УДК 541.64:539.26:548.75

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – СУЛЬФИД КАДМИЯ

© 2024 г. О. П. Иванова[a, *], А. В. Кривандин[a], А. А. Пирязев[b], С. А. Завьялов[c]

[a]*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия*
[b]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142334 Россия*
[c]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия*
**e-mail: olga@deom.chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.
После доработки 25.11.2023 г.
Принята к публикации 25.11.2023 г.

Методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии исследована структура и химический состав нанокомпозитных пленок на основе поли-*n*-ксилилена, содержащих в качестве наполнителя сульфид кадмия (CdS). Пленки были синтезированы методом полимеризации из газовой фазы на поверхности при совместном осаждении паров мономера *n*-ксилилена и CdS, имели толщину ~0.2 и ~1.5 мкм и содержали от 5 до 90 об. % CdS. Показано, что структура полимерной матрицы и наполнителя в таких пленках может существенно изменяться в зависимости от их толщины и содержания наполнителя. Выявлены различия в химических составах пленок толщиной ~0.2 и ~1.5 мкм, вызванные их частичным окислением при контакте с воздухом после синтеза. Обсуждается возможное влияние гидроксильных групп на формирование кристаллических структур CdS в пленках. Для пленок толщиной ~0.2 мкм установлена корреляция структурных превращений при изменении содержания CdS с полученными ранее зависимостями темновой проводимости и фотопроводимости.

Ключевые слова: нанокомпозиты, поли-*n*-ксилилен, сульфид кадмия, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096024040039, **EDN:** GKHGYU

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям физико-химических свойств, синтезу и применению композиционных материалов в настоящее время уделяют особое внимание из-за возможности сочетания различных функциональных свойств в одном материале. Большой интерес представляют композиционные материалы с полупроводниковыми частицами, иммобилизованными в различных полимерных матрицах. Если в таких системах характерные размеры частиц наполнителя уменьшаются до нанометровых, то ключевую роль начинают играть квантово-размерные эффекты, которые изменяют свойства компонентов и взаимодействие между ними [1, 2].

Одним из перспективных классов полимеров для использования в качестве матрицы, стабилизирующей наночастицы в пленочных нанокомпозитах, являются поли-*n*-ксилилен (ППК) и его производные (коммерческое название парилены) [2–4]. ППК обладает низкой проводимостью и малой диэлектрической проницаемостью, а также высокой термостойкостью и химической стабильностью. Он применяется в радиотехнике и микроэлектронике в качестве защитных покрытий для печатных плат и интегральных микросхем, а также для покрытий медицинских имплантов и оптических устройств [4].

Сульфид кадмия (CdS) используют в качестве наполнителя благодаря его высокой чувствительности к воздействию света видимого диапазона, а также возможности получать нанокомпозиты с разными свойствами. Переход CdS в наносостояние изменяет его свойства (оптические, электрические и другие), что вызвано не только размерными эффектами [5–7], но и структурными изменениями [8–14]. Судя по данным [8–11],

частицы CdS при размерах ~1–3 нм рентгеноаморфные, при размерах от ~3 до ~9 нм имеют структуру со случайной плотнейшей упаковкой кристаллических слоев атомов кадмия и серы (СПУ-структуру), а при размерах больше 9 нм – кристаллическую структуру типа вюрцита, свойственную крупнокристаллическому CdS.

Свойства нанокомпозитов во многом определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от природы частиц, их концентрации, размера, формы, ориентации, распределения по размерам и расстояния между ними, от физико-химического состояния матрицы и от способа синтеза [1–4]. Эта зависимость обусловлена особенностями формирования нанокомпозитов, полученных методом газофазной полимеризации на поверхности, при котором происходят одновременные взаимовлияющие процессы полимеризации матрицы и агрегации наночастиц неорганической фазы. Синтез нанокомпозитов ППК–CdS происходит в вакууме. При последующем контакте с воздухом они могут окислиться, что приводит к появлению в составе пленок различных кислородсодержащих групп из-за окисления полимерных цепей ППК и частиц CdS [15]. Этот процесс влияет на образование конечной структуры и может значительно изменить электрофизические, оптические и химические свойств пленок ППК–CdS, как это наблюдали в пленках ППК–*Me* (*Me* = Pd, Sn, Cu, Al, Ti) [16, 17].

Структура и свойства пленок ППК–CdS зависят от их толщины и содержания наполнителя [12, 14]. В пленках ППК–CdS, различающихся толщиной и содержанием наполнителя, были обнаружены как рентгеноаморфные наночастицы CdS, так и наночастицы CdS, имеющие кристаллическую структуру типа вюрцита или СПУ-структуру [13, 14]. Результаты [13, 14] дают основания предполагать появление преимущественной ориентации полимерной матрицы и наночастиц сульфида кадмия в некоторых пленках ППК–CdS, и что такая ориентация может влиять на свойства подобных пленок.

Для пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм в интервале температур 15–300 K был выявлен немонотонный характер зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости от содержания наполнителя [18, 19]. Полученные результаты обсуждали в рамках гетерогенной модели проводимости [18], которая показала несоответствие параметров модели Мотта структурным параметрам вещества. В результате анализа модели Мотта был сделан вывод о необходимости новой теории, учитывающей микроструктуру среды, и проведения структурных исследований пленок.

Целью настоящей работы было выявление возможных факторов, влияющих на формирование структуры частиц CdS в пленках ППК–CdS, а также сравнение данных о структуре пленок с особенностями их темновой проводимости и фотопроводимости, выявленными ранее при изменении содержания наполнителя. В качестве объектов исследования были взяты пленки толщиной ~0.2 мкм, особенности которых были выражены наиболее ярко, а также более толстые пленки (~1.5 мкм) для анализа влияния толщины пленок на их химические и структурные характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки нанокомпозитов ППК–CdS с разным содержанием наполнителя были получены, как в [13, 14], совместным осаждением в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и CdS на охлаждаемые до температуры жидкого азота полированные подложки из монокристаллического кремния (пленки толщиной ~1.5 мкм) или кварца (пленки толщиной ~0.2 мкм) с их последующим нагреванием до комнатной температуры, при которой происходили полимеризация мономера и формирование структуры наночастиц CdS. Выбор в качестве материала подложки монокристаллического кремния или кварца не оказывал существенного влияния на структуру пленок [13]. С целью анализа дифрактограмм пленок ППК–CdS аналогично были получены однокомпонентные пленки ППК и CdS. Подробное описание метода синтеза пленок, определения их толщины и содержания наполнителя приведено в [2, 14]. Ниже для пленок указаны объемные проценты содержания CdS.

