

УДК 541.64.547.458.81

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ *p*- И *n*-ТИПА – Cu₂S И CdS¹

© 2002 г. А. В. Волков*, М. А. Москвина*, А. Е. Варфоломеев**,
А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

**Российский научный центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Курчатова, 1

Поступила в редакцию 09.10.2001 г.
Принята в печать 14.02.2002 г.

Методом *in situ* получены пленочные полимерные нанокомпозиции на основе целлюлозы и двухкомпонентной смеси полупроводниковых сульфидов *p*- и *n*-типа – сульфидов одновалентной меди и кадмия с содержанием дисперсной фазы до 50–60 об. %. Синтез таких двуслойных композиций с достаточно резкой границей раздела CdS/Cu₂S включает два основных этапа – стадию формирования нанофазы CdS (путем проведения *in situ* реакции между солью кадмия, сорбированной в матрице полимера, и Na₂S) и стадию образования нанофазы Cu₂S в результате проведения топохимической реакции замещения части ионов Cd²⁺ в композиции целлюлоза – CdS на ионы Cu¹⁺. Структура высоконаполненных композиций характеризуется наличием частиц дисперсной фазы размером 80–90 нм, образующихся при коагуляции более мелких (первичных) частиц размером ~10 нм. Полученные двуслойные композиции могут представлять интерес для создания солнечных ячеек на полимерной основе (наносистемы с *p-n*-гетеропереходом).

Разработка методов получения наносистем с двухкомпонентным полупроводниковым наполнителем представляет большой интерес с точки зрения создания фотовольтаических (PV) ячеек для преобразования солнечной энергии [1–5].

Цель настоящего исследования – разработка метода получения и изучение структуры полимерных нанокомпозиций, содержащих двухкомпонентную смесь сульфидов переходных металлов (сульфидов одновалентной меди – Cu₂S, полупроводника *p*-типа и кадмия – CdS, полупроводника *n*-типа). В задачу разрабатываемой методики входило получение

пленочной полимерной нанокомпозиции, обладающей низким уровнем рассеяния с высоким содержанием дисперсного компонента (выше порога перколоции), достаточно равномерно распределенного по объему полимерной матрицы. Для формирования в перспективе *p-n*-гетероперехода в такой композиции необходимо было также обеспечить наличие достаточно резкой границы раздела фаз CdS/Cu₂S.

В предыдущей работе [6] нами показана возможность получения пленочных полимерных нанокомпозиций с полупроводниковыми сульфидами переходных металлов путем проведения *in situ* реакций в объеме набухающих полимерных матриц (на примере смесей поливиниловый спирт – полиакриловая кислота). Был разработан метод многоцикловой обработки, позволяющий вводить в объем образца при сохранении низкого

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32-931).

E-mail: Volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

уровня рассеяния до 50–60 об. % наночастиц сульфида переходного металла. Разработанная методика была принята за основу для получения пленочных полимерных нанокомпозиций, содержащих двухкомпонентную смесь сульфидов Cu_2S и CdS с достаточно резкой границей раздела соответствующих p - и n -нанофаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали готовые гидратцеллюлозные (Ц) пленки толщиной 27 мк. Синтез нанокомпозиций включал два основных этапа. На первой стадии получали нанокомпозиции, содержащие необходимое количество дисперсной фазы CdS . Для приготовления образцов с различным содержанием дисперсной фазы использовали метод многоцикловой обработки – многократной последовательной обработки полимерной пленки водными растворами 0.5 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 1 М Na_2S . В специально оговоренных случаях использовали 1 М раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Время обработки каждым из указанных растворов составляло 15 мин. После обработки раствором Na_2S образцы промывали водой в течение 15 мин, после чего аналогичную обработку в случае необходимости повторяли. После введения в полимерную матрицу требуемого количества нанофазы CdS образец сушили между листами фильтровальной бумаги под грузом.

Второй этап связан с проведением топохимической реакции замещения ионов кадмия в композиции Ц– CdS ионами меди в соответствии с уравнением [7] $\text{CdS} + 2\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{CdCl}_2$. Формирование нанофазы Cu_2S осуществляли путем обработки композиции Ц– CdS водным раствором состава 0.6% CuCl , 0.2% NaCl с добавлением 0.1% гидразина, $\text{pH} \sim 3.5$ (устанавливали с помощью HCl).

Электронные спектры композиции в видимой области регистрировали на спектрометре "Specord M-40". Рентгеновские дифрактограммы снимали на дифрактометре URD-6. Электронно-микроскопические снимки получали на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Распределение дисперсной фазы в двуслойной композиции Ц– $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ определяли путем исследования срезов толщиной 10–20 мк методом просвечивающей оптической микроскопии. Содержание дисперсной фазы c_m в композиции указывали в массовых процентах по отношению к массе полимера либо (если не оговорено специально) в объемных процентах (c_V , об. %). При этом величину c_V определяли как отношение объема фазы CdS к сумме объемов CdS и целлюлозы, $c_V = V_{\text{CdS}} \times 10^2 / (V_{\text{CdS}} + V_{\text{Ц}})$.

