

УДК 541.64, 544.023.522

Е.П. Криничная¹, О.П. Иванова¹,
А.В. Кривандин¹, С.А. Завьялов²,
Т.С. Журавлева¹,

¹ ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва,

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ PbSe НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Интерес к наноструктурированным материалам на основе полимерных матриц из полипараксилилена определяется возможностями их практического применения в сенсорах, катализаторах, солнечных батареях и др. Одним из наиболее перспективных методов получения одномерных наносистем – тонких пленочных покрытий высокой чистоты с регулируемой структурой и функциональными свойствами является твердофазный криохимический синтез [1].

Наноструктурированные композиционные пленки (толщиной ~0.5 мкм) поли-*n*-ксилилен – селенид свинца (ППК–PbSe) с концентрацией наночастиц PbSe ($C \approx 10 \div 50\%$), были получены совместным осаждением в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и паров частиц наполнителя PbSe на охлаждаемые (77 К) жидким азотом подложки ситаллового стекла и монокристаллического кремния с последующей полимеризацией соконденсата при разогреве до комнатной температуры. Концентрации наночастиц PbSe указаны в объемных процентах. С увеличением количества диспергированных наночастиц PbSe от 10% до 50% в объеме полимера цвет полученных нанокомпозитных пленок менялся от оранжевого до темно-коричневого. Для сравнения этим же методом были получены пленки PbSe и ППК.

Морфологические особенности и структура поверхности модифицированных наночастицами PbSe пленок ППК были исследованы методом сканирующей атомно-силовой микроскопии и методом рентгеновской дифракции. Для анализа морфологии, включая двух- и трехмерные характеристики поверхности, использовали микроскоп (СММ-2000, Россия) и специальное программное обеспечение Scan Master. Увеличение процентного содержания диспергированных наночастиц PbSe до 15% в матрице полимера сопровождается заметным изменением размеров и формы элементов надмолекулярной структуры поверхности (рисунок 1,2).

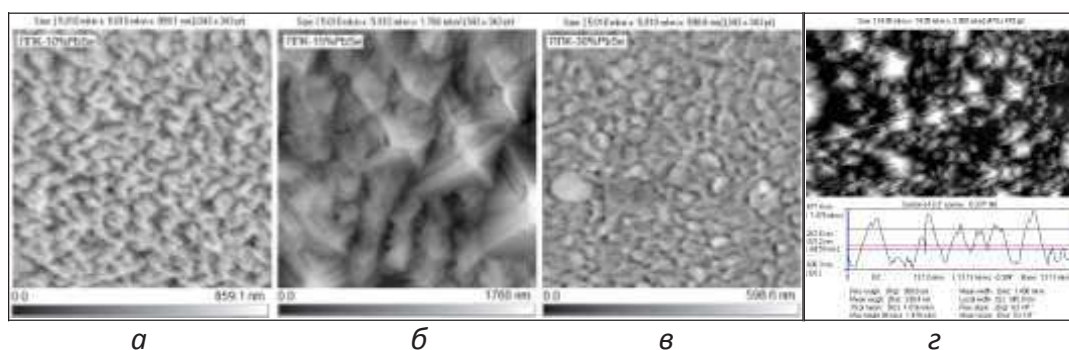


Рисунок 1 – АСМ-изображения рельефа поверхности нанокompозитных пленок, полученных криохимическим методом на подложках из ситалла: *a* – ППК–10%PbSe; *б* – ППК–15%PbSe; *в* – ППК–30%PbSe; *г* – приведен профиль сечения рельефа поверхности для ППК–15%PbSe. Область сканирования: *a*, *б* и *в* – 5×5 мкм.

На АСМ-изображении поверхности ППК–PbSe пленки, сконденсированной на подложке из ситалла (рисунок 1), наблюдается упорядочение структуры приповерхностного активного слоя с образованием периодического рельефа в виде заостренных «пирамид», которые равномерно распределены по всей исследуемой площади.

