

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ НА СЕЛЕНИД КАДМИЯ, ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

М.Б.МУРАДОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА, А.Г.ЯШАР

Бакинский Государственный Университет

AZ 1148, г.Баку, ул. З.Халилова, 23

Bu işdə elektrolit məhlullardan ion mübadiləsi yolu ilə jelatin matrisin həcmində kadmium sulfidin kadmium selenidə keçmə prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mübadilə prosesi məhlulların konsentrasiyasından asılıdır. Stexiometrik tərkibin analizinə əsasən demək olar ki, zərrəciyin nazik selen qatı ilə örtülməsi ion mübadiləsi prosesini çətinləşdirir.

В данной работе изучен процесс трансформации наночастиц сульфида кадмия в объеме желатиновой матрицы на селенид кадмия путем ионного обмена из растворов электролитов. Показано, что обменный процесс зависит от концентрации растворов. На основе анализа стехиометрического состава сделано предположение, что частица покрывается тонким слоем селена, что затрудняет ионнообменный процесс.

At present work was learned transformation processes of cadmium sulfide nanoparticles in volume of gelatine matrix to cadmium selenide by ion-exchange of electrolytes solutions. It was showed that, exchange processes depend on concentration of solutions. On base of stoichiometric analyses of composition was supposed that nanoparticles covered with thin layer of selenium which make difficulties for ion-exchange processes.

Наночастицы халькогенидных полупроводников являются перспективными материалами для оптоэлектроники, для создания солнечных элементов [1], высокоскоростных устройств. Эти материалы могут применяться в катализе [2], медицине как биомаркеры, а также в других отраслях нанотехнологий. Существуют различные методы формирования наночастиц халькогенидных полупроводников. Одним из перспективных методов формирования наночастиц халькогенидных полупроводников является послойная хемосорбция ионов [3-5]. С помощью этого метода были получены наночастицы сульфида кадмия в объеме полимерной матрицы [6].

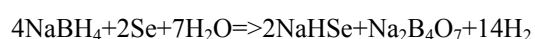
Достоинство этого метода состоит в том, что изменяя концентрацию, температуру и другие параметры кристаллизационной среды можно управлять параметрами растущих наноструктур. Одним из важных классов материалов являются наноструктуры типа ядро-оболочка [7]. Структуры такого типа пока достаточно не исследованы. Такие структуры можно создать путем ионного обмена. При этом важно контролировать концентрацию растворов.

В данной работе была исследована возможность получения наночастиц селенида кадмия из наночастиц сульфида кадмия путем ионного обмена из растворов электролитов, содержащих двухвалентные отрицательные ионы селена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методику получения сульфида кадмия в объеме полимерной матрицы осуществляли в два этапа. На первом этапе в объеме желатиновой матрицы послойной хемосорбцией ионов были сформированы наночастицы сульфида кадмия [6]. В качестве источников катионов и анионов использовали водные растворы солей $Cd(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ и $Na_2S \cdot 9H_2O$. Концентрация растворов электролитов составляла 0,2 М. Процесс роста начинали с погружения подложки в раствор электролита, содержащего ионы кадмия. Время сорбции составляло 30 сек. После этого подложка трижды промывалась в дистиллированной воде. После удаления остатков раствора электролита, содержащего ионы кадмия,

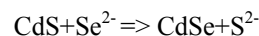
подложки погружали в раствор электролита, содержащего ионы серы. Продолжительность процесса сорбции ионов серы составляла 30 сек. После сорбции анионов остатки электролита, содержащего ионы серы, удаляли с помощью тройной промывки в дистиллированной воде. Время промывки составляло 90 сек. Таким образом завершался один цикл роста наночастиц. Для увеличения размеров частиц циклически продолжали вышеуказанный процесс. С помощью данного процесса были приготовлены образцы с различными циклами роста. Второй этап состоял из трансформации наночастиц сульфида кадмия в селенид кадмия путем ионного обмена. Для проведения процесса ионного обмена готовили водный раствор электролита, содержащего ионы селена. Раствор электролита готовили следующим образом. Порошок металлического селена и бората натрия растворяли в воде. В результате происходила следующая реакция



