

08.3

Особенности проводимости композитов нановолокон ZnO и NiO

© М.Н. Мартышов¹, В.В. Смирнова¹, А.С. Ильин^{1,2}, В.Б. Платонов¹, П.А. Форш^{1,2}, П.К. Кашкаров^{1,3}¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия³ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: mmartyshov@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2022 г.

В окончательной редакции 9 декабря 2022 г.

Принято к публикации 13 декабря 2022 г.

Исследованы композиты из нановолокон ZnO и NiO, обладающие *n*- и *p*-типом проводимости соответственно. Продемонстрировано, что проводимость исследованных композитов сильно зависит от варианта компоновки нановолокон ZnO и NiO. В случае смеси нановолокон ZnO и NiO (при их хаотическом расположении относительно друг друга и электрических контактов) проводимость может осуществляться только по волокнам ZnO, обладающим большей проводимостью, чем NiO. Однако наличие *p*–*n*-гетероперехода ZnO/NiO приводит к образованию обедненных областей в ZnO, в результате проводимость смеси становится на несколько порядков ниже проводимости нановолокон ZnO. В случае двухслойного композита, в котором один слой состоит из нановолокон NiO, а другой — из нановолокон ZnO, носители заряда движутся через *p*–*n*-гетеропереход NiO/ZnO, что приводит к выпрямляющему характеру вольт-амперной характеристики и открывает широкие перспективы применения таких систем в электронных приборах.

Ключевые слова: оксиды металлов, оксид цинка, оксид никеля, гетероструктуры, проводимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54521.19305

Композиты на основе нанокристаллических оксидов металлов являются перспективными материалами для использования в фотодетекторах [1], газовых сенсорах [2] и фотокатализаторах [3]. В настоящее время активно исследуются различные типы таких композитов: от простых смесей [4,5] до сложных структур типа ядро–оболочка [6,7]. Наиболее изученные оксиды металлов, такие как SnO₂, ZnO и TiO₂, обладают *n*-типом проводимости. Это связано с существованием кислородных вакансий, являющихся донорами электронов. Кроме того, существуют оксиды металлов, например NiO и Co₃O₄, которые за счет катионных вакансий обладают проводимостью *p*-типа [8]. Особый интерес представляют композиты, содержащие оксиды металлов с разным типом проводимости. Это связано с тем, что в них могут образовываться *p*–*n*-гетеропереходы. Образование *p*–*n*-гетеропереходов значительно влияет на процессы переноса носителей заряда в таких системах и позволяет управлять их транспортными свойствами. Большинство имеющихся на данный момент работ, например [9,10], посвящено исследованию электрофизических свойств двухслойных структур, в которых слои оксидов металлов *n*- и *p*-типа последовательно наносятся на проводящую подложку. В то же время использование смесей из нановолокон оксидов металлов приводит к заметному увеличению площади их соприкосновения и, следовательно, большей эффективной площади *p*–*n*-гетеропереходов. В настоящей работе проведено исследование проводимости композитов ZnO/NiO, полученных в виде смеси нановолокон оксида цинка *n*-типа

и оксида никеля *p*-типа, синтезированных с помощью метода электроспиннинга.

Описание синтеза нановолокон методом электроспиннинга приведено в [11]. Полученный в процессе электроспиннинга материал в течение 5 h нагревался до температуры 550°C со скоростью нагрева 1°C/min для удаления остатков полимера. В результате отжига получался порошок, состоящий из волокон оксида металла. Для исследования электрофизических свойств данные порошки смешивались со связующим веществом (раствор терпениола в этаноле) и в виде пасты наносились на покровное стекло. Затем стекло с нанесенной пленкой высушивалось при 30°C в течение 24 h и отжигалось при 550°C в течение 5 h. Таким образом, были получены пленки исходных оксидов цинка и никеля толщиной ~ 1 μm. Методом вакуумного термического распыления на поверхность пленок напылялись золотые контакты в планарной конфигурации с расстоянием между ними 150 μm.

