

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Крылов Иван Владимирович

Механизмы проводимости и фотоэлектрические эффекты в композитных структурах на основе полупроводниковых оксидов с фотосенсибилизаторами

Специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физ.-мат. наук,

профессор, чл.-корр. РАН, **Д.Р. Хохлов**

кандидат физ.-мат. наук,

К.А. Дроздов

Москва – 2019

Список условных обозначений и сокращений	3
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор. Композитные структуры с различными фотосенсибилизаторами.	13
1.1. Пористые матрицы полупроводниковых оксидов ZnO, In₂O₃, SnO₂	13
1.1.1. Транспорт носителей заряда	14
1.1.2. Энергетический спектр	16
1.2. Модификация спектральных характеристик	19
1.2.1. Наноструктурирование	19
1.2.2. Легирование	23
1.2.3. Создание композитных структур	30
1.3. Проблематика и постановка задачи	37
Глава 2. Методика эксперимента и исследованные образцы.	41
2.1. Экспериментальные установки	42
2.2. Исследованные образцы	48
2.2.1. Нанокристаллические пленки In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ (Sn)	48
2.2.2. Нанокристаллические матрицы MO _x	53
2.2.3. Коллоидные квантовые точки CdSe	56
2.2.4. Гетероциклические комплексы Ru(II)	58
2.2.5. Композитные структуры MO _x -КТ	59
2.2.6. Композитные структуры MO _x -(Ru-ТТ)	62
Глава 3. Электрофизические и оптические свойства нанокристаллических пленок In₂O₃, In₂O₃(Sn)	63
3.1. Спектроскопия поглощения In ₂ O ₃ (Sn) в видимой и УФ областях	63
3.2. Спектроскопия поглощения In ₂ O ₃ (Sn) в ближней и средней ИК-областях	64
3.3. Кинетика фотопроводимости	66
3.4. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости	67
Обсуждение результатов	68
Глава 4. Электрофизические, фотоэлектрические и сенсорные свойства композитных структур MO_x-CdSe	78
4.1. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости	78
4.2. Кинетики фотопроводимости композитных структур	79
4.3. Спектры фотопроводимости композитных структур	81
Обсуждение результатов	83
Глава 5. Фотоэлектрические свойства композитных структур MO_x-(Ru-ТТ)	93
5.1. Кинетики фотопроводимости композитных структур	93
5.2. Спектры фотопроводимости композитных структур	94
Обсуждение результатов	95
Основные результаты и выводы	100
Список цитируемой литературы	102

Список условных обозначений и сокращений

МО_x – полупроводниковые оксиды металлов ZnO, SnO₂, In₂O₃

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

ВИД - видимый

ФС – фотосенсибилизатор

КТ – квантовая точка

ИТО – indium tin oxide (оксид индия-олова)

НОМО – highest occupied molecular orbital (высшая занятая молекулярная орбиталь)

LUMO – lowest unoccupied molecular orbital (низшая свободная молекулярная орбиталь)

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ЛППР – локальный поверхностный плазмонный резонанс

SEM (СЭМ) – scanning electron microscopy (сканирующая электронная микроскопия)

XRD - X-ray diffraction (рентгеновская дифракция)

TEM (ПЭМ) – transmission electron microscopy (просвечивающая электронная микроскопия)

HAADF-STEM - high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (темнопольная микроскопия)

EDX – energy dispersive X-ray spectroscopy (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия)

Ru-ТТ – бис(2,2'-бипиридин-- k^2N^1, N^1')[2-(2,2'-бифиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-- k^2N^7, N^8)рутений(2⁺) дихлорид.

Введение

Актуальность

Полупроводниковые оксиды на основе элементов In, Sn, Zn и их сплавов MO_x (MO_x – как общая химическая формула оксидов металлов) представляют собой важный класс материалов для современной электроники [1-5]. Данные соединения являются широкозонными полупроводниками, прозрачными в видимой и инфракрасной (далее – ИК) областях спектра, характеризуются низким удельным сопротивлением и высоким значением подвижности носителей заряда. Благодаря сочетанию этих свойств в настоящее время они широко используются в качестве проводящих электродов для фотоэлектрических устройств: жидкокристаллических дисплеев [6], светоизлучающих диодов [7], солнечных батарей [8]. Еще одним важным направлением практического применения материалов данного класса является создание газовых датчиков [9, 10].

