

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

*Бакинский государственный университет,  
ул.З.Халилова,23, AZ1073, Баку, Республика Азербайджан, [mbmuradov@gmail.com](mailto:mbmuradov@gmail.com)*

Полупроводниковые наночастицы на основе халькогенидных полупроводников – перспективные материалы для оптоэлектроники, медицины, высокоскоростных вычислительных систем [1–3], газовых сенсоров [4–7] и других отраслей индустрии. Наноконпозиты на основе полимеров и полупроводниковых частиц в последнее время являются объектом интенсивных исследований. Это связано с возможностью изменения физико-химических свойств материалов с помощью изменения соотношения полимер/полупроводник. Изучение электрических свойств [9–11] названных материалов позволит оценить физико-химические процессы, протекающие в этих системах, и выяснить перспективы их применения. На физико-химические свойства наноконпозита могут влиять различные факторы: межчастичное расстояние, межфазное взаимодействие, характер молекулярной структуры полимера, способ формирования наноконпозита и т.д.

Данная работа посвящена изучению электрических свойств наноконпозитов на основе наночастиц сульфида меди (CuS) и поливинилового спирта (ПВС).

### **Технология получения наноконпозитов CuS/ПВС**

Наноконпозиты CuS/ПВС получали с помощью методики послойной хемосорбции ионов в объеме полимерной матрицы, описанной в работах [12–16]. В качестве полимерной матрицы были использованы тонкие пленки поливинилового спирта. Источником катионов служили растворы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоле, а анионов – растворы  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоле. Концентрация всех растворов составляла 0,2 М. Время сорбции каждого иона – 30 минут. После сорбции каждого типа ионов осуществляли двойную промывку образцов в этиленгликоле для удаления остатков электролитов. Это позволяло предотвращать возможность спонтанного зародышеобразования в объеме полимерной матрицы. Процесс формирования наночастиц начинали с сорбции ионов меди. Как известно, при сорбции в объеме поливинилового спирта ионы меди образуют слабые связи с полимером [17] и способны мигрировать под действием двойного электрического слоя, который образуется на границе раздела раствор электролита-пленка ПВС.

Исследования морфологии образцов с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA (NT MDT) показали, что при пяти циклах роста средний размер частиц составляет 5,3 nm, а при 15 – 20 nm.

### **Подготовка образцов и методика измерения**

Электрические свойства полученных образцов определяли измерителем иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 265 Hz до 1 MHz. Образцы CuS/ПВС помещались между металлическими электродами сэндвич-геометрии. Толщина пленок составляла 150, 508 и 280 нм соответственно для образцов 5, 10 и 15 циклов формирования. Подаваемое на образец напряжение составляло 1 V.

### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 показана зависимость изменения массы пленок от количества проведенных циклов при формировании наночастиц сульфида меди. Как видно из рисунка, при количестве циклов 2 массовая доля сульфида меди составляет 85%. Дальнейшее увеличение количества циклов не приводит к существенному изменению массовой доли сульфида меди. Это связано с тем, что поры полимера заполняются уже при первых двух циклах роста. При дальнейшем увеличении количества циклов формирование наночастиц CuS преимущественно происходит за счет увеличения толщины поверхностного слоя.

Были измерены зависимости диэлектрических проницаемостей образцов CuS/ПВС от частоты для различных циклов роста при температуре 348–378 K. Результаты проведенных измерений  $\epsilon$  при различной температуре для пяти циклов роста показаны на рис. 2,а. Как видно из рисунка, с повышением температуры увеличивается диэлектрическая проницаемость образцов. С увеличением темпера-

туры увеличивается подвижность диполей, что облегчает процесс ориентации последних. При низких частотах ( $\nu=265$  Hz) в зависимости от температуры диэлектрическая проницаемость меняется в диапазоне от 9,8 до 22,36. С увеличением частоты значение диэлектрической проницаемости уменьшается. При больших частотах с изменением температуры значение  $\epsilon$  меняется незначительно и лежит в области от 7,7 до 9,2.

