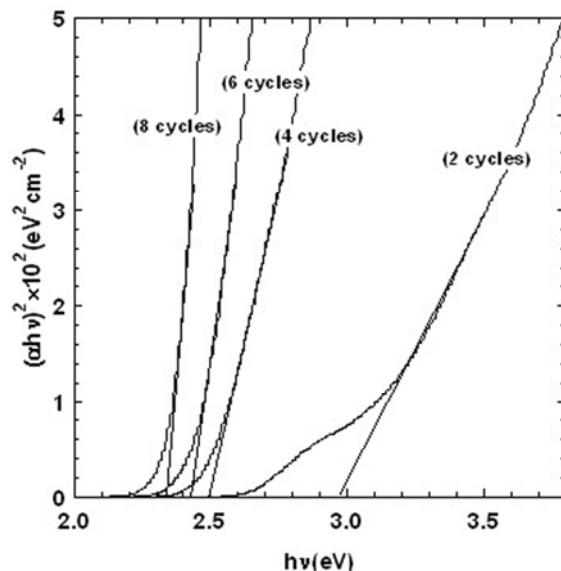


Рис. 3. Зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотонов для нанокмозитов CdS-желатин для различных циклов формирования.

#### Заключение

Таким образом, в данной работе проведены структурные исследования наночастиц CdS, сформированных в полимерной матрице методом послойной хемосорбции ионов. Полученные наночастицы были стехиометричны и имели кубическую структуру. Изучено влияние циклов формирования на оптические свойства нанокмозита CdS-желатина. Показано, что увеличение количества циклов формирования приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны наночастиц сульфида кадмия и к приближению его к значению ширины запрещенной зоны для объемных кристаллов CdS.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Godovsky D.J., Adv. Polym. Sci 159 (2000) 163
2. Parker I.D., J. Appl.Phys.75(1994) 1656
3. Rossetti R., Hull R.Gibson., J.M., Brus L.E., J.Cem.Phys.82(1995)552
4. Petit C., Pileni M.P., J.Phys.Chem.92(1988)2282
5. Wang Y., Herron N., J.Phys.Chem. 91(1987)257
6. Laukaitis G., Lindroos S., Tamulevicius S., M. Leskela Applied Surface science 185 (2001) 134-139.
7. Nicolau Y.F. and Minnard J C J. Cryst. Growth 92 (1988)128.
8. Lokhande C.D., Ennaoui A, Patil P S, Giersig M, Muller M,Diesner K and Tributsch Ha Thin Solid Films 330 (1998)70.
9. Klechkovskaya V.V., Maslov V.N., Muradov M.B. and Semiletov S., Izu. Akad. Nauk

- SSSR. Ser. Fiz., V.52, 7(1988)1324.
10. Kalandaragh Y.A., Behboudnia M., Muradov M.B., Mamedov R.K., Khodayari A. J. of optoelectronic and advanced materials- rapid communication, V.2, Is 1(2008). p.42 .
  11. Мурадов М.Б., Эйвазова Г.М., Яшар А.К. Ж. Физика НАН Азербайджана V.13, №4 (2007) 52.
  12. Yashar Azizian kalandaragh, Muradov M.B., Mamedov R.K., Ali Khodayari, J. of Crystal Growth, 305 (1), (2007) p.175.
  13. Behboudnia, M, Azizianekalandaragh, Y., Materials Science & Engineering B, 138 (1), (2007) p.65.
  14. Мурадов М.Б., Эйвазова Г.М., Дарвишов Н.Г., Багирова С.Э. Transactions, ANAS ser. of Phys-Mat.,24, №.5 (2004) 145.
  15. Pathan H.M., Desae J.D., Lokhande C.D., Appl. Surf. Sci., 202 (2002) 47.
  16. Klimov V.I., Marcel Dekker. Semiconductor and metal nanocrystals, , Inc., New York, (2004), p.1.

### **İONLARIN LAYLI HEMOSORBSİYA ÜSULU İLƏ POLİMER MATRİSDƏ FORMALAŞMIŞ CdS NANOHİSSƏCİKLƏRİNİN XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

**Y.K.ƏZİZİAN, R.Q.MƏMMƏDOV, M.B.MURADOV, G.M.EYVAZOVA**

#### **XÜLASƏ**

İonların laylı hemosorbsiyası üsulu ilə jelatin matrisdə kadmium sulfat nanozərrəcikləri alınmışdır. Onların struktur və optik xassələri tədqiq edilmişdir. EDAX və rentgen tədqiqatlar göstərmişdi ki, CdS nanozərrəcikləri kubik quruluşa və stexiometrik tərkibə malikdir. Nanozərrəciklərin ölçüləri təyin edilmişdir (2-12 nm). Optik ölçmələrdən müxtəlif sıkkli nümunələr üçün qadağan olunmuş zonanın eni təyin edilmişdir.

### **FORMATION OF CdS NANOPARTICLES IN POLYMER MATRIX USING LAYER BY LAYER CHEMISORPTION METHOD**

**Y.K.AZIZIAN, R.K.MAMEDOV, M.B.MURADOV, Q.M.EYVAZOVA**

#### **SUMMARY**

In present work, the layer by layer chemisorption method was used for preparation of CdS nanoparticles in gelatin polymer matrix. Their optical and structural properties were characterized. The X-ray diffraction and EDAX analysis results shown that nanoparticles of CdS are in cubic structure with stoichiometric composition. The sizes of nanoparticles are between 2-12 nm. From optical results, it was found the band gap of different cycles of formation.