

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 541.64, 539.26

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН–СУЛЬФИД КАДМИЯ НА ИХ СТРУКТУРУ

© 2020 г. О. П. Иванова^{1,*}, А. В. Кривандин¹, Е. П. Криничная¹, А. А. Пирязев²,
С. А. Завьялов³, Т. С. Журавлева^{1,**}

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

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: olga@deom.chph.ras.ru

**E-mail: zhur@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 14.08.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 06.09.2020 г.

Методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры пленок нанокomпозитов поли-*n*-ксилилен–сульфид кадмия (ППК–CdS) разной толщины (~0.2, ~0.5 и ~1 мкм) в широком интервале концентраций CdS, а также структура однокомпонентных пленок CdS и ППК разной толщины. Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца и монокристаллического кремния. Результаты исследования показывают, что наночастицы CdS в пленках ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм при концентрациях наполнителя $C \sim 10.5–13.5$ об. % и в пленке CdS такой же толщины имеют кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером областей когерентного рассеяния ~30 нм в пленках ППК–CdS и ~60 нм в пленке CdS. Для пленок нанокomпозитов толщиной ~0.2 мкм ($C \sim 8$ об. %), ~0.5 и ~1 мкм ($C \sim 5–90$ об. %), а также для пленки CdS толщиной ~1 мкм на дифрактограммах наблюдались только диффузные дифракционные максимумы, на основании чего сделан вывод, что наночастицы CdS в этих пленках имеют аморфную или дефектную кристаллическую структуру и размер ~1–3 нм. Матрица ППК во всех исследованных нанокomпозитных пленках имела низкоупорядоченную (аморфную) структуру, как в однокомпонентной пленке этого полимера толщиной ~0.5 мкм.

DOI: 10.1134/S1992722320060102

ВВЕДЕНИЕ

В современных исследованиях по созданию новых функциональных материалов с заданными свойствами значительный интерес проявляется к пленочным нанокomпозитам (НК), в которых полимерная матрица содержит неорганические включения в виде металлических или полупроводниковых наночастиц (НЧ) [1–3]. Возможность сочетания в одном материале разных компонент формирует его структурные особенности, которые определяют уникальные физико-химические свойства такого материала. Основными факторами, определяющими структурную организацию и функциональные характеристики НК, являются индивидуальные свойства НЧ наполнителя, а также их взаимодействия между собой и с полимерной матрицей. В связи с этим для понимания и объяснения наблюдаемых свойств НК необходимо установление их связи со структурой

и технологией синтеза [4]. Для пленочных НК с разными наполнителями в качестве полимерной матрицы, стабилизирующей размер частиц наполнителя, широко используется поли-*n*-ксилилен (ППК) [5–9]. Добавление полупроводниковых НЧ CdS в матрицу ППК оказывает влияние на кинетику полимеризации и процессы структурообразования [8] как самой полимерной матрицы, так и НЧ, что в конечном итоге определяет свойства НК.

Настоящая работа продолжает серию публикаций [9–12], в которых проведены исследования спектральных свойств (оптические и ИК-спектры поглощения), морфологии поверхности (метод атомно-силовой микроскопии (АСМ)), темновой и фотопроводимости пленок нанокomпозитов ППК–CdS толщиной ~0.2, 0.5 и 1 мкм с разным содержанием наполнителя CdS. В этих работах были обнаружены немонотонные сдвиги