В работе были получены два типа композитов на основе синтезированных оксидов металлов. Первый тип композитов (композит I) представлял собой смесь из нановолокон разного типа проводимости в соотношении 1:1. Эти образцы были получены путем смешивания растворов, содержащих нановолокна разных оксидов металлов, перед их нанесением на стеклянную подложку. Второй тип композитов (композит II) представлял собой двухслойную гетероструктуру (один слой состоял из нановолокон NiO, другой — из нановолокон ZnO), находящуюся на стеклянной подложке, покрытой про-

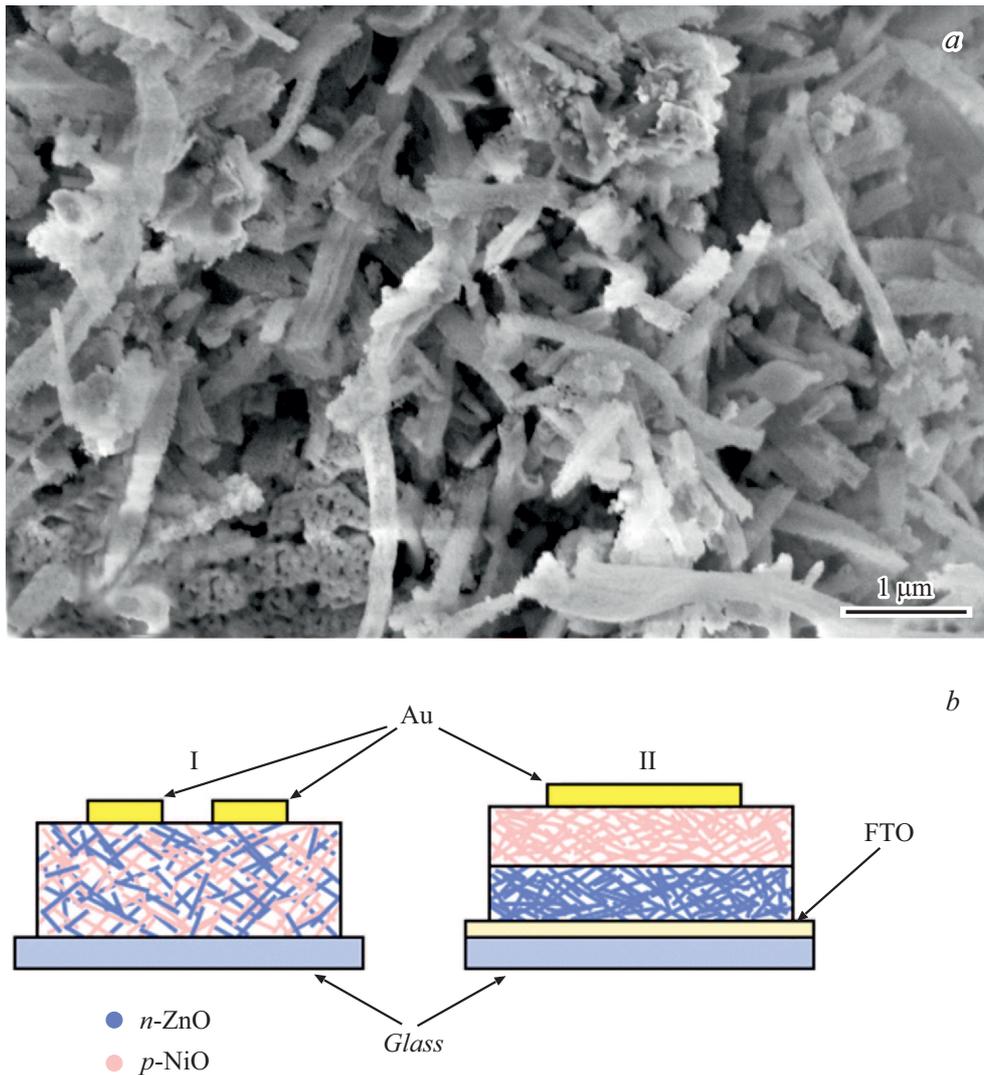


Рис. 1. *a* — микрофотография композита I, полученная методом сканирующей электронной микроскопии; *b* — схематическое изображение вариантов компоновки композитов I и II.