Для ряда практических приложений требуется, чтобы эффективная площадь поверхности материала была максимальной. В этом случае одной из оптимальных структур является тонкая пористая поликристаллическая пленка полупроводникового оксида, представляющая собой агломерат отдельных кристаллитов. Оптимальные размеры кристаллитов определяются исходя из двух факторов: необходимости создания большой эффективной поверхности и сохранения высокой проводимости с учетом негативного вклада межкристаллитных барьеров. В имеющихся в настоящий момент работах [11-13] показано, что для оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃ целесообразно использовать поликристаллические матрицы с размером кристаллитов 10 - 100 нм.

В зависимости от конкретной задачи и требований практического применения для дальнейшей модификации свойств исходного материала может быть использовано легирование, варьирование микроструктуры, создание композитных структур различного типа [14-16].

Например, для In_2O_3 легирование донорной примесью Sn позволяет модифицировать спектральные зависимости в ИК области за счет существенного повышения концентрации носителей заряда до значений $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [17]. Высокая концентрация носителей связана с замещением атомов индия легирующими примесными атомами олова, которые могут отдавать электрон как свободный носитель, а также с наличием объединенных кислородных вакансий, которые могут выступать в качестве двойных доноров, когда два захваченных электрона активируются в зону проводимости. Одной из особенностей высокой концентрации является возникновение плазмонного резонанса на поверхности каждого отдельного кристаллита. Вследствие перекрытия волновых функций электронов в массиве кристаллитов этот эффект будет проявляться в масштабах объемного материала, приводя к появлению значительного поглощения в ИК области спектра.

Создание композитов на основе исходной матрицы с фотосенсибилизатором (далее – ФС) позволяет значительно расширить спектральную чувствительность результирующей структуры и существенно модифицировать ее свойства. В этом случае важна возможность настройки энергетического спектра ФС под конкретный спектральный диапазон в процессе синтеза, а также простота и дешевизна последнего. Указанному набору требований отвечают коллоидные квантовые точки (далее - КТ) и органические полимерные материалы. Композитные системы с ФС могут стать основой для портативных и быстродействующих газовых датчиков, работающих при комнатной температуре.

Принцип работы газового датчика основан на явлении молекулярной адсорбции. При помещении образца в газовую среду, в результате адсорбции молекул или атомов газа на поверхности, происходит изменение электрофизических свойств системы [18]. Одним из основных препятствий на пути создания металлооксидных газовых датчиков комнатной температуры является проблема медленной десорбции молекул

анализируемого газа с поверхности оксида. Осажденные на поверхности молекулы газовой среды могут захватывать или отдавать электроны из объема матрицы, формируя устойчивые поверхностные состояния, для разрушения которых требуется приложить дополнительную энергию. Стимулированная десорбция может осуществляться, например, за счет передачи адсорбированным молекулам энергии в процессе разогрева образца (термическая десорбция), а также за счет взаимодействия захваченных адсорбированными молекулами зарядов с зарядами противоположного знака (рекомбинационная десорбция). Первый подход предполагает тепловой разогрев образца до 200 – 300°C, что приводит к существенному уменьшению времени эксплуатации датчика и к необходимости решения технических проблем, связанных с отводом тепла. В ряде недавних работ [19-23] для ускорения десорбции молекул газа предлагается использовать ультрафиолетовую (УФ) подсветку, возбуждая межзонную генерацию носителей в матрице самого широкозонного оксида. Однако такой подход все равно является достаточно энергозатратным, к тому же в настоящее время не существует дешевых и портативных источников УФ излучения с энергией фотонов 3 – 4 эВ. Использование ФС, поглощающих в видимом спектральном диапазоне, может обеспечить эффективную десорбцию адсорбированных на поверхности образца молекул газа за счет рекомбинации локализованных в ФС фотовозбужденных дырок с захваченными на адсорбированных атомах электронами [24]. Кроме того, ФС позволяют повысить концентрацию свободных носителей заряда в матрице, выступая центрами инжекции основных носителей заряда и ловушками для неосновных.

