

PACS numbers: 72.80.Tm, 73.90.+f, 78.67.Bf, 78.67.Sc, 81.40.Rs, 82.30.Hk, 82.35.Np

## Електрофізичні характеристики композитних матеріалів ПВДФ–CuS/CdS та ПВДФ–Cu<sub>2</sub>S/CdS

С. Л. Прокопенко, Г. М. Гуня, С. М. Махно, П. П. Горбик

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

Досліджено електрофізичні властивості в надвисокочастотному діапазоні та на низьких частотах полімерних наноккомпозитів на основі CuS/CdS і Cu<sub>2</sub>S/CdS, синтезованих методом йонного заміщення у нановолокнах CdS з об'ємним вмістом CuS й Cu<sub>2</sub>S від 0,015 до 0,15 в інтервалі температур 320–420 К. Показано, що значення комплексної діелектричної проникності при однакових концентраціях наночастинок CuS і Cu<sub>2</sub>S для системи 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–полівініліденфторид (ПВДФ) більше на 40% в порівнянні з системою 0,3CuS/CdS–полівініліденфторид. А значення електропровідності 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ вище в 5 разів за рахунок утворення більш досконалої одновимірної кристалічної структури.

Polymer nanocomposites based on CuS/CdS and Cu<sub>2</sub>S/CdS are synthesized by ion-exchange technique in nanofibre CdS with a concentration of CuS and Cu<sub>2</sub>S from 0.015 to 0.15 and within the temperature range of 320–420 K, and their electrophysical properties are investigated. As shown, the value of complex permittivity at identical concentrations of nanoparticles of CuS and Cu<sub>2</sub>S for the system 0.3Cu<sub>2</sub>S/CdS–polyvinylidene fluoride (PVDF) is greater by more than 40% in comparison with the 0.3CuS/CdS–PVDF system, and values of electrical conductivity of the 0.3Cu<sub>2</sub>S/CdS–PVDF system is 5 times higher due to the formation of higher-order perfect one-dimensional crystal structure.

Исследованы электрофизические свойства в сверхвысокочастотном диапазоне и на низких частотах полимерных наноккомпозитов на основе CuS/CdS и Cu<sub>2</sub>S/CdS, синтезированных методом ионного замещения в нановолокнах CdS с объёмным содержанием CuS и Cu<sub>2</sub>S от 0,015 до 0,15 в интервале температур 320–420 К. Показано, что значение комплексной диелектрической проницаемости при одинаковых концентрациях наночастиц CuS и Cu<sub>2</sub>S для системы 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–поливинилденфторид (ПВДФ) больше на 40% по сравнению с системой 0,3CuS/CdS–поливинилденфторид. А значение электропроводности 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ выше в

5 раз за счёт образования более совершенной одномерной кристаллической структуры.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, дисперсні наповнювачі, CuS/CdS, Cu<sub>2</sub>S/CdS, полівініліденфторид.

(Отримано 19 листопада 2013 р.)

## 1. ВСТУП

Синтез та дослідження напівпровідникових наночастинок сульфідів металів інтенсивно розвиваються завдяки унікальним властивостям і перспективі широкого застосування цих сполук [1, 2, 3]. Напівпровідник *p*-типу CuS з шириною забороненої зони 2,15 еВ застосовується для виготовлення сонячних елементів [4], неферментативних датчиків глюкози [5, 6], каталізі термічного розкладу перхлорату амонію [7], анодів у літій-йонних батареях [8]. Використовуються різні методи синтезу наноструктур CuS з різною морфологією: гідротермальний [5], з використанням мікрохвильового випромінювання [9], темплатні [10].

Напівпровідник *p*-типу Cu<sub>2</sub>S з шириною забороненої зони 1,2 еВ [11] широко використовується в сонячних елементах [12], в якості холодних катодів [13] та нанорозмірних перемикачів [14]. Залежно від умов синтезу можна одержати наноструктури Cu<sub>2</sub>S, такі як наночастинки, нанодропи, нанострижні. Останнім часом зусилля зосереджено на розробленні нових синтетичних методик виготовлення нанокристалів Cu<sub>2</sub>S з контрольованою формою, розміром, та структурою [15, 16, 17] перспективних для виготовлення гетероструктур.

Сульфід міді, в якому вакансії атомів міді є акцепторами, та сульфід кадмію, в якому вакансії атома кадмію є донорами, в гетероструктурах Cu<sub>2</sub>S/CdS та CuS/CdS утворюють *p-n*-гетероперехід.

