

УДК 538.956

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ(II), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

© 2023 г. И. В. Карпов^{1, 2, *}, А. В. Ушаков^{1, 2},
Л. Ю. Федоров^{1, 2}, Е. А. Гончарова^{1, 2}, М. В. Брунгардт^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук”, Академгородок ул., 50, Красноярск, 660036 Россия

²Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Исследовано влияние размера наночастиц оксида меди на их электрофизические свойства. Синтезируемые методом вакуумно-дугового осаждения наночастицы охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии для определения их фазового состава и размеров. Показано, что с увеличением температуры подложки при осаждении от 300 до 600 К растет размер образующихся наночастиц от 5.4 до 37.7 нм. Частотные зависимости проводимости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь, определенные в интервале от 20 Гц до 1 МГц, демонстрируют размернозависимое поведение наночастиц CuO. В рассматриваемом диапазоне размеров различия диэлектрических характеристик образцов связаны с конкурирующим вкладом резистивной и емкостной составляющих для частиц и межзеренных/межчастичных границ.

Ключевые слова: оксид меди, дуговой разряд, диэлектрическая проницаемость, проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X23070072, **EDN:** PTWIYW

ВВЕДЕНИЕ

CuO является полупроводником *p*-типа с высокой диэлектрической проницаемостью и узкой шириной запрещенной зоны, составляющей 1.2–1.8 эВ [1]. Большой интерес к наноструктурированным оксидам меди обусловлен тем, что они относительно легко синтезируются в чистом виде. Оксидам меди присуща высокая каталитическая активность [2]. В работе [3] показана способность CuO вступать в фарадеевские окислительно-восстановительные реакции, что предопределяет его псевдоконденсаторные свойства в целях накопления энергии. Возможность адсорбции/десорбции кислорода поверхностью CuO делает возможным его применение в газовых датчиках [4], а продуцирование глюконовой кислоты в реакции CuO с глюкозой — в неферментативных биосенсорах [5].

Наночастицы оксида меди можно получить различными методами. В частности, большое распространение получили химические или электрохимические реакции. Сюда можно отнести гидротермальное и сольвотермическое осаждение [6, 7],

термическое разложение ацетатов меди при высокой температуре в присутствии поверхностно-активных веществ [8], поверхностный гидротермальный синтез с использованием CuSO₄ [9]. Эти методы достаточно просты, в т.ч. при низкой температуре, дают возможность контроля над размером и морфологией и позволяют получить как одно- так и многофазные соединения. Однако же неотъемлемые при осаждении операции по промывке, сушке, отжигу синтезируемого материала с целью удаления гидроксидов и кристаллизации в требуемой фазе могут способствовать снижению химической активности получаемого продукта.

Менее распространены физические методы: плазмодинамический синтез [10], лазерная абляция [11], газофазное осаждение. Развиваемый авторами метод получения наночастиц оксидов из распыляемых в кислородсодержащей плазме переходных металлов позволяет получать стехиометрические соединения установленной дисперсности в едином процессе.

Наноразмерное состояние материалов, локальные структурные дефекты и остаточные механиче-

ские напряжения в частицах, модификация зонной структуры, адсорбция газов, процессы на границах зерен приводят к значительному отличию их электрофизических свойств от объемных материалов [12]. Однако, что еще более примечательно, даже небольшие отличия в размерах наночастиц приводят к заметным изменениям электрофизических характеристик, как это было показано, например, для наночастиц оксида никеля [13, 14].

Целью настоящей работы являлось исследование диэлектрических свойств наночастиц оксида меди (CuO) различной дисперсности. Были рассмотрены температурные и частотные зависимости диэлектрических свойств, а также проводимость на переменном и постоянном токе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошка CuO проводился по методу, подробно описанному в [15, 16]. Распыление медного катода проводили при токе дугового разряда 150 А. Расстояние между катодом и анодом составляло 60 мм. Распыляемый катод — медь высокой чистоты (99.99%) — диаметром 80 и длиной 50 мм был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Для осуществления плазмохимических реакций в камеру, после предварительной откачки до давления до 3×10^{-4} Па, напускалась газовая смесь 30 об. % O_2 от подачи плазмообразующего газа Ar. Синтез наночастиц проводился при базовом давлении 70 Па. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовалась однородная оболочка вокруг плазменного факела. Продукты реакции осаждались на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали, расположенном на расстоянии 300 мм от катода и имеющем возможность поддержания заданной температуры. В данной работе были рассмотрены образцы порошков CuO трех размерных групп, полученных при различной температуре подложки во время осаждения (300, 450 и 600 К).

