



**КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ
ПЛЕНОК ПОЛИ-(P-КСИЛИЛЕН) – СЕЛЕНИД ЦИНКА**

Криничная Е.П.¹, Иванова О.П.¹, Завьялов С.А.², Журавлева Т.С.¹

¹ *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

E-mail: elkrina@mail.ru

В настоящее время синтез и исследование свойств наноструктурированных композиционных материалов является предметом повышенного интереса исследователей в связи с перспективами их практического использования в области фотовольтаики, сенсорики, опто– и микроэлектроники. При создании полимерных нанокompозитов в качестве наполнителя интенсивно используются полупроводниковые и металлические наночастицы [1-6], введение которых в полимерную матрицу позволяет получать тонкопленочные композиционные покрытия с требуемыми физико-химическими свойствами. Одним из способов создания композиционных материалов является метод твердофазного криохимического синтеза [7], с помощью которого можно получать химически чистые нанокompозитные пленки с регулируемой концентрацией наполнителя и с заданными морфологическими характеристиками и свойствами.

Задачи:

1. Разработка оптимальных условий синтеза нанокompозитных пленок на основе поли-*n*-ксилиеновой матрицы (ППК) и селенида цинка ZnSe.
2. Исследование влияния концентрации наночастиц ZnSe ($C_{\text{ZnSe}} = 6 \div 30$ об.%) на структуру и морфологию поверхности нанокompозитных пленок методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Оборудование:

1. Лабораторная установка для криохимического синтеза нанокompозитных пленок.
2. Сканирующий мульти-микроскоп СММ–2000 (кантилеверы марки MSCT–AUNW фирмы VEECO, длина 200 мкм, жесткость 0.02 Нм⁻¹, радиус закругления иглы ~4 нм). Для обработки экспериментальных результатов было использовано специальное программное обеспечение (Scan Master) для морфологического анализа объектов изображения в АСМ, включая двух- и трехмерные характеристики поверхности.

Криохимический синтез нанокомпозитов ППК-ZnSe

Тонкие нанокомпозитные пленки ППК–6 об.%ZnSe, ППК–10 об.%ZnSe, ППК–15 об.%ZnSe, ППК–30 об.%ZnSe и пленки чистого ZnSe толщиной $d \sim 500$ нм синтезировали совместной конденсацией паров мономера (*n*-ксилилена) и ZnSe на поверхности подложек из ситалла (размер 5 x 8 мм) в вакуумных условиях ($10^{-6} \div 10^{-7}$ мм рт. ст.) (рис. 1 и 2) [7]. В качестве исходного вещества полимерной матрицы использовали *n*-циклофан. Пары мономера *n*-ксилилена получали сублимацией *n*-циклофана (температура сублимации 120°C) с последующим их пиролизом в камере при 650°C. Поток наночастиц ZnSe создавали испарением селенида цинка из танталовой лодочки, нагреваемой переменным электрическим током. Изменением величины тока варьировали концентрацию наночастиц ZnSe в потоке, а, следовательно, и процентное содержание ZnSe в пленке. Сокоонденсацию паров мономера (*n*-ксилилена) и ZnSe проводили в реакторе при остаточном давлении 10^{-6} Торр на охлаждаемые до температуры жидкого азота подложки с последующей полимеризацией сокоонденсата при разогреве до комнатной температуры. В результате полимеризации поли-*n*-ксилиеновой матрицы, агрегации и роста кластеров наночастиц ZnSe, самоорганизации синтезированной системы ППК–ZnSe формировались сплошные, с хорошей адгезией к подложке пленки, содержащие наночастицы ZnSe.