З метою створення наноструктурних каталізаторів для альтернативної енергетики та матеріалів, що ефективно взаємодіють з електромагнітним випромінюванням було синтезовано напівпровідникові нановолокна CdS, та гетерогенні системи CuS/CdS та Cu<sub>2</sub>S/CdS на їх основі. Досліджено вплив морфології та розміру на фізичні властивості.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Напівпровідникові гетероструктури CuS/CdS та Cu<sub>2</sub>S/CdS виготовляли в два етапи. Спочатку синтезували нановолокна CdS в етилендіаміні. Синтез виконували при температурі 393 К методом осадження CdS з розчину 0,004 моль Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O і 0,008 моль тіока-

рбаміду в 30 мл етилендіаміну ( $C_2H_4(NH_2)_2$ ). Гетероструктури CuS/CdS та  $Cu_2S/CdS$  одержували заміщенням іонів Cd на йони Cu(II) та Cu(I) відповідно. Заміщення йонів виконували при температурі 293 К в розчинах  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  та  $Cu_2O$ .

Одержаний осад відмивали дистильованою водою і висушували при температурі 333 К. Наявність у системах кристалічних структур визначали з використанням рентгеноструктурного аналізу. Рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного катода з нікелевим фільтром у відбитому пучку при геометрії зйомки за Бреґгом–Брентано. Дійсну  $\sigma'$  та уявну  $\sigma''$  складові частини комплексної електропровідності ( $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ ) на низьких частотах визначали двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14 в інтервалі температур 320–420 К. Дійсну  $\epsilon'$  та уявну  $\epsilon''$  складові частини комплексної діелектричної проникності у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні досліджували за допомогою інтерферометра на частоті 9 ГГц [18]. Полімерні композити одержані шляхом змішування полівініліденфториду (ПВДФ) з дисперсними напівпровідниковими порошками при ретельному перемішуванні до утворення гомогенної суміші з наступним пресуванням при температурі розтопу полімеру.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ідентифікація дифракційних максимумів (рис. 1) указує на формування під час іонного обміну гетероструктур CuS/CdS (1) та  $Cu_2S/CdS$  (2). Аналіз гетероструктури CuS/CdS вказує на наявність

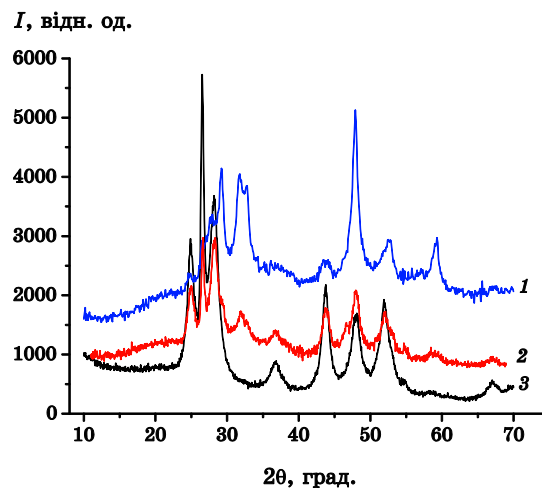


Рис. 1. Дифрактограми гетероструктур: 1 — 0,3 CuS/CdS; 2 — 0,3  $Cu_2S/CdS$ ; 3 — CdS.

рефлексів від CdS (JCPDS 75-1545) і CuS (JCPDS 78-0878) в гексагональній формі. Гетероструктура Cu<sub>2</sub>S/CdS складається з ядра CdS, покритого гексагональним CuS, потім гексагональним Cu<sub>2</sub>S (JCPDS 84-207) та кубічним Cu<sub>2</sub>S (JCPDS 84-1770). Для гетероструктури CuS/CdS спостерігається аморфне гало, істотно більше, ніж для Cu<sub>2</sub>S/CdS, що свідчить про меншу упорядкованість кристалічної структури.

