

УДК 537.226.83

**ГИБРИДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
НАНОКОМПОЗИТЫ И МЕТОДЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ****Ф.В.ГАДЖИЕВА***Бакинский Государственный Университет
flora_1985@mail.ru, fhajiyeva@bsu.edu.az*

Анализируется современное состояние в области получения и исследования гибридных полупроводниковых полимерных наноконпозитов. Установлено, что активные свойства (фотолюминесцентные, оптические, фоторезистивные, фотовольтаические и т.д.) и электрофизические (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное сопротивление) свойства полимерных наноконпозитов сильно зависят от технологических условий формирования наноконпозитов, изменения надмолекулярной структуры полимерных наноконпозитов, межфазных взаимодействий между полимером и наноразмерными частицами, природы полимерной матрицы (электроотрицательность, полярность и т.д.), от свойства и размера наполнителя, от дисперсности и однородности распределения нанонаполнителя в полимерной матрице, а также от процессов межмолекулярного переноса и миграции энергии электронного возбуждения.

Ключевые слова: наноконпозит, наночастицы, полимер, фотолюминесценция

Гибридные наноконпозиты привлекают к себе внимание, прежде всего, из-за свойств неорганических наночастиц, входящих в их состав. Свойства таких наночастиц отличаются как от свойств индивидуального атома или молекулы, так и от блочного материала. Наночастицы характеризуются малыми размерами, сложной внутренней организацией, способностью к очень плотной упаковке, а также очень высоким отношением площади поверхности к объему. Поверхностные атомы вносят большой вклад в термодинамические характеристики твердого тела и для наночастиц в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления. Однако, важно не только синтезировать наноразмерные частицы, но и стабилизировать их, поэтому одним из перспективных направлений в полимерной науке и материаловедении последних лет является разработка научных принципов получения нового класса материалов - полимерных наноконпозитов. Такие наноконпозиты обладают рядом уникальных свойств, обусловленных не только чрезвычайно малыми размерами металлических и полупроводниковых наночастиц, но и особенностями строения полимерной матрицы. Одно из таких свойств состоит в том, что полимерная матрица позволяет организовывать наночасти-

цы в надмолекулярные структуры, что значительно усиливает необычные свойства наночастиц. Быстрый прогресс в адаптации размера и форм полупроводников нанокристаллов (квантовые точки) обеспечивает высокую степень контроля над их оптическими и электронными свойствами. Этот контроль можно использовать для применения в биологических анализах, в электронном интеграле и в разработке беспроводных систем. В оптоэлектронике перестройка размеров квантовых точек позволяет контролировать спектр поглощения для фотовольтаических и фотолюминесцентных, стимулированных эмиссионных и электролюминесцентных приложений, как в биологических приложениях это позволяет спектральное мультиплексирование и кодирование[1].

Наноматериалы на основе полупроводников (например, AIBVI и AIVBVI) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов нелинейной оптики и устройств нанoeлектроники. Одним из наиболее интересных свойств наносистем являются их необычные оптические характеристики, которые зависят не только от природы вещества, но от размеров наночастиц и их концентрации. В ряде случаев описание свойств нанокompозитного материала можно провести в рамках приближения сплошной среды. Например, при рассмотрении оптических свойств стекол, окрашенных металлами, используется приближение монодисперсных сферически симметричных частиц, равномерно распределенных в стеклянной матрице. Тогда эффективная диэлектрическая постоянная для рассматриваемой системы может быть вычислена в предположении, что размер частиц много меньше среднего расстояния между частицами, которое, в свою очередь, много меньше длины волны видимого света.

Для того чтобы объяснить оптические свойства полупроводников, было изучено влияние размера частиц на зонную структуру твердого тела. Как уже отмечалось выше, при образовании частицы из отдельных атомов атомарные уровни формируют обобщенные молекулярные орбитали, которые затем делокализуются в зонную структуру, свойственную твердому телу. При этом делокализация всегда начинается с центра энергетической зоны, и при малом размере частиц только центры зон имеют непрерывную электронную плотность, в то время как их края состоят из дискретных уровней. Таким образом, уменьшение размеров частиц металлов (уровень Ферми которых лежит в центре зоны) вплоть до 3-5 нм при температуре выше нескольких градусов Кельвина не приводит к изменению их электрических и оптических свойств по сравнению с объемными металлами. С другой стороны, у полупроводников уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, и именно края зон определяют оптические и электрические свойства. Таким образом, оптические переходы между зонами очень сильно зависят от размеров частиц полупроводника

вплоть до 20-30 нм, после чего зоны имеют уже полностью непрерывный энергетический спектр[2].

