

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$

**Е.В. Котенок, С.Л. Прокопенко, С.Н. Махно, П.П. Горбик**

*Институт химии поверхности им. О.О. Чуйка Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, sprokop@yandex.ru*

*Исследованы электрофизические свойства новых композиционных материалов на основе нанокристаллического сульфида кадмия, сульфида серебра, полихлортрифторэтилена (ПХТФЭ), поливинилиденфторида (ПВДФ) и высокодисперсного кремнезема. Установлено, что зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от объемного содержания полупроводниковой фазы для сульфида кадмия, полученного гидротермальным синтезом на поверхности  $\text{SiO}_2$ , а также гетероструктуры ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ ), полученной методом частичного замещения ионов  $\text{Cd}$  на  $\text{Ag}$ , в сверхвысокочастотном диапазоне имеют максимумы при концентрации 0,50. Определены энергии активации электропроводности для систем ПВДФ– $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  и ПХТФЭ– $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ .*

### **Введение**

Исследование полупроводниковых наночастиц актуально в связи с возникновением в них новых физико-химических свойств по сравнению с объемными полупроводниками. Хотя исследования свойств полупроводниковых частиц охватывают широкий круг вопросов, наибольший интерес исследователей привлекают оптические свойства (линейные и нелинейные) и поверхностный перенос электрона. Отличие в свойствах наночастиц и объемных полупроводников проявляются эффектами размерного квантования и уникальными поверхностными состояниями в полупроводниковых наночастицах [1].

Исследованиям наноструктурного сульфида кадмия, в частности нановолокнам [2], наночастицам [3], наностержням [4], уделяется большое внимание в связи с наличием у них необычных свойств. Наночастицы  $\text{CdS}$  широко используются в качестве солнечных элементов, фотоэлектронных приборов, а также фотокатализаторов. Существуют множество методов синтеза сульфида кадмия среди которых особого внимания заслуживают: использование микроволнового излучения [3] и гидротермальные процессы [5,6].

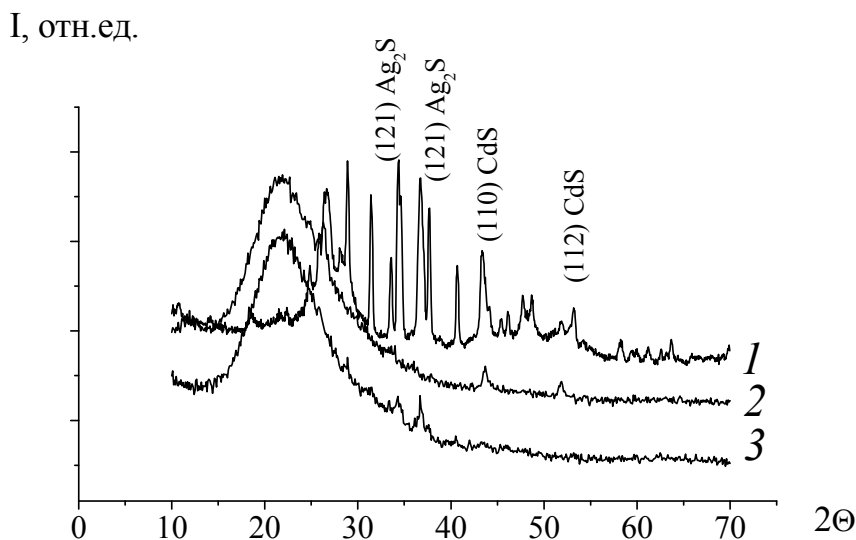
### **Эксперимент**

Синтез наноразмерного  $\text{CdS}$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  осуществляли гидротермальным методом. Для получения нанокompозита с объемным содержанием  $\text{CdS}$  0,50 на поверхности высокодисперсного диоксида кремния брали 7,74 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 1,91 г тиомочевины растворяли в 50 мл дистиллированной воды. В раствор предварительно вносили 1,5 г высокодисперсного кремнезема марки А-300 и обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А в течение 2 мин. Полученную смесь помещали в тефлоновый стакан, который нагревался в автоклаве при температуре 160°C в течение 4 ч. После охлаждения автоклава до комнатной температуры продукт центрифугировали, промывали водой и сушили при температуре 60°C. Описанный метод использовался для получения образцов с различным содержанием  $\text{CdS}$ . После получения наночастиц  $\text{CdS}$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  осуществляли синтез гетероструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$  замещением ионов кадмия на ионы серебра.