зрачным токопроводящим слоем FTO, на которую сверху напылялись золотые контакты диаметром 1.5 mm.

Структурные свойства полученных порошков нанокристаллических оксидов металлов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40 electron microscope) и рентгеновской дифракции (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3). Метод рентгеновской дифракции был использован для определения наличия нанокристаллов и их среднего размера в полученных порошках. Проводимость образцов измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Измерения температурных зависимостей удельной проводимости образцов осуществлялись в ячейке криостата, снабженной температурным контроллером, в диапазоне температур от 20 до 150°C.

С помощью сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии образцов. На рис. 1, *a* в качестве примера показана микрофотография образца

композита ZnO/NiO в виде смеси (композит I), из которой видно, что данный образец состоит из длинных волокон диаметром 150–300 nm, содержащих сформированные в результате термического отжига нанокристаллы. По уширению дифракционных пиков было определено, что средний размер нанокристаллов для волокон ZnO и NiO составляет 33 и 8 nm соответственно. На рис. 1, *b* приведено схематическое изображение двух типов исследованных в работе композитов.

Температурные зависимости удельной проводимости, полученные для исходных образцов ZnO и NiO, а также для композита I представлены на рис. 2, *a*. Данные зависимости имеют активационный характер и могут быть описаны уравнением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$, где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, k — коэффициент Больцмана, E_A — энергия активации. Данные зависимости были аппроксимированы представленным выше уравнением, полученные

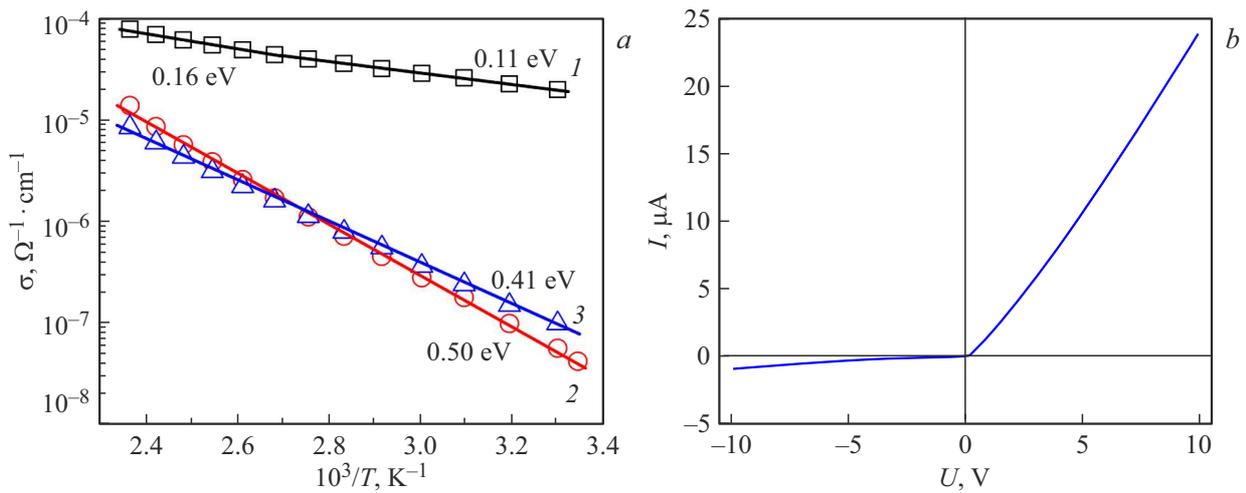


Рис. 2. *a* — температурные зависимости проводимости ZnO (1), NiO (2) и композита I (3); *b* — вольт-амперная характеристика композита II.

энергии активации указаны на рис. 2, *a*. Было обнаружено, что для образца NiO зависимость является линейной в координатах $\ln \sigma - 10^3/T$ во всем диапазоне изменения температур. А для образца ZnO зависимость состоит из двух прямых участков с различными энергиями активации. Наличие двух участков с различными энергиями активации может быть связано с существованием двух донорных уровней в запрещенной зоне оксида цинка, с которых осуществляется активация электронов в зону проводимости [12].