Залежність комплексної діелектричної проникності систем

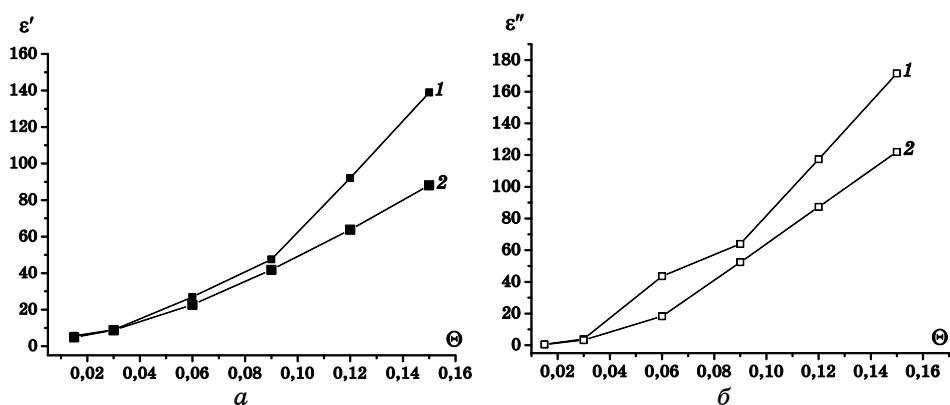


Рис. 2. Залежність  $\varepsilon'$  (а) та  $\varepsilon''$  (б) від вмісту нанокристалічного Cu<sub>2</sub>S в системі 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ (1) та CuS в системі 0,3CuS/CdS–ПВДФ (2) на частоті 9 ГГц.

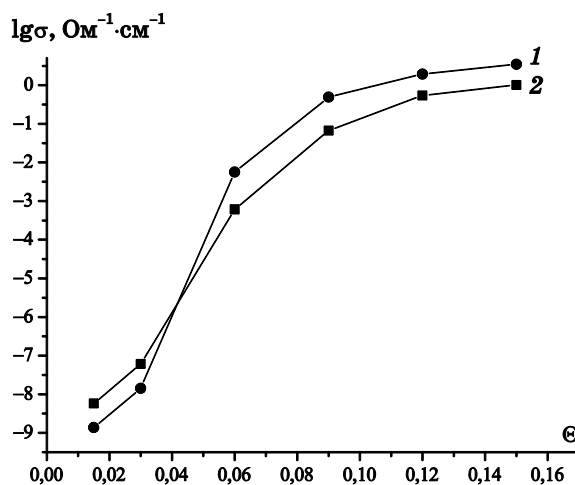


Рис. 3. Залежності електропровідності систем 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ (1) та 0,3CuS/CdS–ПВДФ (2) від вмісту нанокристалічного Cu<sub>2</sub>S та CuS відповідно.

0,3CuS/CdS–ПВДФ і 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ від вмісту CuS і Cu<sub>2</sub>S наведено на рис. 2. До порогу перколяції значення комплексної діелектричної проникності систем 0,3CuS/CdS–ПВДФ і 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ мають однаковий порядок величини. Після перевищення порогу перколяції відбувається збільшення значень комплексної діелектричної проникності системи 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ в порівнянні з 0,3CuS/CdS–ПВДФ і при об'ємному вмісті 0,15 різниця сягає 40%.

На залежностях електропровідності на частоті 1 кГц для систем 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ та 0,3CuS/CdS–ПВДФ від вмісту Cu<sub>2</sub>S та CuS відповідно (рис. 3) видно, що до досягнення системами порогу перколяції провідність системи 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ має нижчі значення ніж для системи 0,3CuS/CdS–ПВДФ. Для цих систем спостерігається поріг перколяції відповідно до рівняння

$$\sigma = \sigma_0(\Theta - \Theta_c)^t, \quad (1)$$

де  $\Theta_c$  — вміст наповнювача в композиті, що відповідає порогу перколяції;  $t$  — показник ступеня;  $\sigma_0$  — електропровідність провідної складової (табл.).

Після досягнення порогу перколяції значення електропровідності системи 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ у 5 разів більше ніж у 0,3CuS/CdS–ПВДФ. Оскільки крива 2 має нижчі значення після порогу перколяції, це вказує на те, що система 0,3CuS/CdS–ПВДФ має більшу ступінь диспергування, а отже, більшу кількість контактів між частинками, контактний опір між якими є визначальним. А до порогу перколяції вища ступінь диспергованості (рис. 1) призводить до збільшення провідності системи за рахунок зменшення товщини полімерних прошарків, а отже і зростає ймовірність тунелювання електронів через потенціальний бар'єр. Тобто використання CuS/CdS в полімерних композитах як електропровідної складової є ефективним для низько наповнених систем, а Cu<sub>2</sub>S/CdS — для високо наповнених систем.

Температурні залежності електропровідності на частоті 1 кГц синтезованих наноккомпозитів (рис. 4) мають подібний характер для обох систем. Для кривих 4, 5, 6 спостерігається незначне зменшення значень  $\sigma'$  при підвищенні температури. Такий хід температурної залежності  $\sigma'$  характерний для металів та для кристалічних CuS

**ТАБЛИЦЯ.** Значення порогу перколяції та критичних індексів для систем 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ та 0,3CuS/CdS–ПВДФ.

