

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

С.Л. Прокопенко, С.Н. Махно, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, sprokor@yandex.ru*

Исследованы электрофизические свойства новых композиционных материалов на основе нанокристаллического сульфида серебра, полихлортрифторэтилена (ПХТФЭ) и высокодисперсного кремнезема. Получены зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от объемного содержания Ag_2S для систем ПХТФЭ– Ag_2S , ПХТФЭ– Ag_2S/SiO_2 и ПХТФЭ/ Ag_2S в сверхвысокочастотном диапазоне. Определены пороги перколяций для указанных систем, значения которых составляют 0,2, 0,12, и 0,1 объемных долей Ag_2S , соответственно.

Введение

Полупроводник с узкой запрещенной зоной – сульфид серебра – имеет высокую химическую стабильность [1] и обладает уникальными оптическими свойствами. Он используется в оптических и электронных устройствах, таких как фотоэлектрические преобразователи, фотопроводники, датчики инфракрасного излучения (ИК) [2, 3], суперионные проводники [4], широко используется в ионоселективных электродах [5]. Весьма перспективно использование полупроводниковых свойств Ag_2S в термоэлектрических устройствах. Использование низкотемпературной фазы α - Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой возможно приблизительно до 449 К, после чего происходит переход в β - Ag_2S с кубической кристаллической решеткой [6].

Целью данной работы было установить зависимость электрофизических свойств композита на основе нанокристаллического Ag_2S от концентрации наполнителя и от метода получения композита.

Экспериментальная часть

Для исследования композитов на основе сульфида серебра разработана и оптимизирована методика синтеза нанокристаллического Ag_2S . Синтез проводили методом одноструйной кристаллизации, медленно приливая с постоянной скоростью раствор тиосульфата натрия (20 ммоль/л) в раствор $AgNO_3$ (35 ммоль/л). Стехиометрическое соотношение Ag:S составляло 2:1. В раствор $AgNO_3$ предварительно вносили высокодисперсный кремнезем марки А-300 либо гидрофилизированный полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ) и обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А в течении 2 мин. Синтез осуществлялся при постоянной скорости перемешивания и постоянной температуре 338 К в термостате. Поверхность дисперсного полихлортрифторэтилена Ф-3М марки А с размером частиц до 400 нм гидрофилизировали с помощью хлорсиланов.

На основе синтезированного нанокристаллического Ag_2S исследовано три системы. Система ПХТФЭ– SiO_2/Ag_2S получена путем смешивания дисперсных порошков Ag_2S/SiO_2 и ПХТФЭ при тщательном перемешивании до образования гомогенной смеси с последующим прессованием при температуре расплава полимера. Система ПХТФЭ/ Ag_2S получена прессованием из расплава полимера синтезированного

композита, в котором Ag_2S был высажен на поверхность гидрофилизированных частиц ПХТФЭ. Система ПХТФЭ– Ag_2S получена прессованием при температуре расплава полимера гомогенной смеси дисперсных порошков Ag_2S и ПХТФЭ.

Для определения наличия в системе кристаллической структуры Ag_2S и размеров кристаллитов использовали рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении медного катода с никелевым фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Бреггу – Брентано (идентификацию фаз по рентгенограммам проводили с использованием картотеки JCPDS (объединенный комитет дифракционных стандартов)).

Электропроводность на низких частотах (0,1; 1 и 10 кГц) определяли двухконтактным методом при помощи измерителя иммитанса E7-14, а действительную ε' и мнимую ε'' составляющие комплексной диэлектрической проницаемости в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне с помощью интерферометра на частоте 9 ГГц [7].

Результаты и их обсуждение

Проведенный рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы, соответствующие моноклинному $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (номер карточки JCPDS 14–72). Размер кристаллитов составляет 35–55 нм.

Полученные температурные зависимости электропроводности системы ПХТФЭ– $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ в температурном диапазоне 303–473 К приведены на рис. 1.

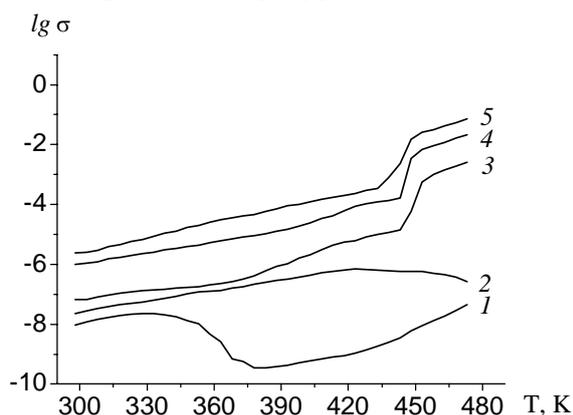


Рис.1. Температурные зависимости логарифма электропроводности системы ПХТФЭ– $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ при объемной доле Ag_2S : 1 – 0,046, 2 – 0,055, 3 – 0,116, 4 – 0,141, 5 – 0,205.