Следует учитывать, что внедрение ФС может существенно изменить свойства всего композита. Необходимо детально понимать, как реализуются процессы переноса заряда из ФС в матрицу и как они влияют на механизмы транспорта в структуре в целом. Таким образом, создание композитных структур на основе широкозонных оксидов и исследование их

электрофизических и оптических свойств представляется **актуальной задачей**.

Целью настоящей работы являлась характеристика оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых структур на основе нанокристаллических оксидов MO_x . Состав структур варьировался посредством легирования либо внедрения различных фотосенсибилизаторов: коллоидных КТ CdSe и гетероциклических комплексов Ru(II).

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния легирования примесью Sn на оптические свойства нанокристаллического In_2O_3 . Изучение поглощения в ИК-диапазоне.
2. Проведение комплексных исследований транспортных и фотоэлектрических свойств композитных структур на основе нанокристаллических матриц ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , фотосенсибилизированных коллоидными квантовыми точками CdSe и гетероциклическими комплексами Ru(II).
3. Исследование оптических, фотоэлектрических и транспортных свойств исходных полупроводниковых оксидов ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и сопоставление их со свойствами композитных структур.
4. Построение физической модели, описывающей процессы генерации и рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в композитных структурах на основе ZnO , SnO_2 , In_2O_3 .

Научная новизна

Впервые проведено сопоставление эффективности различных методов фотосенсибилизации нанокристаллических матриц широкозонных оксидов ZnO , SnO_2 , In_2O_3 : легирование, создание композитных структур с нанокристаллами CdSe и металлоорганическими комплексами Ru. Показано, что зарядовый обмен между ФС и матрицей широкозонного оксида приводит к появлению фоточувствительности в широком спектральном диапазоне.

Установлено, что легирование и внедрение ФС не приводит к изменению механизмов переноса носителей заряда в структурах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Легирование нанокристаллического In_2O_3 примесью Sn (концентрация примеси 0 – 20 ат%) приводит к сдвигу края собственного поглощения в область меньших длин волн и появлению значительного поглощения в ИК-области спектра ($\lambda = 1000 - 6000$ нм). Наблюдаемое поглощение обусловлено локальным поверхностным плазмонным резонансом. Показано, что структура $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ остается нефоточувствительной в видимом спектральном диапазоне.
2. Для нанокристаллических матриц ZnO, SnO_2 , In_2O_3 и композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ на их основе в температурном диапазоне 77 - 300 К наблюдается несколько механизмов проводимости. В низкотемпературной области (77 – 200 К) доминирующим является прыжковый механизм проводимости, вблизи комнатной температуры необходимо также учитывать активационный механизм.
3. Подсветка композитных структур с фотосенсибилизатором $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ на различных длинах волн, отвечающих поглощению нанокристаллов CdSe и собственному межзонному поглощению широкозонных оксидов MO_x , не приводит к качественному изменению механизмов проводимости.
4. На спектральных зависимостях фотопроводимости композитных структур с фотосенсибилизаторами $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ и $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$ присутствуют особенности, отвечающие как фотосенсибилизаторам, так и исходным широкозонным оксидам. Установлено, что фотосенсибилизатор обеспечивает инжекцию электронов и захват дырок из исходной матрицы.

5. Релаксация фотопроводимости во всех исследованных структурах носит задержанный характер. В композитных структурах фотосенсибилизатор обеспечивает рекомбинацию фотовозбужденных носителей.

Достоверность результатов работы

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается воспроизводимостью полученных экспериментальных данных на различных образцах, применением различных взаимодополняющих экспериментальных методик, а также соответствием экспериментальных результатов теоретической модели.