Наличие в системе кристаллической структуры определяли с использованием рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении медного катода с никелевым фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Бреггу – Брентано. Электропроводность на низких частотах (0,1; 1 и 10 кГц) определяли двухконтактным методом при помощи измерителя иммитанса Е7-14, а действительную  $\epsilon'$  и мнимую  $\epsilon''$  составляющие комплексной диэлектрической проницаемости в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне с помощью интерферометра на частоте 9 ГГц [7]. Полимернаполненные композиты получали путем прессования при давлении 10 МПа и температурах расплава полимеров.

### Результаты и обсуждение

Проведенный анализ рентгенограмм синтезированных образцов показал, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы, которые относятся к гексагональной кристаллической решетке CdS (рис. 1, кривые 1-3) и моноклинной  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S (рис. 1, кривые 1,3). Низкая концентрация CdS и Ag<sub>2</sub>S в синтезированных композитах (рис. 1, кривые 2,3) не дает возможности рассчитать размер кристаллитов из-за существенного гало, которое относится к SiO<sub>2</sub>.



**Рис.1.** Дифрактограммы нанокompозитов: 1 – 0,2 Ag<sub>2</sub>S/CdS, 2 – 0,1 CdS/SiO<sub>2</sub>, 3 – 0,005Ag<sub>2</sub>S/0,095CdS/0,9SiO<sub>2</sub>.

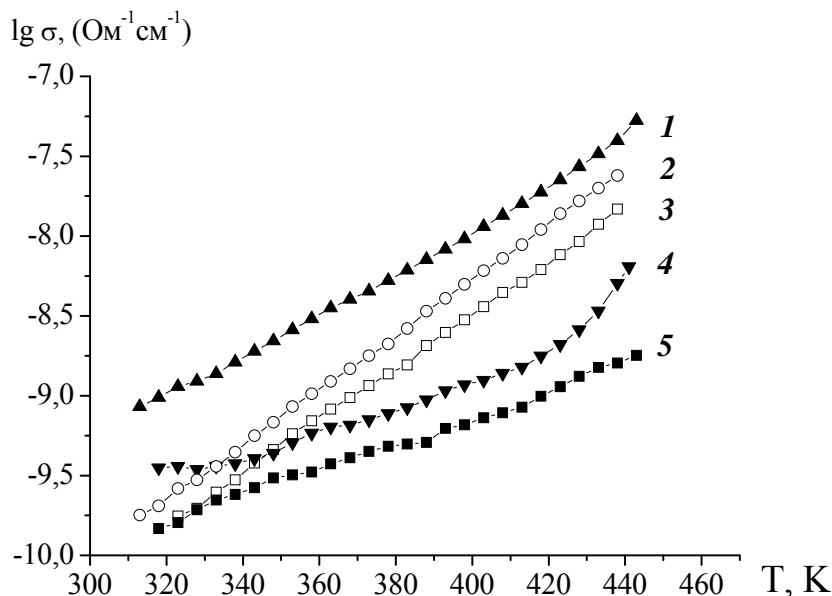
Температурные зависимости электропроводности систем ПХТФЭ–SiO<sub>2</sub>/CdS и ПВДФ–Ag<sub>2</sub>S/CdS/SiO<sub>2</sub> в температурном диапазоне 40–170°C приведены на рис.2. Композиты Ag<sub>2</sub>S/CdS/SiO<sub>2</sub> получены путем замещения 30% ионов кадмия на ионы серебра в системе CdS/SiO<sub>2</sub>.

Зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) синтезированных нанокompозитов от температуры на частоте 1 кГц (рис 2) в полулогарифмическом масштабе имеют окололинейный характер. Угол наклона кривых в указанных координатах слабо зависит от состава нанокompозитов. Наибольшую энергию активации  $E_a$  электропроводности, которая определяется из уравнения Аррениуса, которое описывает прыжковый механизм проводимости

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/2kT),$$

где  $\sigma_0$  – параметр, зависящий от природы полупроводника,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – температура, имеет образец с наибольшим содержанием SiO<sub>2</sub> и наименьшим содержанием полупроводниковой компоненты (табл. 1). Поскольку энергия,

соответствующая ширине запрещенной зоны монокристаллов CdS, составляет  $W_3=2E_a=2,4$  эВ, а полученные значения энергии активации электропроводности в температурном интервале до 120°C значительно меньше, можно предположить существование иных механизмов термоактивации электропроводности. В частности, электропроводность может осуществляться зарядами, сосредоточенными в области межфазных границ, т. е. дефектами поверхности.