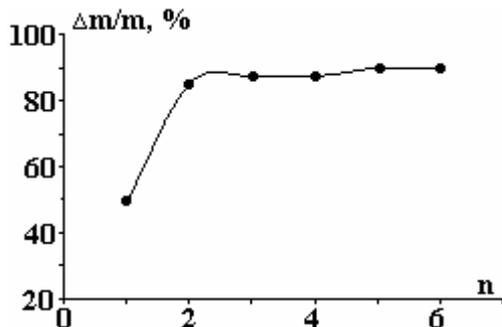


Рис. 1. Зависимость изменения массы пленки от количества циклов формирования

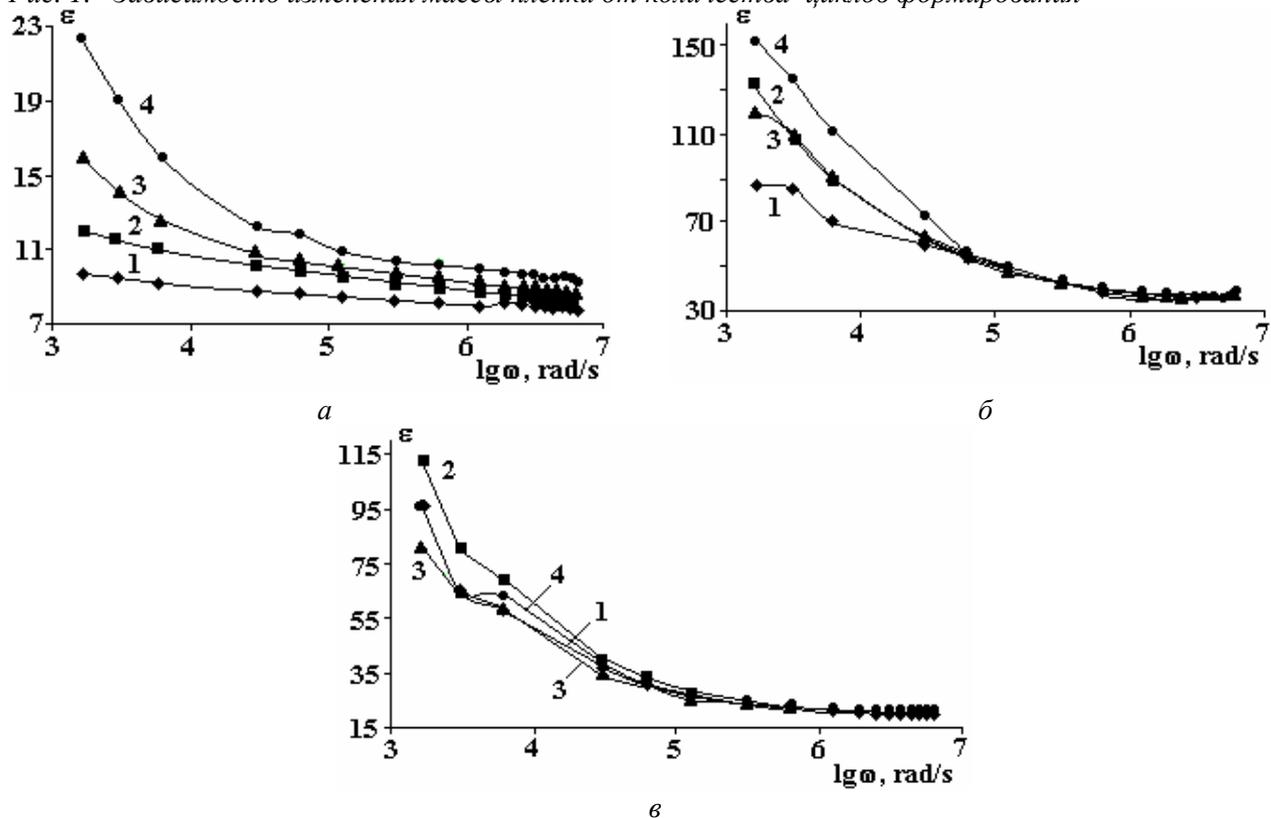


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости образцов CuS/ ПВС от частоты для: а – 5 циклов; б – 10 циклов; в – 15 циклов формирования при различных температурах

На рис. 2,б показана зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для образцов с десятью циклами роста при различной температуре. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации наночастиц в полимере значение диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне  $\nu = 265$  Hz – 1 MHz увеличивается и меняется в диапазоне 35–151,8. В отличие от образцов с пятью циклами роста, начиная с частоты 10 кГц, значение диэлектрической проницаемости не зависит от температуры и монотонно убывает до значения 35 при больших частотах.

На рис. 2,в показана зависимость диэлектрической проницаемости образцов CuS/ПВС с 15 циклами роста от частоты при различной температуре. Как видно из рисунка, значение диэлектрической проницаемости образцов при частоте 265 Hz меняется в диапазоне 80–118.

Изменение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образцов в зависимости от частоты при низких частотах связано с тем, что при малых частотах поляризация в образцах успевает менять ориентацию, а при высоких этого не происходит. Поэтому при высоких частотах после определенной частоты диэлектрическая проницаемость не меняется.

Как видно из рис. 2, диэлектрическая проницаемость для образцов с 15 циклами роста больше, чем для образцов с пятью циклами роста, но меньше, чем для образцов с десятью циклами роста.