Научная и практическая значимость работы

Экспериментальные данные, полученные в работе, представляют интерес с точки зрения исследования фундаментальных механизмов электронного транспорта, процессов генерации и рекомбинации носителей заряда в композитах с наноструктурированием. Исследованные в работе объекты могут быть использованы для создания приборов газовой сенсорики нового типа. Применение подсветки в видимом диапазоне позволяет снизить их рабочую температуру до комнатной. Экспериментально подтверждена работоспособность подобного устройства.

Апробация результатов работы

Основные результаты настоящей работы докладывались и обсуждались на Международной конференции International Conference «Optics of Excitons in Confined Systems», OECS2017 (Бат, Великобритания 2017), Международной конференции 33rd International Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS 2016 (Пекин, Китай, 2016), Международной конференции 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP 2016 (Кишинев, Молдова, 2016), Международной

конференции 9th Workshop on Semiconductor Gas Sensors, SGS2015 (Закопане, Польша, 2016), XIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, Россия, 2017), 7-ой международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 2016), XII Российской конференции по физике полупроводников (Ершово, Россия, 2015), Международной конференции-конкурсе молодых физиков (Москва, Россия, 2015), 16-ой Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2014), XI Российской конференции по физике полупроводников (Санкт-Петербург, Россия, 2013), Всероссийской молодежной конференции «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (Москва, Россия, 2013), 14-ой Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия, 2012).

Публикации

По теме диссертации были опубликованы 7 статей в рецензируемых печатных изданиях, 6 из которых индексируются в базах данных Web of Science и Scopus.

Публикации, индексируемые Scopus и Web of Science:

1. Дроздов К.А., **Крылов И.В.**, Ирхина А.А., Васильев Р.Б., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Влияние примеси олова на энергетический спектр и фотоэлектрические свойства тонких наноструктурированных пленок In_2O_3 . Физика и техника полупроводников, том 48, с. 467-470 (2014)
(Англ. вар) Drozdov K.A., **Krylov I.V.**, Irkhina A.A., Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Effect of the tin impurity on the energy spectrum and photoelectric properties of

- nanostructured In_2O_3 films. *Semiconductors*, vol. 48, № 4, p. 451-454 (2014)
2. Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., **Krylov I.V.**, Abakumov A.M., Gaskov A.M. Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, том 205, с. 305-312 (2014)
 3. Chizhov A., Rumyantseva M., Vasiliev R., Filatova D., Drozdov K., **Krylov I.**, Marchevsky A., Karakulina O., Abakumov A., Gaskov A. Visible light activation of room temperature NO_2 gas sensors based on ZnO, SnO_2 and In_2O_3 sensitized with CdSe quantum dots. *Thin Solid Films*, том 618, с. 253-262 (2016)
 4. Чижов А.С., Мордвинова Н.Е., Румянцева М.Н., **Крылов И.В.**, Дроздов К.А., Li X., Гаськов А.М. Влияние квантовых точек CdSe и InP на взаимодействие ZnO с NO_2 под воздействием излучения видимого диапазона. *Журнал неорганической химии*, том 63, № 4, с. 512-518 (2018)
(Анг. вер.) Chizhov A.S., Mordvinova N.E., Rumyantseva M.N., **Krylov I.V.**, Drozdov K.A., Li X., Gaskov A.M. The Effect of CdSe and InP Quantum Dots on the Interaction of ZnO with NO_2 under Visible Light Irradiation. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 63, № 4, p. 512-518 (2018)
 5. Rumyantseva M., Nasriddinov A., Vladimirova S., Fedorova O., Tokarev S., **Krylov I.**, Drozdov K., Baranchikov A., and Gaskov A. Photosensitive organic-inorganic hybrid materials for room temperature gas sensor applications. *Nanomaterials*, том 8, №9, с. 671–1–671–16 (2018)
 6. Дроздов К.А., **Крылов И.В.**, Чижов А.С., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Модификация спектров фотопроводимости в композитных структурах ZnO-квантовые точки CdSe под действием

дополнительного фотовозбуждения. Физика и техника полупроводников. том 52, № 7, с. 763–767 (2018)

