

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ CdS, Cu<sub>2</sub>S

*Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, AZ 1073, г. Баку, Республика Азербайджан  
\*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул.Ф. Агаева, 9, AZ-1143, г. Баку, Республика Азербайджан*

Последнее время в научных исследованиях большое внимание уделяется наногетерогенным композиционным материалам, в которых металлические или полупроводниковые наночастицы находятся в диэлектрической матрице.

Особый интерес представляют композиты, содержащие металлические или полупроводниковые наночастицы, распределенные в полимерной матрице [1, 2]. Наногетерогенные пленочные структуры, состоящие из полимерной матрицы с диспергированными частицами наноразмера, при таком же расстоянии между ними обладают необычными фото- и газочувствительными свойствами, которые характерны только для мелкодисперсных структур [3, 4]. В таких системах даже при комнатной температуре наблюдается высокий отклик электропроводности в результате адсорбции различных газов и паров.

В представленной работе исследованы температурные зависимости удельного поверхностного сопротивления композиций на основе пищевого полимера – желатина с различным содержанием дисперсного компонента, наночастиц халькогенидных полупроводников Cu<sub>2</sub>S или CdS.

### **Экспериментальная часть**

Для получения композиций с наночастицами Cu<sub>2</sub>S или CdS использовали водонабухающий полимер - желатин на стеклянной подложке.

Образование композиций происходило в следующей последовательности: сначала полимерные пленки обогащали ионами Cu<sup>2+</sup> или Cd<sup>2+</sup>, а потом эти пленки обрабатывали в водном растворе Na<sub>2</sub>S. При этом они приобретали соответствующую окраску: черную – для Cu<sub>2</sub>S, оранжевую – для CdS. Для увеличения содержания наночастиц применяли метод многоциклической обработки [5, 6]. АСМ исследованием был определен средний размер сформированных наночастиц, который составляет для образцов с 15 циклами формирования 15–20 nm, а с 30 циклами формирования 50–70 nm.

В дальнейшем полученные наноконкомпозиты отжигали при температуре 453 К в течение двух часов. Для измерения поверхностного сопротивления на поверхность пленок наносили две параллельные проводящие полоски с помощью серебряной пасты. Для измерения объемного сопротивления применяли прижимные электроды. Измерения проводили электрометрическим вольтметром 6514-Keithley Instruments (повышение температуры с постоянной скоростью – 2 град./мин).

### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 показана температурная зависимость сопротивления образцов желатин/стекло. Как видно из рисунка, после отжига зависимость  $\rho(T)$  изменяется. Если в исходных образцах наблюдался рост сопротивления, то после отжига начальное сопротивление образцов увеличивается и исчезает начальный рост. Сопротивление образцов уменьшается с увеличением температуры. Измеренная зависимость  $\rho(T)$  тех же образцов, сохраненных на воздухе, через 24 часа аналогична с исходными образцами. Это, по-видимому, связано с сорбцией влаги на воздухе.

На рис. 2 показана температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления для композиций желатин/Cu<sub>2</sub>S, а на рис. 3 – та же зависимость для композиций желатин/CdS при различном содержании наполнителя.

Видно, что ход кривых для обеих композиций идентичен. Эти кривые имеют три характерных участка: а) начальный спад; б) рост сопротивления; в) уменьшение сопротивления. Начальное умень-

нышение сопротивления, по нашему мнению, связано с десорбцией из объема влаги и различных включений или газов на поверхности образца, которые приводят к уменьшению поверхностного сопротивления. Это предположение подтверждается значением температуры, соответствующей минимальному значению начального спада, которое не меняется с увеличением содержания наполнителя.

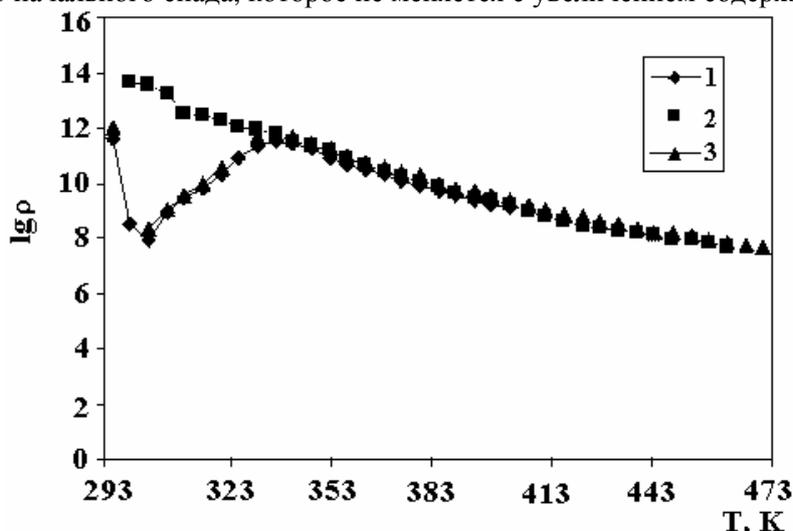


Рис. 1. Температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления системы желатин/стекло: 1 – исходная; 2 – после термоотжига; 3 – тот же образец, измеренный через 24 часа