Необходимо отметить, что оптические свойства полупроводниковых наночастиц зависят не только от их состава, структуры и размера, но и от состояния поверхности. Было показано, что многие дефекты на поверхности наночастиц (например, посторонние адсорбированные атомы или точечные дефекты структуры) могут выступать в роли потенциальных ям или барьеров для дырок и электронов. Как правило, это приводит к изменению зонной структуры и деградации оптических свойств наносистемы, причем эти изменения тем чувствительнее к дефектам, чем меньше размер частиц. Для предотвращения этого явления обычно используют процесс пассивации, при котором поверхностные атомы оказываются связанными с атомами другого вещества, у которого ширина запрещенной зоны должна быть больше. Другими словами, частицы покрывают слоем другого соединения и получают так называемые “core-shell” (ядро в оболочке) наночастицы. Например, частицы сульфида кадмия покрывают слоем селенида кадмия, который является полупроводником с большей шириной запрещенной зоны, либо их внедряют в диэлектрическую полимерную органическую матрицу. Это значительно улучшает оптические свойства наночастиц, приближая их к свойствам изолированных нанокластеров. Особенно ярко этот эффект проявляется при рассмотрении люминесцентных свойств наносистем. Так, для покрытых оболочкой наночастиц сульфида или селенида кадмия удается значительно (почти на порядок) увеличить квантовый выход люминесценции по сравнению со свободным и наночастицами.

Своеобразными свойствами обладают полимерные нанокомпозиты в которых наночастицы распределены в полимерные матрицы в виде квантовых точек. Это явление возникает тогда когда размер НРЧ полупроводников или металлов, введенных в жесткие матрицы (стекла, полимеры и т.д.) много меньше длины волны возбуждающего поля ($\ll \lambda/20$). Под воздействием электрического поля поляризация локализованных свободных зарядов на НРЧ существенно модифицирует квантовое состояние электронов и соответственно диэлектрическую постоянную композиционной среды. Возникают эффекты локального поля из-за различия электрофизических свойств между квантовыми точками и полимерной матрицы, что приводит к увеличению активных свойств. При этом с уменьшением размера НРЧ увеличивается фотоактивные свойств нанокомпозиции, из-за резкого роста активного удельного поверхности. Поэтому полимерные нанокомпозиты на основе квантовых точек представляют интерес с точки зрения создания активных слоев в светоиспускающих диодах[3].

В работе [4] нанокомпозитные пленки на основе PbS-ПВА, CdS-ПВА и PbS-CdS-ПВА были синтезированы с использованием in-situ хи-

мического метода. Дифрактометрический анализ всех нанокompозитных пленок подтвердил, что наночастицы PbS и CdS в ПВА-матрице имеет кубическую структуру. СЭМ изображения показали монодисперсное распределение наночастиц PbS и CdS в матрице ПВА. ИК исследования показали сдвиг функциональных групп в матрице ПВА, что указывает на сильное взаимодействие наночастиц и полимера ПВА. УФ-спектроскопия нанокompозитных пленок показала синий сдвиг в спектре поглощения нанокompозитных пленок по сравнению со спектрами поглощения объемных PbS и CdS. Были рассчитаны ширина запрещенной зоны для всех нанокompозитных пленок PbS/ПВА, CdS-ПВА и PbS-CdS-ПВА и установлено, что они соответственно равны 2,10, 2,84 и 2,22 эВ. Ширина запрещенной зоны для нанокompозитов на основе PbS-CdS-ПВА расположена между нанокompозитами PbS/ПВА и CdS/ПВА и ближе к ширине запрещенной зоны для пленки PbS/ПВА.

В работе [5] нанокompозиты на основе полианилин/CdS были получены с использованием метода химического окисления. ИК исследования нанокompозитов показали присутствие полосы поглощения при 414 см^{-1} , что указывает на присутствие наночастиц CdS в полимерной матрице. Дифракционный анализ показал увеличение кристалличности нанокompозитов с введением наночастиц CdS. ТГА анализ показывает увеличение термической стабильности нанокompозита с введением наночастиц сульфида кадмия по сравнению с чистым ПАНИ. Показано, что наночастицы CdS увеличивают электропроводность нанокompозита на основе полианилин/CdS до $1,79 \times 10^{-3} / \text{см}$ по сравнению с чистым ПАНИ (10^{-10} См/см) и полупроводником кремнием (10^{-4} См/см). Было обнаружено, что электропроводность нанокompозитов аналогична существующим полупроводниковым металлам.