спектров оптического поглощения в длинноволновую область [9] и изменения величины проводимости при увеличении содержания наполнителя [10, 11] с максимальным значением при некоторой критической концентрации C_0 , характерной для каждой толщины пленок [9], появление дополнительных полос в ИК-спектрах, обусловленных образованием сложных соединений [12]. В настоящей работе методом рентгеновской дифракции проведены исследования структуры пленок нанокomпозитов ППК—CdS разной толщины в зависимости от содержания наполнителя. Полученные результаты дали возможность проследить за изменениями структуры матрицы ППК и НЧ CdS, выявить закономерности структурных изменений НЧ, обусловленные взаимным влиянием матрицы и наполнителя, провести оценки размеров НЧ, выяснить роль толщины пленок и концентрации наполнителя при этих изменениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок нанокomпозитов ППК—CdS толщиной ~0.2, 0.5 и 1 мкм с разным содержанием наполнителя проводили методом твердофазного криохимического синтеза путем совместного осаждения в вакууме паров мономера *n*-ксилилена и паров наполнителя CdS на охлаждаемые жидким азотом полированные кварцевые и монокристаллические (ориентация (100)) кремниевые подложки (температура подложек 77 К) с последующей полимеризацией соконденсата при разогреве до комнатной температуры. Поток мономера получали сублимацией циклического димера *n*-ксилилена ([2,2]парациклофана, Daisan Kasei Co, LTD, Tokyo, Japan) при температуре ~120°C с последующим пиролизом при ~650°C. Для получения потока частиц наполнителя CdS использовали термическое испарение порошка CdS (Sigma-Aldrich) в танталовой лодочке под действием электрического тока. Содержание CdS в НК-пленке задавали температурой испарителя (масса навески CdS и время испарения были постоянными). При последующем разогреве образовавшегося соконденсата до комнатной температуры в нем одновременно происходили процессы полимеризации мономеров *n*-ксилилена с образованием полимера ППК и формирования НЧ CdS с последующей их стабилизацией в полимерной матрице. Подробное описание установки и процесса криохимического синтеза опубликовано в [13, 14]. Пленки ППК—CdS толщиной ~0.2 мкм получены на кварцевых подложках, а пленки ППК—CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм — на кремниевых подложках. Концентрацию наполнителя CdS в пленках определяли методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Perkin-Elmer 503. Ниже для пленок указаны объем-

ные проценты содержания CdS. Толщины пленок НК измеряли методом АСМ [14].

Исследования структуры пленок методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре с оптической фокусировкой рентгеновского пучка и координатным детектором (излучение CuK_{α}). Описание дифрактометра приведено в [15]. Интенсивность рентгеновского рассеяния измеряли на отражение при падении рентгеновского пучка на образцы под углом ~5° и установке детектора с наклоном в сторону образца ~20°. Расстояние образец—детектор ~75 мм, ширина рентгеновского пучка в плоскости образца и ширина окна детектора — 4 мм. Калибровку детектора проводили по дифракционным линиям поликристаллического корунда и поли-(3-гидроксипропирилата). Из экспериментальных интенсивностей рассеяния пленками вычитали интенсивность фонового рассеяния, измеренную с соответствующими подложками без пленок. На дифрактометре с координатным детектором также проводили исследование на просвет толстых (~2 мкм) пленок ППК без подложек.

С целью определения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) для пленок с кристаллической структурой проводили измерения профилей дифракционных линий в геометрии Брэгга—Брентано на модернизированном дифрактометре HZG4 (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего пучка (излучение CuK_{α}). Средние размеры ОКР рассчитывали по формуле Селякова—Шеррера:

$$L_{hkl} = \lambda / (b_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}),$$

где L_{hkl} — средний размер ОКР в направлении, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям (hkl), λ — длина волны рентгеновского излучения, b_{hkl} и θ_{hkl} — интегральная ширина (отношение интегральной интенсивности к интенсивности в максимуме, выраженное в радианах в шкале 2θ), исправленная на инструментальное уширение, и половина угла рассеяния для дифракционной линии (hkl) соответственно. Для поправки на инструментальное уширение дифракционных линий использовали дифракционную линию поликристаллического корунда (012). С целью сравнения структуры пленок, полученных на разных подложках, однокомпонентные пленки ППК и CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм были исследованы на кремниевых и кварцевых подложках. Полученные результаты существенно не различались. Дифрактограммы пленок, представленные на рис. 1–5, во избежание их наложения произвольно смещены вдоль оси ординат.