Для композитов ПХТФЭ– $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$, содержащих 0,046 и 0,055 объемных долей (θ) сульфида серебра (кривые 1 и 2 на рис. 1), фазовый переход при температуре 449 К из моноклинной кристаллической решетки в кубическую не наблюдается. Однако для образца с объемным содержанием 0,046 сульфида серебра, в котором высокодисперсный кремнезем составляет 0,56 объемной доли, при нагреве отмечается возрастание σ до температуры 80°C за счет увеличения подвижности ионов H^+ и OH^- , сорбированной на межфазной поверхности воды. При дальнейшем росте температуры наблюдается спад σ за счет десорбции воды в области температуры 373 К и выше (кривая 1). Для образца с объемным содержанием 0,055 Ag_2S , в котором объемная доля высокодисперсного кремнезема составляет 0,2, рост электропроводности происходит до температуры 443 К, а затем происходит уменьшение проводимости на порядок. Такое поведение при изменении температуры указывает на повышенную пористость композитов в присутствии значительного количества SiO_2 . Для указанных образцов отсутствует скачок электропроводности при $T=449$ К. Это может быть связано с тем, что уровень электропроводности ионов воды в данных образцах выше дырочной электропроводности Ag_2S с учетом отсутствия непрерывных кластеров из частичек полупроводников в системе. При дальнейшем увеличении концентрации Ag_2S в

образцах системы ПХТФЭ–SiO₂/Ag₂S, на температурных зависимостях наблюдается резкое увеличение значения электропроводности при температуре 449 К, что соответствует фазовому переходу Ag₂S из α- в β- фазу.

Зависимости электропроводности системы ПХТФЭ/Ag₂S, полученной путем химического модифицирования поверхности полимера, от температуры приведены на рис. 2. Сравнивая температурную зависимость электропроводности системы ПХТФЭ–SiO₂/Ag₂S (рис. 1) с системой ПХТФЭ/Ag₂S (рис. 2) можно отметить, что в системе ПХТФЭ/Ag₂S наблюдаются более высокие значения электропроводности во всем диапазоне температур. Это связано, по-видимому, с более равномерным распределением частиц Ag₂S по объему образцов в системе ПХТФЭ/Ag₂S. Увеличение электропроводности при T=449 К, соответствующее фазовому переходу, наблюдается для всех исследованных композитов.

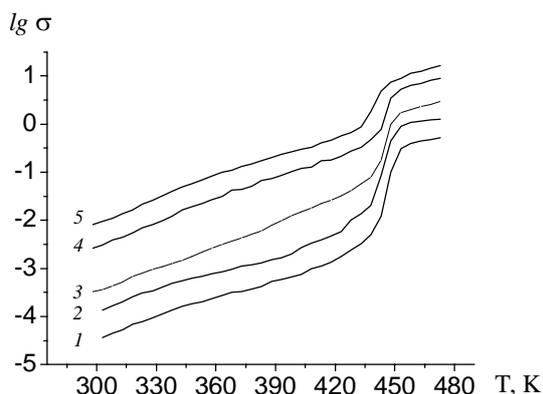


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма электропроводности систем ПХТФЭ/Ag₂S при объемной доле Ag₂S: 1 – 0,105, 2 – 0,154, 3 – 0,215, 4 – 0,5, 5 – 0,65.

Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости систем ПХТФЭ/Ag₂S, ПХТФЭ–SiO₂/Ag₂S и ПХТФЭ–Ag₂S от содержания Ag₂S приведена на рис. 3. Наиболее высокие значения как действительной, так и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, при одинаковом содержании наночастиц Ag₂S наблюдается для системы ПХТФЭ/Ag₂S. Наиболее низкие значения ϵ' и ϵ'' имеет система ПХТФЭ–Ag₂S, полученная путем механического смешивания компонентов. Это связано с крупными размерами частиц наполнителя в системе. Неравномерное распределение частиц в образцах системы ПХТФЭ–Ag₂S и их агрегация в процессе изготовления образцов не позволяет достичь высоких значений. Осаждение Ag₂S на поверхность SiO₂ позволяет уменьшить размер частиц полупроводника, что приводит к увеличению значений ϵ' и ϵ'' (рис. 3а, б, кривая 1). Более эффективно проводить синтез наночастиц на гидрофилизированном ПХТФЭ, что позволяет уменьшить размер частиц Ag₂S и равномерно распределить их в объеме полимера уже без участия высокодисперсного диэлектрика SiO₂. Вследствие этого, по сравнению с системой ПХТФЭ–Ag₂S/SiO₂ увеличиваются значения ϵ' и ϵ'' в системе ПХТФЭ/Ag₂S, так как отсутствуют изолирующие частицы SiO₂, обрывающие электропроводящие цепи из наночастиц полупроводника. К достоинствам системы ПХТФЭ/Ag₂S относится более полное покрытие полимером частичек Ag₂S, что предотвращает попадание влаги.