Исследование структуры пленок методом рентгеновской дифракции выполняли на лабораторных дифрактометрах (ИБХФ РАН) и на синхротронном дифрактометре (линия BM26 ESRF, Гренобль, Франция). Одномерные дифрактограммы пленок были получены на дифрактометре [20] с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и линейным координатным детектором, как в [13, 14], на отражение при падении рентгеновского пучка на образцы под углом ~5° (рентгеновская трубка с медным анодом, Ni-фильтр, S ~0.5–6 нм$^{-1}$, где $S = 2\sin\theta/\lambda$, θ – половина дифракционного угла, λ – длина волны рентгеновского излучения). Из экспериментальных интенсивностей рентгеновского рассеяния пленками вычитали интенсивность фонового рентгеновского рассеяния, измеренную с подложками без пленок. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) L_{hkl} рассчитывали,

как в [13, 14], по формуле Селякова–Шеррера, используя профили отражений, измеренных в геометрии Брэгга–Брентано на дифрактометре HZG4 (Freiberger Prazisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего излучения (CuK_α). Анализ ориентации структурных составляющих пленок толщиной ~1.5 мкм проводили по дифрактограммам, полученным на синхротронном дифрактометре (детектор Pilatus 1M, скользящее падение рентгеновского пучка на образец под углом 0.2°, расстояние образец–детектор 133 мм, $\lambda = 0.099$ нм, калибровка расстояния образец–детектор по дифракционным пикам корунда), а пленок толщиной ~0.2 мкм – по дифрактограммам, полученным в рентгеновской камере с точечной коллимацией рентгеновского пучка (рентгеновская трубка с медным анодом, угол падения рентгеновского пучка на образец ~10°, регистрация на рентгеновскую пленку РТ-1, расстояние образец–пленка ~25 мм).

Химический состав пленок исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры в области сканирования 600–4000 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$ записывали при комнатной температуре методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet IS10 (США) с приставкой Thermo Fischer Smart ITR и кристаллом ZnSe (500-кратное накопление). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ Omnic.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская дифракция

Однокомпонентные пленки ППК и CdS. На рис. 1, 2 приведены дифрактограммы однокомпонентных пленок CdS и ППК. Судя по полученным дифрактограммам (рис. 1), CdS в таких пленках может иметь кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером ОКР $L_{002} \approx 60$ нм, дефектную кристаллическую СПУ-структуру со средним размером ОКР ~9 нм, рассчитанным по ширине дифракционного пика при $S \approx 3$ $нм^{-1}$ (рис. 1, кривая *3*) после отделения прилежащих к нему слева и справа двух более слабых пиков, или может быть рентгеноаморфным (рис. 1, кривая *2*) и состоять в этом случае, по мнению авторов [10], из аморфных частиц, размер которых не превышает ~3 нм. Отметим, что дифрактограммы рентгеноаморфных веществ, подобные представленной на рис. 1 (кривая *2*), возможны как для низкоупорядоченных частиц большого размера, так и для кристаллических частиц очень малого размера (~1 нм) [21]. Поэтому определение размеров частиц CdS по таким дифрактограммам неоднозначно.

Дифрактограммы пленок ППК (рис. 2), а также данные других авторов [22–24], показывают, что эти пленки могут быть как аморфно-кристаллическими, так и рентгеноаморфными. Так, пленка ППК (рис. 2, кривая 1) имеет аморфно-кристаллическую структуру. Ее кристаллическая часть в основном состоит из β-формы ППК (гексагональная элементарная ячейка, $a = 2.052$ нм, $c = 0.658$ нм) [13]. В то же время пленка ППК, на дифрактограмме которой наблюдаются диффузные пики (рис. 2, кривая *2*), рентгеноаморфная [13]. Пики при $S \approx 2.2$ и 4.7 $нм^{-1}$ характерны для рентгеноаморфного ППК, а пики при $S \approx 1.5$ и 3.0 $нм^{-1}$ могут быть вызваны образованием в пленке низкомолекулярных соединений (циклических олигомеров) [22, 25].

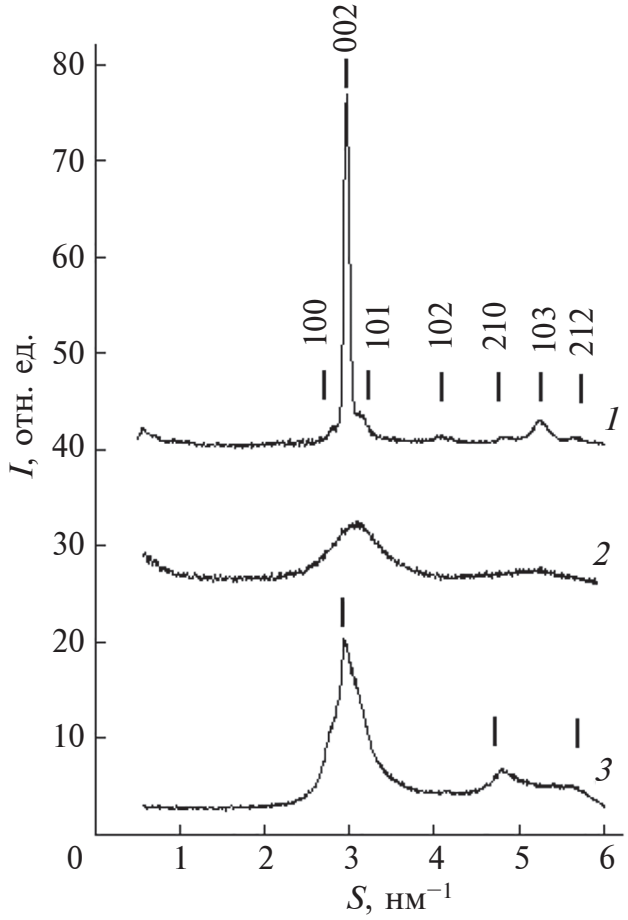

Рис. 1. Дифрактограммы пленок CdS: со структурой типа вюрцита (*1*); рентгеноаморфной (*2*); с СПУ-структурой (*3*). Экспериментальная интенсивность 2 увеличена в три раза. Дифрактограммы *1*, *2* смещены вверх по оси ординат.