Значение c_V рассчитывали из c_m с учетом плотностей CdS и целлюлозы, соответственно 4.82 и 1.41 г/см³.

Для определения ширины запрещенной зоны E_g нанофазы CdS использовали частотную зависимость оптической плотности $D(v)$, полученную при обработке электронного спектра соответствующей композиции в области края полосы поглощения (края Урбаха): $D(v)hv = A(hv - E_g)^{1/2}$, где A – константа [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование нанофазы CdS при синтезе композиции Ц– CdS происходит непосредственно в объеме набухшей полимерной матрицы (*in situ* композиции) при взаимодействии ионов Cd^{2+} , сорбированных целлюлозой при ее обработке раствором $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, с ионами S^{2-} , диффундирующими в объем образца при его обработке раствором Na_2S . Ионы Cd^{2+} и S^{2-} двигаются при этом в объеме композиции навстречу друг другу, из объема к поверхности (Cd^{2+}) и от поверхности в объем (S^{2-}). Достаточно равномерное распределение дисперсной фазы по сечению образца достигается только при правильном подборе концентраций реагирующих компонентов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S . Так, при использовании 1 М растворов нитрата кадмия и сульфида натрия образуется композиция с обедненным центральным слоем (рис. 1а) и очень низкой объемной проводимостью. Применение при синтезе нанофазы 0.5 М раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 1 М раствора Na_2S позволяет получить достаточно однородные композиции с хорошей объемной проводимостью (рис. 1б). Объемную проводимость, являющуюся тестом на характер распределения дисперсной фазы по сечению образца, измеряли после замены CdS на Cu_2S в результате проведения топохимической реакции, поскольку проводимость Cu_2S намного превышает соответствующую величину для CdS .

На рис. 2 представлена зависимость содержания нанофазы CdS в композиции Ц– CdS от количества циклов обработки n образца растворами $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S . Полученную зависимость можно аппроксимировать двумя линейными участками. Количество CdS , образующееся за один цикл на первом (до $n = 11$) и втором ($n = 11–31$) участках, рассчитанное из наклона этих прямых, составляет соответственно 8.6 и 19 мас. %. Неизменное в пределах каждого участка количество дисперсной фазы, получающееся в одном цикле, обусловлено постоянной сорбционной емкостью полимерной матрицы по отношению к ионам Cd^{2+} в

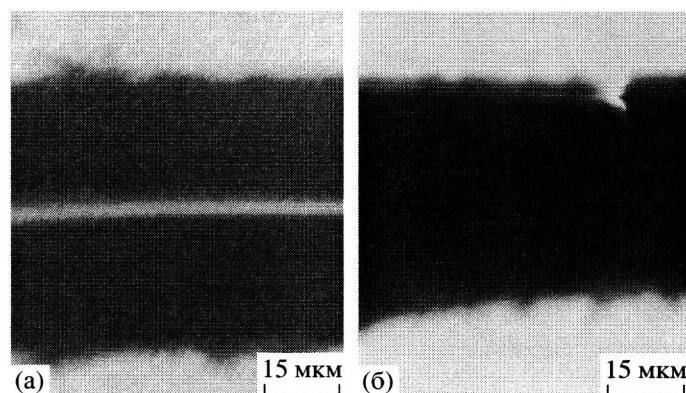


Рис. 1. Оптико-микроскопические снимки поперечных срезов пленочных композиций Ц–Cu₂S, полученных из композиций Ц–CdS с содержанием CdS 230 мас. % (40 об. %), сформированных с использованием 1 М растворов Cd(NO₃)₂ и Na₂S (а) и с содержанием CdS 200 мас. % (37 об. %) с использованием 0.5 М раствора Cd(NO₃)₂ и 1 М раствора Na₂S (б).

данном диапазоне составов. Сорбционная емкость тесно связана не только с химической структурой, но и с морфологией полимерной матрицы – степенью ее кристалличности, структурой аморфных областей.

Степень кристалличности целлюлозы, оцененная из рентгеновских дифрактограмм по пику при $2\theta \sim 12^\circ$, резко понижается при введении уже небольших количеств CdS и составляет $\sim 15\%$ от исходной величины при содержании CdS в композиции ~ 20 мас. % ($n = 2$). Для состава с содержанием CdS ~ 40 мас. % ($n = 4$) пик при $2\theta \sim 12^\circ$ на дифрактограмме отсутствует вовсе. Резкое понижение степени кристалличности полимерной матрицы

в композиции можно объяснить достаточно сильным взаимодействием макромолекул целлюлозы (прежде всего групп OH) сnanoфазой CdS. Это взаимодействие, по-видимому, является причиной не только разрушения (аморфизацией) кристаллических областей, но и последующего разрыхления образующихся в результате такого разрушения плотно упакованных участков в аморфных областях целлюлозы при введении в нее достаточно больших количеств дисперсной фазы. Такое изменение морфологии целлюлозы, связанное с разрыхлением плотно упакованных участков, становится существенным при содержании CdS ≥ 100 мас. % ($n > 11$). Это вызывает рост сорбционной емкости целлюлозы, вследствие чего увеличивается количество CdS, образующееся за один цикл при $n > 11$.