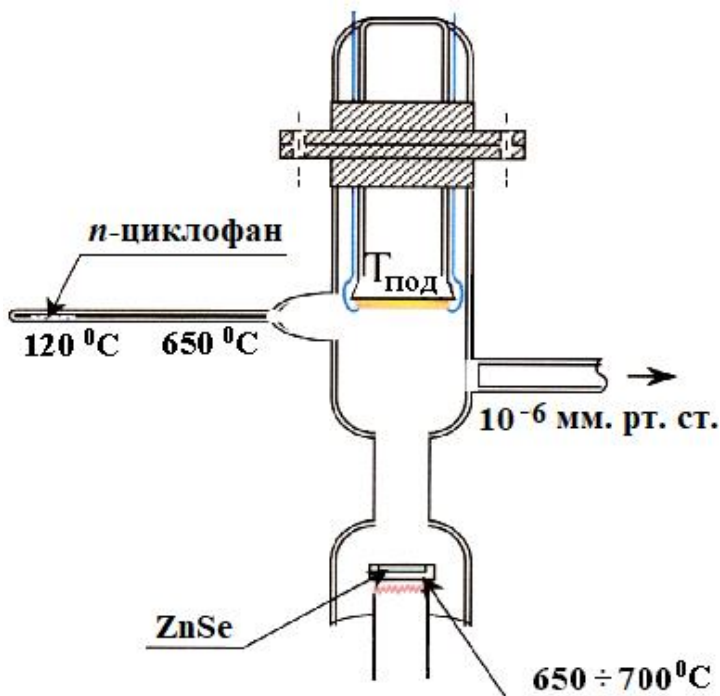


Рис. 1. Схематическое изображение установки для синтеза нанокомпозитных пленок ППК–ZnSe с регулируемой концентрацией наночастиц ZnSe.

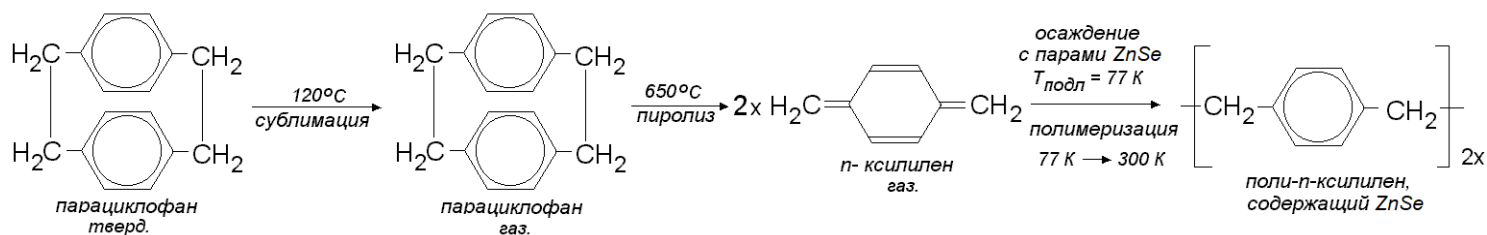


Рис. 2. Структурная схема синтеза нанокомпозитных пленок ППК–ZnSe.

Внешний вид поверхности и изменение цвета синтезированных нанокомпозитных пленок ППК–ZnSe в зависимости от процентного содержания диспергированных наночастиц ZnSe в объеме полимера представлены на рис. 3.

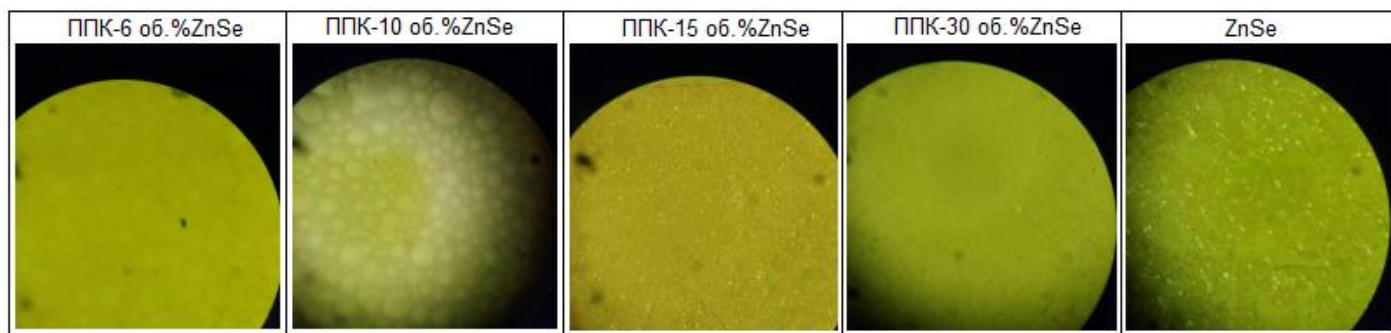


Рис. 3. Оптические микрофотографии поверхности нанокomпозитных пленок ППК–ZnSe и чистой пленки ZnSe, полученных твердофазным криохимическим синтезом. Толщина пленок ~ 500 нм. Материал подложки: ситалл.

