

Пленочные нанокompозиты поли-*n*-ксилилен – сульфид кадмия: электропроводность, структура и спектральные свойства

О.П. Иванова¹, А.В. Кривандин¹, С.А. Завьялов²

¹ ИБХФ РАН, 119334 Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д.4.

² НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Россия, г. Москва, пл. Ак. Курчатова, д.1.

Создание композитных материалов с неорганическими включениями в виде полупроводниковых наночастиц является предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и возможностями их практического применения [1]. Возможность регулирования электронных и спектральных свойств в таких композитах путем концентрационных изменений наполнителя делает их перспективными для создания материалов с заданными свойствами. Для стабилизации наночастиц широко используется поли-*n*-ксилилен (ППК), а в качестве наполнителя – сульфид кадмия (CdS), обладающий высокой чувствительностью к воздействию света видимого диапазона.

Исследуемые пленки поли-*n*-ксилилен - сульфид кадмия (ППК-CdS) толщиной ~0.2 мкм с содержанием наполнителя от $C \sim 5$ до 100 об.% CdS были получены методом низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод) при совместном осаждении паров мономера *n*-ксилилена и CdS на кварцевые подложки при температуре жидкого азота.

Исследование электропроводности пленок в зависимости от содержания наполнителя показало ее немонокотный характер изменения с максимальным значением при $C = C_0 \sim 11$ об.% CdS. Величина проводимости была незначительной при содержании наполнителя $C < C_0$ и отличалась примерно на два порядка от проводимости при $C \sim C_0$. Скачкообразное изменение проводимости происходило в узкой области концентраций при значениях, близких к $C \sim C_0$, а при $C > C_0$ наблюдалось уменьшение проводимости более, чем на порядок.

Методом рентгеновской дифракции в больших углах выявлены существенные различия в структурах пленок ППК-CdS с разным содержанием наполнителя, которые связаны с изменениями структуры наночастиц CdS и ППК. Показано, что при $C < 10$ об.% CdS наблюдались только рентгеноаморфные фазы ППК и CdS. При более высоком содержании CdS ($C \sim C_0 \geq 10.5$ об.% CdS) на дифрактограммах отсутствует пик ППК и зарегистрированы только узкие пики, положение которых соответствует дифракционным пикам кристаллической фазы CdS типа вюрцита с размером частиц ~ 25-30 нм. Наибольшую относительную интенсивность имел дифракционный пик CdS (002), что можно объяснить преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки.

Методом АСМ в режиме контактной моды проведено исследование и обнаружена перестройка структуры поверхности пленок с ростом содержания наполнителя: фибриллярная структура ($C < C_0$) переходит фибриллярно-глобулярную ($C \sim C_0$), а потом - в глобулярную ($C > C_0$). Определены изменения характеристик шероховатости (R_q и R_{max}), проведены оценки зависимости распределения глобул матрицы по размерам и установлено, что с увеличением содержания наполнителя CdS происходят немонокотные изменения размеров глобул матрицы с экстремальными значениями при концентрации $C \sim C_0$.

Исследование спектральных свойств показало немонокотный сдвиг спектров оптического поглощения в длинноволновую область с максимумом при $C_0 \sim 11$ об.% CdS с ростом содержания наполнителя,

В спектрах люминесценции пленок наблюдалось присутствие полос собственной молекулярной флуоресценции полимера ППК и примесной люминесценции, соответствующей свечению аномальных стильбеновых звеньев [2], которые образуются в незначительных количествах в ППК при синтезе парациклофана. С ростом содержания наполнителя происходит немонокотное изменение интенсивности полосы примесной люминесценции с минимальным значением при $C \geq C_0 \sim 11$ об.% CdS. Такое затухание флуоресценции, с одной стороны, может быть связано с процессом переноса энергии электронного возбуждения с наночастиц в полимерной слой или с полимера на наночастицы в зависимости от содержания наполнителя, либо с появлением других конкурирующих каналов переноса энергии. С другой стороны, в пленках ППК-CdS помимо флуоресцирующих транс-стильбеновых звеньев, могут образовываться звенья с цис-стильбеновой конфигурацией, которые не обладают флуоресценцией.

Полученные результаты показывают, что в исследуемых пленках ППК-CdS изменения электропроводности и спектральных свойств коррелируют с изменениями структуры CdS и ППК.

1. Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. Российские нанотехнологии, 2006. 1, С. 58-70.
2. Р.Н. Нурмухаметов, С.Н. Дядюшкина и др. Высокомолек.соед. А, 1991, 33, 1525-1529.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304)..