

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР CuS/CdS ТА Ag₂S/CdS

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

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

Синтезовано напівпровідникові гетероструктури CuS/CdS та Ag₂S/CdS на основі нановолокон CdS і досліджено їх електрофізичні властивості. Отримано температурні і частотні залежності електропровідності волокнистих гетероструктур. Показано, що електропровідність гетероструктури CuS/CdS у порівнянні з нановолоконами CdS зростає на 5 порядків при ступені заміщення іонів Cd на Cu 85% і на 4 порядки при ступені заміщення 15%.

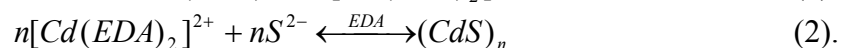
Вступ

Наноструктурні матеріали привертають велику увагу в останні роки завдяки їх унікальним властивостям, не притаманним звичайним макроскопічним матеріалам. Внаслідок квантово-розмірних явищ наночастинки в складі композитів проявляють нові оптичні, електричні, магнітні, хімічні та структурні властивості, що можуть знаходити важливі технологічні впровадження. При створенні нанокристалічних гетероструктур досягаються низька вартість синтезу і можливість використання їх в різних галузях, таких як специфічні біологічні маркери [1, 2], широкосмугові світлодіоди [3] і високоефективні сонячні батареї [4].

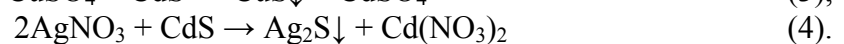
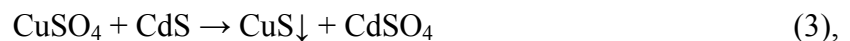
В іонних нанокристалах, особливо халькогенідах перехідних металів, катіони підґратки можуть заміщуватись іншим іоном металу через швидкий, простий іонний обмін. При цьому склад нанокристалів змінюється при збереженні їх розміру і форми [5, 6]. Тому синтез нових нанорозмірних матеріалів з гетеропереходами і вивчення їх електрофізичних властивостей в широкому інтервалі частот і температур є актуальним завданням.

Експеримент

Синтез напівпровідникових гетероструктур CuS/CdS та Ag₂S/CdS здійснювали в два етапи. Спочатку синтезували нановолокна CdS в етилендіаміні. Синтез проводили методом осадження CdS із розчину 0,004 моль Cd(NO₃)₂·4H₂O і 0,008 моль тіокарбаміду в 30 мл етилендіаміну (C₂H₄(NH₂)₂). Розчин витримували впродовж 2 год при температурі 393 К [7]. Після охолодження осад промивали дистильованою водою, центрифугували і висушували. Утворення нановолокон CdS в етилендіаміні здійснюється згідно з формулами



Іони Cd з розчину реагують з лігандом, утворюючи відносно стабільний комплекс (1), що може контролювати ріст кристалів у стрижнеподібну структуру [8]. Гетероструктури CuS/CdS та Ag₂S/CdS отримували заміщенням іонів Cd на іони Cu та Ag відповідно:



Заміщення іонів Cd іонами Cu та Ag проводили при температурі 293 К у водному розчині відповідних солей. Отриманий осад відмивали дистильованою водою і висушували при температурі 333 К. Наявність у системі кристалічної структури 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 по Бреггу – Brentano. Дійсну σ' та уявну σ'' складові частини комплексної електропровідності ($\sigma^* = \sigma' + i \cdot \sigma''$) на низьких частотах визначали двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу E7-14 в інтервалі температур 273–353 К. Частотну залежність електропровідності вимірювали на імпедансному спектрометрі Solortron SI 1260.

Результати і обговорення

На фотографіях гетероструктури CuS/CdS з заміщенням 85% мол. іонів Cd на іони Cu, що отримані на просвічуючому електронному мікроскопі (рис.1), спостерігаються волокна з середньою довжиною 150–200 нм і товщиною біля 20 нм. Рентгеноструктурний аналіз синтезованих гетероструктур CuS/CdS показав відсутність рефлексів, що відповідають кристалічній структурі CuS, і присутність рефлексів гексагонального кристалічного CdS (рис. 2, крива 1). Для гетероструктури Ag₂S/CdS, навпаки, виявлено рефлекси моноклінної кристалічної структури Ag₂S і відсутність CdS в системі (рис. 2, крива 2).