(Анг. вер.) Drozdov K.A., **Krylov I.V.**, Chizhov A.S., Rummyantseva M.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Modification of Photoconductivity Spectra in ZnO-CdSe Quantum-Dot Composites upon Exposure to Additional Photoexcitation. Semiconductors, vol. 52, № 7, p. 902-906 (2018)

Публикации, индексируемые РИНЦ:

7. **Крылов И.В.**, Дроздов К.А., Чижов А.С., Румянцева М.Н., Васильев Р.Б., Хохлов Д.Р., Филатова Д.Г., Абакумов А.М., Гаськов А.М. Газовые сенсоры на основе наноструктурированного ZnO с квантовыми точками CdSe. Физическое образование в ВУЗах, том 21, № 1С, с. 9 (2015)

Личный вклад автора в диссертационную работу

Исследования, включенные в настоящую работу, проводилась автором в период 2013-2018 на кафедре Общей физики и физики конденсированного состояния Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Представленные в работе экспериментальные данные по исследованию транспортных, фотоэлектрических и оптических свойств нанокристаллического $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, нанокристаллических матриц ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и композитных структур на их основе были получены автором лично. Кроме того, автор проводил анализ и систематизацию экспериментальных результатов, участвовал в подготовке материалов к публикациям.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографии. Общий объем работы составляет 111 страниц, включая 56 рисунков и 7 таблиц. Библиография включает 87 наименований на 9 страницах.

Глава 1. Литературный обзор. Композитные структуры с различными фотосенсибилизаторами.

1.1. Пористые матрицы полупроводниковых оксидов ZnO, In₂O₃, SnO₂

Пористые матрицы исследованных в работе широкозонных оксидов ZnO, In₂O₃, SnO₂ представляют собой агломерацию отдельных кристаллитов с линейными размерами порядка 10 – 100 нм. В результате хемосорбции молекул кислорода, на поверхности каждого кристаллита формируется обедненный носителями зарядов слой, а также межкристаллитные энергетические барьеры для носителей заряда, представляющие собой двойные барьеры Шоттки. Схематически структура поликристаллического материала представлена на рисунке 1.1.