В работе [6] изучены фотовольтаические и оптические свойства нанокompозитов на основе ПВА+PbS, а также влияние термического отжига на свойства данных нанокompозитов. На спектрах поглощения были идентифицированы максимумы при 1,5, 1,84, 2,41, 3,06 и 3,58 эВ. Характерной особенностью данных нанокompозитных пленок является наличие зелено-синей люминесценции с максимумами интенсивности при 2,25 и 3,02 эВ соответственно. Наибольшая интенсивность зеленой люминесценции наблюдается при возбуждении энергией равной 2,35 эВ, тогда как интенсивность пиков синей люминесценции наблюдается при возбуждении энергией равной 3,46 эВ. После термического отжига нанокompозитов при 370К интенсивность зеленой люминесценции уменьшается в несколько раз, тогда как интенсивность синей эмиссии увеличивается. Фотовольтаические свойства нанокompозитных пленок PbS зависит от условий отжига, достигая максимума после отжига на воздухе приблизительно при температуре стеклования ПВА равной 370К. Спектральный диапа-

зон фоточувствительности нанокompозитных пленок PbS шире, чем диапазон фоточувствительности нанокompозитных пленок на основе полимер-CdSe- и CuInS₂.

В исследовании [7] анализирована целесообразность использования ZnS в качестве укрупняющего материала для квантовых точек PbS с использованием методов последовательной адсорбции и реакции ионного послойного осаждения. Результаты показывают, что слой ZnS облегчает осаждение PbS посредством процесса ионного обмена, в то время как нанесенный слой ZnS имеет тенденцию покрывать PbS способом, подобным физическому процессу укладки. Поэтому квантовые точки PbS, покрытые аморфным ZnS, разрабатываются с использованием техники SILAR, которая может быть использована для заполнения мезопористых субстратов и, следовательно, для построения объемных гетеропереходов.

В работе [8] нанокompозиты на основе CdS/ПС и ZnS/ПС были получены методом литья под давлением при различных массовых содержаниях наночастиц CdS и ZnS. Эффективная теплопроводность полимерных нанокompозитов была измерена методом переходных плоских источников в диапазоне температур от 20⁰С до 150⁰С. Экспериментальные результаты показали, что теплопроводность увеличивается для нанокompозитов с 4 мас.% наночастиц, а затем уменьшается для 6 и 8 мас.% наночастиц CdS и ZnS в матрице ПС.

В работе [9] люминесцентные нанокристаллы CdS, выращенные в матрице диэлектрического боросиликатного стекла, были синтезированы методом формирования наночастиц в расплаве полимера. Электронно-микроскопические исследования показали, что средний размер частиц меняется в диапазоне 4-40 нм. Фотолюминесценция нанокompозитов на основе CdS-стекло показывает резкий зеленый эмиссионный пик (~ 508 нм) на спектрах люминесценции и широкий спектр излучения, что связано с прямой электронно-дырочной рекомбинацией.

В работе [10] узкополосные наночастицы PbS, которые обладают фотолюминесцентными свойствами в ближней инфракрасной области, были осаждены на наноструктурах TiO₂ методом последовательной послойной адсорбции для разработки квантовопоглощающих солнечных элементов (КВСЭ). Толщины нанопленок PbS были оптимизированы для повышения фотоэлектрических характеристик КВСЭ на основе PbS. Однородный слой CdS непосредственно наносили на предварительно выращенный фотоанод PbS-TiO₂ для защиты PbS от химического воздействия полисульфидных электролитов. Была зафиксирована высокая плотность фототока короткого замыкания (приблизительно 10,4 мА /см²) для со-сенсibilизированного солнечного элемента PbS/CdS, тогда как плотность фототока только сенсibilизированных PbS солнечных элементов была ниже 3 мА/см². Эффективность преобразования мощности со-сенс-

билизованного солнечного элемента PbS/CdS достигала 1,3%, что было выше арифметического добавления эффективности отдельных составляющих (PbS и CdS). Эти результаты показывают, что синергетическая комбинация PbS с CdS может обеспечить стабильный и эффективный сенсibilизатор для практических применений солнечных элементов.

Известно, что ультрафиолетовое (УФ) излучение влияет на долгосрочную стабильность многих органических материалов. Недавно было обнаружено, что синее излучение также представляет опасность. В исследовании [11] были разработаны эпокси-ZnO/CdS (ЭП-ZC) основные наноконпозиты, способные экранировать как ультрафиолетовое, так и синее излучение. Во-первых, наночастицы на основе ZnO/CdS были синтезированы путем роста CdS на готовых квантовых точках ZnO (ZnO КТ). В отличие от КТ ZnO, которые поглощают только часть ультрафиолетового излучения, наночастицы на основе ZnO/CdS проявляют сильное поглощение в области длины волны, простирающейся от УФ-излучения до синего. Кроме того, диапазон поглощения можно регулировать путем регулирования молярного отношения Zn/Cd. Была использована in-situ полимеризация для получения ЭП-ZC основных наноконпозитов, которые являются оптически прозрачными при длинах волн более 500 нм. Было обнаружено, что наноконпозиты на основе ЭП-ZC обладают высоко защитными свойствами от УФ-излучения и могут почти полностью блокировать ультрафиолетовый свет в интервале длин волн между 200-400 нм и более чем 80% голубого света между 400-450 нм при содержании 0,3 мас.% содержания наночастиц ZnO/CdS в матрице эпоксидной смолы.