Фазовый состав полученных образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в монохроматизированном CuK_{α} -излучении ($\lambda = 0.15406$ нм). Количественный анализ дифрактограмм проведен с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Для идентификации рентгенограмм использованы базы данных PDF-4+ от International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Морфологический состав образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ) проводились на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре RHOIBOS 150MCD9, SPECS GmbH при возбуждении излучением AlK_{α} рентгеновской трубки. Для количественного анализа использовалось программное обеспечение Casa XPS.

Диэлектрическое поведение образцов изучали с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х с модулем частотного анализатора FRA-24М (Electrochemical Instruments, Россия). Рассматривался диапазон частот 20 Гц—1 МГц и температур в диапазоне 85—300 К с шагом 5 К.

Электрофизические исследования проводились по схеме плоского конденсатора на образцах в виде спрессованных таблеток (при давлении $P = 100$ кПа). Покрытие серебряной пастой с обеих сторон играло роль электродов. Подключение прибора осуществлялось в двухконтактной конфигурации.

Амплитуда синусоидального напряжения выбиралась в пределах 200—250 мВ. Предполагалась простая параллельная схема замещения RC-контура [17]. Для обработки экспериментальных данных использовалось программное обеспечение ES8 от производителя потенциостата, а также MS Excel.

Действительная (ϵ') и мнимая (ϵ'') компоненты комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались по формулам

$$\epsilon' = \frac{Cd}{S\epsilon_0}, \quad \epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \phi, \quad (1)$$

где C — емкость, d — толщина образца (расстояние между обкладками плоского конденсатора), S — площадь поперечного сечения (m^2), ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы наночастиц, осажденных при температурах подложки 300, 450 и 600 К в течение 30 мин. Видно, что с ростом температуры подложки интенсивность пиков увеличивается. Это свидетельствует о повышении кристалличности образцов и росте размера областей когерентного рассеяния (ОКР) с увеличением температуры. Для расчета среднего размера кристаллитов образцов CuO были использованы рефлексы $\bar{1}11$, 111 , $\bar{2}02$. Согласно полученным результатам, размером кристаллитов можно легко управлять, изменяя температуру подложки при конденсации кластеров. Можно было выделить три размерные группы частиц с вычисленным с помощью программы PowderCell 2.4 значе-