В результате диссоциации образуется двухвалентный ион селена



При погружении образца в раствор электролита происходит ионный обмен. Ион селена вытесняет ион серы из образца



В результате обменного процесса ионы серы переходят в раствор электролита. В объеме полимерной матрицы наночастицы сульфида кадмия трансформируются в наночастицы селенида кадмия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы были исследованы с помощью спектрофотометра Lambda-40 (Perkin-Elmer). На основе измерения спектральных характеристик в интервале

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ НА СЕЛЕНИД КАДМИЯ....

(300-800) nm была определена ширина запрещенной зоны наночастиц. Как известно, для прямых переходов коэффициент поглощения определяется как [8].

$$\alpha \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}$$

где α - коэффициент поглощения, $h\nu$ - энергия фотонов, E_g - ширина запрещенной зоны. На основе полученных данных была построена зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ и определена ширина запрещенной зоны.

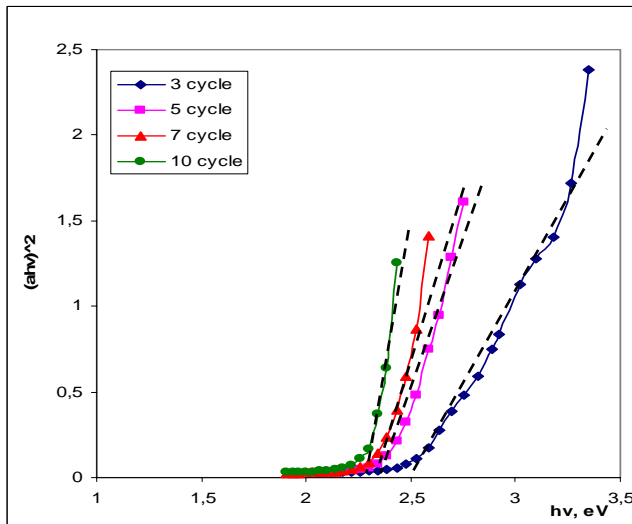


Рис.1 Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для наночастиц сульфида кадмия для 3, 5, 7, 10 циклов формирования

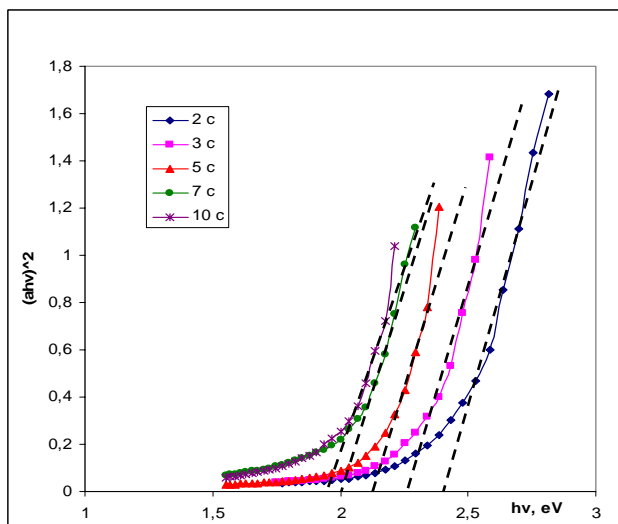


Рис.2 Зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для наночастиц сульфида кадмия для 2, 3, 5, 7, 10 циклов формирования после ионного обмена в растворах, содержащих ионы селена

На рис. 1 показана зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для наночастиц сульфида кадмия, сформированных в объеме желатиновой матрицы для 2, 3, 5, 7, 10 циклов роста. Разность ширины запрещенной зоны связана с квантово-

размерными эффектами в наночастицах [9]. На рис.2 показана зависимость $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для тех же структур после ионного обмена в растворах, содержащих ионы селена (концентрация растворов 0,2 М). Как видно из рисунка после ионного обмена ширина запрещенной зоны уменьшается, что, по-видимому, связано с обменом ионов серы с ионами селена.