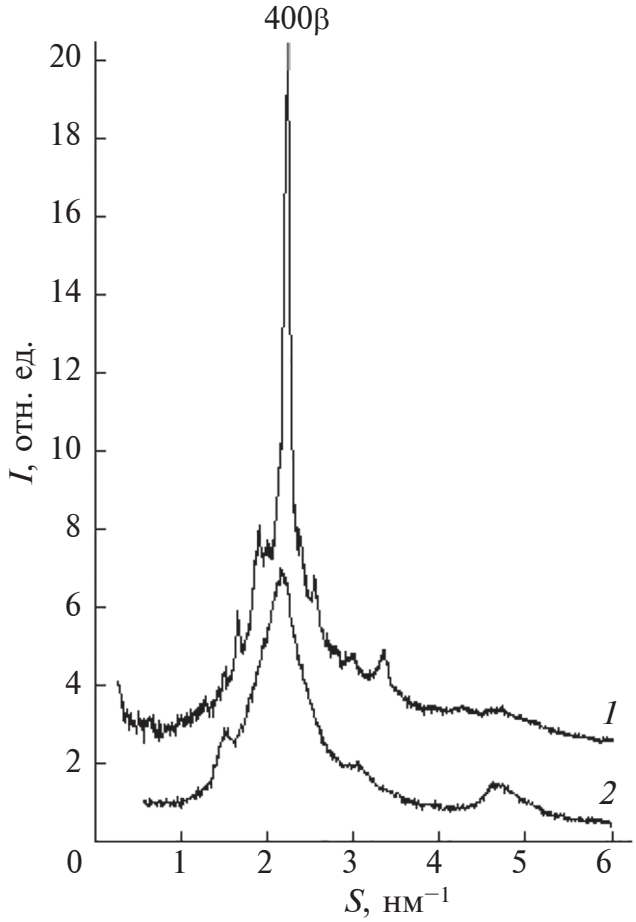

Рис. 2. Дифрактограммы пленок ППК: аморфно-кристаллической (*1*); рентгеноаморфной (*2*). Дифрактограмма *1* смещена вверх по оси ординат.

Нанокомпозитные пленки ППК–CdS. Были исследованы нанокомпозитные пленки ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм, содержащие 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90% CdS. Структура ППК и CdS в этих пленках зависела от их состава. При содержании 5% CdS полимерная матрица была аморфно-кристаллической (рис. 3а) с кристаллической частью, в основном состоящей из β-формы ППК, при 10 и 20% CdS – рентгеноаморфной (рис. 3б, в), а при 30–70% CdS – рентгеноаморфной с преимущественной ориентацией атомных плоскостей параллельно плоскости подложки (рис. 3в–з). В случае пленки, содержащей 70% CdS, дифракционный пик ППК при $S \approx 2.2$ нм$^{-1}$ имел низкую интенсивность (рис. 3з), а в случае пленок, содержащих 80 и 90% CdS, не был заметен вовсе, возможно, по причине низкого содержания ППК в этих пленках.

Отражения CdS в пленках толщиной ~1.5 мкм не были выявлены на дифрактограммах вплоть до 50% CdS (рис. 3а–е). При содержании CdS 60, 70 и 80% наблюдались характерные для рентгеноаморфных частиц CdS диффузные пики при $S \approx 3$ и 5 нм$^{-1}$, интенсивность которых возрастала с увеличением содержания CdS (рис. 3ж–и). Исходя из этого можно заключить, что даже при высоких концентрациях CdS (до 50% включительно) в исследованных пленках не образовывались упорядоченные частицы CdS (кристаллические или аморфные), рентгеновское рассеяние на которых привело бы к появлению дифракционных максимумов. Можно предположить, что CdS находился в этих пленках в молекулярно-дисперсном виде или в виде очень мелких кластеров. Для пленки, содержащей 90% CdS, были получены дифрактограммы (рис. 3к), показавшие, что в ней сформировались ориентированные частицы CdS, имеющие дефектную кристаллическую СПУ-структуру со средним размером ОКР ~9 нм (в случае однодоменного строения частиц это примерно соответствует их размеру). Следует отметить, что помимо рассмотренных основных пиков на дифрактограммах некоторых пленок ППК–CdS (рис. 3г, д, з, и) присутствовали дополнительные слабые пики, происхождение которых в настоящее время до конца не ясно.

Иной характер изменения структуры ППК и CdS при увеличении содержания CdS наблюдался в случае пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм. На дифрактограммах этих пленок, содержащих 5, 8 и 10% CdS, были зарегистрированы только диффузные пики, указывающие на то, что эти пленки состоят из рентгеноаморфных фаз ППК и CdS. Для примера на рис. 4а приведена дифрактограмма пленки, содержащей 8% CdS.