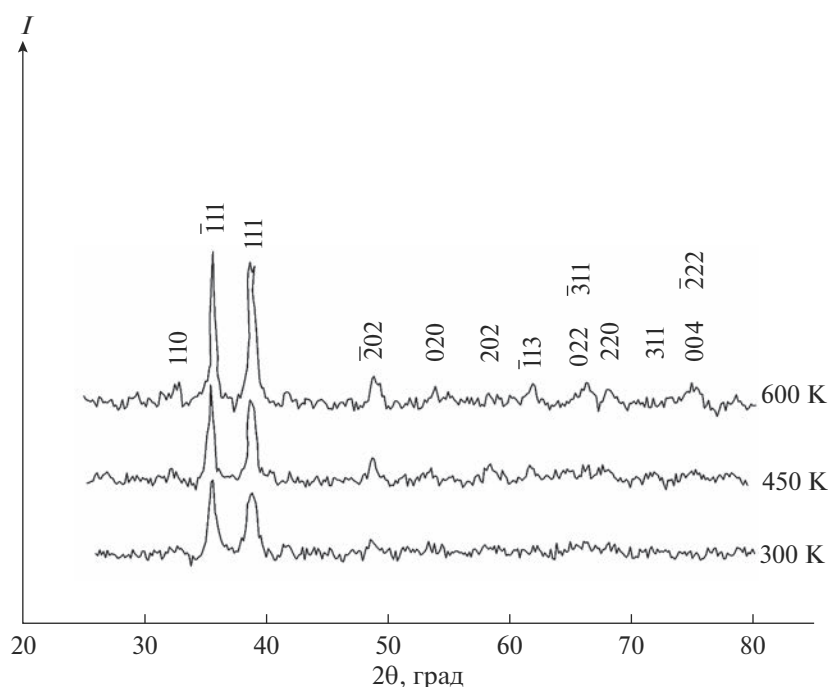


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CuO , осажденных при температурах подложки 300, 450 и 600 К в течение 30 мин.

нием размера кристаллитов — 5.4, 15.2 и 37.7 нм для 300, 450 и 600 К соответственно (далее используется обозначение РГ5, РГ15, РГ38). Размеры частиц в каждой группе, по данным ПЭМ, были равны: 3–10 нм в РГ5, 12–20 нм в РГ15 и 32–45 нм в РГ38. Некоторое отличие среднего размера частиц по данным ПЭМ и рентгенографии вызвано тем, что зачастую отдельные наночастицы не являются монокристаллическими и состоят из “зерен” либо представляют собой агрегаты из мелких частиц, которые невозможно дезагрегировать.

Для подтверждения элементного и химического анализа поверхности наночастиц CuO были изучены РФЭ-спектры, которые представлены на рис. 2. Определение химического и электронного состояния меди и кислорода на поверхности наночастиц CuO проводили по линиям $\text{Cu } 2p$, $\text{O } 1s$. На рис. 2 также представлены результаты подгонки функциями Гаусса и Лоренца.

На поверхности наночастиц формируется оксид меди CuO , характеризующийся практически одним состоянием меди (дублет $\text{Cu } 2p_{3/2-1/2}$ с расщеплением 19.9 эВ, $E_{\text{св}}(\text{Cu } 2p_{3/2}) = 933.3$ эВ). В спектре $\text{Cu } 2p$ присутствует характерный для состояния Cu^{2+} спутник встряски, отстоящий на ~9 эВ от основного пика. Отмечается небольшое присутствие меди в состоянии Cu^{3+} (пик при ~936 эВ) [12], что обусловлено особенностями синтеза.

В спектре $\text{O } 1s$ присутствует основная компонента O_c , соответствующая кислороду в составе оксида CuO , характеризующаяся энергией связи $E_{\text{св}}(\text{O } 1s) = 529.3$ эВ, а также наблюдается вторая компонента O_b в виде хорошо выраженного плеча с $E_{\text{св}}(\text{O } 1s) = 531.2$ эВ. Ранее сообщалось [18], что этот пик может развиваться с увеличением потери кислорода и может быть связан с O_2 в кислородно-дефицитных областях. Таким образом, компонента O_b может быть связана с концентрацией кислородных вакансий. Расчет показал относительное содержание данной компоненты 46%.

Морфология частиц была оценена по снимкам ПЭМ. На рис. 3 представлена типичная микрофотография синтезированного нанопорошка оксида меди (образец РГ5). Наночастицы являются сильно агрегированными. Отдельные частицы имеют сферическую форму, а преобладающие размеры ОКР зависели от условий получения (температуры подложки).

На рис. 4 показаны зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') наночастиц CuO как функция температуры (T) на различных фиксированных частотах. Для синтезированных наночастиц CuO ϵ' при низкой температуре не зависит от приложенной частоты. При этом значение ϵ' составило 2.9 для частиц РГ5, 4.3 для частиц РГ15 и 10.9 для частиц РГ38. Диэлектрическая проницаемость увеличивается при из-