Важную информацию о характере распределения дисперсной фазы в матрице полимера и его морфологии можно получить из зависимости набухания (изменения геометрического объема образца) от состава композиции (рис. 3). Изменение объема образца и объем вводимого CdS определяли в данном случае в объемных % по отношению к объему исходной полимерной матрицы (пленки). Как следует из рис. 3, композиции с содержанием дисперсной фазы до ~ 10 –12 об. % (35–40 мас. %, $n = 4$) формируются без изменения объема образца. Дальнейший рост содержания дисперсного компонента в композиции приводит к линейному изменению ее объема, причем в области, соответствующей 45–50 об. % содержания CdS, наклон кривой достаточно резко возрастает. Такая зависимость степени набухания (объема) образца от объема вводимой дисперсной фазы связана, на наш взгляд, с морфологией полимерной матрицы, с неоднородностью ее структуры.

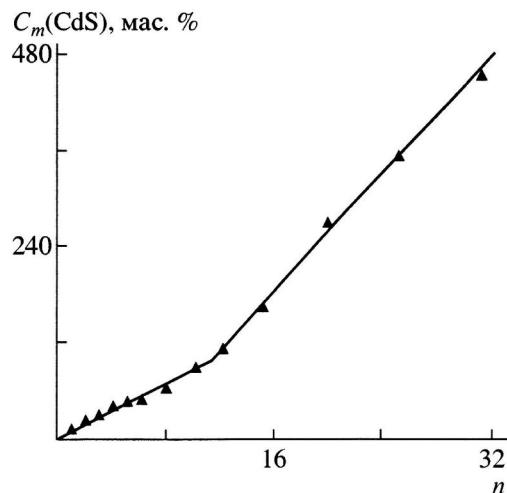


Рис. 2. Зависимость содержания CdS в полимерной матрице Ц от количества n циклических обработок образца 0.5 М раствором Cd(NO₃)₂ и 1 М раствором Na₂S.

Следует полагать, что в матрице целлюлозы присутствуют области с разной плотностью упаковки полимерных макромолекул. Области с наиболее рыхлой упаковкой, характеризующиеся высокой долей свободного объема, можно рассматривать как нанопоры. Введение дисперсного компонента в такие нанопоры не вызывает набухания образца. При формировании CdS в областях с более высокой плотностью происходит локальная деформация этих областей, что приводит к увеличению объема (набуханию) всего образца в целом.

В композиции с содержанием дисперсного компонента от 10–12 до 45–50 об. % ($4 \leq n \leq 15$) рост объема образца соответствует объему вводимого CdS. В этом случае нанофаза CdS внедряется в области, характеризующиеся средней плотностью упаковки макромолекул, которые плотно обволакивают наночастицы CdS. Области с наиболее плотной упаковкой макромолекул образуются, по-видимому, при разрушении (аморфизациии) кристаллитов целлюлозы при их взаимодействии с нанофазой CdS. При формировании дисперсного компонента в указанных областях степень набухания образца превышает объем вводимой нанофазы. Это может быть обусловлено образованием дополнительного количества нанопор из-за повышенной жесткости таких областей, которая препятствует плотному контакту полимерного материала с поверхностью наночастиц.

Результаты по изменению состава композиции Ц–CdS в процессе многоцикловой обработки, а также по исследованию зависимости ее набухания от содержания дисперсной фазы позволяет сделать ряд выводов относительно морфологии полученных композиций. Морфология целлюлозы в нанокомпозиции характеризуется наличием трех областей достаточно сильно различающихся по плотности упаковки макромолекул (доле свободного объема). Первую область с высокой долей свободного объема можно трактовать как нанопоры; вторая часть с более высокой плотностью упаковки макромолекул представляет собой аморфные области, присутствующие в исходной целлюлозе. Третья область представляет собой наиболее плотные аморфные домены, образующиеся в результате разрушения кристаллитов при их взаимодействии с нанофазой CdS. С ростом содержания нанофазы в композиции в процессе многоцикловой обработки происходит последовательное заполнение этих областей от менее плотной к более плотной.