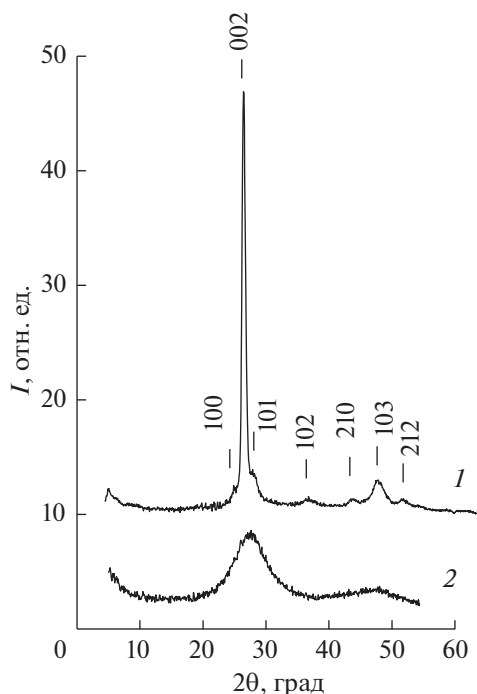


Рис. 1. Дифрактограммы пленок CdS толщиной ~0.2 мкм (1) и ~1 мкм (2). Экспериментальная интенсивность дифрактограммы 2 увеличена в 3 раза.

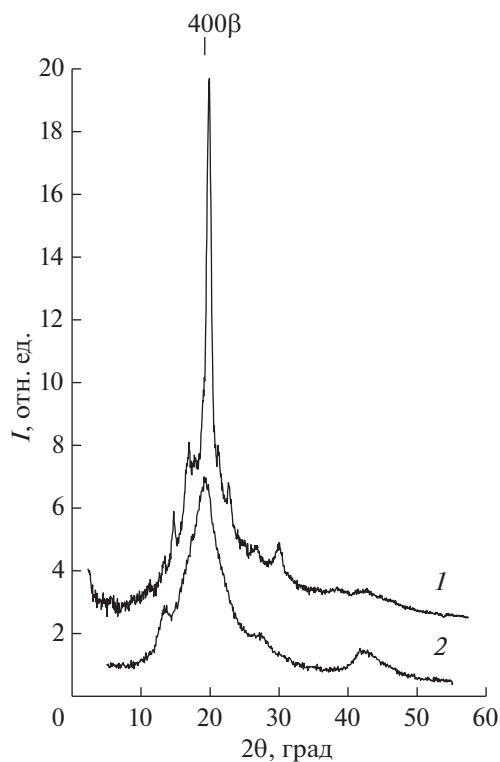


Рис. 2. Дифрактограммы пленок ППК толщиной ~2 мкм (1) и ~0.5 мкм (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения структуры пленок нанокompозитов ППК–CdS разной толщины в зависимости от содержания наполнителя предварительно были получены дифрактограммы пленок CdS и ППК разной толщины.

Пленки CdS. На дифрактограмме пленки CdS толщиной ~0.2 мкм присутствует ряд дифракционных пиков (рис. 1, кривая 1), которые свидетельствуют о кристаллической структуре этой пленки. Известны две кристаллические модификации CdS: α-модификация со структурой типа вюрцита и β-модификация со структурой типа сфалерита [17–19]. Положение дифракционных пиков для пленки CdS (рис. 1, кривая 1) показывает, что CdS в этой пленке имеет структуру типа вюрцита. На рис. 1 указаны индексы дифракции, соответствующие такой структуре. При оценке среднего размера ОКР в этой пленке, проведенной по ширине наиболее интенсивного дифракционного пика (002), получено значение $L_{hkl} \sim 60$ нм. Отметим, что интенсивность пика (002) по сравнению с другими пиками дифрактограммы (рис. 1, кривая 1) намного выше, чем на порошковых дифрактограммах CdS со структурой вюрцита, что особенно ярко выражено при сравнении с пиками (100) и (101). Такую высокую интенсивность пика (002) можно объяснить преимущественной ориентацией ОКР в пленке, при которой кристаллографические плоскости (001) параллельны плоскости подложки. Увеличение относительной интенсивности пика (002) возможно также, если размер ОКР в направлении, перпендикулярном плоскостям (001), значительно больше размеров в других кристаллографических направлениях. Однако, судя по ширине дифракционных пиков (рис. 1, кривая 1), эта причина в данном случае не является определяющей.