**Рис. 2.** Зависимость логарифма электропроводности от температуры для нанокompозитов: 1 – 0,75ПХТФЭ–0,037Ag<sub>2</sub>S/0,088CdS/0,125SiO<sub>2</sub>, 2 – 0,5ПВДФ–0,25CdS/0,25SiO<sub>2</sub>, 3 – 0,5ПВДФ–0,05CdS/0,45SiO<sub>2</sub>, 4 – 0,75ПХТФЭ–0,05Ag<sub>2</sub>S/0,125CdS/0,075SiO<sub>2</sub>, 5 – 0,5ПХТФЭ–0,5CdS (CdS промышленного изготовления).

**Таблица 1.** Энергия активации (эВ) электропроводности нанокompозитов

Образец	Температура	
	60-80°C	140-160°C
0,5ПВДФ–0,05/CdS/0,45SiO <sub>2</sub>	0,85	1,3
0,5ПВДФ–0,25CdS/0,25SiO <sub>2</sub>	0,88	1,17
0,75ПХТФЭ–0,037Ag <sub>2</sub> S/0,088CdS/0,125SiO <sub>2</sub>	0,64	1,1
0,75ПХТФЭ–0,05Ag <sub>2</sub> S/0,125CdS/0,075 SiO <sub>2</sub>	0,34	1,24
0,5ПХТФЭ–0,5CdS (CdS промышленного изготовления)	0,37	1,16

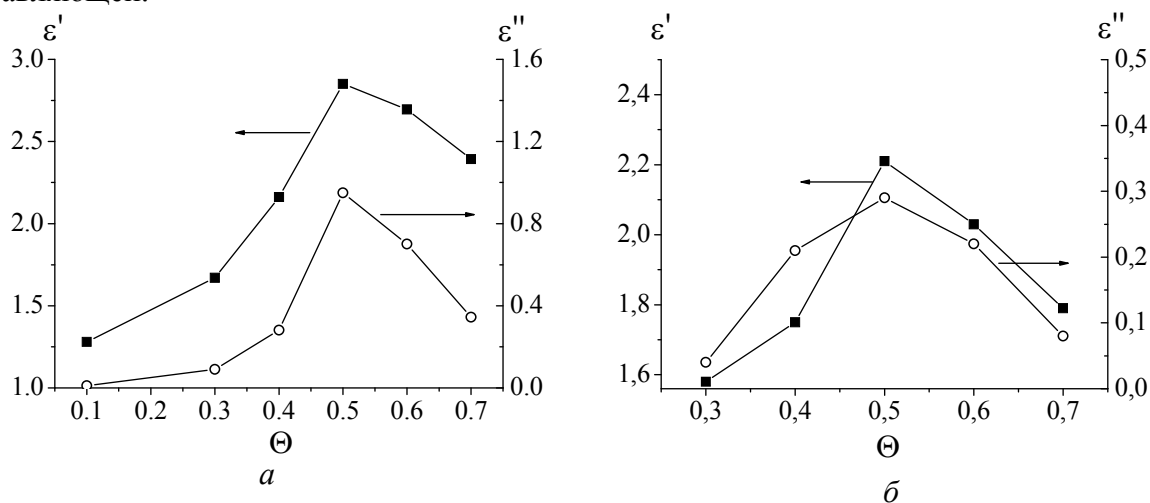
Зависимость действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости синтезированных дисперсных порошков CdS/SiO<sub>2</sub> и Ag<sub>2</sub>S/CdS/SiO<sub>2</sub> от концентрации полупроводниковой фазы приведена на рис. 3.

Анализ зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости от содержания CdS в системе CdS/SiO<sub>2</sub> (Рис. 3а) свидетельствует об увеличении значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  с ростом содержания CdS до объемного содержания 0,50. При дальнейшем увеличении концентрации CdS на поверхности SiO<sub>2</sub> значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  уменьшаются. Это может быть результатом отображения на концентрационной зависимости поверхностных эффектов, связанных с процессами межфазного взаимодействия. На поверхности SiO<sub>2</sub> образуются поляризованные диполи, которые взаимодействуют с электромагнитным излучением.