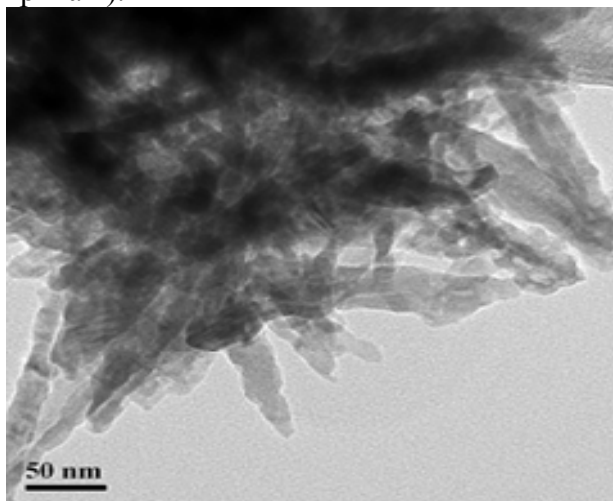


Рис. 1. Електронна фотографія нановолокон 85% CuS/CdS.

Дослідження електропровідності волокнистої гетероструктури CuS/CdS показали значне зростання значень σ' щодо електропровідності нановолокон CdS, а на температурних залежностях спостерігається зниження значень σ' при підвищенні температури композитів 85% CuS/CdS (рис.3, крива 1). Така залежність σ' характерна для кристалічного CuS (позисторна залежність). Залежність σ' від температури гетероструктури CuS/CdS, синтезованої із розрахунку 50% заміщення іонів Cd на іони Cu, майже співпадає з температурною залежністю електропровідності гетероструктури 85% CuS/CdS.

Аналіз одержаних даних (рис. 1–3) вказує на формування коаксіальних волокон із гетероструктур CuS/CdS типу «ядро-оболонка» з аспектним числом ~ 10 . Навіть при незначній заміні ($\sim 15\%$) іонів Cd іонами Cu на поверхні волокон CdS спостерігається значне зростання електропровідності гетероструктури CuS/CdS (майже на 4 порядки величини) у порівнянні з нановолоконами CdS (рис.3). Значення σ' напівпровідникових гетероструктур 85% CuS/CdS та 15% CuS/CdS відрізняються лише на порядок і

перевищують значення σ' для CdS на 4–5 порядків, що свідчить про досягнення порогу перколяції для вказаних композитів, вище якого електропровідність пов'язана в значній мірі з переносом зарядів по CuS.

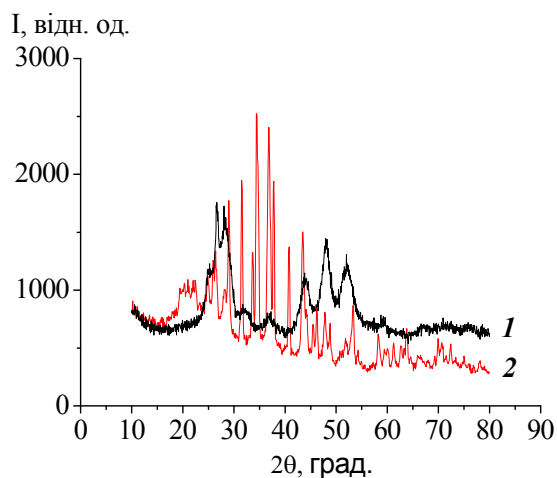


Рис. 2. Дифрактограми гетероструктур: *1* – 85% CuS/CdS, *2* – 85% Ag₂S/CdS.

Інший характер залежностей мають гетероструктури Ag₂S/CdS. З рис. 3 (криві 2 і 3) видно, що відбувається зменшення значень σ' для композитів 85% Ag₂S/CdS в порівнянні з CdS. Це може вказувати на часткове руйнування волокон CdS при іонному обміні. Стрибкоподібне збільшення електропровідності при температурі 449 К (рис.3, крива 3) пов'язано з фазовим переходом Ag₂S з моноклінної в кубічну сингонію.

На температурних залежностях σ' нановолокон CdS та гетероструктури 85% Ag₂S/CdS (рис. 3, криві 3, 5) при нагріванні спостерігаються максимуми в околі температури 353 К, зобов'язані десорбції води з поверхні. Вони зникають при охолодженні зразків, а криві (рис. 3, криві 4, 6) мають лінійний характер в напівлогарифмічному масштабі.