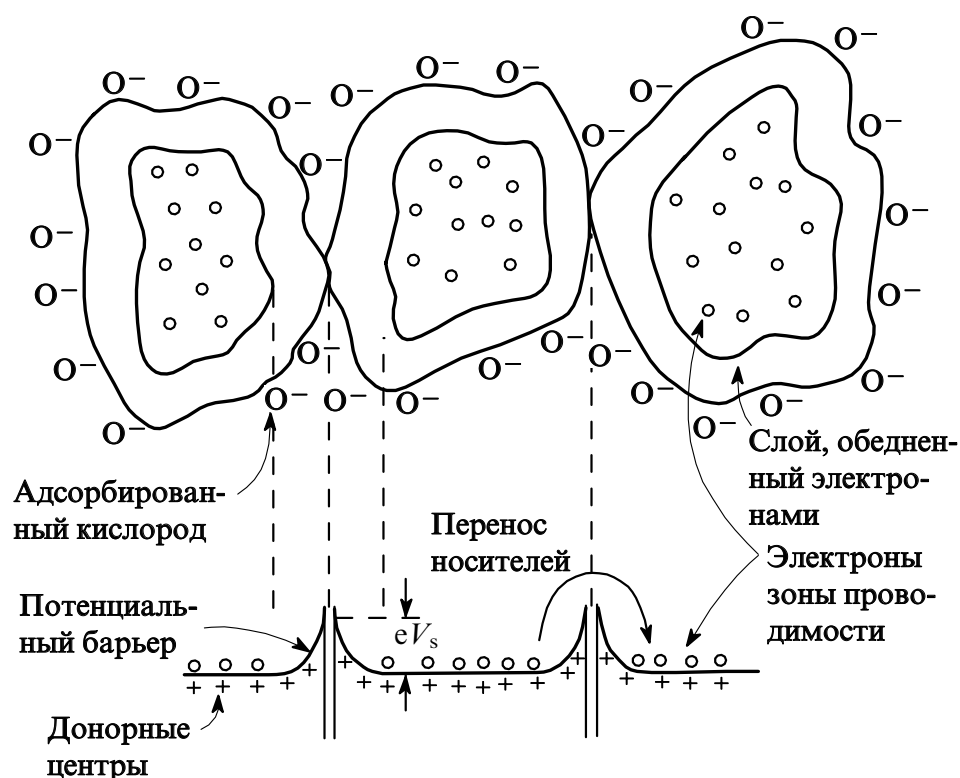


Рис. 1.1. Схема структуры поликристаллического оксида (вверху) и соответствующая зонная диаграмма (внизу) [9].

1.1.1. Транспорт носителей заряда

Проводимость в поликристаллических матрицах MO_x определяется электронными свойствами объема кристаллитов и транспортом носителей заряда через межкристаллитные барьеры. Как показано в [9], в таких структурах могут реализоваться следующие типы электропроводности.

Первый тип – проводимость поверхностных ловушек (Surface Trap Limited Conductance). В этом случае проводимость определяется изменением концентрации носителей заряда в обедненном слое, а наличие межкристаллитных барьеров не влияет на электропроводность. Такой механизм может реализоваться, если величина межкристаллитных барьеров мала по сравнению с тепловой энергией $k_B T$. Основным параметром, определяющим проводимость, является толщина обедненного слоя.

Второй тип – барьерная проводимость (Barrier-Limited Conductance). В этом случае интегральная концентрация носителей считается постоянной, а их подвижность изменяется. Данный тип электропроводности становится доминирующим в поликристаллических материалах, если величина межкристаллитных барьеров превышает тепловую энергию $k_B T$. Основным параметром является высота барьера на границе кристаллитов. В зависимости от соотношения высоты и ширины барьеров могут доминировать различные механизмы.

В случае если величина энергетического барьера между кристаллитами составляет порядка нескольких $k_B T$, то преобладает активационный механизм проводимости (возбуждение носителей заряда на порог подвижности).

Величина межкристаллитного барьера V_s зависит от концентрации свободных носителей заряда и объемного заряда на границе кристаллита [25]:

$$V_s = \frac{2\pi Q_s^2}{\varepsilon N_d} \quad (1)$$

где Q_s – плотность поверхностного заряда, ε – диэлектрическая проницаемость, N_d – концентрация донорной примеси. Типичные значения $V_s \approx 0.1 - 1$ эВ.

Из (1) видно, что величина межкристаллитного барьера V_s пропорциональна величине заряда на поверхности. В случае поликристаллической матрицы величина V_s варьируется от кристаллита к кристаллиту, принято говорить об энергии активации на порог подвижности E_A .

Как показано в [9], проводимость системы в случае активационного механизма экспоненциально зависит от энергии активации:

$$\sigma \propto \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2)$$

где E_A – энергия активации на порог подвижности, σ_0 – константа, зависящая от удельной проводимости объема кристаллитов.

Таким образом, в соответствии с соотношением (2) небольшое изменение поверхностного заряда будет приводить к существенному изменению проводимости поликристаллического материала. Это означает, что системы с активационным механизмом проводимости хорошо подходят для создания газовых сенсоров высокой чувствительности.

В случае, если барьеры между кристаллитами очень высоки, но туннельно-прозрачны (много больше $k_B T$), наиболее вероятным механизмом проводимости будет туннелирование через барьер. Реализуется ситуация, характерная для неупорядоченных систем - прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (VRH - variable range hopping) [26]:

$$\sigma_{VRH} = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^s] \quad (3)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, T_0 - параметр, связанный с энергией активации проводимости.

Показатель степени s связан с размерностью пространства d и определяется выражением: $s = \frac{1}{d+1}$ [27]. В случае трехмерного прыжкового транспорта проводимость системы подчиняется закону Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (4)$$

Параметр T_0 определяется выражением [28]:

$$T_0 = \frac{16}{k_B \alpha^3 N_F} \quad (5)$$

где k_B - постоянная Больцмана α – радиус локализации, N_F - плотность состояний на уровне Ферми.