Совершенно другая дифрактограмма с двумя очень широкими (диффузными) пиками при $2\theta \sim 27.8^\circ$ и $\sim 48^\circ$ получена для пленки CdS толщиной ~1 мкм (рис. 1, кривая 2). Как известно, уширение дифракционных пиков может быть вызвано как нарушением дальнего порядка в расположении атомов, так и малыми размерами ОКР. Разделить вклад этих двух факторов для такой дифрактограммы, как на рис. 1 (кривая 2), навряд ли возможно. Дифрактограммы с подобными диффузными пиками характерны для аморфных веществ, в которых существует только ближний порядок в расположении атомов (уширение дифракционных пиков в этом случае вызвано низкой упорядоченностью атомов, а не малыми размерами ОКР). Но можно ожидать, что и для кристаллических НЧ очень малого размера возможны подобные дифракционные картины при очень сильном уширении и слиянии дифракционных пиков, присущих их кристаллической

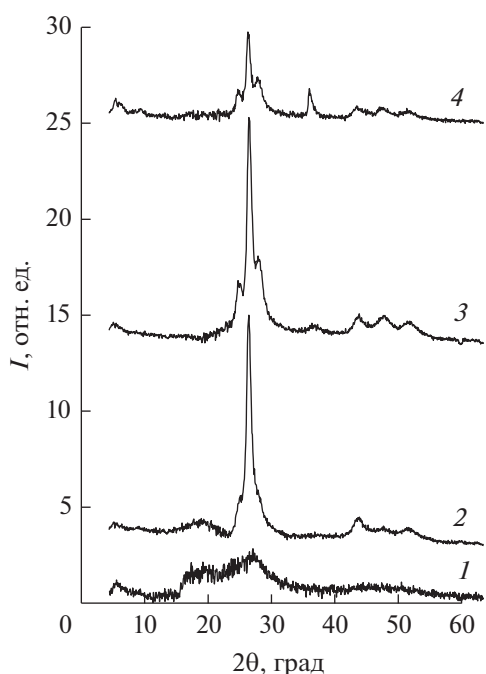


Рис. 3. Дифрактограммы пленок наноконкомпозитов ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм с разной концентрацией наполнителя CdS: 1 – 8, 2 – 10.5, 3 – 11, 4 – 13.5 об. %. Экспериментальная интенсивность дифрактограммы 1 увеличена в 2.5 раза.

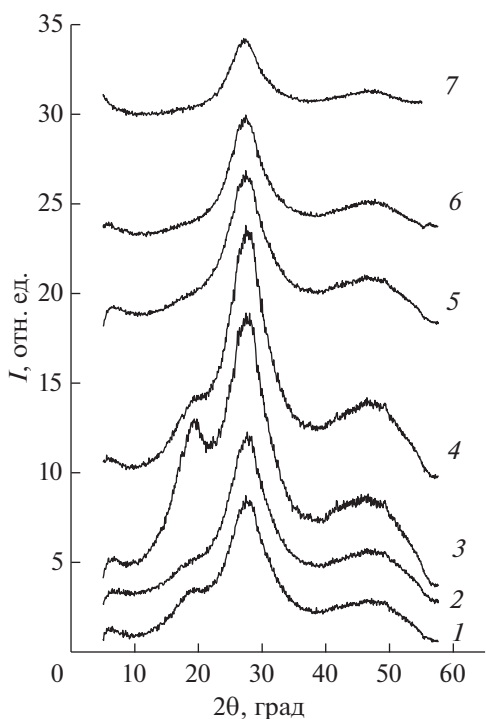


Рис. 4. Дифрактограммы пленок наноконкомпозитов ППК–CdS толщиной ~ 0.5 мкм с разной концентрацией наполнителя CdS: 1 – 5, 2 – 7, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 30, 6 – 50, 7 – 90 об. %.

структуре. Это подтверждается расчетами дифракционной картины для сферических частиц CdS с кристаллической структурой вюрцита [16]: при размере частиц ~ 1 нм дифракционная картина подобна дифрактограмме, приведенной на рис. 1 (кривая 2). Однако представляется маловероятным, чтобы НЧ CdS столь малого размера имели неискаженную кристаллическую структуру.