При более высоком содержании CdS (10.5, 11, 13.5% CdS) на дифрактограммах (рис. 4б–г) при $S > 2.5$ см$^{-1}$ присутствуют относительно узкие пики, положение которых соответствует пикам кристаллической фазы CdS типа вюрцита. Соотношения интенсивностей этих пиков в случае пленок, содержащих 10.5, 11, 13.5% CdS, различаются, что может быть вызвано различиями в степени ориентации или в форме кристаллических наночастиц CdS. На дифрактограмме пленки, содержащей 10.5% CdS, наблюдается также характерный для рентгеноаморфного ППК диффузный пик при $S \approx 2.2$ см$^{-1}$. Наибольшую относительную интенсивность на дифрактограммах пленок (значительно большую, чем на порошковых дифрактограммах CdS со структурой вюрцита) имеет пик CdS 002 при $S \approx 2.96$ см$^{-1}$, что можно объяснить преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки. Наличие такой ориентации в этих пленках было подтверждено двумерными диф-

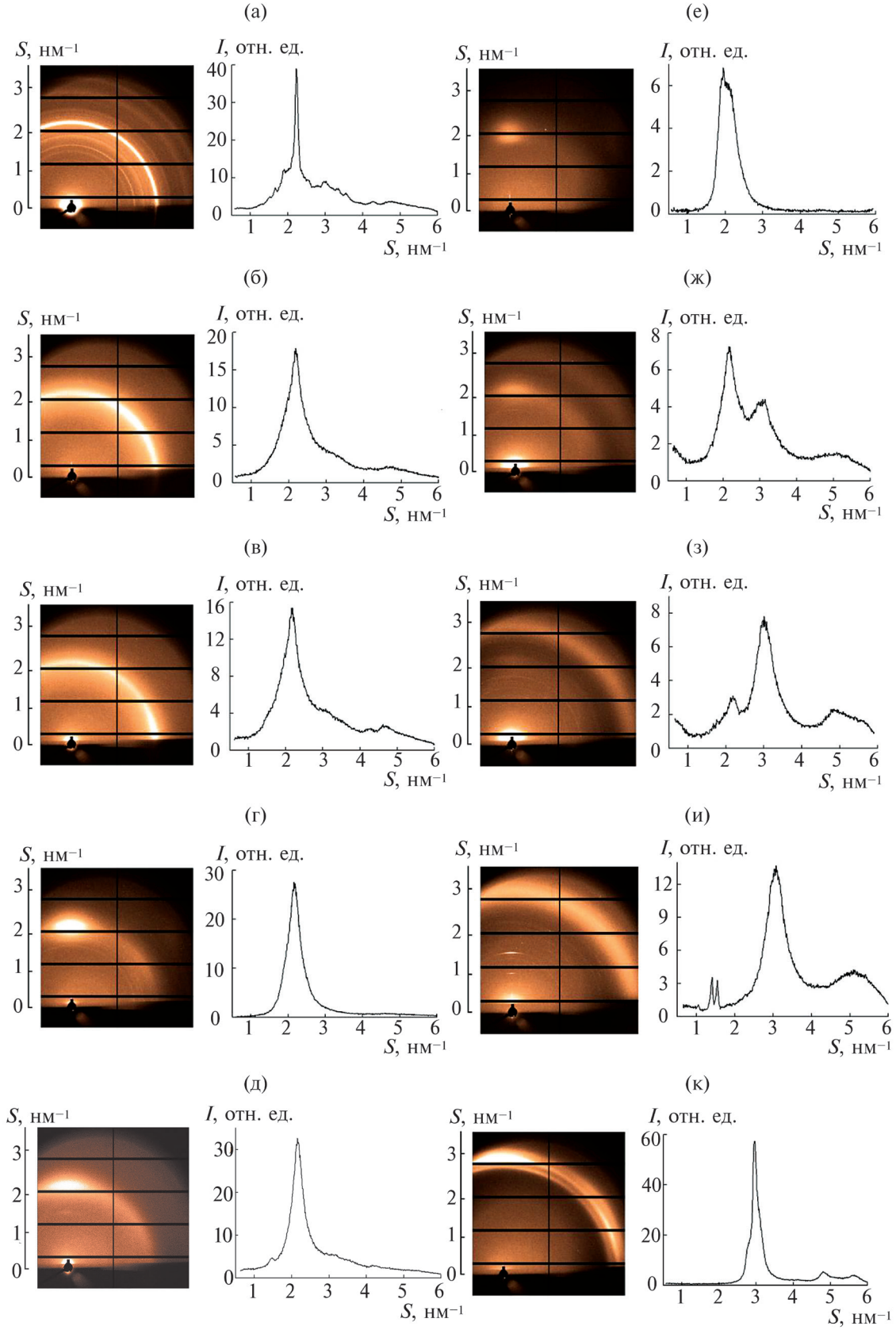

Рис. 3. Дифрактограммы пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм, полученные на синхротронном дифрактометре (слева) и на лабораторном дифрактометре с координатным детектором (справа), содержание наполнителя CdS: а – 5; б – 10; в – 20; г – 30; д – 40; е – 50; ж – 60; з – 70; и – 80; к – 90 об. %.