В работе [12] наноконпозиты на основе CdS/дендример были синтезированы из Cd^{2+} и S^{2-} ионов в метанольном растворе в присутствии стабилизатора-амино-аминового полиамидаминового дендримера. Контролируя условия синтеза могут быть получены наночастицы с узким распределением по размерам-2 нм. Наночастицы CdS в матрице полимера проявляют синюю фотолюминесценцию при длине волны 450 нм. Формируются стабильные агрегаты на основе от двух до трех молекул дендримера с несколькими наночастицами CdS; частицы расположены на поверхности молекул дендримера. Гидрофильная природа дендримера приводит к слабому сродству подложки- графиту, но к сильному сродству к подложкам с гидроксильным покрытием, таким как слюда, окисленные кремниевые пластины и монослои с концевыми карбоксилатами.

В работе [13] получены наноконпозиты на основе ZnS/PbS и PbS/ZnS с перестраиваемыми электронными свойствами путем взаимодействия PbS с ZnS и ZnS на наночастицах PbS. В обеих структурах частицы PbS присутствуют в кубической форме со средним диаметром около 6 нм. Добавление ионов Pb^{2+} (3×10^{-4} моль/дм⁻³) в ZnS (1×10^{-4} моль/дм⁻³) при заданном pH приводит к образованию наноразмерных флуоресцент-

ных частиц PbS, покрытых гидроксидами металлов. При концентрации ионов Pb^{2+} равной 1.5×10^{-4} моль/дм⁻³ в субнаносекундной временной области наблюдалась межфазная релаксация заряда из фазы ZnS в PbS. Композитные частицы на основе PbS/ZnS синтезируются только при высоких концентрациях ZnS. Эти частицы имеют время жизни излучения в интервале нескольких микросекунд.

В работе [14] синтезированы квантовые точки (КТ) на основе PbS-CdS (ядро-оболочка) как чувствительные солнечные элементы путем прямой адсорбции КТ на ядрах оболочки на мезопористом TiO₂ с последующим обменом лигандом 3-меркаптопропионовой кислоты. Солнечные элементы, сенсibilизированные КТ PbS-CdS, показывают в 4 раза более высокую эффективность по сравнению с солнечными элементами, сенсibilизированными с помощью КТ PbS. Значительно увеличенное среднее время жизни электрона и длина диффузии электронов являются важным свидетельством более высокой эффективности данной ячейки. Среднее время жизни электрона увеличивается с изменением толщины оболочки CdS, причем оболочка CdS играет важную роль в предотвращении рекомбинации носителей. Однако из-за барьера, обеспечиваемого смещением между зонами проводимости CdS и ядром PbS, оболочка CdS также препятствует инжекции носителей из PbS в TiO₂. Также изучено влияние толщины оболочки на производительность ячейки, показав эффективность преобразования энергии 1,28% для КТ PbS с 0.5 нанометровой CdS-оболочкой. Также установлено, что оболочка CdS эффективно предотвращает фотокоррозию PbS, что приводит к высокостабильной фотопроводимости.

В работе [15] наночастицы PbS, CdS и PbS-CdS, стабилизированные крахмалом были конъюгированы с ДНК *Calf-Thymus*. Рентгенограммы PbS и CdS показывают, что материалы обладают поликристаллической структурой, преобладают как кубическая, так и гексагональная. Электронно-микроскопический анализ показывает, что средний размер наночастиц PbS составляет 3 нм, а размер наночастиц CdS - 4 нм. В случае PbS/CdS основных наночастиц формируются структуры в виде наносетей. Спектры ультрафиолетового поглощения образцов PbS/CdS имеют синий сдвиг с соответствующими краями объемного поглощения. Это объясняется сильным квантовым ограничением в материалах. Спектры поглощения также показывают увеличение ширины запрещенной зоны с 2,25 до 4,35 эВ для PbS; 2,25-4,2 эВ для CdS при изменении концентрации их от 0,1 до 0,001 М вместе с конъюгатом ДНК. Спектры фотолюминесценции всех композитов на основе PbS, CdS и PbS/CdS, синтезированных при их 0,1 М молярной концентрации, показывают дополнительный синий сдвиг и усиление интенсивности после конъюгации с ДНК и обратный эффект появления красного смещения и уменьшение интенсивности для образцов с концентрацией 0,01 М. Это связано с двумя конкурирующими процессами по-

верхностной пассивации, а также со стабилизацией нанокompозитов, управляемых биомолекулами, и с переносом энергии Декстера с эффективным разделением заряда. Также показано, что данные материалы могут быть широко применены в разработке биологических меток и биосенсоров.