АСМ-исследования нанокomпозитных пленок ППК-ZnSe

Методом АСМ были проведены количественные исследования наноразмерных структур в приповерхностной области нанокomпозитных пленок ППК–ZnSe и пленки ZnSe.

Особенности формирования структуры активного слоя поверхности полученных нанокomпозитных пленок ППК–ZnSe с разной концентрацией селенида цинка ($C_{\text{ZnSe}}=6, 10, 15$ и 30 об.%), представленные на микрофотографиях (рис. 4 и 5), свидетельствуют о наблюдаемых различиях в наноструктуре и шероховатости поверхности пленок по мере увеличения процентного содержания диспергированных наночастиц ZnSe в объеме поли-*n*-ксилиленовой матрицы.

При концентрации наночастиц ZnSe ($C_{\text{ZnSe}}=6$ об.%) (рис. 4, а) на АСМ-изображении композитной пленки видны элементы структурной организации в виде наноглобул с характерными размерами $\sim 60 \div 250$ нм, равномерно распределенные по всей исследуемой поверхности. Наноглобулы в основном состоят из аморфной фазы, так как на кадре отсутствуют четкие очертания их границ, характерные для упорядоченных структур.

При увеличении количества наночастиц ZnSe в объеме пленке до $C_{\text{ZnSe}}=10$ об.% наблюдается укрупнение частиц поверхностного слоя, образуются агрегаты из наноглобул ($\sim 60 \div 200$ нм) (рис. 4, б), выступающие на поверхности пленки в виде сферических сегментов. Изменения поверхностного слоя в нанокomпозитной пленке ППК–10 об.%ZnSe обусловлены формированием более плотных областей с упорядоченной структурой.

На поверхности пленки ППК–15 об.%ZnSe (рис. 4, в) помимо небольшого количества полусферолитов (шаровых сегментов) с латеральными размерами от 300 до 400 нм и высотой $h \sim 300$ нм видны крупные включения, прорастающие на поверхности пленки в виде «нанокристаллических» образований ($h \leq 1$ мкм), что приводит к увеличению высоты рельефа поверхности и, соответственно, увеличению шероховатости покрытия. Наблюдаемое увеличение размеров и изменение формы объектов приповерхностного слоя пленки ППК–15 об.%ZnSe свидетельствует об образовании в покрытии элементов структурной организации с зачатками кристаллической фазы.