Также из рис. 2, *a* видно, что проводимость ZnO при комнатной температуре более чем на два порядка превосходит значение проводимости NiO. Этот факт может быть связан в том числе с меньшим средним размером нанокристаллов в оксиде никеля, что было продемонстрировано с помощью метода рентгеновской дифракции. Известно, что уменьшение размеров нанокристаллов в оксидах металлов может приводить к значительному падению проводимости материала [13]. Также было проведено сравнение проводимости композита I, состоящего из смеси нановолокон ZnO и NiO в соотношении 1:1, с проводимостью исходных образцов. При таком соотношении компонентов перенос носителей заряда может проходить по волокнам ZnO, минуя волокна NiO, обладающие значительно меньшей проводимостью. В рамках модели эффективной среды Бруггемана проводимость композита типа I должна быть сравнима с проводимостью ZnO. Однако, как видно из рис. 2, проводимость композита I оказывается значительно меньше, чем проводимость оксида цинка, и сравнима со значением проводимости оксида никеля. Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии гетеропереходов, которые не учитываются в рамках модели эффективной среды, на проводимость материала. Для того чтобы продемонстрировать, что между волокнами ZnO и NiO действительно образуется гетеропереход, была исследована вольт-амперная харак-

теристика (ВАХ) гетероперехода (композит II), которая показана на рис. 2, *b*. Данная ВАХ имеет выпрямляющий характер, типичный для полупроводникового диода. Вольт-амперная характеристика была аппроксимирована выражением $I = I_0[\exp(q(U - IR_s)/nkT) - 1]$, где I_0 — ток насыщения, R_s — суммарное сопротивление *n*- и *p*-областей (без учета сопротивления самого *p-n*-перехода), n — коэффициент неидеальности [9]. Следует отметить, что в подобных структурах необходимо обязательно учитывать наличие сопротивления R_s , поскольку оно ограничивает ток через гетеропереход при больших напряжениях. В результате были получены значения $R_s = 420 \text{ k}\Omega$ и $n \approx 4$. Отсюда следует, что в композите I на основе смеси нановолокон оксидов цинка и никеля также должны возникать гетеропереходы на контактах между волокнами ZnO и NiO.

Чтобы понять механизм влияния гетеропереходов на проводимость смеси, рассмотрим их энергетическую зонную диаграмму. На рис. 3, *a* показана энергетическая диаграмма для ZnO и NiO до их контакта. При построении использовались значения работы выхода электрона 4.3 и 4.8 eV для ZnO и NiO соответственно [9]. После их контакта вблизи перехода образуются области, обедненные свободными носителями заряда, шириной x_n

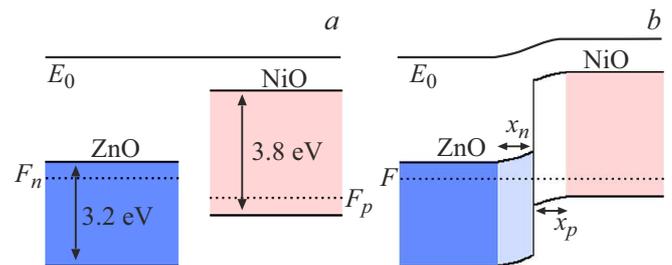


Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма ZnO и NiO до контакта (*a*) и после контакта (*b*).