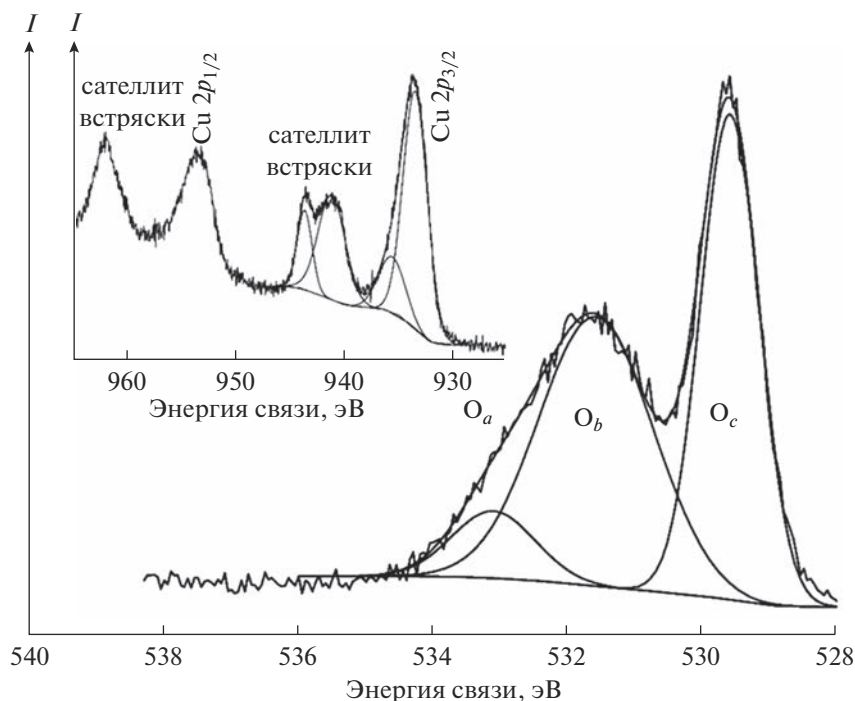


Рис. 2. РФЭ-спектр O 1s наночастиц CuO при температуре 300 К; на вставке – РФЭ-спектр Cu 2p наночастиц CuO при температуре 300 К.

менении размера кристаллитов от 5 до 38 нм. При повышении температуры диэлектрическая проницаемость увеличивается, становясь постоянной. Из рис. 4 видно, что наночастицы CuO демонстрируют высокое значение ϵ' при комнатной температуре, которое составляет около $\approx 10^4$. Соответствующее изменение коэффициента диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в зависимости от темпера-

туры для выбранных частот также показано на рис. 4.

На зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры наблюдаются пики в том же диапазоне частот, в котором происходит резкое увеличение диэлектрической проницаемости. Такое же поведение ϵ' и $\text{tg}\delta$ ранее зафиксировано для наночастиц CuO авторами [19]. При увеличении частоты положение пика (T_p) для всех размеров частиц смещается в сторону более высоких температур. Смещение пика и увеличение его величины указывают на активацию процессов, вызванных термическим воздействием. Энергия активации определялась по положению пика (T_p) из данных $\text{tg}\delta(T, f)$ с использованием соотношения Аррениуса $f = f_0 \exp(E_a/k_B T_p)$ (рис. 5), где f_0 – предэкспоненциальный член, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана. Полученные параметры составили: $E_a = 0.24$ эВ, $f_0 = 3.57 \times 10^{10}$ Гц для частиц РГ5; 0.20, 1.97×10^{10} для частиц РГ15 и 0.17, 1.9×10^{11} для частиц РГ38.

Частотно-зависимая проводимость на переменном токе наночастиц CuO может быть представлена выражением, ранее использовавшимся для систем с прыжковой проводимостью и потенциальным барьером [20, 21]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s, \quad (2)$$

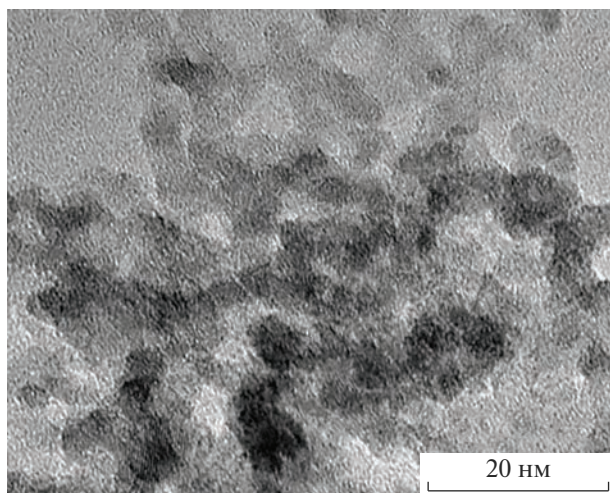


Рис. 3. Типичное ПЭМ-изображение нанодисперсных частиц оксида меди (образец РГ5).