На рис. 4 приведены электронные спектры в видимой области нанокомпозиций Ц–CdS, полученных методом многоцикловой обработки. Композиции обладают высокой прозрачностью, уровень

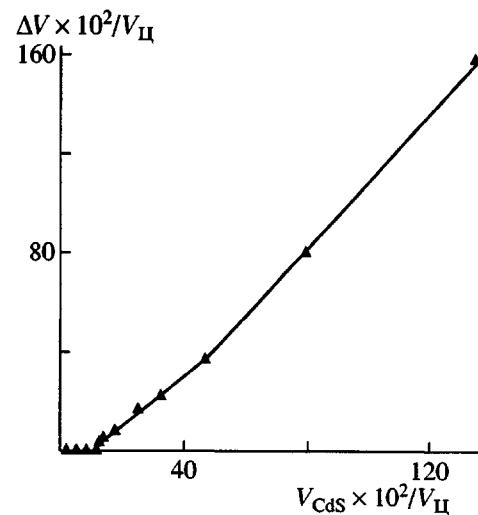


Рис. 3. Зависимость относительного изменения геометрического объема образца от объемной доли образующейся фазы CdS.

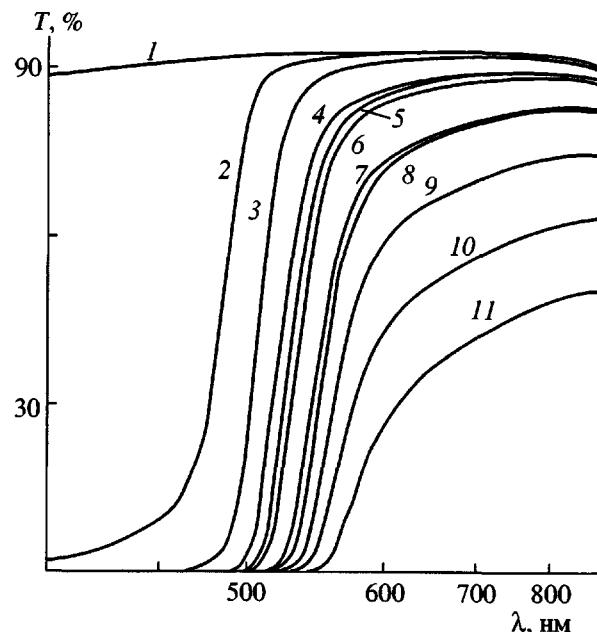


Рис. 4. Электронные спектры в видимой области: 1 – исходная целлюлоза, 2–11 – композиции Ц–CdS с содержанием CdS 8.5/2.4 (2), 20.5/5.7 (3), 30/8 (4), 41/11 (5), 48/12 (6), 88/20 (7), 113/25 (8), 162/32 (9), 270/44 (10) и 457 мас. %/57 об. % (11).

пропускания для образцов с содержанием дисперсной фазы до 115 мас. % (25 об. %, $n = 12$) понижается лишь на 10% (с 92 до 82%). Небольшое уменьшение пропускания обусловлено в данном случае некоторым ухудшением поверхностного рельефа образца (появлением щероховатости), а не рассеянием на частицах нанофазы, так как их размер

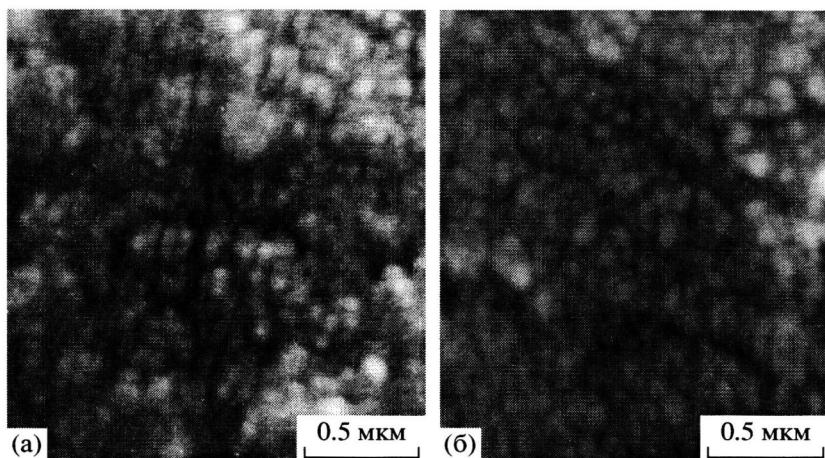


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки композиций Ц–CdS с содержанием CdS 270 (44) (а) и 457 мас. % (57 об. %) (б).

даже для композиций с максимальным заполнением (57 об. %, $n = 31$) не превышает 1/4 длины волны видимого света и составляет ~ 80 – 90 нм (рис. 5). Более заметное понижение пропускания до 50% для композиций с очень высоким содержанием дисперсной фазы (до 57 об. %) обусловлено не ростом уровня рассеяния, а увеличением поглощения для таких композиций во всем видимом диапазоне длин волн.