В работе [16] синтезированы гибридные композиты из неагрегированных наночастиц PbS со средним размером $5,8 \pm 1$ нм, введенный в матрицу октаалкилзамещенного, не содержащего металлов фталоцианина. Эти нанокompозитные пленки демонстрирует низкую электропроводность по сравнению с пленкой из октаалкилзамещенного не содержащего металл фталоцианина почти на 65%. Определено, что ширина запрещенной зоны для нанокompозитов составляет 2,22 эВ. Изучены электрические свойства нанокompозитов обнаружен прыжковый механизм проводимости в нанокompозитах на основе PbS.

В работе [17] наноструктурированные CdS и ZnS были синтезированы методом химического осаждения с использованием ДМФ в качестве стабилизирующего агента. Нанокompозиты на основе проводящего полианилина с наночастицами CdS/ZnS были синтезированы методом химической окислительной полимеризации с использованием персульфата аммония (окислителя) и серной кислоты (легирующей примеси). Ряд нанокompозитов был синтезирован путем изменения массового содержания CdS/ZnS (5, 10, 15, 20%) при полимеризации анилина (мономера). Установлено, что размер частиц составляет менее 10 нм. По мере увеличения содержания наночастиц CdS/ZnS в матрице полианилина (ПАНИ), температура разложения возрастает, а энергия активации разложения увеличивается. Эти результаты свидетельствуют о том, что полимерные нанокompозиты термически стабильны по сравнению с чистым ПАНИ.

В работе [18] одномерные нанокompозиты на основе CdS@ZnS были успешно синтезированы с помощью двухступенчатого сольвотермического метода. Предварительно сформированные нанопроволоки CdS с диаметром около 45 нм и длиной до нескольких десятков микрометров покрыты слоем оболочки ZnS реакцией ацетата цинка и тиомочевина при 180°C в течение 10 ч. Было обнаружено, что однородная оболочка ZnS состоит из наночастиц ZnS с диаметром около 4 нм, которые закреплены на нанопроводах без предварительной обработки поверхности. Изучались оптические свойства и фотокаталитическая активность нанокompозитов CdS@ZnS и установлено, что оболочка ZnS может эффективно пассивировать поверхностные электронные состояния ядер CdS, что объясняет усиленную фотокаталитическую активность нанокompозитов на основе CdS@ZnS по сравнению с нанопроводами без покрытия CdS.

В работе [19] осуществлялся синтез тонких нанокompозитных пленок на основе наночастиц PbS в полимерной матрице полистирола (ПС) из раствора путем термолиза методом in-situ. Электронно-микроскопические

изображения показывают, что нанокристаллы PbS имеют размер 3-5 нм. Нанокompозитные пленки являются материалами р-типа с темной проводимостью 106 См/см^{-1} и обладают высокой фотопроводимостью с линейными значениями тока-напряжения. Высокие электрические свойства нанокompозитных пленок объясняется сильным взаимодействием между PbS и ПС, что подтверждается ИК-спектроскопией и ТГА анализом.

В работе [20] эмиссионные нанослои PbS/CdS типа ядро/оболочка были синтезированы методом катионного обмена. Установлено, что в данных нанослоях наблюдается значительное синее смещение фотолуминесценции, что указывает на более сильное квантовое удержание в ядре PbS, поскольку толщина нанослоя уменьшается до восьми атомных слоев. Точный анализ толщины каждого слоя показывает связь между энергетическим зазором и толщиной в чрезвычайно одномерно ограниченной наноструктуре.

В работе [21] разрабатывается метод синтеза высококачественных свободностоящих сверхтонких 2D нанокристаллов PbS с толщиной ~ 2 нм. Размер нанокристаллов PbS можно изменить до нескольких сотен нанометров, варьируя только время реакции отжига. Микроскопический и спектроскопический анализ на разных этапах реакции обнаруживает образование двумерных нанокристаллов с помощью механизма непрерывного роста. 2DPbS нанокристаллы имеют почти не зависящую от температуры и частоту высокую диэлектрическую проницаемость ($>13,4$) с малыми диэлектрическими потерями ($0,0006$ при 20 К и $<0,06$ при 350 К для 100 кГц) в широких температурных и частотных диапазонах. Низкочастотная диэлектрическая проницаемость от 125 Гц до 1 МГц , стабильность диэлектрических потерь при частотах ($<0,03$ при 100 кГц) определяют достоинства нанокристаллов PbS как потенциального диэлектрического материала.