Рентгенодифракционные исследования наноструктурированного CdS проводили во многих работах [18–26], но до сих пор нет единого мнения о структуре НЧ CdS, размер которых меньше ~ 10 нм. В [19–21] была предложена модель дефектной кристаллической структуры НЧ CdS с нарушениями периодичности в укладке атомных слоев – структура со случайной плотнейшей упаковкой атомов (СПУ-структура), которая находится в хорошем согласии с экспериментальными дифрактограммами НЧ CdS при их размере от 3 до 9 нм [19, 21]. Наночастицы CdS размером меньше 3 нм, согласно [19], имеют аморфную структуру. Это утверждение основано на данных по молекулярно-динамическим расчетам структуры НЧ CdS диаметром около 2 нм [27]. Его экспериментальных подтверждений, по-видимому, получено не было. Не исключено, что НЧ CdS столь малого размера могут иметь не истинно аморфную, а некую дефектную кристаллическую структуру (например, СПУ-структуру).

Учитывая сказанное выше, можно полагать, что НЧ CdS в пленке толщиной ~ 1 мкм (рис. 1, кривая 2) скорее всего имеют либо аморфную структуру, либо дефектную кристаллическую структуру и размер ~ 1 –3 нм.

Пленки ППК. Исследования структуры пленок ППК, синтезированных методом пиролитической полимеризации [28–34], показали, что они состоят из аморфных областей и кристаллитов, которые могут находиться в двух полиморфных модификациях (α - и β -формы). Для кристаллической α -формы (моноклинная элементарная ячейка, $a = 0.592$, $b = 1.064$, $c = 0.655$ нм, $\beta = 134.7^\circ$ [30]) характерны интенсивный дифракционный пик (020) при $2\theta \sim 16.67^\circ$ и пик (110) при $2\theta \sim 22.73^\circ$, для β -формы (гексагональная элементарная ячейка, $a = 2.052$, $c = 0.658$ нм [30]) – интенсивный пик (400) при $2\theta \sim 19.99^\circ$ (значения 2θ рассчитаны по параметрам элементарных ячеек, приведенным в [30]). Степень кристалличности пленки и соотношение содержащихся в ней кристаллических α - и β -форм определяются условиями синтеза.

На рис. 2 приведены дифрактограммы пленок ППК толщиной ~ 2 мкм (кривая 1) и ~ 0.5 мкм (кривая 2). На дифрактограмме пленки толщиной ~ 2 мкм виден ряд сравнительно узких пиков (рис. 2, кривая 1), свидетельствующих о значи-

тельном количестве кристаллических составляющих в этой пленке. Эти пики накладываются на диффузную интенсивность рассеяния с широким максимумом при $2\theta \sim 20^\circ$, обусловленную аморфной фазой полимера. Похожие дифрактограммы пленок ППК, полученные осаждением при низких температурах, представлены в [28–30]. Судя по тому, что наиболее интенсивный дифракционный пик для исследованной пленки ППК зарегистрирован при $2\theta \sim 19.9^\circ$ (рис. 2, кривая 1), можно говорить, что ее кристаллическая составляющая в основном представлена β -формой этого полимера.

Для пленки ППК толщиной ~ 0.5 мкм наблюдаются четыре широких дифракционных пика: основной пик, имеющий наибольшую интенсивность, с максимумом при $2\theta \sim 19.4^\circ$, примыкающие к нему два пика низкой интенсивности при $2\theta \sim 13.5^\circ$ и 27.1° и пик средней интенсивности при $2\theta \sim 42.5^\circ$ (рис. 2, кривая 2). О похожих дифрактограммах пленок ППК, полученных методом напыления, сообщалось в [30]. Положение и форма основного дифракционного пика при $2\theta \sim 19.4^\circ$ (рис. 2, кривая 2) позволяют заключить, что исследованная пленка ППК толщиной ~ 0.5 мкм, по-видимому, имеет в основном аморфную структуру и, возможно, содержит небольшое количество несовершенной кристаллической β -формы. Отметим, что авторы [31, 34] объяснили происхождение похожего дифракционного пика перекрытием пиков (020) и (110) α -формы с пиком (400) β -формы ППК.

О происхождении дифракционных пиков при 13.5° и 27.1° (рис. 2, кривая 2) трудно сказать что-либо определенное. Аналогичные дифракционные пики наблюдали в [30], причем при некоторых условиях синтеза пленок ППК их интенсивность даже превосходила интенсивность пика при $2\theta \sim 20^\circ$. Возможно, появление этих пиков обусловлено формированием в пленке низкомолекулярных соединений (циклических олигомеров) [30, 33].