Для оценки размеров частиц нанофазы CdS использовали методы сканирующей электронной микроскопии (образцы с высоким содержанием CdS) и данные спектроскопии в видимой области

(образцы с низким содержанием CdS). Для композиции, полученной в первом цикле, с низким содержанием дисперсной фазы 2.4 об. % была определена ширина запрещенной зоны нанофазы CdS $E_g = 2.58$ эВ (рис. 6). Это значение несколько превышает величину E_g для макрокристаллов CdS (2.52 эВ [9]) – следствие эффекта размерного квантования [10]. Используя появляющуюся в этом случае зависимость E_g от размера частиц [11], можно оценить их величину, которая составляет ~ 10 нм. Оценить размер частиц в композиции с более высоким заполнением, используя данные электронных спектров, из-за слишком высокого поглощения не представляется возможным. Однако следует полагать, что их размер от цикла к циклу с увеличением содержания CdS растет.

Размер частиц дисперсной фазы в высоконаполненных композициях (270 и 460 мас. %, соответственно 44 и 57 об. %), оцененный по данным электронной микроскопии (рис. 4), составляет 80–90 нм, причем следует подчеркнуть, что в указанном диапазоне концентраций размер частиц почти не меняется. Оценить размер частиц методом сканирующей электронной микроскопии для композиций с низкими и средними заполнениями не удается из-за деструкции полимерной матрицы в электронном пучке.

Таким образом, с ростом концентрации дисперсной фазы в композиции при переходе от первого к двадцатому циклу размер частиц увеличивается в 8–9 раз (от ~ 10 нм до 80–90 нм). Несложный расчет показывает, что при таком повышении содержания дисперсной фазы диаметр частиц (при условии неизменности их количества в композиции после первого цикла) должен возрастать не более, чем в ~ 3 раза, т.е. со-

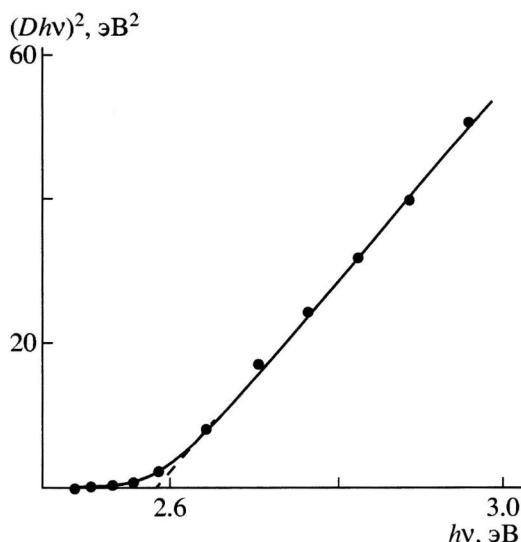


Рис. 6. Данные по обработке электронного спектра в области края полосы поглощения композиции Ц–CdS с содержанием CdS 8.5 мас. % (2.4 об. %).

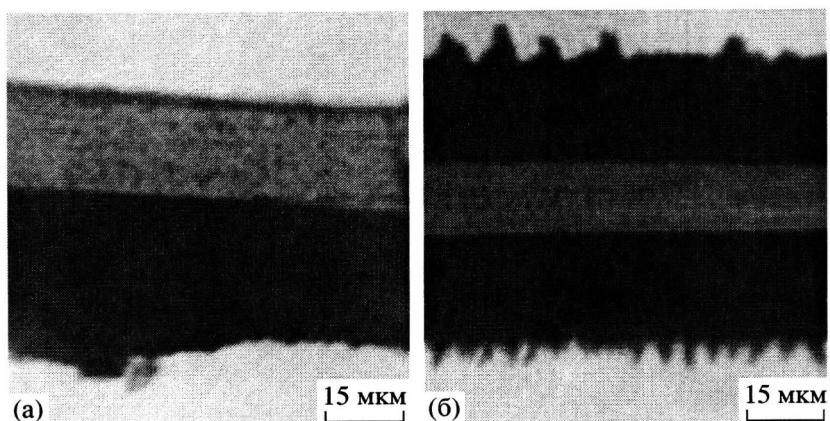


Рис. 7. Оптико-микроскопические снимки композиции Ц–CdS/Cu₂S, полученной из композиции Ц–CdS с содержанием CdS 200 мас. % (37 об. %), при ее обработке с одной стороны стандартным раствором CuCl в течение 2 ч (а) и с двух сторон – в течение 40 мин (б).

ставлять максимум 30 нм (отношение объемов, а, следовательно, и массовых частиц пропорционально отношению их диаметров в третьей степени). На самом деле, поскольку количество частиц в композиции не постоянно, а растет от цикла к циклу, их максимальный размер, по-видимому, гораздо меньше и не должен превышать ~20 нм.