В работе [22] рассматривается простой низкотемпературный процесс для синтеза малых и стабильных квантовых точек PbS/CdS с эмиссией ниже при длине 1100 нм . Для синтеза квантовых точек PbS/CdS использовался раствор PbCl_2 в олеиламине и 1-додекантиоле. Тонкая оболочка CdS выращивалась на PbS при комнатной температуре методом катионного обмена. Метод катионного обмена получения наночастиц PbS/CdS обеспечивает в 6-9 раз более интенсивное излучение, чем чистые наночастицы PbS с лучшей оптической стабильностью. Отжиг квантовых точек PbS/CdS в твердом состоянии при умеренных температурах ($50-100^\circ\text{C}$) улучшает кристалличность частиц. Обмен лигандов на отожженном PbS/CdS с 1-додекантиолом усиливает долговременную стабильность частиц. Также изучены структура, оптические свойства и стабильность КТ PbS/CdS в хлороформе и нефтепродуктах (дизельное топливо и бензин) для возможного применения квантовых точек в качестве оптических

меток. Следовательно, был разработан простой и управляемый метод для создания высокостабильных, чистых, контролируемых по размеру КТ PbS/CdS с широкополосной люминесценцией, детектируемой недорогими полупроводниковыми детекторами.

В работе [23] показано, что КТ PbS являются перспективными материалами для использования их в качестве поглотителей солнечного света в сенсibilизированных солнечных элементах. Кроме того, O₂ или H₂O, присутствующие во время изготовления сильно влияют на производительность устройства. Квантовые точки PbS демонстрируют сильный фононный режим при 196 см⁻¹. При увеличении окисления PbS увеличение относительной интенсивности полосы может наблюдаться в области 250-380 см⁻¹. Основываясь на данных результатах был сделан вывод о возможном использовании данных материалов для изготовления спектральных маркеров поверхностно-усиленного рамановского рассеяния в качестве контрольных инструментов при изготовлении фотоэлектрических устройств.

Авторами в работе [24] представлены результаты исследования новых гибридных полимерных нанокомпозитов на основе ПП+PbS/CdS, характеристике их структуры и изучении их оптических свойств. СЭМ исследования показали, что средний размер наночастиц для гибридного нанокомпозита ПП+PbS/CdS составляет 9-12 нм. Из УФ-спектров нанокомпозитов методом экстраполяции была определена ширина запрещенной зоны и установлено, что ширина запрещенной зоны была равна 1,65 эВ для нанокомпозитов ПП/PbS, 2,6 эВ для ПП/CdS и 3,0 эВ для нанокомпозитов ПП+PbS/CdS. Фотолюминесцентный анализ нанокомпозитов на основе ПП+PbS/CdS показывает два люминесцентных пика на спектрах люминесценции при длинах волн равной 680 нм и 715 нм. Следовательно, было показано, что для таких систем спектрально-чувствительная область расширяется и это позволяет применять такие нанокомпозиты в различных областях науки и техники.

В работе [25] авторами представлены результаты синтеза полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц сульфида свинца и изотактического полипропилена. Было установлено, что при более низких концентрациях наночастицы PbS в матрице полипропилена играют роль структурообразователя и в сформированных нанокомпозитах образовались устойчивые электрические ловушки для полярных групп и электрических зарядов. Формирование устойчивых электрических ловушек для новых полярных групп и электрических зарядов приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и улучшению поляризуемости полученных нанокомпозитов. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц PbS в матрице полимера приводит к увеличению проводимости и постепенное снижение поляризующей способности нанокомпозита обусловлено тем,

что наночастицы ведут себя как отдельная дисперсная фаза.

В работе [26] исследованы оптические и фотолюминесцентные свойства полимерных нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и наночастиц сульфида свинца. Электронно-микроскопический анализ показал, что средний размер наночастиц сульфида свинца в нанокомпозитах на основе ПП+1%PbS составляет 7–13 нм; для ПП+3%PbS составляет 13–18 нм, для ПП+5%PbS 11–20 нм, а для нанокомпозитов на основе ПП+10% PbS 13–24 нм. Установлено, что ширина запрещенной зоны для нанокомпозитов на основе ПП+1%PbS составляет 2,2 эВ; для ПП+3%PbS-2,1 эВ; для ПП+5% PbS-2,3 эВ и для ПП+10% PbS-1,7 эВ. Исследованы фотолюминесцентные свойства нанокомпозитов на основе ПП+PbS и установлено, что интенсивность фотолюминесценции увеличивается с увеличением концентрации наночастиц PbS до 3% содержания, а затем уменьшается. Изучено также влияние температурно-временной кристаллизации на структуру и фотолюминесцентные свойства нанокомпозитов на основе ПП+PbS и показано, что в случае охлаждения пленок нанокомпозитов на основе ПП+PbS в жидком азоте интенсивность фотолюминесценции резко возрастает по сравнению с охлаждением в воде и медленным спонтанным охлаждением.