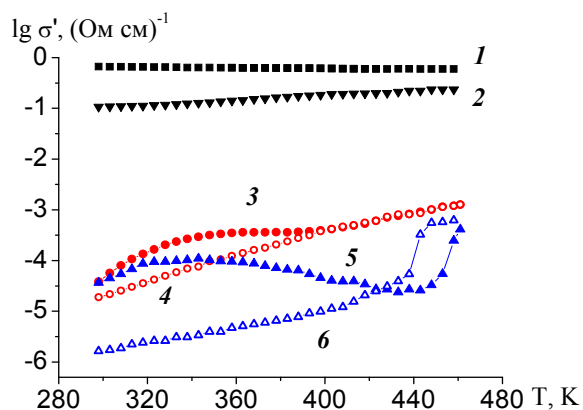


Рис. 3. Температурна залежність логарифма електропровідності синтезованих зразків: *1* – 85% CuS/CdS, *2* – 15% CuS/CdS, *3* – CdS (нагрівання), *4* – CdS (охолодження), *5* – 85% Ag₂S/CdS (нагрівання), *6* – 85% Ag₂S/CdS (охолодження).

Частотні залежності комплексної електропровідності визначали із імпедансних спектрів. Метод імпедансної спектроскопії в ряді випадків дозволяє розділити і визначити внески від різних елементів мікроструктури в повну електропровідність зразків та широко застосовується як у прикладних, так і у фундаментальних

дослідженнях. За допомогою імпедансної спектроскопії можна отримати інформацію про транспорт носіїв заряду в композиті з урахуванням його мікроструктури. Так, можуть бути розділені і визначені вклади в електропровідність від волокна і міжкристалітних границь в полікристалах, охарактеризовані особливості транспорту зарядів в композитах, вивчений вплив домішок на електрофізичні властивості легованих матеріалів [9]. Годограф імпедансу нановолокон CdS має вигляд характерних для полікристалічного зразка [10] двох послідовних незакінчених півкіл, які відповідають вкладу в імпеданс від міжфазної релаксації з максимумом на частоті 150 Гц, та більш низькочастотним максимумом, який відповідає утворенню подвійного електронного шару на електродах, нижче 10^{-2} Гц.

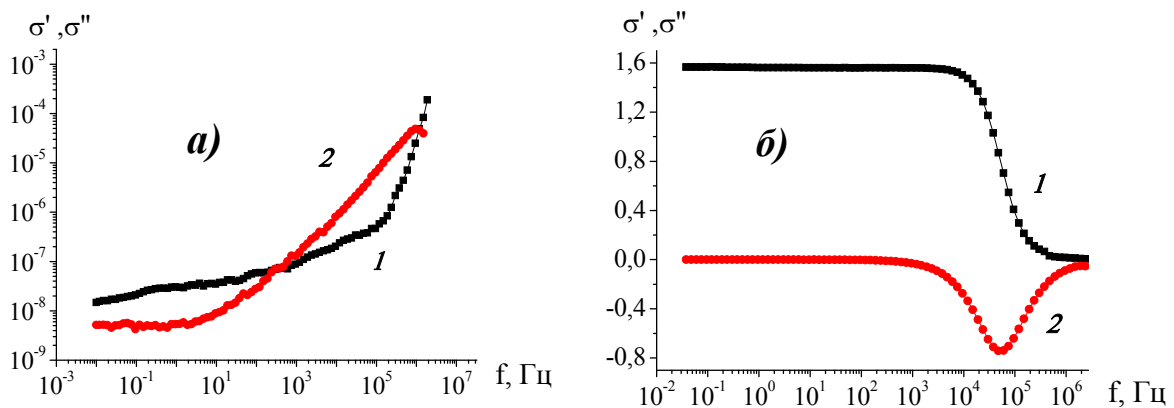


Рис. 4. Частотні залежності електропровідності нановолокон CdS (а) та гетероструктури 85% CuS/CdS (б), (1 - σ' , 2 - σ'').

Частотні залежності електропровідності для CdS зображені на рис. 4,а. Дійсна складова комплексної електропровідності σ' волокон CdS монотонно збільшується при зростанні частоти, а після 10^6 Гц відбувається різке збільшення значення σ' , пов'язане з резонансним процесом, що відповідає зміні між ємнісним та індуктивним характером імпедансу волокнистого зразка. Екстраполяція низькочастотної частини у бік менших частот дає значення σ_{DC} , що складає $2 \cdot 10^{-8}$ Гц. Дійсну частину провідності можна описати степеневою залежністю, що відповідає стрибковому механізму переносу зарядів між волокнами CdS і визначається виразом

$$\sigma' = \sigma'_{DC} (1 + (\omega / \omega_H)^n),$$

де σ'_{DC} – провідність на постійному струмі, ω_H – частота стрибків носіїв заряду, n – безрозмірний показник [11].