Пленки ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм. Получены дифрактограммы пленок ППК–CdS толщиной ~ 0.2 мкм с содержанием наполнителя $C \sim 5, 8, 10, 10.5, 11$ и 13.5% . Для пленок, содержащих 5, 8 и 10% CdS, дифракционных пиков, присущих кристаллическим фазам ППК или CdS, зарегистрировано не было. На рис. 3 приведена дифрактограмма, полученная для пленки с содержанием CdS 8% (кривая 1). Несмотря на то что интенсивность рентгеновского рассеяния для этой пленки очень низкая, на ее дифрактограмме выявляются широкие пики с максимумами при $2\theta \sim 17^\circ$ – 20° , 27° и 45° – 48° . Сравнение дифрактограммы этой пленки (рис. 3, кривая 1) с дифрактограммами пленок ППК (рис. 2, кривая 2) и CdS (рис. 1, кривая 2) позволяет заключить, что пленка ППК–

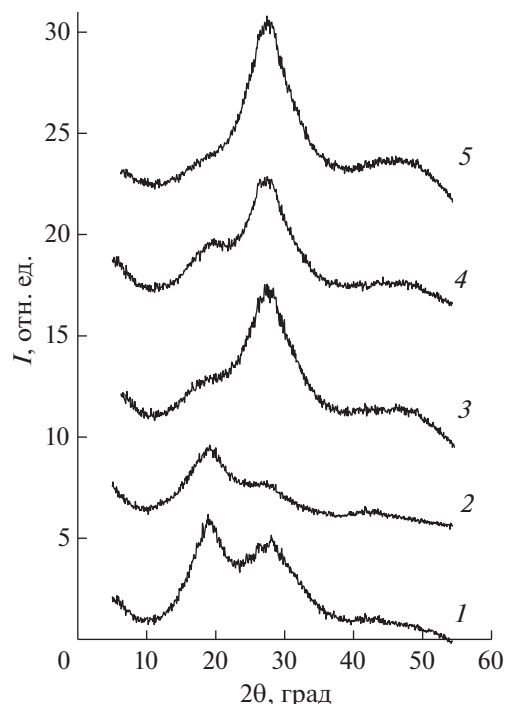


Рис. 5. Дифрактограммы пленок нанокompозитов ППК–CdS толщиной ~ 1 мкм с разной концентрацией наполнителя CdS: 1 – 8, 2 – 12, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 50 об. %.

8% CdS состоит из низкоупорядоченных фаз ППК и CdS, вторая из которых представлена НЧ CdS размером от ~ 1 до 3 нм. Как отмечалось выше, определить точно размер таких НЧ на основании дифракционных данных невозможно. Это связано с тем, что уширение дифракционных пиков на дифрактограммах, по ширине которых обычно проводится расчет размеров таких частиц, зависит не только от размера, но и от степени нарушения дальнего порядка в расположении атомов [35].

На дифрактограммах пленок ППК–CdS, содержащих 10.5, 11 и 13.5% CdS (рис. 3, кривые 2, 3, 4 соответственно), присутствуют дифракционные пики кристаллической фазы вюрцита. Наибольшую относительную интенсивность имеет дифракционный пик (002). Как и в случае дифрактограммы пленки CdS (рис. 1, кривая 1), это можно объяснить преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (001) параллельно плоскости подложки и/или тем, что размеры ОКР в направлении, перпендикулярном плоскостям (100), значительно больше размеров в других направлениях. При расчете среднего размера ОКР по ширине дифракционного пика (002) для пленок ППК–CdS, содержащих 11 и 13.5% CdS, были получены значения ~ 30 и 25 нм соответственно.