Такое резкое (в 8–9 раз) увеличение размера частиц с ростом заполнения можно объяснить, лишь приняв во внимание возможность коагуляции первичных частиц (10–20 нм), формирующихся при непосредственном взаимодействии ионов Cd²⁺ и S²⁻ в матрице полимера, а также при последующем осаждении этих ионов на их поверхности. Между первичными частицами при коагуляции возникают локальные контакты с образованием более крупных (вторичных) частиц (80–90 нм для $n \geq 20$).

Таким образом, формирование частиц дисперсной фазы при синтезе нанокомпозиций Ц–CdS с использованием метода многоцикловой обработки связано с протеканием в полимерной матрице следующих основных процессов: стадии образования первичных частиц размером ~10 нм при взаимодействии ионов Cd²⁺ и S²⁻; рост первичных частиц до ~20 нм при осаждении ионов Cd²⁺ и S²⁻ на их поверхности и стадии коагуляции первичных частиц с формированием вторичных частиц размером 80–90 нм. Первые два процесса конкурируют друг с другом. Общее количество дисперсной фазы, образующееся за один цикл, расходуется как на формирование первичных частиц, так и на их рост. При переходе от цикла к циклу интенсивность первого процесса понижается, интенсивность второго в связи с ростом количества первичных частиц с увеличением запол-

нения, наоборот, возрастает. Коагуляция первичных частиц начинается лишь после достижения достаточно высокой их концентрации в матрице полимера.

Нанокомпозиции Ц–CdS использовали для формирования двуслойных полимерных наносистем с двухкомпонентной полупроводниковойnanoфазой CdS/Cu₂S. На рис. 7 показаны оптико-микроскопические снимки срезов пленочной композиции Ц–CdS/Cu₂S. Как следует из рисунка, при обработке пленочной композиции Ц–CdS раствором CuCl в ней в результате топохимической реакции формируется фаза Cu₂S (более темный слой). Полученная двуслойная композиция характеризуется резкой границей раздела двух нанофаз CdS и Cu₂S. На рис. 8 представлена зависимость глубины проникновения слоя Cu₂S в композицию Ц–CdS от корня квадратного из времени ее обработки раствором CuCl (обработка с одной стороны). Поскольку приведенная зависимость спрямляется в указанных координатах, можно заключить, что процесс продвижения границы CdS/Cu₂S вглубь образца лежит в диффузационной области. На это же указывает и наличие резкой границы раздела фаз CdS/Cu₂S в композиции. Другими словами, константа скорости топохимической реакции превращения CdS в Cu₂S превышает константу скорости диффузии раствора CuCl в объем композиции. Скорость продвижения границы CdS/Cu₂S вглубь образца в значительной степени будет определяться характером распределения CdS по сечению образца в исходной композиции. Полученная прямолинейная зависимость свидетельствует о достаточно равномерном распределении дисперсной фазы (как CdS, так и вновь образующейся Cu₂S) в объеме композиции. Данные рис. 8

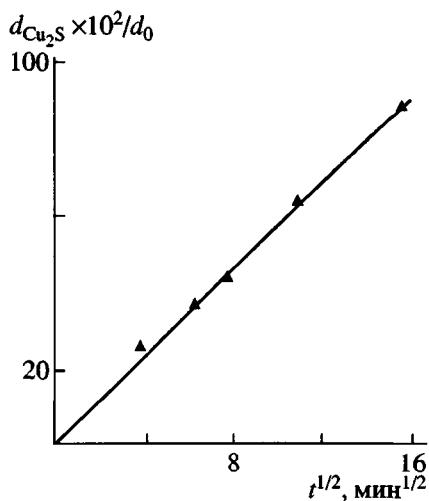


Рис. 8. Зависимость относительной толщины слоя Cu_2S в образце Ц–CdS/ Cu_2S , полученного из композиции Ц–CdS с содержанием CdS 200 мас. % (37 об. %), от корня квадратного из времени ее обработки с одной стороны стандартным раствором CuCl .

можно использовать для получения композиций с требуемым соотношением толщины слоев двух нанофаз CdS и Cu_2S .

Топохимическую реакцию превращения CdS в Cu_2S исследовали методами дифракции рентгеновских лучей (рис. 9) и спектроскопии в видимой области (рис. 10, 11). Данные по рассеянию рентгеновских лучей свидетельствуют о том, что CdS в исследуемых композициях кристаллизуется в кубической β -фазе (практически без примеси гексагональной); Cu_2S через 5 ч обработки композиции раствором CuCl образует высокотемпературную моноклинную β -фазу, устойчивую в обычных условиях (макрокристаллы в свободном состоянии) в температурном интервале от 103,5 до 435°C [7]. Причина понижения температурной области устойчивости высокотемпературной фазы связана со спецификой высокодисперсного состояния, обусловленной изменением термодинамических потенциалов вещества за счет высокого вклада поверхностной составляющей этих потенциалов в общий потенциал системы наночастиц [12]. Тип фазы, образуемый Cu_2S при неполном замещении ионов Cd^{2+} на Cu^{1+} из-за перекрывания рефлексов от CdS и Cu_2S и их сильного уширения установить достаточно определенно не удается. Через 5 ч обработки композиции Ц–CdS раствором CuCl происходит полное замещение фазы CdS на Cu_2S . После соответствующей обработки в течение 1 ч в композиции присутствуют оба сульфида приблизительно в равных количествах. Результаты, по-

