

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ  
PbS В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ****М.Б.МУРАДОВ, А.А.АГАСИЕВ**  
*Бакинский Государственный Университет*

*С помощью послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы были сформированы наночастицы сульфида свинца. Структурный анализ показал, что в объеме полимерной матрицы формируются наночастицы сульфида свинца с кубической структурой. Средний размер частиц составлял ~24нм. Формирование частиц преимущественно происходит путем коалесценции. В процессе роста наночастиц происходит поглощение малых частиц большими. Этот процесс уменьшает удельную поверхностную энергию частиц и делает систему более устойчивым.*

**1. Введение**

В последние годы интенсивно исследуются композитные материалы на основе полупроводниковых наночастиц и полимерной матрицы [1-5]. Это связано с перспективностью применения таких структур в оптоэлектронике, для создания высокоскоростных вычислительных систем, для разработки чувствительных сенсоров. С уменьшением размеров частиц увеличивается соотношение площади поверхности к объему частиц. Поверхностные атомы начинают играть более активную роль в физико-химических процессах, происходящих в наноматериалах [6].

Следует отметить, что при формировании наночастиц термодинамические условия роста существенно отличаются [6-7] от объемных кристаллов. Так как с уменьшением размеров частиц, увеличивается соотношение поверхности частиц ( $S$ ) к объему ( $V$ ). Вследствие этого увеличивается вклад поверхностной энергии в свободную энергию [6] системы. Это приводит к изменению условий термодинамической стабильности материалов. Вещества, которые нестабильны в виде объемных кристаллов, могут оказаться стабильными при увеличении соотношения ( $S/V$ ) [7]. Разработка новых методов формирования наночастиц играет важную роль в развитии технологий наноматериалов. Одним из перспективных направлений развития технологий наноматериалов являются селективные методы роста [8-10]. Эти методы позволяют контролировать толщину тонких пленок на уровне мономолекулярного слоя. При росте наночастиц в объеме полимерной матрицы ситуация изменяется. В зависимости от концентраций растворов меняется степень заполнения адсорбционных центров.

При уменьшении межчастичных расстояний и при термической обработке материалов может происходить процесс коалесценции (слияния) частиц[9], что приводит к увеличению размеров частиц. Изучение процесса роста и выбор наиболее удобных технологических режимов позволит управлять параметрами растущих структур.

В данной работе изучены процесс роста и структура наночастиц сульфида свинца, сформированных в объеме полимерной матрицы с помощью послойной хемосорбции ионов из растворов электролитов.

## **2. Технология получения наночастиц PbS в объеме полимерной матрицы**

В качестве источника катионов при формировании наночастиц сульфида свинца был использован свинец азотнокислый ( $Pb(NO_3)_2$  марки х.ч. Концентрация раствора составляла  $\sim 0.2M$ . В качестве источника анионной подрешетки использовали водный раствор  $Na_2S \cdot 9H_2O$  с концентрацией растворов  $0.4M$ . Для удаления остатков электролитов с поверхности подложки и объема полимерной матрицы использовали дистиллированную воду. После каждого адсорбционного процесса использовали двойную промывку дистиллированной водой. Это уменьшало концентрацию потенциалопределяющих ионов в слое Гуи-Чепмена. Вследствие этого уменьшалась вероятность образования спонтанного зародышеобразования при погружении подложки в раствор электролита, который содержал потенциалопределяющие ионы.

**Процесс формирования наночастиц.** Для формирования наночастиц сульфида свинца подложку погружали в водный раствор электролита  $Na_2S \cdot 9H_2O$ . Время выдержки (погружения) составляло  $\sim 30$ сек. После этого подложку подвергали двойной промывке в дистиллированной воде. Время промывки для удаления остатков электролитов в каждой посуде составляло порядка 20 сек. После этого подложки погружали в водный раствор  $Pb(NO_3)_2$ . Время выдержки составляло  $\sim 30$  сек. После этого подложки дважды промывали в дистиллированной воде. Общее время промывки составляло порядка 40 сек. Этим процессом заканчивался первый цикл процесса формирования наночастиц PbS. Для дальнейшего продолжения роста наночастиц этот процесс продолжали циклически. С помощью изменения количества циклов можно варьировать размерами растущих частиц. Процесс роста осуществляли при температуре  $20^{\circ}C$ .

Образцы для электронографических исследований изготавливались следующим образом: целлюлозу растворяли в грушевой эссенции. После этого несколько капель этого раствора переносили на поверхность дистиллированной воды. При этом капля быстро распределялась на поверхности воды и образовывалась однородная пленка целлюлозы. После испарения растворителя пленки переносили на поверхность металлической сетки для электронографа. Металлическая сетка с пленкой служила в качестве подложки для формирования наночастиц.