1.1.2. Энергетический спектр

Все три исследованные в работе матрицы оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃ являются широкозонными прямозонными полупроводниками n-типа. В экспериментальных работах [29-31] были определены ширины запрещенных зон. Кроме того, производились численные расчеты из первых принципов [32-33]. Полученные различными методами значения близки и при комнатной температуре ($T = 300$ К) составляют 3.3, 3.6, 3.5 для ZnO, SnO₂, In₂O₃, соответственно.

Необходимо отметить, что в настоящий момент величина запрещенной зоны In₂O₃ является предметом дискуссий. В работе [34] на основании оптических измерений было высказано предположение о наличии непрямых переходов, с энергиями на 0.9-1.1 эВ больше, чем фундаментальная ширина запрещенной зоны (2.89 эВ). Вследствие того, что прямые оптические переходы из потолка валентной зоны на дно зоны проводимости запрещены правилами отбора, в оптических спектрах наблюдаются только переходы с

энергиями $h\nu > 3.5 - 3.7$ эВ, соответствующие переходам из нижележащей валентной зоны в зону проводимости [33].

Энергетическая диаграмма для трех широкозонных оксидов представлена на рисунке 1.2.

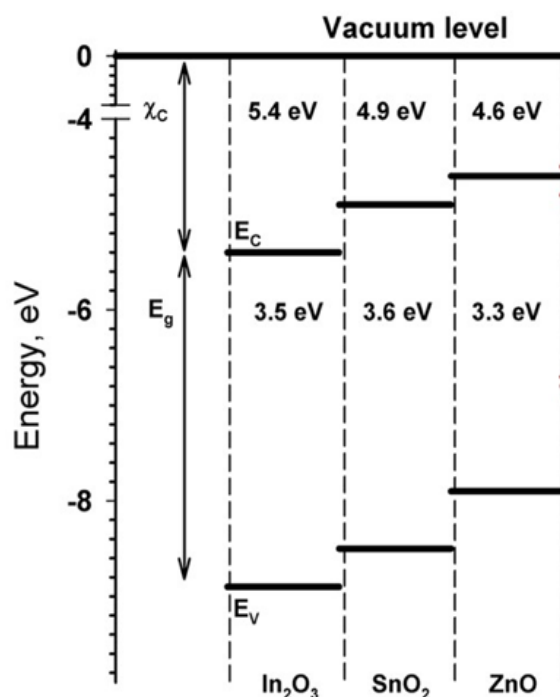


Рис. 1.2. Схема расположения энергетических уровней для объемных ZnO , SnO_2 , In_2O_3 : зона проводимости E_c , валентная зона E_v , запрещенная зона E_g , электронное сродство χ_c .

Исследованные в работе наноструктурированные матрицы оксидов состоят из кристаллитов с размерами порядка 10 нм и характеризуются большой эффективной поверхностью. Поэтому в таких структурах влияние поверхностных состояний будет значительным.

При помещении образца в газовую среду, будет происходить адсорбция молекул газа на поверхности образца. В случае зарядового обмена между адсорбированной молекулой и полупроводником говорят о хемосорбции. Хемосорбция приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда. Это процессы приводят к модификации поверхностных

состояний и изменению свойств полупроводника.

Простейшая модель полупроводника n-типа предполагает, что на его поверхности нет собственных поверхностных состояний, а значит, энергетические зоны до начала адсорбции являются плоскими (рис 1.3.).