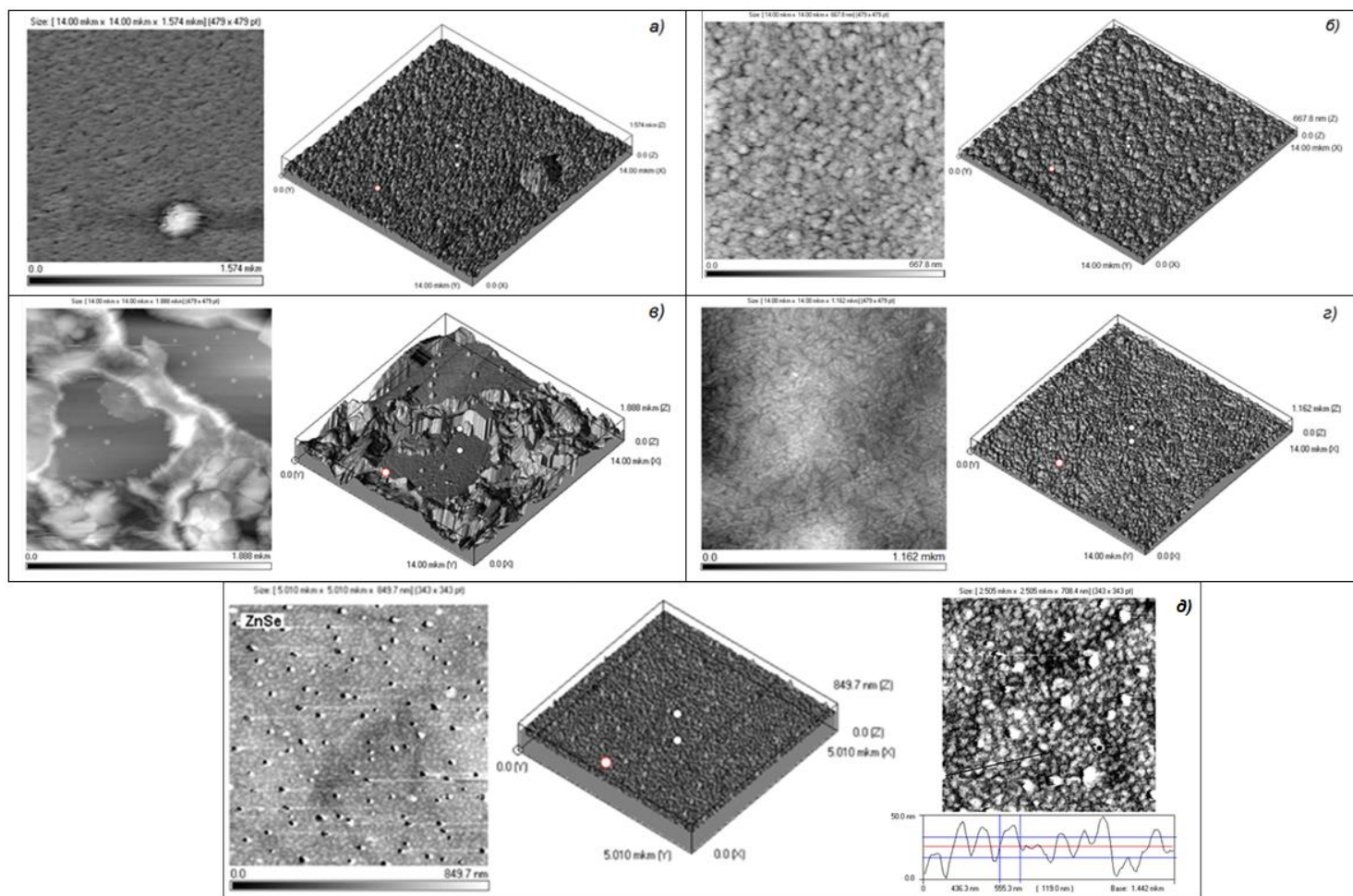


Рис. 4. АСМ–микрофотографии 2D– и 3D–изображений рельефа поверхности нанокomпозитных пленок, полученных криохимическим синтезом на подложках из ситалла: а) ППК–6 об.%ZnSe, б) ППК–10 об.%ZnSe, в) ППК–15 об.% ZnSe, з) ППК–30 об.%ZnSe и д) ZnSe (приведен профиль сечения рельефа поверхности). Области сканирования: а), б), в) и з) – 14.00 × 14.00 мкм и д) – 5.010 × 5.010 и 2.5 × 2.5 мкм.

При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц $C_{\text{ZnSe}} = 30$ об.%ZnSe в объеме поли-*n*-силиленовой матрицы степень упорядоченности структуры покрытия возрастает: (1) происходит образование периодического рельефа в виде крупных полусферических или слегка вытянутых наноглобул (с размерами $\sim 130 \div 400$ нм) (рис. 4, з); (2) в покрытии формируется стержневая («столбчатая») морфология, хорошо видимая на 3D–изображении АСМ (рис. 5). Сформированные и хорошо ограниченные структурные элементы в виде параллельных наностержней с характерным диаметром порядка $200 \div 350$ нм и высотой $750 \div 950$ нм ориентированы по нормали к поверхности подложки.