Таблица 1.

Кол. циклов	CdS	CdSSe	
		0,2 М	0,04 М
2	2,90	2,441	2,417
3	2,50	2,425	2,286
5	2,35	2,407	2,106
7	2,32	2,214	2,000
10	2,30	2,190	1,930

На табл. 1 показаны результаты, полученные для ширины запрещенной зоны наночастиц сульфида кадмия до и после ионного обмена. Ионный обмен проводился в течение двух часов в растворах с концентрацией 0,2 М и 0,04 М. Из таблицы видно, что при погружении в раствор электролита, содержащего ионы селена ширина запрещенной зоны образца уменьшается. Это связано с процессом трансформации наночастиц сульфида кадмия на селенид кадмия. Однако, вопреки ожиданиям, при концентрации растворов, содержащих ионы селена 0,2 М, ширина запрещенной зоны больше, чем при меньших концентрациях (0,04 М). Мы ожидали, что при больших концентрациях процесс ионного обмена должен был происходить более интенсивно, и естественно, ширина запрещенной зоны должна была быть меньше, чем при обмене из растворов с концентрацией 0,04 М. Для выяснения причины такого аномального поведения был исследован стехиометрический состав полученных структур с помощью энергодисперсионного анализатора (EDAX). Результаты исследования показали, что в наночастицах CdS стехиометрия сохраняется. Соотношение атомов кадмия и серы составляет Cd:S - 51:49. После ионного обмена в структурах не наблюдаются рефлексы от серы. Атомная доля селена в образцах изменяется от 60% до 93%. Такую сильную нестехиометричность структур после ионного обмена можно объяснить следующим образом.

NaHSe является слабой солью и подвергается гидролизу. В результате гидролиза образуется свободный селен, который покрывает поверхность наночастицы. Образованию свободного селена может также способствовать сама желатиновая матрица. Имеющиеся в матрице радикалы могут способствовать редукции ионов селена. Покрытие поверхности наночастиц CdS затрудняет процесс ионного обмена. При больших концентрациях ионов селена этот процесс происходит более интенсивно. В результате этого оболочка, мешающая ионному обмену образуется быстрее.

Таким образом, изучение возможности трансформации наночастиц сульфида кадмия на селенид кадмия показали, что характер этой трансформации зависит от концентрации растворов.

Данная работа финансирована УНТЦ, грант № 3486.

- [1]. *S.Gunesh, H.Neugebauer, N.S.Sariciftci, J.Rather, M.Kovalenko, G.Pillwein, W.Heiss*, Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1095
- [2]. *C.Burda, M.A.El-Said*, Pure Appl. Chem., 72, 2000, 165
- [3]. *В.В.Клечковская, В.Н.Маслов, М.Б.Мурадов, С.А.Семилетов*, Кристаллография, 34, №1, 1989 182
- [4]. *М.Б.Мурадов, Г.М.Эйвазова, Н.Г.Дарвишов, С.Э.Багирова*, Transaction, Ser. Of Phys.-Math. Sci. XXIV, №5, 2004, 145
- [5]. *V.F.Nicolau*, Applied of surface Sci., 22/23, 1985 1061
- [6]. *М.Б.Мурадов, А.А.Агасиев*, Письма в ЖТФ, 17, № 13, 1991, 54
- [7]. *X.Chen, Y.Lou and C.Burda*, Int. J. of Nanotechnology, Vol. 1, 1, Nos. 1/2, 2004, 105
- [8]. *H.M.Pathan, J.D.Desai, C.D.Lokhande*, Appl. Surf. Sci., 202, 2002, 47
- [9]. *S.S.Mao*, Int. J. of Nanotechnology, Vol. 1, 1, Nos. 1/2, 2004, 42

Daxil olunub: 01.07.2007