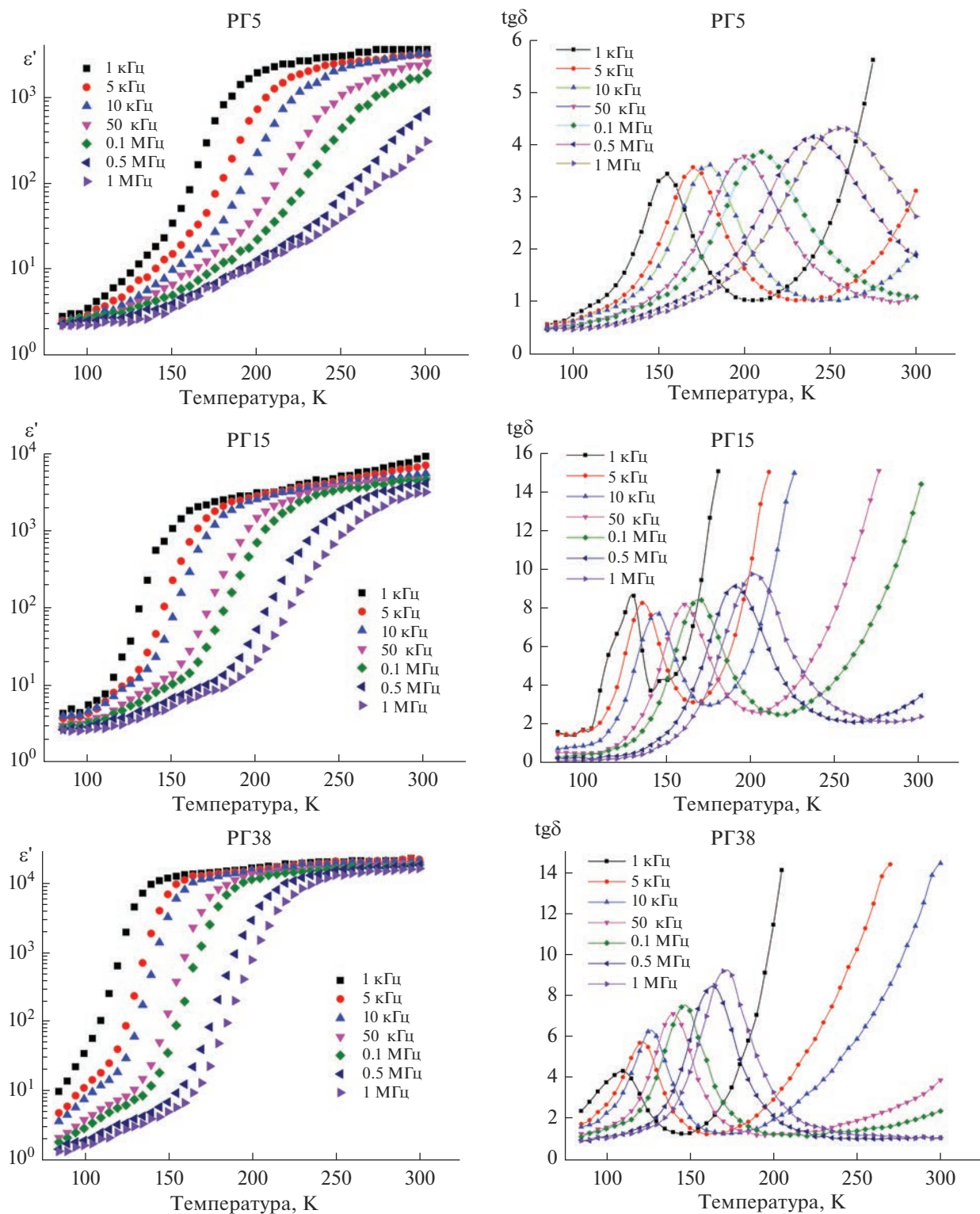


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) наночастиц CuO указанных размерных групп на различных фиксированных частотах.