	$\Theta_c$	$t$	$\sigma_0$
0,3Cu <sub>2</sub> S/CdS–ПВДФ	0,05	2,7	$2,5 \cdot 10^3$
0,3CuS/CdS–ПВДФ	0,05	3,1	$1,5 \cdot 10^3$

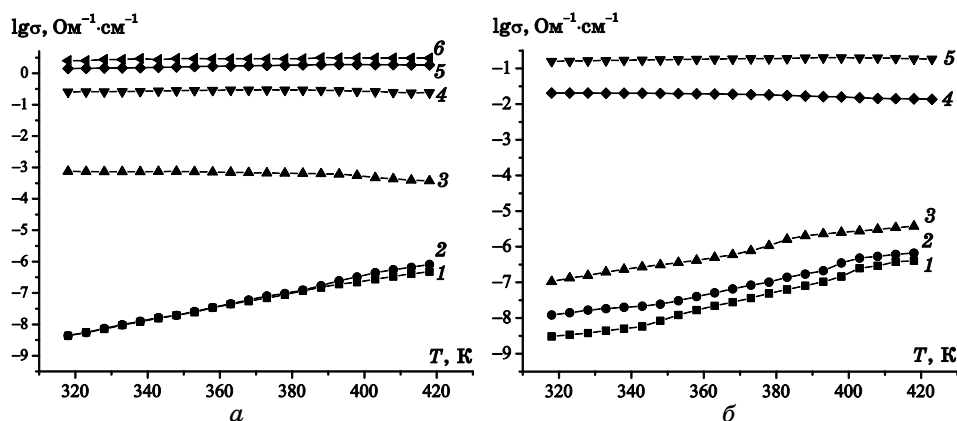


Рис. 4. Залежності електропровідності від температури для наноконкомпозитів  $0,3\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ -ПВДФ (а) та  $0,3\text{CuS}/\text{CdS}$ -ПВДФ (б) з об'ємним вмістом  $\text{Cu}_2\text{S}$  та  $\text{CuS}$ : 1 — 0,015, 2 — 0,03, 3 — 0,06, 4 — 0,09, 5 — 0,12, 6 — 0,15.

та  $\text{Cu}_2\text{S}$  (позисторна залежність). При підвищенні температури зразків, для яких вміст  $\text{Cu}_2\text{S}$  або  $\text{CuS}$  відповідає вмісту до порогу перколяції (криві 1, 2, 3), спостерігається зростання значень провідності. Температурна залежність провідності відповідає Арреніусовому рівнянню

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\{-E_a/(2kT)\}, \quad (2)$$

де  $E_a$  — енергія активації електропровідності;  $\sigma_0$  — параметр, який залежить від природи напівпровідника;  $k$  — Больцманнова стала, а  $T$  — температура.

За таких умов електропровідність визначається тунелюванням носіїв зарядів через бар'єр на межі поділу фаз, який обумовлений наявністю тонких полімерних шарів і залежить від відстані між частинками та діелектричної проникності полімерної матриці. Тому при підвищенні температури зразків буде зростати і енергія електронів, і більша їх частина буде тунелювати через діелектричні прошарки.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено електрофізичні властивості в надвисокочастотному діапазоні та на низьких частотах полімерних наноконкомпозитів на основі  $\text{CuS}/\text{CdS}$  та  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ , синтезованих методом іонного заміщення в нановолокнах  $\text{CdS}$ , з об'ємним вмістом  $\text{CuS}$  та  $\text{Cu}_2\text{S}$  від 0,015 до 0,15 в інтервалі температур 320–420 К. Показано, що значення комплексної діелектричної проникності при однакових концентра-