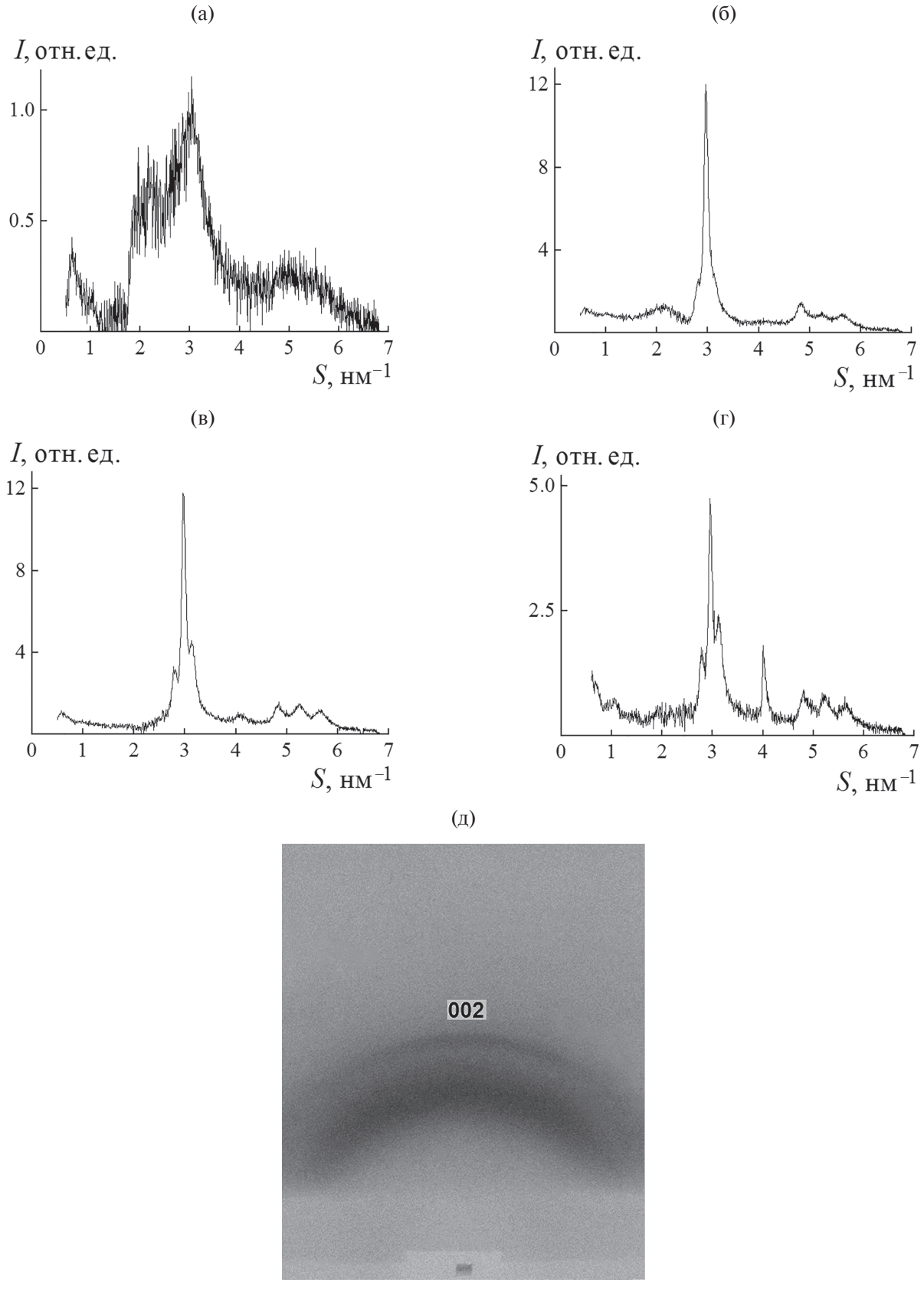

Рис. 4. Дифрактограммы пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм, полученные на лабораторном дифрактометре с координатным детектором (а–г) и фотометодом с помощью рентгеновской камеры с точечной коллимацией рентгеновского пучка (д), содержание наполнителя CdS: а – 8; б – 10.5; в – 11; г – 13.5; д – 10.5 об. %.

рактограммами. Одна из таких дифрактограмм приведена на рис. 4д (интенсивный диффузный пик на этой дифрактограмме – рассеяние на кварцевой подложке). При расчете среднего размера ОКР по ширине дифракционного пика 002 пленок ППК–CdS, содержащих 11 и 13.5% CdS, были получены значения ~30 и ~25 нм соответственно.

Появление ориентации у частиц CdS в пленках ППК–CdS может быть связано с особенностями их формы. В [26] было показано, что при добавлении наночастиц CdS в матрицу стекла изменялась их форма от сферической до эллипсоидной, что привело к появлению ориентации наночастиц. Такое изменение формы авторы [26] объяснили механизмом ориентированного присоединения [27–29], который реализуется в наномасштабных системах, когда наночастицы с общей кристаллографической ориентацией соединяются вместе, образуя наночастицу с анизотропной формой. В [30] отмечали влияние формы частиц на электрические свойства. С изменением формы частиц изменялась концентрация, при которой начинается рост проводимости. Так, концентрация частиц вытянутой формы была ниже, чем частиц сферической формы.

Сравнение рентгенодифракционных данных для пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм с данными о темновой проводимости и фотопроводимости [18, 19] показало, что основные изменения проводимости пленок наблюдались в том же диапазоне концентраций, в котором происходили изменения структуры ППК и CdS. При содержании наполнителя CdS менее 10% проводимость была незначительной и отличалась примерно на два порядка от проводимости при ~11% CdS. На дифрактограммах этих пленок наблюдались диффузные пики низкой интенсивности (рис. 4а), свидетельствующие о рентгеноаморфности этих пленок. Заметный рост проводимости пленок начинался при ~10.5% CdS, когда на дифрактограмме пленки значительно уменьшается интенсивность диффузного пика ППК при $S \approx 2.2$ см$^{-1}$ и появляются пики, характерные для кристаллической структуры CdS типа вюрцита (рис. 4б–г) с размером частиц ~25–30 нм и с интенсивным пиком 002, свидетельствующим о преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки. Максимальный рост проводимости наблюдается при ~11% CdS, когда на дифрактограмме полностью исчезает диффузный пик ППК, а максимальная интенсивность пика 002 сохраняется. Хотя интенсивности пиков 002 практически одинаковы при ~10.5 и ~11% CdS, значения проводимости отличались примерно на порядок. Возможно, более низкая проводимость пленки, содержащей ~10.5% CdS, связана с сохранением в этой пленке аморфной структуры полимерной матрицы, о которой свидетельствует незначительный по интенсивности диффузный пик ППК при $S \approx 2.2$ нм$^{-1}$, и менее совершенной кристаллической структурой CdS, судя по худшему разделению дифракционных пиков. Уменьшение проводимости пленок (примерно на порядок) совпадает со значительным спадом интенсивности пика 002 CdS и ростом интенсивности других пиков на дифрактограмме пленки при ~13.5% CdS, что может быть обусловлено уменьшением степени ориентации частиц CdS. Таким образом, полученные результаты показывают, что в пленках ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм структура и проводимость изменяются в одном и том же диапазоне концентраций и существует корреляция между изменениями структуры и проводимости. Максимальная проводимость наблюдается при более совершенной кристаллической структуре CdS с преимущественной ориентацией плоскостей параллельно подложке, когда структура ППК становится полностью неупорядоченной (пропадает даже свойственный аморфной структуре ближний порядок в расположении атомов). Можно предположить, что структурированная полимерная матрица препятствует образованию кристаллической структуры CdS.