На концентрационной зависимости σ (рис. 4) наблюдаются резкие увеличения значений, соответствующие порогам перколяции рассмотренных систем. Для ПХТФЭ–Ag₂S/SiO₂ и ПХТФЭ–Ag₂S значения порога перколяции составляют 0,12 и 0,2 объемных частей соответственно. Для системы ПХТФЭ/Ag₂S значения порога перколяции несколько меньше 0,1.

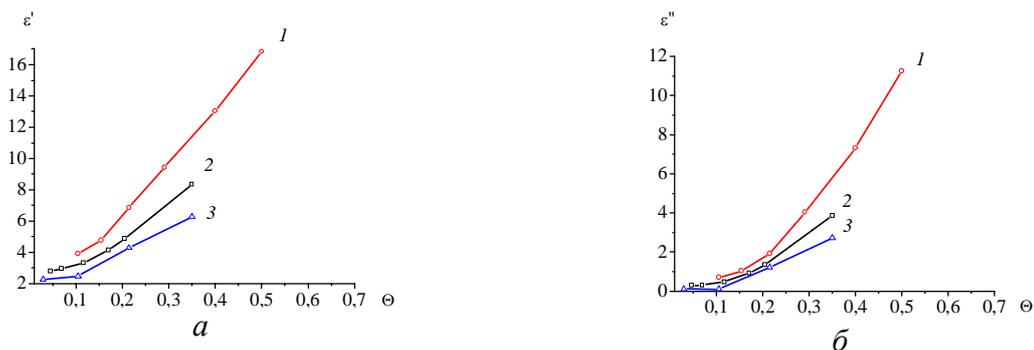


Рис. 3. Зависимость ε' (а) и ε'' (б) от содержания нанокристаллического Ag_2S в системах: 1 – ПХТФЭ/ Ag_2S , 2 – ПХТФЭ– $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$, 3 – ПХТФЭ– Ag_2S .

Температурные зависимости ε' и ε'' системы ПХТФЭ/ Ag_2S на частоте 9 ГГц приведены на рис.5. Для композитов с содержанием Ag_2S 0,154 и 0,215 при увеличении температуры изменения значений ε' и ε'' незначительны. Их значения существенно увеличиваются только при достижении температур близких к температуре фазового перехода Ag_2S . С увеличением объемного содержания Ag_2S в композите до 0,29 наблюдается заметное увеличение значений ε' и ε'' . Это объясняется ростом электропроводности частиц наполнителя.

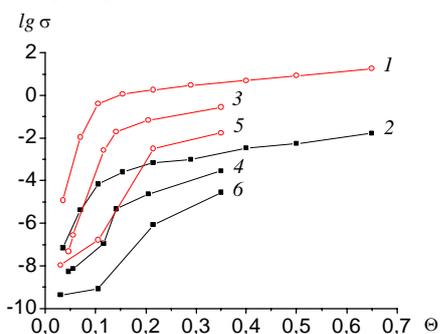


Рис. 4. Зависимость логарифма электропроводности систем: ПХТФЭ/ Ag_2S (1, 2), ПХТФЭ– $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ (3, 4), ПХТФЭ– Ag_2S (5, 6) при объемной доле Ag_2S : 1, 3, 5 – 200°C, 2, 4, 6 – 30°C.