Таким образом, на основе вышеизложенных литературных данных можно сделать следующие заключения:

активные свойства (фотолюминесцентные, оптические, фоторезистивные, фотовольтаические и т.д.) и электрофизические (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное сопротивление) свойства полимерных активных нанокомпозитов сильно зависят от технологических условий формирования нанокомпозитов, изменения надмолекулярной структуры полимерных нанокомпозитов, межфазных взаимодействий между компонентами композиции, природы полимерной матрицы (электроотрицательность, полярность и т.д), от свойства и размера наполнителя, от дисперсности и однородности распределения нанонаполнителя в полимерной матрице, а также от процессов межмолекулярного переноса и миграции энергии электронного возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Озерин Сергей Александрович. Синтез, структура и свойства гибридных нанокомпозитов на основе серебра, сульфида свинца и поли-*n*-ксилилена: Дис. ... канд. физ.-мат. наук : 02.00.06. М., 2005 127 с. РГБ ОД, 61:05-1/1134
2. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез полупроводниковых наночастиц сульфида свинца и сульфида кадмия. М.: МГУ, 2008, 38 с
3. Кулаковой И.И., Фёдоровой О.А., Хорошутина А.В. Методы оптической спектроскопии. М., 2015, с.117
4. Shanmugam G. And Moses V.G. Isaiah Structural and optical properties of PbS-PVA, CdS-PVA and PbS-CdS-PVA nanocomposite films International Journal of ChemTech Research, 2017,10(9): 229-234

5. Bhaiswar J.B., Salunkhe M.Y., Dongre S.P. Synthesis, characterization and thermal, electrical study of CdS-polyaniline nanocomposite via oxidation polymerization International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 3, Issue 1, January 2013
6. Lutsyk P., Dzura L., Kutsenko A., Vertsimakha Ya., Sworakowski J. Photovoltaic and optical properties of a polymer-PbS nanocomposite Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2005. V. 8, N 3. P. 54-59
7. Lidong Sun Employing ZnS as a capping material for PbS quantum dots and bulk heterojunction solar cells Sci China Mater 2016, 59(10): 817–824
8. Agarwal S., Patidar D., Saxena N.S. Effective thermal conductivity of CdS/ZnS nanoparticles embedded polystyrene nanocomposites Heat Mass Transfer (2013) 49:947–953
9. Chirantan Dey, Atiar Rahaman Molla, Madhumita Goswami, Govind Prasad Kothiyal and Basudeb Karmakar Synthesis and optical properties of multifunctional CdS nanostructured dielectric nanocomposites Optical Society of America Vol. 31, №8, 2014
10. Yitan Li, Lin Wei, Xiya Chen, Ruizi Zhang, Xing Sui, Yanxue Chen, Jun Jiao, and Liangmo Mei Efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on TiO₂ nanorod arrays Nanoscale Research Letters 2013, 8:67
11. Chunchun Han, Feng Wang, Chong Gao, Peng Liu, Yanfen Ding, Shimin Zhang and Mingshu Yang Transparent epoxy-ZnO/CdS nanocomposites with tunable UV and blue light-shielding capabilities J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 5065
12. Wu X.C., Bittner A.M. and Kern K. Synthesis, Photoluminescence, and Adsorption of CdS/Dendrimer Nanocomposites, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 230-239
13. Anil Kumar, Anshuman Jakhmola Photophysics and charge dynamics of Q-PbS based mixed ZnS/PbS and PbS/ZnS semiconductor nanoparticles Journal of Colloid and Interface Science 297 (2006) 607–617
14. Lai-Hung Lai, Loredana Protesescu, Maksym V. Kovalenko and Maria A. Loi Sensitized solar cells with colloidal PbS–CdS core–shell quantum dots Phys.Chem.Chem.Phys., 2014, 16, 736
15. Das D., Konwar R. And Kalita P.K. Optical properties of DNA induced starch capped PbS, CdS and PbS/CdS nanocomposites Indian J Phys, 2015
16. Chandana Pal, Lydia Sosa-Vargas, Jesús J. Ojeda, Ashwani K. Sharma, Andrew N. Cammidge, Michael J. Cook, Asim K. Ray Charge transport in lead sulfide quantum dots/phthalocyanines hybrid Nanocomposites Organic Electronics 44 (2017) 132-143
17. Shubhangi D. Bompilwar, Subhash B. Kondawar, Vilas A. Tabhane, Snehal R. Kargirwar Thermal stability of CdS/ZnS nanoparticles embedded conducting polyaniline nanocomposites Advances in Applied Science Research, 2010, 1 (1): 166-173
18. Le Wang, Hongwei Wei, Yingju Fan, Xinzheng Liu, Jinhua Zhan Synthesis, Optical Properties, and Photocatalytic Activity of One-Dimensional CdS@ZnS Core-Shell Nanocomposites Nanoscale Res Lett (2009) 4:558–564
19. Chaudhuri T.K., Kothari A.J., Tiwari D. and Ray A. Photoconducting nanocomposite films of PbS nanocrystals in insulating polystyrene Phys. Status Solidi A 210, No. 2, 356–360 (2013)
20. Simeen Khan, Zhoufeng Jiang, Shashini M Premathilka, Jianjun Hu, Andrey Voevodin, Paul J. Roland, Randy J. Ellingson and Liangfeng Sun Ultrathin Colloidal PbS/CdS Core/Shell Nanosheets Volume 2, Issue 60 (Nanomaterials) 2017, pp. 3685-3690
21. Ali Hossain Khan, Somnath Pal, Amit Dalui, Jayita Pradhan, D. D. Sarma and Sombrata Acharya Solution-Processed Free-Standing Ultrathin Two-Dimensional PbS Nanocrystals with Efficient and Highly Stable Dielectric Properties Chem.Mater. 29, 3, 1175-1182
22. Emek G. Durmusoglu, Melike M. Yildizhan, Mehmet A. Gulgun, and Havva Yagci Acar Production of Small, Stable PbS/CdS Quantum Dots via Room Temperature Cation Exchange Followed by a Low Temperature Annealing Processes J. Phys. Chem. C 121, 45, 25520-25530, 2017
23. Kathrin Stadelmann, Amala Elizabeth, Natalia Martín Sabanés, Katrin F. Domke The SERS signature of PbS quantum dot oxidation Vibrational Spectroscopy 91(2017) 157-162