ИК-спектроскопия

На рис. 5 и 6 в областях 650–4000 см$^{-1}$ представлены некоторые наиболее характерные ИК-спектры поглощения пленок ППК–CdS толщиной ~1.5 и ~0.2 мкм, а также пленок ППК, не содержащих CdS.

В ИК-спектре пленки ППК (рис. 5, 6, кривая *1*) присутствует ряд характеристических полос поглощения, соответствующих внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям связей С–Н в ароматическом кольце (826.8, 1018.5, 1090, 1137.5, 1205 см$^{-1}$ соответственно), деформационным колебаниям связей С–Н в группе CH_2 (1139.2, 1439, 1453.7 см$^{-1}$), валентным колебаниям связей С–С в ароматическом кольце (1415.5, 1512.9, 1568.7, 1604 см$^{-1}$), валентным колебаниям связей С–Н в группе CH_2 (2854.3, 2919 см$^{-1}$) и валентным колебаниям связей С–Н в ароматическом кольце (3005.5, 3046.6 см$^{-1}$) [25]. Такие же характеристические полосы поглощения ППК присутствуют в ИК-спектрах пленок ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм, содержащих от 5 до 60% CdS (рис. 5), и пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм, содержащих от 5 до 10% CdS (рис. 6). Наблюдаются небольшие, в пределах 5–6 см$^{-1}$,

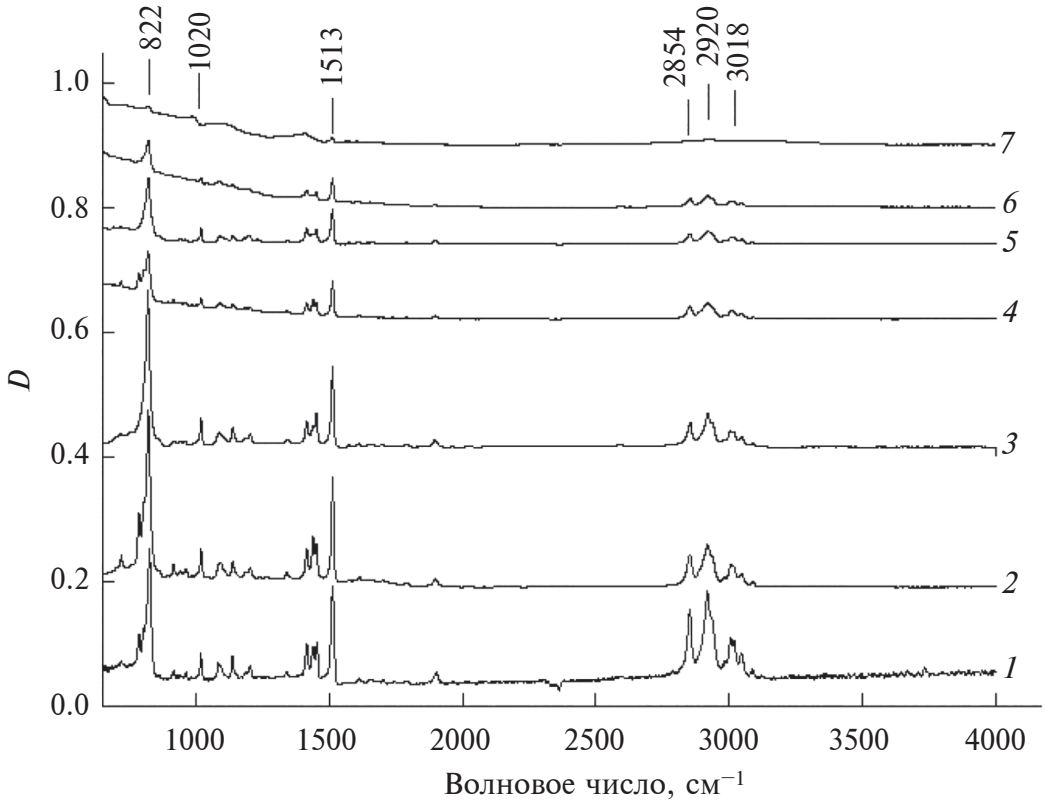

Рис. 5. ИК-спектры пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм с концентрацией наполнителя CdS: *1* – 0; *2* – 5; *3* – 10; *4* – 30; *5* – 50; *6* – 60; *7* – 70 об. %.