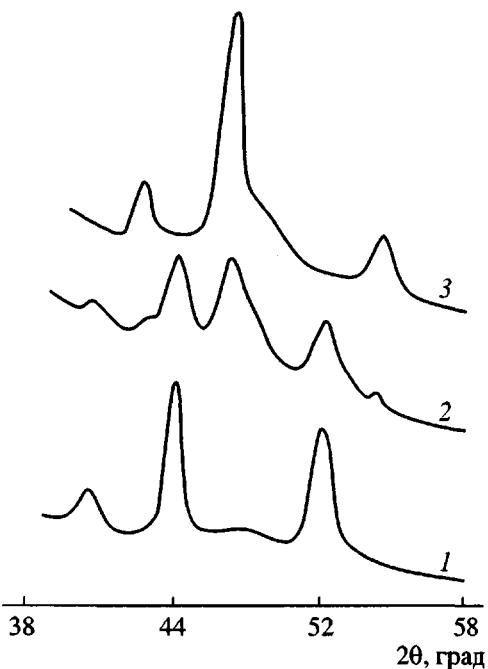


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы композиций: 1 – Ц–CdS с содержанием CdS 200 мас. % (37 об. %); 2, 3 – Ц–CdS/ Cu_2S , полученные из композиции Ц–CdS при их обработке с одной стороны стандартным раствором CuCl в течение 1 (2) и 5 ч (3).

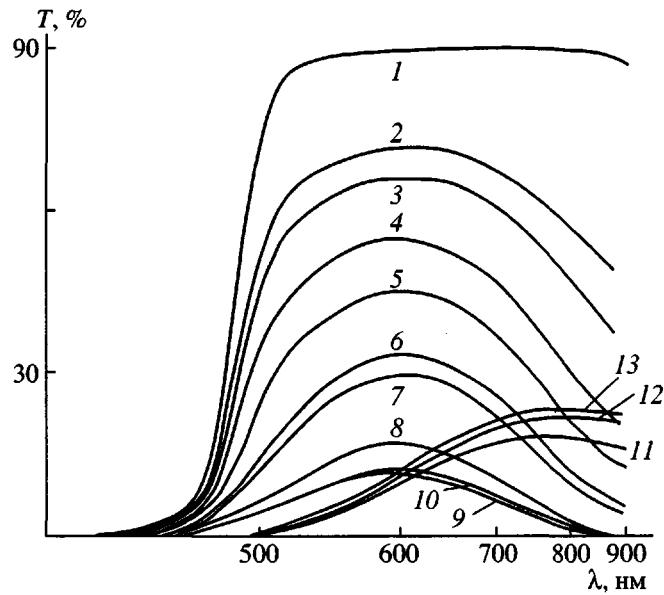


Рис. 10. Изменение электронных спектров в видимой области при топохимической реакции $\text{CdS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$, протекающей при обработке композиции Ц–CdS с содержанием CdS 8,5 мас. % (2,4 об. %) стандартным раствором CuCl в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 45 (6), 60 (7), 120 (8), 240 (9), 600 (10), 1200 (11) с и 2 (12), 24 ч (13).

лученные методом дифракции рентгеновских лучей, согласуются с данными по исследованию срезов методом оптической микроскопии.

На рис. 10 представлена динамика изменения электронных спектров в видимой области в процессе топохимической реакции перехода CdS в Cu₂S при обработке композиции Ц–CdS (с содержанием CdS 8.6 мас. %) раствором CuCl. Замещение ионов Cd²⁺ на Cu²⁺ в композиции Ц–CdS в процессе топохимической реакции образования Cu₂S сопровождается быстрым ростом поглощения (потемнение образца) с максимумом пропускания ~570–600 нм. Однако через некоторое время (4 мин) характер спектра резко меняется – наблюдается сильный рост пропускания в длинноволновой области вплоть до 900 нм (граница регистрации спектрального диапазона). При этом меняется цвет образца, пропадает зеленый и появляется коричневый тон. После выдержки полученной композиции Ц–Cu₂S в воде спектр опять принимает характерный вид с максимумом пропускания ~570 нм (рис. 11). Повторная обработка раствором CuCl снова приводит к росту пропускания в длинноволновой области. Такое изменение спектра может быть связано с фазовым состоянием сульфида меди.