и x_p (рис. 3, *b*). Если размер этих областей станет соизмерим с диаметром нановолокон, значительная часть волокна окажется обедненной носителями. Образование обедненных носителями областей должно привести к значительному уменьшению проводимости смеси, даже если предположить, что перенос заряда осуществляется только по волокнам ZnO, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, в работе показано, что проводимость композита из нановолокон ZnO и NiO, смешанных в равных пропорциях, может происходить только по волокнам ZnO, обладающим большей проводимостью, чем NiO. Однако наличие $p-n$ -гетероперехода между нановолокнами ZnO и NiO приводит к образованию обедненных областей в ZnO. В результате проводимость смеси из нановолокон ZnO и NiO становится существенно ниже проводимости самих нановолокон ZnO. В случае двухслойной $p-n$ -гетероструктуры (один слой которой состоит из нановолокон NiO, другой — из нановолокон ZnO) ВАХ имеет выпрямляющий характер, поскольку в этом случае носители заряда не могут двигаться только по одному компоненту смеси и вынуждены преодолевать $p-n$ -гетеропереход. Наличие выпрямляющей ВАХ открывает широкие перспективы использования данного материала в электронике, фото-вольтаике и газовой сенсорике.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-32-70038.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.R. Hasan, T. Xie, S.C. Barron, G. Liu, N.V. Nguyen, A. Motayed, M.V. Rao, R. Debnath, *APL Mater.*, **3**, 106101 (2015). DOI: 10.1063/1.4932194
- [2] A.S. Ilin, M.I. Ikim, P.A. Forsh, T.V. Belysheva, M.N. Martyshov, P.K. Kashkarov, L.I. Trakhtenberg, *Sci. Rep.*, **7**, 12204 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-12547-5
- [3] Y. Zhao, J. Chen, W. Cai, Y. Bu, Q. Huang, T. Tao, J. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, **725**, 66 (2019). DOI: 10.1016/j.cplett.2019.04.010
- [4] S. Jabeen, J. Iqbal, A. Arshad, J. Williams, S. Samarin, M. Rani, *J. Alloys Compd.*, **842**, 155840 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155840
- [5] R.K. Sharma, R. Ghose, *J. Alloys Compd.*, **686**, 64 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.298
- [6] Y. Chen, B. Liu, J. Chen, L. Tian, L. Huang, M. Tu, S. Tan, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 200 (2015). DOI: 10.1186/s11671-015-0901-8
- [7] G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, O.J. Ilegbusi, L.I. Trakhtenberg, *Sensors Actuators B*, **240**, 613 (2017). DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.007
- [8] A. Moumen, G.C.W. Kumarage, E. Comini, *Sensors*, **22**, 1359 (2022). DOI: 10.3390/s22041359
- [9] M. Jassi, I. Sta, M. Hajji, B. Ben Haoua, H. Ezzaouia, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **26**, 395 (2014). DOI: 10.1016/j.mssp.2014.05.008
- [10] R.K. Gupta, K. Ghosh, P.K. Kahol, *Physica E*, **41**, 617 (2009). DOI: 10.1016/j.physe.2008.10.013
- [11] В.Б. Платонов, М.Н. Румянцева, Т.Б. Шаталова, А.Е. Баранчиков, А.М. Гаськов, *ЖПХ*, **91** (3), 409 (2018). [V.B. Platonov, M.N. Rummyantseva, T.B. Shatalova, A.E. Baranchikov, A.M. Gas'kov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **91**, 447 (2018). DOI: 10.1134/S1070427218030175].
- [12] Т.В. Бельшева, М.И. Иким, А.С. Ильин, П.К. Кашкаров, М.Н. Мартышов, Y. Paltiel, Л.И. Трахтенберг, Н.П. Фантина, П.А. Форш, *Хим. физика*, **35** (10), 42 (2016). DOI: 10.7868/S0207401X16100046 [T.V. Belysheva, M.I. Ikim, A.S. I'in, P.K. Kashkarov, M.N. Martyshov, Y. Paltiel, L.I. Trakhtenberg, N.P. Fantina, P.A. Forsh, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **10**, 810 (2016). DOI: 10.1134/S1990793116050171].
- [13] Е.А. Форш, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров, *ЖЭТФ*, **138** (4), 738 (2010). [E.A. Forsh, A.V. Marikutsa, M.N. Martyshov, P.A. Forsh, M.N. Rummyantseva, A.M. Gas'kov, P.K. Kashkarov, *JETP*, **111**, 653 (2010). DOI: 10.1134/S106377611010016X].