ціях наночастинок CuS та Cu<sub>2</sub>S для системи 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ перевищує на 40% в порівнянні з системою 0,3CuS/CdS–ПВДФ, а значення електропровідності 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ вище у 5 разів за рахунок утворення більш упорядкованої кристалічної структури. Для композитів 0,3Cu<sub>2</sub>S/CdS–ПВДФ та 0,3 CuS/CdS–ПВДФ з вмістом Cu<sub>2</sub>S та CuS відповідно, що перевищує поріг перколяції, при підвищенні температури спостерігається металічний характер провідності.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**: 1324 (2007).
2. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **42**: 1788 (2009).
3. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 253 (2009).
4. R. S. Mane and C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **65**: 1 (2000).
5. X. Zhang, G. Wang, A. Gu, Y. Wei, and B. Fang, *Chem. Commun.*, **45**: 5945 (2008).
6. J. Liu and D. Xue, *J. Mater. Chem.*, **21**, No. 1: 223 (2011).
7. L. Ge, X. Y. Jing, J. Wang, S. Jamil, Q. Liu, D. L. Song, Y. Xie, P. P. Yang, and M. L. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, **10**: 1688 (2010).
8. Y. Du, Z. Yin, J. Zhu, X. Huang, X.-J. Wu, Z. Zeng, Q. Yan, and H. Zhang, *Nature Commun.*, **3**: 1177 (2012).
9. J. S. Chung and H. J. Sohn, *J. Power Sources*, **108**: 226 (2002).
10. X. Feng, Y. Li, H. Liu, Y. Li, S. Cui, N. Wang, L. Jiang, X. Liu, and M. Yuan, *Nanotechnol.*, **18**: 145706 (2007).
11. G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films*, **431–432**: 53 (2003).
12. H. Lee, S. W. Yoon, E. J. Kim, and J. Park, *Nano Lett.*, **7**: 778 (2007).
13. J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu, S. H. Wang, X. G. Wen, S. H. Yang, C. L. Yang, J. N. Wang, and W. K. Ge, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, No. 19: 3620 (2002).
14. L. Chen, Y. D. Xia, X. F. Liang, K. B. Yin, J. Yin, Z. G. Liu, and Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 073511 (2007).
15. Z. Zhuang, Q. Peng, B. Zhang, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 10482 (2008).
16. X.-S. Du, Z.-Z. Yu, A. Dasari, J. Ma, Y.-Z. Meng, and Y.-W. Mai, *Chem. Mater.*, **18**: 5156 (2006).
17. A. E. Saunders, A. Ghezlbash, D.-M. Smilgies, M. B. Sigman Jr., B. A. Korgel, *Nano Lett.*, **6**: 2959 (2006).
18. Л. Н. Ганюк, В. Д. Игнатков, С. Н. Махно, П. Н. Сорока, *Укр. физ. журн.*, **40**, № 6: 627 (1995).

## REFERENCES

1. S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**: 1324 (2007).
2. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **42**: 1788 (2009).
3. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 253 (2009).
4. R. S. Mane and C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **65**: 1 (2000).
5. X. Zhang, G. Wang, A. Gu, Y. Wei, and B. Fang, *Chem. Commun.*, **45**: 5945

- (2008).
6. J. Liu and D. Xue, *J. Mater. Chem.*, **21**, No. 1: 223 (2011).
  7. L. Ge, X. Y. Jing, J. Wang, S. Jamil, Q. Liu, D. L. Song, Y. Xie, P. P. Yang, and M. L. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, **10**: 1688 (2010).
  8. Y. Du, Z. Yin, J. Zhu, X. Huang, X.-J. Wu, Z. Zeng, Q. Yan, and H. Zhang, *Nature Commun.*, **3**: 1177 (2012).
  9. J. S. Chung and H. J. Sohn, *J. Power Sources*, **108**: 226 (2002).
  10. X. Feng, Y. Li, H. Liu, Y. Li, S. Cui, N. Wang, L. Jiang, X. Liu, and M. Yuan, *Nanotechnol.*, **18**: 145706 (2007).
  11. G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films*, **431–432**: 53 (2003).
  12. H. Lee, S. W. Yoon, E. J. Kim, and J. Park, *Nano Lett.*, **7**: 778 (2007).
  13. J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu, S. H. Wang, X. G. Wen, S. H. Yang, C. L. Yang, J. N. Wang, and W. K. Ge, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, No. 19: 3620 (2002).
  14. L. Chen, Y. D. Xia, X. F. Liang, K. B. Yin, J. Yin, Z. G. Liu, and Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 073511 (2007).
  15. Z. Zhuang, Q. Peng, B. Zhang, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 10482 (2008).
  16. X.-S. Du, Z.-Z. Yu, A. Dasari, J. Ma, Y.-Z. Meng, and Y.-W. Mai, *Chem. Mater.*, **18**: 5156 (2006).
  17. E. Saunders, A. Ghezelbash, D.-M. Smilgies, M. B. Sigman Jr., B. A. Korgel, *Nano Lett.*, **6**: 2959 (2006).
  18. L. N. Ganyuk, V. D. Ignatkov, S. N. Makhno, and P. N. Soroka, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **40**, No. 6: 627 (1995) (in Russian).