В общем случае формулу сульфида меди можно записать как Cu_xS, где $2 \geq x \geq 1.73$ [7]. Насыщение композиции ионами меди после достаточно длительного времени ее обработки раствором CuCl приводит к образованию β -фазы Cu₂S ($x = 2$). Если же создаются условия, при которых концентрация ионов меди в композиции понижена (маленькое время обработки образца раствором CuCl или его выдержка в воде), то образуется фаза Cu_xS, где $x < 2$. Следовательно, в двухкомпонентной композиции с сульфидами меди и кадмия, для образования которых требуется невысокое время обработки, вероятно образование фазы сульфида меди Cu_xS с пониженной стехиометрией, обладающей дефицитом ионов меди ($x < 2$).

Таким образом, методом *in situ* получены пленочные полимерные нанокомпозиции на основе целлюлозы и двухкомпонентной смеси полупроводниковых сульфидов *p*- и *n*-типа (соответственно Cu₂S и CdS) с содержанием дисперсной фазы до 50–60 об. % и размером частиц полупроводникового компонента 80–90 нм. Такие двуслойные композиции, характеризующиеся наличием достаточно резкой границы раздела CdS/Cu₂S, могут оказаться перспективными для создания фотовольтаических наносистем на полимерной основе для преобразования солнечной энергии.

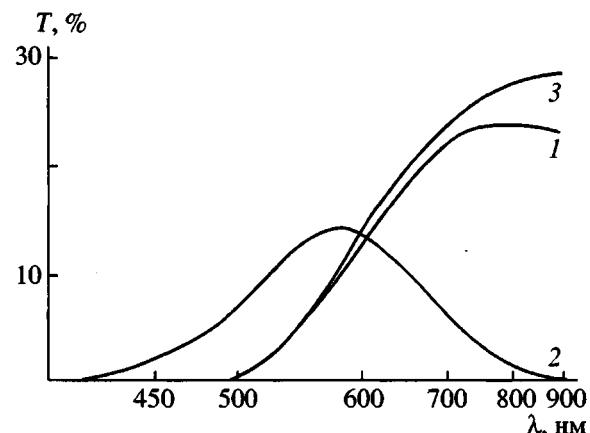


Рис. 11. Электронные спектры в видимой области композиции Ц–Cu₂S, полученной из Ц–CdS с содержанием CdS 8.5 мас. % (2.4 об. %) после ее обработки стандартным раствором CuCl в течение 24 ч (1), последующей обработки в воде в течение 24 ч (2) и последующей повторной обработки в растворе CuCl в течение 24 ч (3).

Авторы выражают искреннюю благодарность В.З. Мордковичу за плодотворное обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu G., Gao J., Humuelen J.C.M., Wudl F., Heeger A.J. // Science. 1995. V. 270. P. 1789.
2. Yoshino K., Tada K., Fujii A., Conwell E.M., Zakhidow A.A. // IEEE Transactions on Electron Devices. 1997. V. 44. № 8. P. 1315.
3. Yu G., Heeger A.J. // Synth. Met. 1997. V. 85. P. 1183.
4. Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P. // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 545.
5. Van Hal P.A., Christiaans M.P.T., Wienk M.M., Kroon J.M., Janssen R.A.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 4352.
6. Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41. № 6. С.963.
7. Преобразование солнечной энергии / Под ред. Серафина Б. М.: Энергоиздат, 1982.
8. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.
9. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейликова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
10. Brus L.E. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 12. P. 2555.
11. Rosetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 9. P. 4464.
12. Комник Ю.Ф. // Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979.

Preparation and Structure of Polymer Nanocomposites Based on Cellulose and a Bicomponent Mixture of Semiconducting *p*-Sulfides and *n*-Sulfides as Cu₂S and CdS

A. V. Volkov*, M. A. Moskvina*, A. E. Varfolomeev**,
A. L. Volynksii*, and N. F. Bakeev*

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

**Kurchatov Institute Russian Research Center,
pl. Kurchatova 1, Moscow, 123182 Russia

Abstract—Polymer film nanocomposites based on cellulose and bicomponent mixtures of semiconducting *p*- and *n*-sulfides of univalent copper and cadmium were obtained by the *in situ* method. The content of the disperse phase in the as-prepared compositions was equal to ~50–60 vol %. The synthesis of such bilayered compositions with a well-defined CdS/Cu₂S boundary involves the two principal stages: of the formation of a CdS nanophase (via *in situ* reaction between Na₂S and cadmium salt sorbed in the polymer matrix) and the formation of a Cu₂S nanophase via the topochemical substitution of Cd²⁺ by Cu¹⁺ ions in the cellulose–CdS compositions). The structure of highly filled compositions is characterized by the presence of disperse phase particles with dimensions of 80–90 nm which are formed via the coagulation of smaller (primary) particles with dimensions of ~10 nm. The as-prepared bilayered compositions may be used for the preparation of polymer-based solar batteries (the systems with the *p*–*n*-heterotransition).