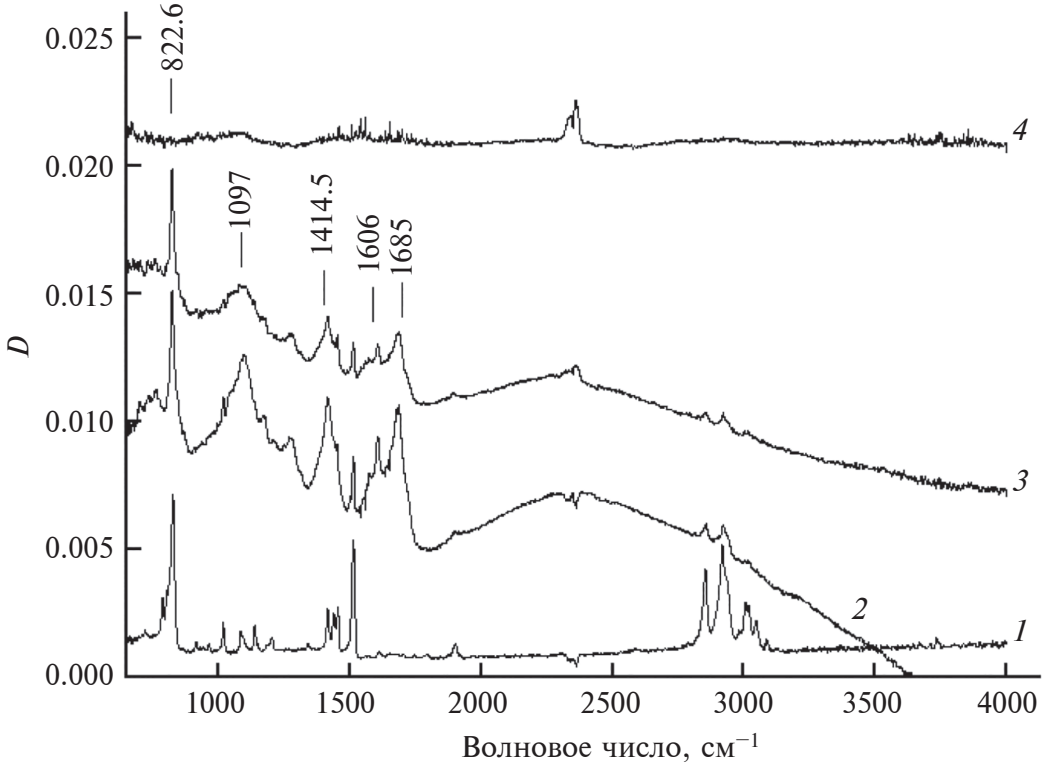

Рис. 6. ИК-спектры пленок нанокомпозитов ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм с концентрацией наполнителя CdS: *1* – 0; *2* – 8; *3* – 10; *4* – 10.5%.

изменения положения некоторых характеристических полос по сравнению с пленкой ППК. С ростом содержания CdS в пленках интенсивности характеристических полос ППК уменьшаются, и они полностью исчезают при содержании CdS > 10.5% в пленках толщиной ~0.2 мкм (рис. 6) и ~70% в пленках толщиной ~1.5 мкм (рис. 5).

ИК-спектры пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм отличаются от спектров пленок ППК и пленок ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм дополнительными широкими полосами в областях 900–1200 и 1330–1490 $см^{-1}$, а также широкой полосой в области 1550–1750 $см^{-1}$ с максимумами при 1575, 1606 и 1685 $см^{-1}$ (рис. 6). Появление этих полос, по-видимому, связано с изменениями, произошедшими в матрице ППК и в частицах CdS при контакте пленок с воздухом после синтеза. Известно, что, с одной стороны, пленки ППК на свету подвергаются фотоокислению и в них могут появляться кислородсодержащие группы C–O, C–O–H и COO– с максимумами в области 1100–1400 $см^{-1}$ [29, 30]. С другой стороны, эта область одновременно является областью колебаний связей атомов серы и кислорода S–O и S=O, входящих в состав различных ионов (например, сульфат-ионов SO_4^{2-}, метабисульфит-ионов $S_2O_5^{2-}$ и других ионов) [15]. В исследуемых пленках ППК–CdS сложная форма ИК-спектров и наложение полос с близкими значениями частот затрудняют однозначную интерпретацию. Можно предположить, что полосы 900–1200 и 1330–1490 $см^{-1}$ являются суперпозицией соответствующих полос ППК и полос, обусловленных появлением связей типа C–O или COO– из-за окисления полимерных цепей ППК и связей S–O и S=O в результате образования наряду с CdS сложных оксидных фаз Cd–S–O (например, сульфата кадмия $CdSO_4$). Также возможно присутствие адсорбированного углерода и групп C–O. Полосы при ~1575 и 1606 $см^{-1}$ (рис. 6) согласно [29] указывают на модификацию структуры замещенного бензольного кольца матрицы ППК из-за потери им симметрии при добавлении CdS в ППК. Полоса при ~1685 $см^{-1}$ (рис. 6) обусловлена валентными колебаниями C=O-связи карбонильной группы в ароматических кислотах [30].

В ИК-спектрах исследованных пленок не обнаружены полосы валентных колебаний гидроксильной группы в области 3100–3700 $см^{-1}$ (рис. 5, 6), что подтверждает отсутствие в них сложных соединений типа C–O–H и Cd–S–O–H. По данным ИК-спектроскопии присутствие гидроксильных групп наблюдалось раньше в пленках CdS и ППК–CdS толщиной ~0.5 мкм, содержащих до 50% CdS [15]. Во всех этих пленках CdS и ППК оставались рентгеноаморфными даже при высоких концентрациях CdS [13, 14].

Известно [31], что для получения изолированных наночастиц CdS определенного размера в растворах используют различные стабилизаторы, на поверхности которых дополнительно наносят амино- $(NH_2)^-$ или карбоксильные $(COOH)^-$-группы для существенного подавления процесса агломерации частиц. Принимая во внимание эти данные и результаты [13, 14], показавшие возможность образования в пленках ППК–CdS разной толщины частиц CdS определенного размера и соответствующей структуры, можно предположить, что химический состав пленок оказывает влияние на формирование частиц определенного размера и структуры. Как следует из данных ИК-спектроскопии, в составе пленок ППК–CdS толщиной ~0.2 и 1.5 мкм отсутствуют гидроксильные группы, ограничивающие рост частиц. В результате этого по данным рентгенодифракционных исследований наблюдается увеличение размеров частиц CdS от ~3 до ~30 нм в пленках толщиной ~0.2 мкм и от ~3 до ~9 нм в пленках толщиной ~1.5 мкм. Такое значительное изменение размеров частиц в пленках толщиной ~0.2 мкм приводит к формированию в них кристаллической структуры вюрцита с преимущественной ориентацией атомных плоскостей параллельно подложке при 10.5% CdS и более, а более медленный рост частиц в пленках толщиной ~1.5 мкм – к образованию СПУ-структуры с преимущественной ориентацией атомных плоскостей параллельно подложке при ~90% CdS. В пленках толщиной ~0.5 и ~1 мкм, в ИК-спектрах которых были обнаружены гидроксильные группы, частицы CdS оставались рентгеноаморфными при всех концентрациях наполнителя [13–15]. Таким образом, проведенные исследования показали важную роль химического состава и толщины пленок в формировании структуры CdS в пленках ППК–CdS. Кристаллические структуры CdS, по-видимому, образуются только в отсутствие гидроксильных групп в пленках.