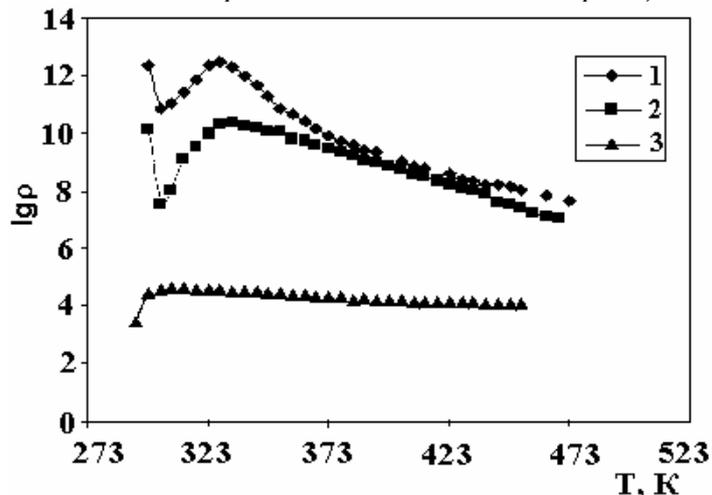


Рис. 2. Температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления наноконпозиций желатин/ $\text{Si}_2\text{S}$  с различными циклами формирования: 1 – 7; 2 – 15; 3 – 30

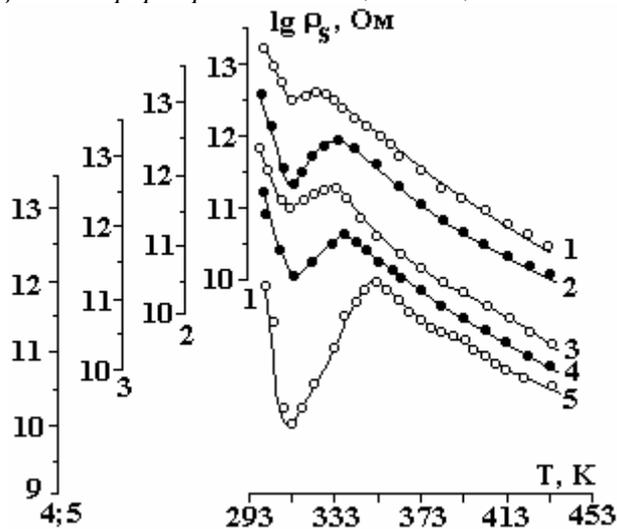


Рис. 3. Температурная зависимость удельного поверхностного сопротивления композиций желатин/ $\text{CdS}$  с различными циклами формирования; 1 – 5; 2 – 7; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 30

Продолжение увеличения температуры сопровождается ростом сопротивления нанокомпози- тов, связанных с очисткой желатина, десорбцией и расширением объема в результате перехода струк- туры матрицы из кристаллической в аморфную. Для этих образцов температура, соответствующая максимальному значению сопротивления, смещается в сторону высоких температур, что и подтвер- ждает структурный характер наблюдаемого эффекта.

Для всех композитов, кроме желатин/Cu<sub>2</sub>S (30 циклов), наблюдаемый рост сопротивления с увеличением температуры можно считать позисторным эффектом в нанокомпозитах и связанным с размерами наночастиц. Видно, что с увеличением числа циклов формирования, которое эквивалентно увеличению размера наночастиц, изменяются наклон и разность сопротивления данного участка, что подтверждает изменение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) композита. Самое большое значение этого коэффициента соответствует нанокомпозиту желатин/CdS с 30 циклами формирования. Увеличение числа циклов формирования, по нашему мнению, приводит к увеличе- нию сопротивления композита до значения сопротивления наполнителя и соответственно к исчезно- вению позисторного эффекта, который наблюдался для нанокомпозита желатин/Cu<sub>2</sub>S (30 циклов). Дальнейшее увеличение температуры сопровождается закономерным уменьшением сопротивления нанокомпозита.

На рис. 4 показано изменение значения начального удельного поверхностного сопротивления  $\rho_s$  от числа циклов формирования, то есть косвенно от содержания и размера наночастиц.