Из АСМ–изображений рельефа поверхности и профиля сечения чистой пленки ZnSe (рис. 4, д) отчетливо видны плотные сферические наноструктуры в виде глобул с характерными размерами в интервале $25 \div 150$ нм.

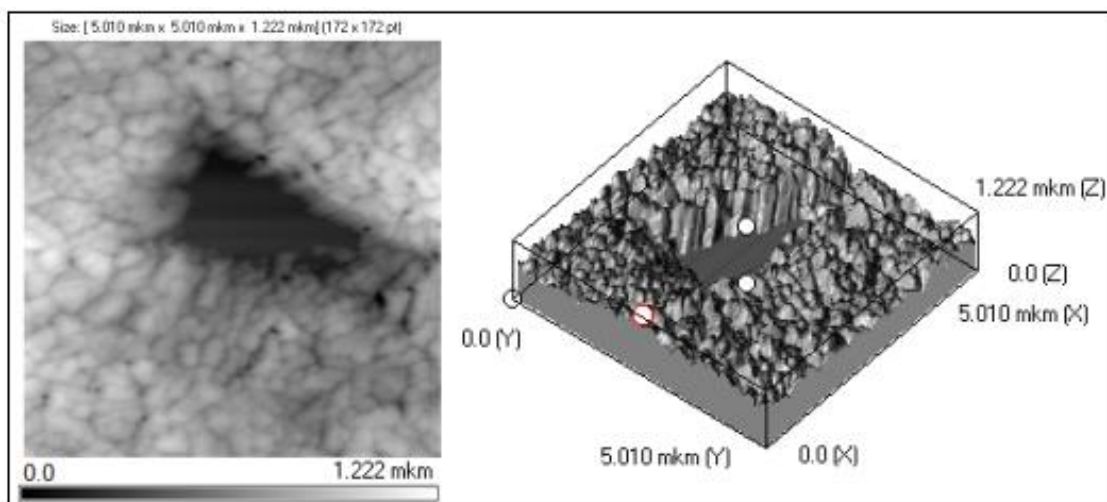


Рис. 5. АСМ–микрофотографии 2D– и 3D–изображений рельефа поверхности нанокompозитной пленки ППК–30об.%ZnSe, полученной криохимическим синтезом на подложке из ситалла. Область сканирования: 5.010×5.010 мкм.

Для характеристики размеров нанобъектов, образующих поверхность пленок, с помощью программы Scan Master были получены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для пленок ППК–6 об.%ZnSe, ППК–10 об.%ZnSe, ППК – 15 об.%ZnSe, ППК–30 об.%ZnSe и ZnSe (рис. 6). Согласно гистограмме дифференциального распределения частиц по размерам, процесс формирования покрытий сопровождается увеличением размеров частиц в приповерхностном слое в зависимости от процентного содержания наночастиц ZnSe в полимерной матрице.