К такому же выводу приводят результаты [24], когда по данным ИК-спектроскопии до отжига в пленках ППК–Ag толщиной ~0.3 нм присутствовали гидроксильные группы, частицы Ag были рентгеноаморфными. В [32] при получении диоксида титана также показано существенное влияние pH исходного раствора на структуру образующихся соединений: в кислой среде наблюдалось образование кристаллической структуры анатаза, а в нейтральных и щелочных средах – аморфного диоксида титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных рентгенодифракционных исследований нанокомпозитных пленок ППК–CdS показали, что структура полимерной матрицы и наполнителя в таких пленках может существенно изменяться в зависимости от содержания наполнителя и толщины пленок. В пленках ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм при содержании CdS менее 10.5% матрица ППК и наночастицы CdS были рентгеноаморфными, а при содержании CdS ~10.5–13.5% наночастицы CdS имели кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером ОКР ~30 нм и были преимущественно ориентированы плоскостями (001) параллельно плоскости подложки. Отражения CdS в пленках ППК–CdS толщиной ~1.5 мкм отсутствовали на дифрактограммах вплоть до 50% CdS, при содержании CdS 60–80% частицы CdS были рентгеноаморфными, а при ~90% CdS имели дефектную кристаллическую СПУ-структуру с преимущественной ориентацией плоскостей параллельно подложке с размером ОКР ~9 нм. Полимерная матрица во всех этих пленках, за исключением пленки, содержащей 5% CdS, была рентгеноаморфной и при содержании CdS от 30 до 60% – ориентированной.

По данным ИК-спектроскопии в исследованных пленках отсутствуют гидроксильные группы, которые, по-видимому, препятствуют формирование наночастиц CdS с кристаллической структурой.

Для пленок толщиной ~0.2 мкм установлена корреляция наблюдаемых структурных превращений при изменении содержания CdS с полученными ранее зависимостями темновой проводимости и фотопроводимости. Эти данные подтверждают влияние структуры на электрические свойства (темновую проводимость и фотопроводимость) пленок ППК–CdS.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИБХФ РАН (№ 01201253304) и Министерства науки и высшего образования РФ ФЦП ПХФ и МХ РАН (АААА-А19-119101590029-0).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
2. *Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58.
3. *Гусев А.В., Маилян К.А., Пебалк А.В., Рыжиков И.А., Чвалун С.Н.* // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. С. 875.
4. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов // Ред. Трахтенберг Л.И., Мельников М.Я. М.: Техносфера, 2016. С. 175.
5. *Wang Y., Herron N.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 11. P. 7253.
6. *Wang Y., Herron N.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 525.
7. *Ремпель А.А.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. Т. 4. С. 857.
8. *Ворох А.С., Ремпель А.А.* // ДАН. 2007. Т. 413. № 6. С. 743.
9. *Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1472.
10. *Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 3. С. 225.
11. *Junkermeier C.E., Lewis J.P., Bryant G.W.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 12. P. 125323.
12. *Иванова О.П., Криничная Е.П., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.* // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 46.
13. *Иванова О.П., Кривандин А.В., Криничная Е.П., Пирязев А.А., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.* // Российские нанотехнологии 2020. Т. 15. № 6. С. 787.
14. *Иванова О.П., Кривандин А.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1699.
15. *Иванова О.П., Криничная Е.П., Морозов П.В., Завьялов С.А., Журавлева Т.С.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 10.
16. *Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Пивкина А.Н.* // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 560.
17. *Завьялов С.А., Схоунман Й., Пивкина А.Н., Гайнутдинов Р.В.* // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 4. С. 81.
18. *Мисуркин И.А., Титов С.В., Журавлева Т.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 534.
19. *Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П. и др.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75.
20. *Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 5789.
21. *Holder C.F., Schaak R.E.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 7359.
22. *Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H.* // J. Polym. Sci. A. 1986. V. 24. P. 215.
23. *Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. et al.* // Appl. Phys. A. 2013. V. 110. P. 413.
24. *Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V et al.* // Polymer. 2015. V. 71. P. 60.
25. *Князева А.А., Озерин С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н., Завьялов С.А., Кардаш И.Е.* // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1225.
26. *Kuznetsova Yu.V., Rempel A.A., Meyer M., Pipich V., Gerth S., Magerl A.* // J. Cryst. Growth. 2016. V. 447. P. 13.

27. *Penn R.L., Banfield J.F.* // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 969.
28. *Lee E.J.H., Ribeiro C., Longo E., Leite E. R.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 44. P. 20842.
29. *Zhang. J., Huang F., Lin Z.* // Nanoscale. 2010. V. 2. № 1. P. 18.
30. *Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т.* // Высокомолек. соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
31. *Кожевникова Н.С., Демин А.М., Краснов В.П., Ремпель А.А.* // ДАН. 2013. Т. 452. № 1. С. 47.
32. *Ремпель А.А., Валеева А.А.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 12. С. 2163.

Structural Features of Poly(*p*-Xylylene)–Cadmium Sulphide Nanocomposite Films

O. P. Ivanova[1, *], A. V. Krivandin[1], A. A. Piryazev[2], S. A. Zav'yalov[3]

[1]Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, 119334 Russia
[2]Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia
[3]National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia
**e-mail: olga@deom.chph.ras.ru*

The structure and chemical composition of nanocomposite films based on poly(*p*-xylylene) with cadmium sulphide (CdS) as a filler were studied by X-ray diffraction and IR-spectroscopy. The films were synthesized by co-deposition of *p*-xylylene monomer and CdS vapors on quartz and silicon substrates, had a thickness of ~0.2 and ~1.5 μm and contained 5–90 vol. % of CdS. The effect of filler content and film thickness on polymer matrix and filler structure was demonstrated. Differences in the chemical compositions of films with thicknesses of ~0.2 and ~1.5 μm were revealed, caused by their partial oxidation upon contact with air after synthesis. The possible influence of hydroxyl groups on the formation of CdS crystalline structures in films was discussed. A correlation was established between structural transformations upon changes in the CdS content with the previously obtained dependences of dark conductivity and photoconductivity for films with a thickness of ~0.2 μm.

Keywords: polymer nanocomposites, poly(*p*-xylylene), cadmium sulphide, X-ray diffraction, IR-spectroscopy.