24. Novruzova A., Ramazanov M., Chianese A., Hajiyeva F., Maharramov A., Hasanova U. Synthesis Structure and Optical Properties of PP+ PbS/CdS Hybrid Nanocomposites
25. Maharramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. A structure and dielectric properties of polymer nanocomposites on the base of isotactic polypropylene and lead sulphide nanoparticles Chalcogenide Letters Vol. 13, No. 1, January 2016, p. 35 – 40
26. Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Influence of Crystallization Temperature–Time Technological Factors on Structure and Photoluminescent Properties of Polymer Nanocomposites on the Base of Isotactic Polypropylene (PP) and Lead Sulphide (PbS) Nanoparticles Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01176-2>

HİBRİD YARIMKEÇİRİCİ POLİMER NANOKOMPOZİTLƏR VƏ ONLARIN FORMALAŞMASI ÜSÜLLƏRİ

F.V.HACIYEVA

XÜLASƏ

Hibrid yarımkeçirici polimer nanokompozitlərin alınması və tədqiqi istiqamətindəki müasir vəziyyət analiz olunmuşdur. Müəyyən olmuşdur ki, polimer nanokompozitlərin aktiv (fotoluminescent, optik, fotorezistiv, fotovoltaiq və sair) və elektrofiziki (dielektrik nüfuzluğu, tangens dielektrik itkisi, xüsusi müqavimət) xassələri polimer nanokompozitlərin formalaşdırılması texnologiyasından, polimer nanokompozitlərin üstmolekulyar quruluşundan, polimer və nanoölçülü doldurucunun arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsirdən, polimer matrisin təbiətindən (elektromənfilik, polyarlıq və sair, doldurucunun xassələri və ölçüsündən, doldurucunun polimer matrisdə dispersliyindən və bircinsliyindən, həmçinin elektron şüalanması enerjisi miqyasından və molekullararası daşınma proseslərindən asılıdır.

Açar sözlər: nanokompozit, nanohissəlik, polimer, fotoluminesensiya

HYBRID SEMICONDUCTOR POLYMERIC NANOCOMPOSITES AND METHODS OF THEIR FORMATION.

F.V.HAJIYEVA

SUMMARY

The state of the art in the field of production and research of hybrid semiconductor polymer nanocomposites is analyzed. It has been established that the active properties (photoluminescent, optical, photoresistive, photovoltaic, etc.) and electrophysical (dielectric constant, tangent of dielectric loss angle, specific resistance) properties of polymer nanocomposites strongly depend on the technological conditions of nanocomposite formation, changes in the supramolecular structure of polymer nanocomposites, interphase interactions between the polymer and nanoscale particles, the nature of the polymer matrix (electronegativity, polarity, etc.), the properties and size of the filler, from the dispersion and homogeneity of the distribution of nanofiller in the polymer matrix, as well as from the processes of intermolecular transfer and migration of electronic excitation energy.

Key words: nanocomposite, nanoparticles, polymer, photoluminescence

Поступила в редакцию: 18.09.2019 г.

Подписана к печати: 16.10.2019 г.