где σ_{dc} — частотно-независимый член, A — коэффициент пропорциональности, s — показатель степени ($s < 1$), зависящий от температуры. Такой

подход может быть применим для наночастиц CuO вследствие их электрически неоднородной микроструктуры (наличие на поверхности нано-

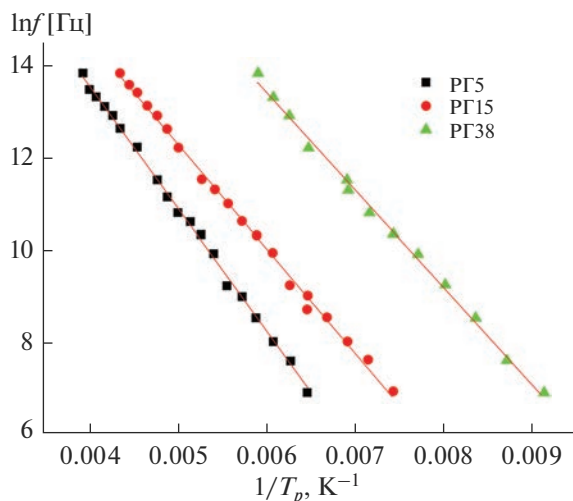


Рис. 5. Зависимости f от $1/T_p$ для наночастиц указанных размерных групп с аппроксимацией данных с помощью уравнения Аррениуса.

частиц разновалентных ионов меди и кислородных вакансий).

Зависимость проводимости на переменном токе, вычисленной по уравнению (2), при комнатной температуре от частоты приложенного поля показана на рис. 6. Видно, что в области низких частот преобладает проводимость постоянного тока. Самую низкую проводимость проявили наночастицы CuO образца PG5. Вероятнее всего, это связано с изменениями структуры межфазной области

наночастиц. По аналогии с работой [22], где были рассмотрены наночастицы NiO, можно предположить, что величина проводимости на переменном токе наночастиц CuO размером < 10 нм зависит от относительной объемной доли границ зерен и тройных стыков, составляющих межфазную область. Проводимость наночастиц размером 38 нм немного меньше, чем проводимость наночастиц размером 15 нм. Вероятно, это можно связать с тем, что по мере роста частиц также снижается и плотность границ. Это в свою очередь снижает концентрацию дефектных участков, участвующих в прыжковом механизме, которые способствуют проводимости образца на переменном токе.

Экспериментальные данные проводимости на постоянном токе (σ_{dc}) в зависимости от $1000/T$ представлены на рис. 7. Для лучшего понимания данные были аппроксимированы с помощью уравнения Аррениуса

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T). \quad (3)$$

Энергия активации была рассчитана по наклону кривой $\ln \sigma_{dc} - 1000/T$ и составила: 0.25 эВ (PG5), 0.21 эВ (PG15) и 0.18 эВ (PG38). Значения энергии активации, полученные из данных диэлектрической релаксации (коэффициента потерь), сопоставимы со значениями, полученными из данных проводимости на постоянном токе. Это позволяет предположить, что механизм электрической проводимости и диэлектрической по-