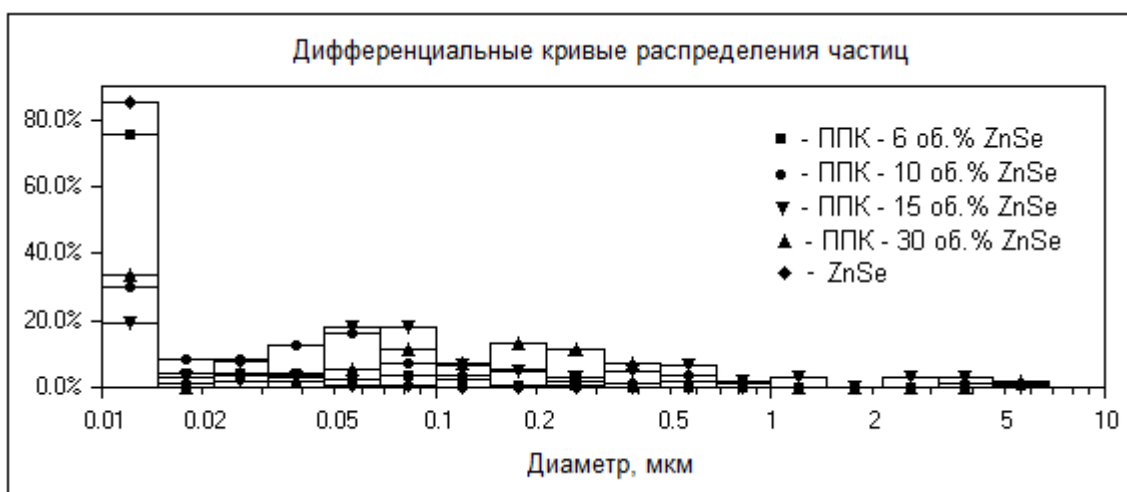


Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения частиц нанокompозитных пленок: ППК–6 об.%ZnSe, ППК–10 об.%ZnSe, ППК–15 об.%ZnSe, ППК–30 об.%ZnSe и пленки чистого ZnSe. Материал подложки: ситалл. Область сканирования: 5.010×5.010 мкм.

Из полученных значений среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_q) и разброса высот в кадре (R_{max}) нанокompозитных пленок ППК–ZnSe (Табл.) следует, что

концентрация $C_{\text{ZnSe}} = 15$ об.% является критической для модификации поли- n -ксилиленовых пленок неорганическими наночастицами ZnSe. Наблюдаемое увеличение R_q для пленки ППК–15 об.%ZnSe свидетельствует о наноструктурировании покрытия, а рост значения параметра R_{max} – о наличии перепадов рельефа поверхности.

Таблица. Значения среднеквадратичной шероховатости (R_q) поверхности и разброса высот в кадре (R_{max}) нанокомпозитных пленок ППК–ZnSe и пленок чистого ZnSe, полученных криохимическим методом на подложках из ситалла. Область сканирования: 5.010×5.010 мкм. Толщина пленок $d \sim 500$ нм. Концентрация наночастиц ZnSe дана в объемных %.

Наименование покрытия	Среднеквадратичная шероховатость, R_q , нм	Разброс высот в кадре, R_{max} , нм
ППК–6 %ZnSe	71.87	511.4
ППК–10 %ZnSe	73.63	521.7
ППК–15 %ZnSe	116.4	741.3
ППК–30 %ZnSe	82.70	571.0
ZnSe	32.07	533.9

Заключение

Методом твердофазного криохимического синтеза получены сплошные наноструктурированные композитные пленки на основе поли- n -ксилиленовой матрицы и наночастиц ZnSe на подложках из ситалла и исследованы их структурные свойства. АСМ–данные позволяют предположить, что наноразмерные частицы ZnSe при совместной конденсации мономера n -ксилилена инициируют свободно радикальную полимеризацию поли- n -ксилиленовой матрицы при нагревании подложки от 77 К до 300 К с образованием поверхностной структуры (глобулярная и стержневая), тип которой определяется концентрацией наночастиц ZnSe в объеме полимерной матрицы. Полученные ППК–ZnSe пленки являются перспективными для дальнейшего изучения их структурных, электрофизических и оптоэлектронных свойств. Результаты исследования могут быть использованы для разработки новых наноструктурированных композиционных материалов.

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

Список литературы

- [1] Л.И. Трахтенберг, Г.Н. Герасимов др. // *Журн. физ. химии*. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
- [2] S.A. Zavyalov, E.I. Grigoriev, et al. // *Int. J. of Nanoscience*. 2005. V. 4. № 1. P. 149.
- [3] Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов др. // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58.
- [4] Е.П. Криничная, О.П. Иванова и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012, № 1, С. 28.
- [5] О.П. Иванова, Е.П. Криничная и др. // *Российские нанотехнологии*, 2017, Т. 12, № 11-12, С. 46.
- [6] С.А. Завьялов, Е.П. Криничная и др. // *Российские нанотехнологии*, 2018, Т. 13, № 3-4, С. 6.
- [7] S. Zavyalov, A. Pivkina, and J. Schoonman. *Solid State Ionics*, 2002, V. 147, P. 415.