Повышение диэлектрической проницаемости с увеличением количества циклов связано с заполнением полимера наночастицами сульфида меди. При дальнейшем росте (15 циклов) из-за электростатического взаимодействия наночастиц с ионами растворов электролита они мигрируют с объема полимера на приповерхностную область [17]. В результате этого уменьшается диэлектрическая проницаемость.

На основе изучения температурной зависимости проводимости (рис. 3) были рассчитаны энергии активации образцов по формуле [18] :

$$\Delta E = 0,2(\lg\sigma_2 - \lg\sigma_1) / (10^3/T_1 - 10^3/T_2). \quad (1)$$

Расчеты энергии активаций (рис. 3) и электропроводности показали, что они зависят от количества циклов и с его увеличением значение энергии активации уменьшается, а электропроводность увеличивается. Значения для образцов с пятью циклами роста  $E_a = 0,47$  eV, для 10 циклов  $E_a = 0,07$  eV. Уменьшение энергии активации с увеличением количества циклов (то есть с увеличением размеров частиц) можно объяснить квантово-размерными эффектами в наночастицах [19]. Увеличение размеров частиц приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны:

$$\Delta E_g = \hbar^2 \pi^2 / 2m_r a^2, \quad (2)$$

где  $\Delta E_g$  – изменение ширины запрещенной зоны в наночастицах,  $m_r$  – приведенная эффективная масса носителей заряда,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $a$  – радиус наночастицы.

Вследствие увеличения размеров частиц уменьшается энергетическое расстояние между донорным уровнем и зоной проводимости согласно формуле (2). Образование дефектных уровней может быть обусловлено различными факторами. По нашему мнению, при этом преобладающим является взаимодействие наночастиц с полимерной матрицей.

На рис. 3 приведены зависимости электропроводности композитов с пятью и десятью циклами формирования, измеренные при  $\nu = 1$  kHz. Как видно из рисунка, проводимость образцов при пяти циклах роста больше, чем при десяти циклах. Для образцов с 5 циклами роста с увеличением температуры проводимость растет. После достижения температуры  $55^\circ\text{C}$  проводимость уменьшается. Начиная с температуры  $85^\circ\text{C}$ , проводимость снова увеличивается. Уменьшение проводимости с увеличением количества циклов связано с перераспределением наночастиц по толщине полимерной пленки [17]. В результате перераспределения концентрация полупроводниковых наночастиц увеличивается в приповерхностной области, из-за чего увеличивается поперечное сопротивление образца.

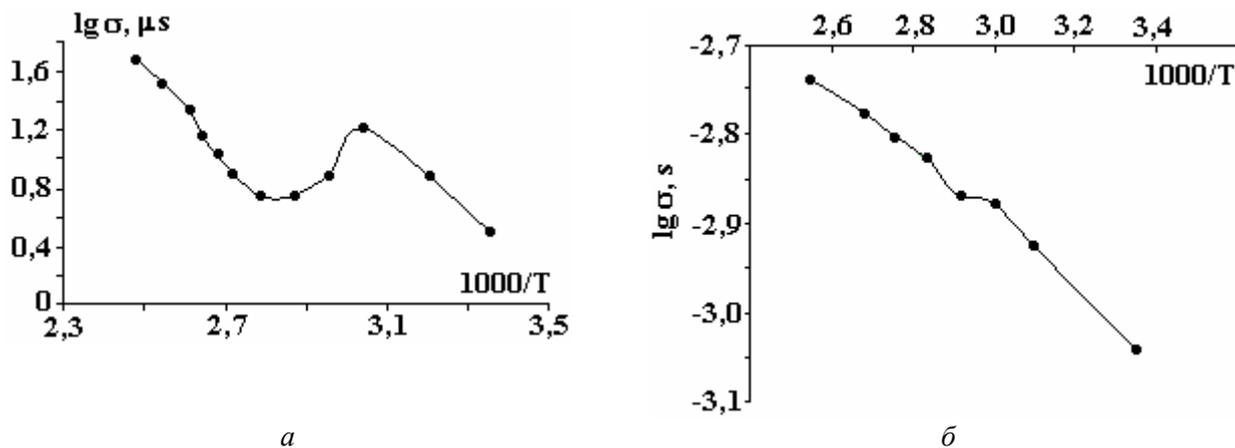


Рис. 3. Зависимость проводимости от температуры для образцов CuS/ПВС с пятью циклами (а) и десятью циклами (б) формирования

### Заключение

Исследованы диэлектрическая проницаемость и проводимость нанокомпозитов на основе сульфида меди и ПВХ при различных частотах и температурах. Вычислены значения диэлектрической проницаемости и проводимости образцов в частотном диапазоне 265 Hz–1 MHz. Из температурной зависимости определено, что энергии активации для носителей заряда зависят от размеров частиц. Это объяснено квантово-размерными эффектами в наночастицах.