Частотні залежності дійсної та уявної складових комплексної електропровідності напівпровідникової волокнистої гетероструктури CuS/CdS (рис. 4) вказують на частотну незалежність значень в широкому діапазоні частот (до 10^4 Гц). Від'ємні значення σ'' вказують на індуктивний характер провідності гетеросистеми при зменшенні ступеня заміщення іонів Cd на іони Cu. Індуктивний характер електропровідності змінюється на ємнісний при ступенях заміщення іонів Cd на іони Cu, менших ніж 15%. При такому ступені заміщення настає поріг протікання по CuS.

Висновки

Досліджено електрофізичні властивості напівпровідникових гетероструктур CuS/CdS та Ag₂S/CdS, отриманих іонним заміщенням на основі волокон нанокристалічного CdS. Виявлено зростання на 5 порядків величини

електропровідності гетероструктури CuS/CdS у порівнянні з нановолоконами CdS. Показано методом імпедансної спектроскопії, що комплексна електропровідність гетероструктури CuS/CdS не залежить від частоти до значень 10^4 Гц. При синтезі таких систем відбувається формування напівпровідникової гетероструктури CuS/CdS з морфологією «ядро-оболонка» та аспектним числом, більшим 10.

Література

1. Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels // *Science* – 1998. – V. 281, № 5385. – P. 2013–2016.
2. Chan W. C. W., Nie S. M. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection // *Science* – 1998. – V. 281, № 5385 – P. 2016–2018.
3. Achermann M., Petruska M. A., Kos S., Smith D. L., Koleske D. D., Klimov V. I. Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well // *Nature* – 2004. – V. 429. – P. 642–646.
4. Gur I., Fromer N. A., Geier M. L., Alivisatos A. P. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution // *Science* – 2005. – V. 310. – P. 462–465.
5. Sadtler B., Demchenko D. O., Zheng H., Hughes S. M., Merkle M. G., Dahmen U., Wang L.-W., Alivisatos A. P. Selective Facet Reactivity during Cation Exchange in Cadmium Sulfide Nanorods // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 5285–5293.
6. Robinson R. D., Sadtler B., Demchenko D. O., Erdonmez C.K., Wang L.-W., Alivisatos A. P. Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange // *Science* – 2007. – V. 317. – P. 355–358.
7. Lee H., Yang H., Holloway P.H. Functionalized CdS nanospheres and nanorods // *Physica B.* – 2009. – V. 404. – P. 4364–4369.
8. Zhao Q., Hou L., Huang R., Li S. Surfactant-assisted growth and characterization of CdS nanorods// *Inorganic Chemistry Communications* – 2003. – V. 6. – P. 1459–1462.
9. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. // John Wiley & Sons, Inc., 2005.
10. Bobnar V., Lunkenheimer P., Paraskevopoulos M., Loidl A. Separation of grain boundary effects and intrinsic properties in perovskite-like $Gd_{0.6}Y_{0.4}BaCo_2O_{5.5}$ using high-frequency dielectric spectroscopy. // *Phys.Rev. B* – 2002. – V. 65. – P. 184403–184403.
11. Almond D. P., West A. R. Anomalous conductivity prefactors in fast ion conductors // *Nature* – 1983. – V. 306. – P. 456–457.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР CuS/CdS И Ag₂S/CdS

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

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

Синтезированы полупроводниковые гетероструктуры CuS/CdS и Ag₂S/CdS на основе нановолокон CdS и исследованы их электрофизические свойства. Получены температурные и частотные зависимости электропроводности волокнистых гетероструктур. Показано, что электропроводность гетероструктуры CuS/CdS по сравнению с нановолокнами CdS увеличивается на 5 порядков при степени замещения ионов Cd на Cu 85% и на 4 порядка при степени замещения 15%.

SYNTHESIS AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF HETEROSTRUCTURES CuS/CdS AND Ag₂S/CdS

S.L. Prokopenko, G.M. Gunja, 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 semiconductor heterostructures CuS/CdS and Ag₂S/CdS based on CdS nanowires where synthesized and investigated in order to assess heir electrophysical properties. The temperature and frequency dependences of the electrical conductivity of fibrous heterostructures are revealed. Was shown that conductivity of the CuS/CdS nanowires heterostructure compared with initial CdS increases in 5 orders of magnitude when the degree of substitution of Cd ions by Cu ions is 85%; and about 4 whereas the 15% of substitution is achieved.