Дифрактограммы пленок ППК–CdS, содержащих 10.5, 11 и 13.5% CdS, имеют ряд различий (рис. 3, кривые 2, 3, 4). Так, для этих пленок различается соотношение интенсивностей дифракционных максимумов, что может быть вызвано разной степенью ориентации ОКР CdS и/или различиями в их форме. Возможно, для пленки с концентрацией CdS 10.5% эти отличия объясняются тем, что часть НЧ CdS в пленке имеет кристаллическую структуру типа сфалерита или СПУ-структуру при низком аспектном отношении формы частиц [20]. Следует обратить внимание и на то, что дифрактограмма пленки с концентрацией CdS 10.5% (рис. 3, кривая 2) отличается от дифрактограмм пленок с концентрацией CdS 11 и 13.5% (рис. 3, кривые 3, 4) широким пиком с максимумом при $2\theta \sim 18^\circ$, который, по-видимому, обусловлен рентгеновским рассеянием на полимерной матрице пленки. Можно предположить, что столь резкое уменьшение интенсивности этого дифракционного пика при незначительном увеличении содержания в пленке CdS происходит в результате потери ориентации полимерной матрицы.

Пленки ППК–CdS толщиной ~ 0.5 и 1 мкм. Дифрактограммы пленок ППК–CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм, имеющих разное содержание наполнителя, представлены на рис. 4, 5. На дифрактограммах присутствуют широкие дифракционные пики, которые можно соотнести с низкоупорядоченными структурами ППК и CdS. Дифрактограммы на рис. 4, 5 похожи на дифрактограмму пленки ППК–8% CdS толщиной ~0.2 мкм (рис. 3, кривая 1).

Для пленок НК толщиной ~0.5 мкм при $C \sim 5\text{--}15\%$ CdS (рис. 4, кривые 1–4) и для пленок толщиной ~1 мкм при $C \sim 8\text{--}30\%$ CdS (рис. 5, кривые 1–4) наблюдается широкий дифракционный пик с максимумом при $2\theta \sim 19.2^\circ$. Этот пик аналогичен пику на дифрактограмме низкоупорядоченной пленки ППК (рис. 2, кривая 2), из чего следует, что в этих НК-пленках при указанных концентрациях наполнителя также образуется низкоупорядоченная структура ППК.

На всех дифрактограммах пленок ППК–CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм присутствует четкий пик с максимумом при $2\theta \sim 27^\circ\text{--}28^\circ$ и малоинтенсивный широкий пик в интервале углов от $2\theta \sim 40^\circ\text{--}55^\circ$ (рис. 4–5). Эти пики аналогичны пикам на дифрактограмме пленки CdS, имеющей толщину ~1 мкм (рис. 1, кривая 2). Таким образом, в рассматриваемых НК-пленках образуются наночастицы CdS размером ~1–3 нм, имеющие аморфную или дефектную кристаллическую структуру. С ростом концентрации CdS положение дифракционного пика при $2\theta \sim 27^\circ\text{--}28^\circ$ изменяется в диапазоне углов $2\theta \sim 27.8^\circ\text{--}27.4^\circ$ и $28.1^\circ\text{--}27.6^\circ$ для пленок толщиной ~0.5 и 1 мкм соответственно

(рис. 4, 5). Подобные изменения положения дифракционного пика $2\theta \sim 28.5^\circ\text{--}27.7^\circ$ наблюдали в [26, 27] при увеличении размера НЧ CdS от 1 до 1.5 нм. Возможно, и в исследованных наноконпозициях ППК–CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм при увеличении содержания наполнителя происходит похожее увеличение размера НЧ CdS. Отметим, что с ростом содержания наполнителя CdS в пленках ППК–CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм не наблюдается ожидаемого монотонного изменения соотношения интенсивностей дифракционных пиков ППК и CdS, т.е. уменьшения интенсивности пика ППК при $2\theta \sim 19^\circ$ и увеличения интенсивности пика CdS при $2\theta \sim 27^\circ\text{--}28^\circ$ (рис. 4, 5). Возможно, это связано с ориентационными эффектами или с различиями в размерах и геометрической форме ОКР в этих пленках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных рентгенодифракционных исследований наноконпозиций пленок ППК–CdS, полученных методом твердофазного криохимического синтеза, показали, что структура наполнителя в пленках может изменяться в зависимости от его концентрации C и толщины пленок. Для наночастиц CdS в пленках ППК–CdS толщиной ~0.2 мкм при $C \sim 10.5\text{--}13.5\%$ наблюдалась кристаллическая структура типа вюрцита со средним размером областей когерентного рассеяния ~30 нм, а при меньших концентрациях – низкоупорядоченная структура (аморфная или, возможно, дефектная кристаллическая структура при размере НЧ, не превышающем ~3 нм). Такая же низкоупорядоченная структура наблюдалась для НЧ CdS в пленках ППК–CdS толщиной ~0.5 и 1 мкм при $C \sim 5\text{--}90\%$. Структура НЧ CdS в пленках ППК–CdS коррелирует со структурой пленок CdS соответствующей толщины: исследованная пленка CdS толщиной ~0.2 мкм имеет кристаллическую структуру типа вюрцита со средним размером ОКР ~60 нм, а пленка CdS толщиной ~1 мкм – низкоупорядоченную структуру. Матрица ППК во всех исследованных пленках ППК–CdS толщиной ~0.2, 0.5 и 1 мкм имеет низкоупорядоченную (аморфную) структуру, похожую на структуру пленки ППК толщиной ~0.5 мкм. Рост концентрации CdS в пленках ППК–CdS приводит к немонотонным изменениям интенсивности диффузных дифракционных пиков ППК и CdS, что может быть вызвано ориентационными эффектами в этих пленках.