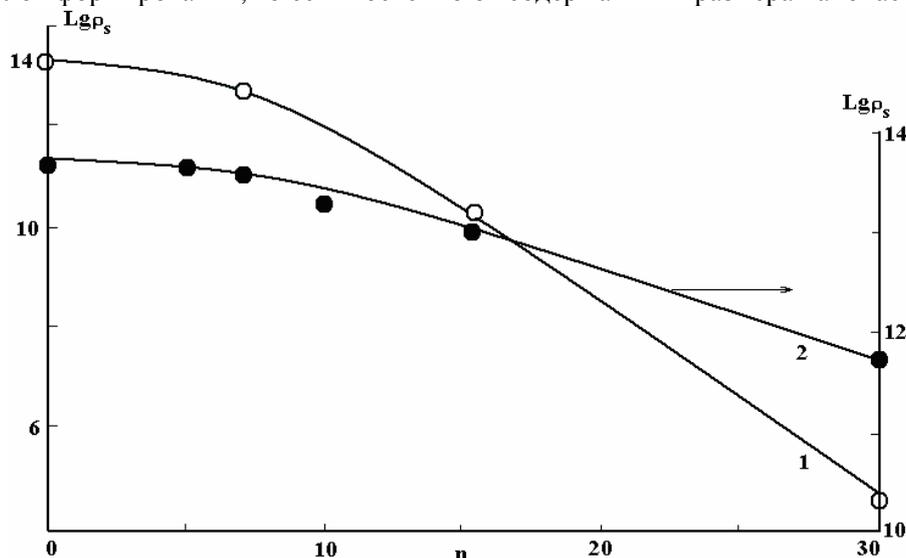


Рис. 4. Зависимость начального удельного поверхностного сопротивления  $\rho_s$  от числа циклов фор- мирования; 1 – желатин/Cu<sub>2</sub>S; 2 – желатин/CdS

Видно, что с увеличением содержания или числа циклов формирования сопротивление для обоих композитов уменьшается. Этому может способствовать низкая концентрация Na<sub>2</sub>S (0,4 М) рас- твора, в котором выдерживали образец, тоже может уменьшиться поверхностное сопротивление на- нокомпозитов при увеличении числа циклов. Грубая оценка глубины проникновения обогащенного частицами Cu<sub>2</sub>S слоя показывает, что оно составляет приблизительно 20–25% от всей толщины [7]. Уменьшение  $\rho_s$  для композитов с наночастицами Cu<sub>2</sub>S составляет около 8–10 порядков, а для компо- зитов с CdS – около 1,5 порядка. Нижняя граница сопротивления зависимости  $\rho_s = f(n)$  определяется значением удельного сопротивления наполнителя. Это значение для Cu<sub>2</sub>S составляет несколько де- сятков килоомов ( $10^3 - 10^4$  Ом), а для CdS – несколько сот мегаомов ( $10^7 - 10^8$  Ом).

Сравнение этих значений и полученных экспериментальных данных в гетерогенных системах позволяет применить теорию протекания для выяснения механизма электропроводности. По этой теории процесс переноса тока в композиционных системах связан с созданием бесконечного кластера – контактирующих электропроводящих частиц дисперсной фазы. Такой проводящий канал обеспечивает перенос носителей заряда в объеме или по поверхности композита.

#### Заключение

В заключение можно сказать, что нанокомпозиты желатин-халькогениды полупроводников CuS и CdS обладают позисторным эффектом. Для композитов желатин/CuS этот эффект обнаружи- вается в интервале температур 303–333 К, а для желатин/CdS – в интервале 313–353 К. Позисторный эффект является результатом влияния межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз по-

лимер-наночастица, и электроперенос зарядов в таких системах обусловлен туннелированием через полимерную прослойку между наночастицами до порога перколяции, а теорией протекания – после порога перколяции.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ, грант № 3486.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов И.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю. Нанокomпозиционные металл-полимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства, Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия, 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
2. Волков А.В., Москвина М.А., Волков И.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Изучение, структура и магнитные свойства полимерных нанокomпозиций поливиниловый спирт-окись железа // ВМС, сер. А. 2005. Т.47. № 5. С. 715–782.
3. Бабкин А.Н., Федоров М.И. Измеритель концентрации  $H_2S$ . Сенсор. 2003. № 1. С. 54–55.
4. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.А., Шапиро Б.И., Брусенцова М.А., Берендяев В.И., Сосновыи М.А., Ванников А.В. Инфракрасная люминесценция органических нанокристаллов в полимерных композитах // ВМС, сер. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 74–79.
5. Nicolau V.F. Solution deposition of thin solid compound films by successful ionic-layer adsorption and reaction process, Appl.of surface Sci., 22/23, 1985, p. 1061.
6. Мурадов М.Б., Нуриев М.А., Эйвазова Г.М. Электропроводность композитов на основе полимерной матрицы и наночастиц сульфида меди // Transaction Azer.Nat.Acad. of Sciences, ser. of fiz.-mat. and tec. scien. Phys. and Astron., XXV, 2007.
7. Волков А.В., Москвина М.А., Караченцев И.В., Лебедева О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структура и электропроводность высокодисперсных композиций полимер-CuS, получаемых IN-SITU // ВМС, сер. А, 1998. Т. 40. № 6. С. 970–976.

Поступила 12.02.07

#### Summary

In current work it was investigated the temperature dependence of special surface resistance composites on the basis of gelatin with different content of  $Cu_2S$  and  $CdS$  chalcogenide semiconductor nanoparticles. It was shown that, nanocomposites has posistor effect. It was defined that, posistor effect is the result of intermolecular influence in the boundary of polimer-nanoparticles phase and the reason of electrotransfer charge in such systems is polymer layer tunneling between nanoparticles before percolation threshold and percolation theory after percolation threshold.

---