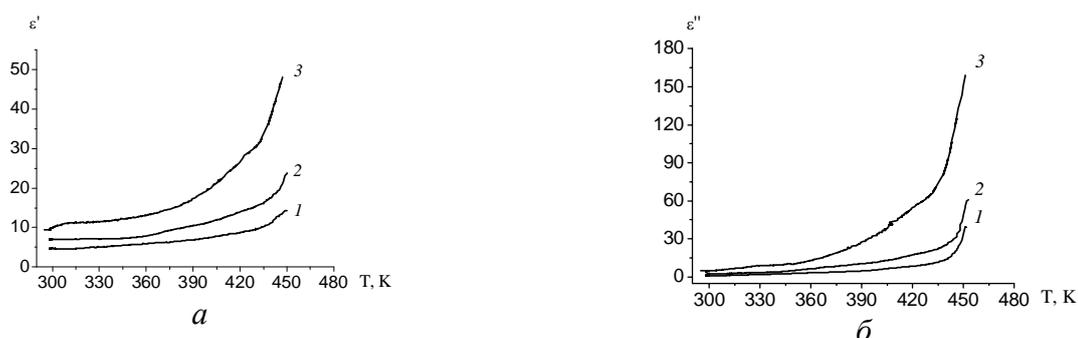


Рис. 5. Температурная зависимость ε' (а) и ε'' (б) для композитов ПХТФЭ/ Ag_2S на частоте 9 ГГц при объемной доле Ag_2S : 1 – 0,154, 2 – 0,215, 3 – 0,29.

Полученные температурные зависимости имеют линейный характер в координатах $\lg \sigma = f(1/T)$ до фазового перехода, что указывает на выполнение термодинамических условий в системе согласно уравнению

$$\sigma = CT^{3/2} e^{-\frac{\Delta W}{kT}},$$

где ΔW - значение ширины запрещенной зоны, k – постоянная Больцмана, C – константа, независимая от температуры.

Полученные результаты исследований указывают на возможность контролируемым образом изменять ε' и ε'' композитов в широком интервале значений.

Выводы

Исследованы электрофизические свойства композиционных материалов на основе нанокристаллического Ag_2S , полученных жидкофазным осаждением наночастиц Ag_2S на поверхности дисперсного полихлортрифторэтилена, что дало возможность увеличить значения ε' и ε'' в СВЧ – диапазоне, уменьшить значение порога перколяции системы. Исследования температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости системы ПХТФЭ/ Ag_2S на частоте 9 ГГц указывает на возможность прогнозируемого изменения поглощающей способности композитов.

Авторы благодарят к.х.н. Мищенко В.Н. (Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины) за ценные рекомендации по гидрофилизации частиц полихлортрифторэтилена.

Литература

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – Москва: Металлургия, 1972. – 304 с.
2. Hodes G., Manassen J., Cahen D. Photoelectrochemical Energy Conversion and Storage Using Polycrystalline Chalcogenide Electrodes // Nature. – 1976. – V. 261. – P. 403–404.
3. Eneva J., Haefke H., Kitova S., Panov A. Infrared photography based on vapour-deposited silver sulfide films // J. Imag. Sci. Techn. – V. 38. – P. 484–488.
4. Hull S., Keen D.A., Sivia D.S. The high-temperature superionic behaviour of Ag_2S // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – V. 14. – P. 9–17.
5. Корята И., Штулик К. Ионоселективные электроды. – Москва: Мир, 1989. – 272 с.
6. Sadanaga R., Sueno S. X-Ray study on the alpha-beta transition of Ag_2S // Mineralogical Journal. – 1967. – V. 5. – P. 124–148.
7. Ганюк Л.Н., Игнатков В.Д., Махно С.Н. Исследование диэлектрических свойств волокнистого материала // Укр. физ. журн. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 627–629.

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО СУЛЬФІДУ СРІБЛА

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, sprokop@yandex.ru*

Досліджено електрофізичні властивості нових композиційних матеріалів на основі нанокристалічного сульфідру срібла, поліхлортрифторетилену та високодисперсного кремнезему. Отримано залежності дійсної і уявної складових комплексної діелектричної проникності від об'ємного змісту Ag_2S для систем ПХТФЕ– Ag_2S , ПХТФЕ– $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ та ПХТФЕ/ Ag_2S у надвисокочастотному діапазоні. Визначено пороги перколяцій для зазначених систем, значення яких становлять 0,2, 0,12, та 0,1 об'ємних часток Ag_2S , відповідно.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON NANOCRYSTALLINE SILVER SULPHIDE

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, sprokop@yandex.ru*

Electrophysical properties of new composite materials based on nanocrystalline silver sulphide, polychlorotrifluoroethylene and highly dispersed silica have been studied. Relationship between values valid and imaginary components of complex dielectric permittivity and concentration of the Ag_2S for systems PCTFE– Ag_2S , PCTFE– $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ and PCTFE/ Ag_2S within microwave band were found. The determined values of percolation threshold for such systems make 0,2, 0,12, and 0,1 volume parts of Ag_2S respectively.