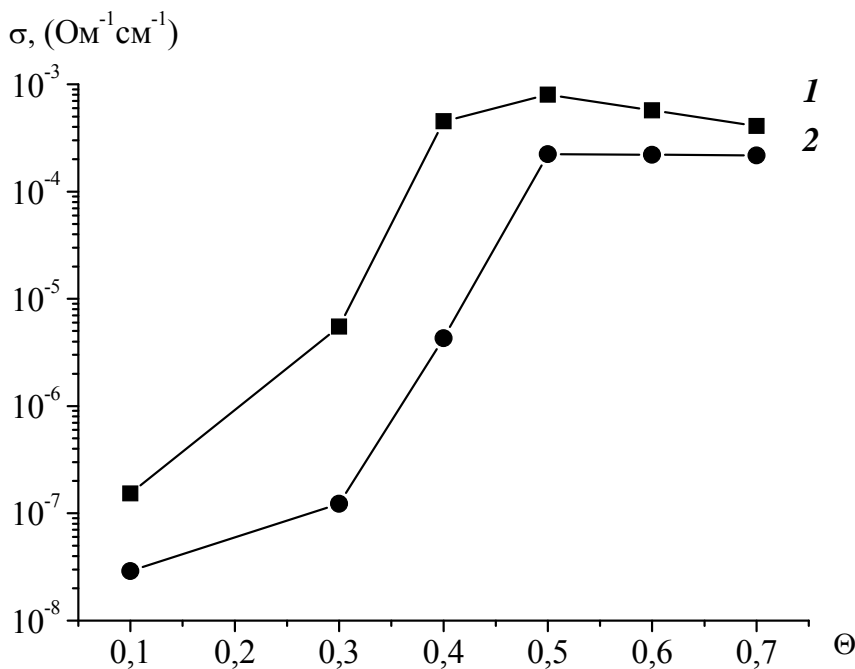
Как известно, максимальная межфазная поверхность в гетерогенных системах образуется в области объемного содержания компонентов 0,50, и вследствие этого максимальная концентрация возмущенных диполей будет наблюдаться при таких соотношениях компонентов [8]. Поскольку на СВЧ исследовались высокодисперсные порошки системы CdS/SiO<sub>2</sub> с насыпной плотностью порядка 0,6 г/см<sup>3</sup>, а электропроводность CdS имеет значение порядка 10<sup>-8</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>, то для этой системы не достигается классический порог перколяции согласно уравнению (1), так как оба компонента имеют свойства диэлектриков.

$$\sigma = \sigma_0 (\theta - \theta_c)^t, \quad (1)$$

где  $\theta_c$  – содержание наполнителя в композите, соответствующее порогу перколяции,  $t$  – показатель степени,  $\sigma_0$  – электропроводность проводящей составляющей.



**Рис. 3.** Зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от содержания полупроводниковой фазы в композитах: *a* - CdS/SiO<sub>2</sub>, *б* - Ag<sub>2</sub>S/CdS/SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 4.** Зависимость электропроводности от содержания полупроводниковой фазы в композитах: *1* - CdS/SiO<sub>2</sub>, *2* - Ag<sub>2</sub>S/CdS/SiO<sub>2</sub>.

Замена ионов Cd на ионы Ag при синтезе системы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$  существенно не изменяет поведение зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от содержания полупроводниковой фазы в нанокompозите. Эффекты, связанные с изменениями электропроводности в композитах системы  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ , не наблюдаются, поскольку также не имеют ярко выраженного перколяционного характера согласно (1), хотя в монокристаллическом  $\text{Ag}_2\text{S}$  значение электропроводности лежит в пределах  $10^{-3} - 10^3$  (Ом·см) $^{-1}$  при изменении температуры от 0 до 180°C. Это свидетельствует об отсутствии сплошного перколяционного кластера для ионов Ag. Изменение перераспределения зарядов в такой системе ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ ) приводит к незначительному изменению комплексной диэлектрической проницаемости на СВЧ.