### 3. Результаты и их обсуждение

Структура наночастиц PbS, сформированных в объеме полимерной матрицы, изучалась с помощью дифракции электронов, на прохождении на электронографе ЭМ-14. Электронограмма образцов показана на рис.1. Расчеты межплоскостных расстояний показывают, что растут частицы PbS с кубической структурой. Размеры растущих частиц оценивали по формуле:

$$d = \frac{L\lambda}{\Delta\omega}, \quad (1)$$

где  $L$  - расстояние объект-фотопластинка (в миллиметрах),  $\lambda$  - длина волны электрона в ангстремах,  $\Delta\omega$  - полуширина рефлексов в миллиметрах. При ускоряющем напряжении 50 кВ значение  $\lambda$  составляет  $0,05 \text{ \AA}$ .

Рис.1. Электронограмма образца PbS:целлоза

Средние размеры частиц, оцененные по формуле (1) составляют 24 нм. Частицы с таким размером не могли формироваться исключительно по механизму послойной хемосорбции ионов. Это указывает на то, что в процессе роста доминирующим механизмом является процесс коалесценции наночастиц. С увеличением количества циклов увеличиваются размеры частиц и уменьшаются межчастичные расстояния. Одновременно возможно появление новых наночастиц в процессе роста, с малыми размерами. Термодинамически выгодно поглощение малых частиц большими, так как это уменьшает удельную поверхностную энергию системы. Кроме этого, уменьшение межчастичного расстояния приводит к слиянию наночастиц, вследствие чего увеличиваются размеры формируемых частиц.

### **Заклучение**

Таким образом, впервые методом послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы были сформированы наночастицы сульфида свинца. Показано, что наночастицы сульфида свинца в объеме полимерной матрицы преимущественно формируются путем коалесценции частиц.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. M.V. Muradov Growth presses of nanoparticles CdS in polymer matrices, Proc. Of Inter. Conference "Physical and chemical presses in inorganic materials", Kemerovo, 22-25 September, 2004, v.2, p.173.
2. K. Akamatsua, Sh. Takeib, M. Mizuhata. Thin Solid Films 2000, 359, p. 55.
3. A.A. Agasiyev, M.B. Muradov. Письма в ЖТФ, 1991, т.17, вып.13, с.54
4. M.V. Muradov. Optical waveguide on the basis of dielectric matrix and semiconductive microcrystallites, Proc. Of 2-nd International Conf. On lasers and their application. Tehran 1993, p. 179.
5. Y. Gotoh, R. Igarashi, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu and Shigehito Deki J. Mater. Chem., 2000, 10, p.2548
6. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповик. Физические явления в ультрадисперсных средах, М. Энергоиздат, 1984, 244с.
7. H.M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, Appl. Surf. Sci., 2002, 202, p.47
8. В.В. Клечковская, В.Н. Маслов, М.Б. Мурадов, С.А. Семилетов. Известия АН СССР, Сер. Физическая, 1998, т.52, №7, с.175
9. В.В. Клечковская, В.Н. Маслов, М.Б. Мурадов, С.А. Семилетов. Кристаллография, 1989, т.34, №1, стр.182.
10. V.F. Nicolau Appl. of surface Sci. 1985, v.22/23, No2, p.1061

### **PbS NANOHİSSƏCİKLƏRİNİN POLİMER MATRİSDƏ FORMALAŞMASI**

**M.B.MURADOV, A.A.AĞASIYEV**

### **ANNOTASIYA**

İonların laylı hemosorbsiyası vasitəsilə polimer matrisdə PbS nanohissəcikləri alınmışdır. Alınmış nümunələrin struktur analizi göstərir ki, polimer matrisdə kubik struktura malik qurğuşun sulfid nanohissəcikləri formalaşır. Zərrəciklərin orta ölçüsü 24 nm tərtibindədir. Nanohissəciklər əsasən zərrəciklərin koalesensiyası hesabına formalaşır. Nanohissəciklərin formalaşması zamanı kiçik zərrəciklərin böyüklər tərəfindən udulur. Bu nanohissəciklərin səth enerjisinin azalmasına və sistemin termodinamik baxımdan daha dayanıqlı hala keçməsinə səbəb olur.

## **FORMATION OF PbS NANOPARTICLES IN VOLUME OF POLYMERIC MATRIX**

**M.B.MURADOV, A.A.AGASIYEV**

### **ABSTRACT**

With the help of layer chemisorptions of ions in volume of polymeric matrix formed nanoparticles of lead sulfide. The structural analysis has shown that in volume of a polymeric matrix are formed nanoparticles of lead sulfide with cubic structure. The average size of particles made ~24nm. Formation of nanoparticles occurs mainly by coalescence of particles. During the growth presses small particles is absorption with big. This process reduces surface energy of nanoparticles and makes systems by steadier.