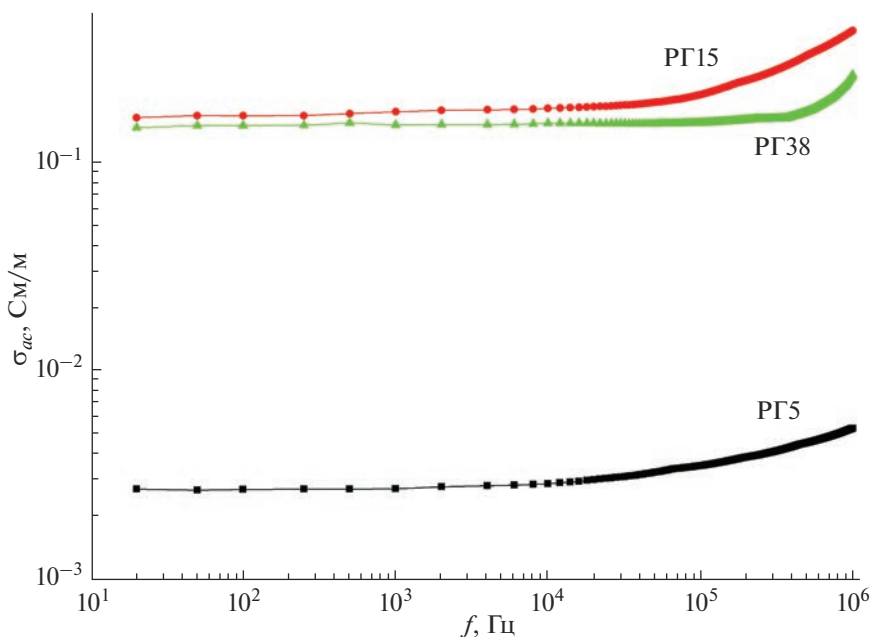


Рис. 6. Частотные зависимости проводимости на переменном токе для наночастиц CuO указанных размерных групп при комнатной температуре.

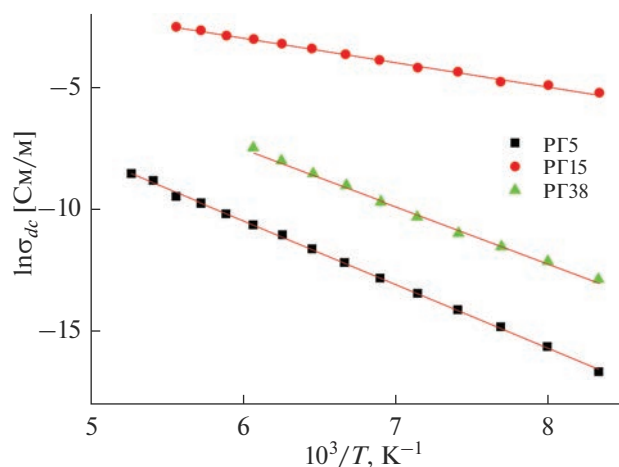


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости постоянного тока для наночастиц CuO.

ляризации один и тот же для рассмотренных размерных групп наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регулируя температуру подложки в процессе конденсации наночастиц можно легко управлять их размером. Проведенный рентгенофазовый анализ показал преимущественное содержание фазы CuO во всех размерных группах образцов. Изменение температуры подложки играет существенную роль при формировании морфологии и кристаллической структуры наночастиц.

Электрофизические свойства наночастиц CuO, синтезируемых в плазме дугового разряда низкого давления при их осаждении на подложки с разной температурой, определяются межфазной областью и плотностью межзеренных и межчастичных границ. Установлена частотная зависимость проводимости наночастиц CuO на переменном токе, которая увеличивается с ростом их размера. Определены значения энергий активации согласно данным диэлектрической релаксации и исследования проводимости образцов на постоянном токе. Их сопоставление позволяет заключить, что механизм электрической проводимости и диэлектрической поляризации один и тот же для всех рассмотренных размерных групп наночастиц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ES-2021-0026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koteeswari P., Sagadevan S., Fatimah I., Sibhatu A.K., Abd Razak S.I., Leonard E., Soga T. Green Synthesis

and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. V. 144. P. 109851.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109851>