Сравнение полученных результатов с результатами проведенных ранее исследований электрофизических свойств НК-пленок ППК–CdS показывает, что существует корреляция этих свойств со структурой пленок: максимальные сдвиги спектров поглощения в длинноволновую область и максимальные значения электропро-

водности пленок ППК—CdS наблюдаются при тех же концентрациях наполнителя $C \sim C_0$, при которых происходят изменения структуры компонент нанокompозитов – полимерной матрицы и НЧ CdS.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00582), а также в рамках государственных заданий ИБХФ РАН (№ 01201253304) и ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119101590029-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 58.
2. Гусев А.В., Маилян К.А., Пибалк А.В. и др. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. С. 875.
3. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
4. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867.
5. Zavyalov S.A., Grigoriev E.I. et al. // Int. J. Nanoscience. 2005. V. 4. № 1. P. 149.
6. Озерин С.А., Киреева Е.В., Григорьев Е.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 1215.
7. Nesmelov A.A., Oveshnikov L.N., Ozerin S.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 16. P. 10517.
8. Морозов П.В., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 2155.
9. Иванова О.П., Криничная Е.П., Завьялов С.А., Журавлева Т.С. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 46.
10. Мисуркин И.А., Титов С.В., Журавлева Т.С. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 534.
11. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П. и др. // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75.
12. Иванова О.П., Криничная Е.П., Морозов П.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 1–2. С. 10.
13. Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J. // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.
14. Криничная Е.П., Иванова О.П., Завьялов С.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2012. № 1. С. 28.
15. Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N. et al. // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 5789.
16. Holder C.F., Schaak R.E. // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 7359.
17. Bandaranayake R.J., Wen G.W., Lin J.Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 6. P. 831.
18. Benerjee R., Jayakrishnan R., Ayub P. // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 10647.
19. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 3. С. 225.
20. Ворох А.С., Ремпель А.А. // Докл. РАН. 2007. Т. 413. № 6. С. 743.
21. Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1472.
22. Herron N., Wang Y., Eckert H. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1322.
23. Wang Y., Herron N. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 11. P. 7253.
24. Herron N., Suna A., Wang Y. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. V. 15. P. 2329.
25. Nanda J., Beena Annie Kuruvilla, Sarma D. // Phys. Rev. B. 1998. V. 59. № 11. P. 7473.
26. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 7665.
27. Junkermeier Chad E., Levis James P., Bryant Garnett W. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 125323.
28. Kubo S., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1972. V. 10. № 10. P. 1949.
29. Treiber G., Boehlke K., Weitz A., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1111.
30. Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H. // J. Polym. Sci. A. 1986. V. 24. № 2. P. 215.
31. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. et al. // Polymer. 2015. V. 71. P. 60.
32. Маилян К.А., Чвалун С.Н., Пибалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолекулярные соединения. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 53.
33. Князева А.А., Озерин С.А., Григорьев Е.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1225.
34. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. et al. // Appl. Phys. A. 2013. V. 110. P. 413.
35. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.