Значения электропроводности композита  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$  ниже, чем у  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  (рис.4) при равном содержании полупроводниковой фазы. Это также говорит о том, что отсутствует сплошное покрытие кристаллической фазой  $\text{Ag}_2\text{S}$  поверхности CdS и не достигается порог перколяции при ионном замещении Cd на Ag.

### Выводы

Исследованы электрофизические свойства композиционных материалов на основе нанокристаллического CdS и гетероструктуры  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$  на поверхности высокодисперсного диоксида кремния, полученных гидротермальным методом. На концентрационных зависимостях диэлектрической проницаемости системы  $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  и гетероструктурного  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$  наблюдаются максимумы, связанные с межфазным взаимодействием, соответствующие 0,50 объемного содержания полупроводниковой фазы.

### Литература

1. Hullavarad N.V., Hullavarad S.S. Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in  $\text{SiO}_2$  fibers by sol-gel method // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications* – 2007. – V.5. – P. 156–163.
2. Hea J., Zhao X.-N., Zhu J.-J., Wang J. Preparation of CdS nanowires by the decomposition of the complex in the presence of microwave irradiation // *J. Cryst. Growth* – 2002. – V. 240, № 3–4. – P. 389–394.
3. Yang H., Huang C., Li X., Shi R., Zhang K. Luminescent and photocatalytic properties of cadmium sulfide nanoparticles synthesized via microwave irradiation // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – V. 90, № 1. – P. 155–158.
4. Qingqing W., Gaoling Z., Gaorong H. Synthesis of single crystalline CdS nanorods by a PVP-assisted solvothermal method // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59, № 21. – P. 2625–2629.
5. Zhang B., Jian J.K., Zheng Y., Sun Y., Chen Y., Cui L. Low Temperature hydrothermal synthesis of CdS submicro- and microspheres self-assembled from nanoparticles // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62, № 12-13. – P. 1827–1830.
6. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. Олейников Н.Н., Муханов В.А. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  // *Журн. Неорг. химии* – 2002. – Т.47, №11. – С.1755–1762.
7. Ганюк Л.Н., Игнатков В.Д., Махно С.Н., Сорока П.Н. Исследование диэлектрических свойств волокнистого материала // *Укр. физ. журн.* – 1995. – Т.40, №6. – С. 627–629.
8. Гаркуша О.М., Горбик П.П., Дзюбенко Л.С., Левандовский В.В., Махно С.Н., Бакунцева М.В. Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен – дисперсный иодид серебра в сверхвысокочастотном диапазоне // *Металлофизика и новейшие технологии.* -2000.-Т.22, № 8.-С. 12–18.

## **ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$**

**О.В. Котенок, С.Л. Прокопенко, С.М. Махно, П.П. Горбик**

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

*Досліджені електрофізичні властивості нових композиційних матеріалів на основі нанокристалічного сульфїду кадмію, сульфїду срібла, поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ), полівініліденфториду (ПВДФ) і високодисперсного кремнезему. Встановлено, що залежності дійсної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  складових комплексної діелектричної проникності від об'ємного вмісту напівпровідникової фази для сульфїду кадмію, отриманого гідротермальним синтезом на поверхні  $\text{SiO}_2$ , а також гетероструктури ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ ), отриманої методом часткового заміщення іонів Cd на Ag, в надвисокочастотному діапазоні мають максимуми при концентрації 0,50. Визначені енергії активації електропровідності для систем ПВДФ- $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  і ПХТФЕ- $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ .*

## **ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF HETEROSTRUCTURES $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$**

**E.V. Kotenok, S.L. Prokopenko, S.N. Makhno, P.P. Gorbyk**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*The electrophysical properties of new composite materials on the basis of nanocrystalline cadmium sulfide, silver sulfide, polychlorotrifluoroethylene (PCTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF) and highly dispersible silica have been studied. The relationship between values valid  $\epsilon'$  and imaginary  $\epsilon''$  a component of complex dielectric permittivity and concentration of the semiconductor phase for cadmium sulfide, obtained by hydrothermal synthesis on the surface of  $\text{SiO}_2$  and the heterostructure ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$ ), which is obtained by partial substitution of Cd on Ag, within microwave range have maxima at a concentration of 0.50. The activation energy of conductivity for the systems PVDF- $\text{CdS}/\text{SiO}_2$  and PCTFE- $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}/\text{SiO}_2$  is defined.*