Авторы выражают свою благодарность Г.Ю. Мамедовой и Л.А. Биннатовой за помощь при выполнении данной работы.

Работа финансирована УНТЦ, грант № 3486.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Han J., Zhang W., Chen W., Thamizhmani L., Azad A.K., Zhu Z. Far-infrared characteristics of ZnS nanoparticles measured by terahertz time-domain spectroscopy // J. Phys Chem B. 2006.110. N 5. P. 1989–1993.
2. Zhang T.Y., Cao J. C. Optical absorption in semiconductor nanorings under a lateral terahertz electric field // J. Appl. Phys. 2005. 97. N 2. P. 024307-1-5.
3. Sigmund J., Sydlo C., Hartnagel H.L., Benker N., Fuess H., Rtz F., Kleine-Ostmann T., Koch M. Structure Investigation of Low-Temperature-Grown GaAsSb, a Material for Photoconductive Terahertz Antennas // Appl. Phys. Lett. 2005. 87. P. 252103.
4. Burda C., El-Sayed M. A. High-density femtosecond transient absorption spectroscopy of semiconductor nanoparticles. a tool to investigate surface quality // Pure and Appl. Chem. 2000. 72. N 1–2. P. 165–177.
5. Salomonsson S. Roy, Aulin Ch., Cerdà J., Käll P.O., Ojamäe L., Strand M., Lloyd Spetz A. Nanoparticles for long term stable, more selective MISiCFET gas sensors // Sensors and Actuators B. 2005. 107. P. 831–838.
6. Baraton M.I., Merhari L. Nanoparticles-based chemical gas sensors for outdoor air quality monitoring microstations // Mat. Science & Engineering B. 2004. 112. P. 206–213.
7. Hülser T.P., Wiggers H., Kruis F.E., Lorke A. Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO<sub>2</sub> nanoparticles in ambient gas atmosphere // Sensors and Actuators B. 2005. 109. P. 13–18.
8. Xu H., Liu X., Cui D., Li M., Jiang M. A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors // Sensors and Actuators B: Chem. 2006.114. P. 301–307.
9. Meirav U., Kastner M. A., Wind S. J. Single-electron charging and periodic conductance resonances in GaAs nanostructures // Phys. Rev. Lett. 1990. 65. P. 771–774.
10. Seto J.Y.W. The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films // J. Appl. Phys. 1975. 46. P. 5247–5254.
11. Conte G., Feliciangeli M.C., Rossi M.C. Impedance of nanometer sized silicon structures // Appl. Phys. Lett. 2006. N 89. P. 022118.
12. Nicolau F., Menard J.C. Solution Growth of ZnS, CdS and Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S Thin Films by the Successive Ionic-layer Adsorption and Reaction Process; Growth Mechanism // J. Cryst. Growth. 1988. 92. P. 128–142.
13. Ключковская В.В., Маслов В.Н., Мурадов М.Б., Семилетов С.А. Исследования процесса роста и структуры полупроводниковых пленок CdS, ZnS и твердых растворов на их основе, полученных по механизму послойной хемосорбции из растворов электролитов // Кристаллография . 1989. Т. 34. № 1. С. 182–186.
14. Lindroos S., Kanniainen T., Leskela M. // Thin Solid Films. 1995. N. 263. P. 79.
15. Агасиев А.А., Мурадов М.Б. Формирование частиц сульфида кадмия в объеме полимерной матрицы // Письма в ЖТФ. 1997. № 17. С. 54–57.
16. Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 183–199.
17. Волков А.В., Москвина М.А., Караченцев И.В., Лебедева О.В., Вольнский А.Л., Бакеев. Структура и электропроводность высокодисперсных композиций полимер-CuS, получаемых IN-SITU//ВМС. сер. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 970–976.
18. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.
19. Mao S.S. Nanolasers: Lasing from nanoscale quantum wires // Int. J. of Nanotechnology. 2004. 1. No 1/2. P. 42–85.

Поступила 24.11.08

### Summary

The temperature dependence of dielectric permeability and conductivity of nanocomposites on the basis nanoparticles of copper sulfide and polymer matrix (polyvinyl alcohol) in the range of frequency 265 Hz – 1 MHz has been investigated. From the temperature depends of conductivity charge carriers activation energy has been identified. It has been established that the activation energy of charge carriers depends on the size of formed particle. The alteration of conductivity values from numbers of cycles is connected with repartition nanoparticles in the cross-section of polymer matrix.