2. Angi A., Sanlı D., Erkey C., Birer Ö. Catalytic Activity of Copper(II) Oxide Prepared via Ultrasound Assisted Fenton-like Reaction // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. № 2. P. 854–859.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.006>
3. Senthilkumar V., Kim Y.S., Chandrasekaran S., Rajagopalan B., Kim E.J., Chung J.S. Comparative Supercapacitance Performance of CuO Nanostructures for Energy Storage Device Applications // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 20545–20553.
<https://doi.org/10.1039/C5RA00035A>
4. Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В. Синтез и хеморезистивная чувствительность к водороду наноструктурированных пленок CuO // *Письма в ЖТФ.* 2022. Т. 48. № 14. С. 18–22.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.14.52864.19197>
5. Lillo-Ramiro J., Guerrero-Villalba J.M., Mota-González M.L., Aguirre-Tostado F.S., Gutiérrez-Heredia G., Mejía-Silva I., Carrillo-Castillo A. Optical and Microstructural Characteristics of CuO Thin Films by Sol Gel Process and Introducing in Non-Enzymatic Glucose Biosensor Applications // *Optik.* 2021. V. 229. P. 166238.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166238>
6. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 60. P. 208–337.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
7. Zoolfakar A.S., Rani R.A., Morfa A.J., O'Mullaned A.P., Kalantar-Zadeh K. Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: a Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 5247–5270.
<https://doi.org/10.1039/C4TC00345D>
8. El-Trass A., ElShamy H., El-Mehasseb I., El-Kemary M. CuO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical Properties and Interaction with Amino Acids // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 2997–3001.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.025>
9. Rahmatolahzadeh R., Aliabadi M., Motevalli K. Cu and CuO Nanostructures: Facile Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity Using New Starting Reagents // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 148–156.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5504-3>
10. Сивков А.А., Назаренко О.Б., Ивахуценко А.С., Сайгаш А.С., Степанов К.И. Плазмодинамический синтез ультрадисперсных порошков на основе оксида меди // *Изв. вузов. Физика.* 2014. Т. 57. № 12–3. С. 309–314.
11. Гончарова Д.А., Лапин И.Н., Савельев Е.С., Светличный В.А. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлической меди в воде и этаноле // *Изв. вузов. Физика.* 2017. Т. 60. № 7. С. 98–106.
12. Oruç Ç., Altındal A. Structural and Dielectric Properties of CuO Nanoparticles // *Ceram. Int.* 2017. V. 43.

- № 14. P. 10708–10714.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.006>
13. *Makhlouf S.A., Kassem M.A., Abdel-Rahim M.A.* Particle Size-Dependent Electrical Properties of Nanocrystalline NiO // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. № 13. P. 3438–3444.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3457-0>
14. *Карнов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В.* Исследование влияния размерных и поверхностных эффектов на электрофизические свойства наночастиц NiO, полученных в вакуумно-дуговом разряде // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 10. С. 1079–1086.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22100074>
15. *Карнов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю.* Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // *Журн. техн. физики*. 2017. Т. 87. № 1. С. 140–145.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851>
16. *Ушаков А.В., Карнов И.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В., Дёмин В.Г.* Исследование влияния парциального давления кислорода на фазовый состав наночастиц оксида меди вакуумно-дугового синтеза // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. № 12. С. 1986–1991.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21>
17. *Кожанов А.Е., Никорич А.В., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.* Проводимость твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в переменном электрическом поле // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40. № 9. С. 1047–1050.
18. *Deuermeier J., Gassmann J., Brotz J., Kleina A.* Reactive Magnetron Sputtering of Cu_2O : Dependence on Oxygen Pressure and Interface Formation with Indium Tin Oxide // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 113704.
<https://doi.org/10.1063/1.3592981>
19. *Chen J.W., Rao G.N.* CuO Nanoparticles as a Room Temperature Dilute Magnetic Giant Dielectric Material // *IEEE Trans. Magn.* 2011. V. 47. № 10. P. 3772–3775.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2149505>
20. *Psarras G.C.* Hopping Conductivity in Polymer Matrix–Metal Particles Composites // *Composites. Part A*. 2006. V. 37. № 10. P. 1545–1553.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.11.004>
21. *Koshy J., Soosen S.M., Chandran A., George K.C.* Correlated Barrier Hopping of CuO Nanoparticles // *J. Semicond.* 2015. V. 36. P. 122003.
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/12/122003>
22. *Biju V., Abdul Khadar M.* AC Conductivity of Nanostructured Nickel Oxide // *J Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 5779–5787.
<https://doi.org/10.1023/A:1012995703754>