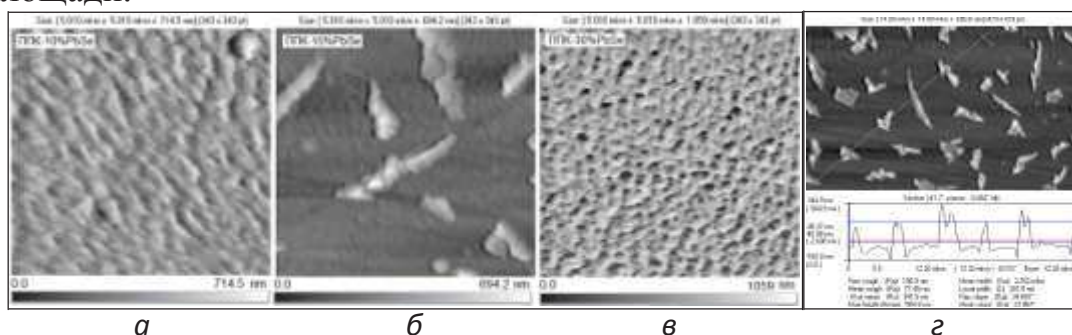


Рисунок 2 – АСМ-изображения рельефа поверхности нанокompозитных пленок, полученных криохимическим методом на кремниевых подложках: *a* – ППК–10%PbSe; *б* – ППК–15%PbSe; *в* – ППК–30%PbSe; *г* – приведен профиль сечения рельефа поверхности для ППК–15%PbSe. Область сканирования: *a*, *б* и *в* – 5×5 мкм.

Важно отметить, что для ППК–PbSe пленки, с той же концентрацией наночастиц PbSe, но полученной на кремниевой подложке, на АСМ-изображении (рисунок 2) отчетливо видны локально упорядоченные, структурные элементы разной формы и разных размеров, распределенные на поверхности уже сформированного слоя и находящиеся на некотором расстоянии друг от друга.

Следовательно, материал подложки, на поверхности которой при разогреве соконденсата одновременно происходят полимеризация *n*-ксилилена с образованием полимера ППК и формирование наночастиц PbSe с последующей их стабилизацией в полимерной матрице, оказывает «организующее» влияние на структурные параметры поверхности нанокompозитных покрытий ППК–PbSe.

С помощью программы Scan Master определены размерные характеристики элементов наноструктур, их форма, построены гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам, получены интегральные кривые гранулометрического состава и вычислены количественные значения среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок. Результаты количественного анализа шероховатости поверхности полимерных пленок ППК–PbSe показали, что формирование наиболее гладкой и однородной поверхности нанокompозитов ППК–PbSe на поверхности подложек происходит при концентрациях PbSe, равной 20 %.

Рентгенодифракционные исследования нанокompозитных плёнок ППК–PbSe проводились на рентгеновском дифрактометре HZG4 по рентгенооптической схеме Брэгга-Брентано (излучение $\text{CuK}\alpha$). Во всех исследованных пленках дифракционный пик PbSe ($2\theta=28.6^\circ$) имеет большую ширину, что указывает на присутствие в пленках ППК–PbSe очень мелкодисперсных кристаллических включений PbSe, или низкоупорядоченных (аморфных) образований. Оценка среднего размера таких включений дает значения $1.5\div 2$ нм.

На основании полученных результатов, показано, что введение модифицирующих добавок PbSe различной концентрации в процессе синтеза позволяет добиться их равномерного распределения в поли-*n*-ксилиеновой матрице и синтезировать качественные, с хорошей адгезией, пленочные покрытия высокой чистоты с регулируемой структурой и функциональными свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304) и поддержана РФФИ (грант №18-03-00582).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун. ГПП синтез поли-*n*-ксилилен -металл (полупроводник) нанокompозиционных материалов для химических сенсоров // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58–70.
УДК 621. 355. 9