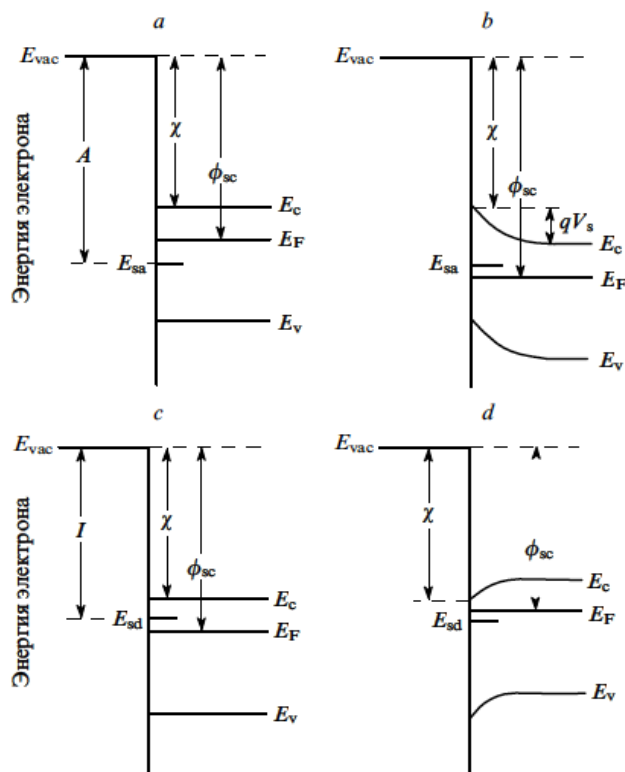


Рис. 1.3. Зонная диаграмма полупроводника n-типа при адсорбции акцепторных и донорных молекул. *a, c* – начальное состояние, *b, d* – конечное состояние, E_{vac} – энергия вакуума, E_c – энергия края зоны проводимости, E_v – энергия края валентной зоны, E_{sa} – акцепторный уровень, E_{sd} – донорный уровень, A – электронное сродство адсорбата, I – энергия ионизации адсорбата, χ – электронное сродство полупроводника, ϕ_{sc} – работа выхода полупроводника [9].

В зависимости от величины электроотрицательности молекулы возможны два варианта хемосорбции. Если сродство к электрону молекулы газа A больше работы выхода полупроводника ϕ_{sc} , то образуется поверхностный акцепторный уровень E_{sa} , в результате объем полупроводника вблизи поверхности обедняется электронами, проводимость

всей структуры падает. Если энергия ионизации молекулы газа I меньше работы выхода полупроводника φ_{sc} , образуется поверхностный донорный уровень E_{sd} , в результате объем полупроводника вблизи поверхности обогащается электронами, проводимость всей структуры растет.

1.2. Модификация спектральных характеристик

В зависимости от конкретных практических задач может понадобиться модифицировать спектральные характеристики полупроводника. В настоящей работе рассматривались три метода модификации спектральных характеристик: наноструктурирование, легирование и создание композитных структур. Ниже подробно рассмотрен каждый из этих методов.

1.2.1. Наноструктурирование

В объемном полупроводнике вследствие взаимодействия электрона с периодической кристаллической решеткой образуется квазинепрерывный зонный энергетический спектр: валентная зона и зона проводимости, разделенные запрещенной зоной. При уменьшении размера системы до наномасштаба существенную роль начинает играть эффект размерного квантования. В этом случае вместо непрерывного спектра возникает набор дискретных энергетических уровней: электроны и дырки могут занимать строго определенные квантованные уровни энергии. Характерный линейные размера перехода в режим квантового ограничения для полупроводников A^4 , A^3B^5 и A^2B^6 групп составляет порядка $10^0 - 10^1$ нм. Квантово-размерные эффекты проявляют себя и при больших размерах структур, но не являются доминирующими.

Эффект размерного квантования начинает играть определяющую роль, когда характерный размер полупроводника становится меньше или порядка боровского радиуса экситона. Боровский радиус частицы определяется как

$$a_B = \varepsilon \frac{m}{m^*} a_0 \quad (6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала, m^* – эффективная масса частицы, m – масса покоя электрона, a_0 – боровский радиус атома водорода.

При реализации эффекта размерного квантования по какому-либо пространственному направлению энергетический спектр по данному пространственному направлению становится дискретным. Дискретной структуре энергетических уровней соответствует линейчатый спектр оптического поглощения, в отличие от традиционного для полупроводников непрерывного спектра с краем фундаментального поглощения.

Низкоразмерные системы можно классифицировать по числу пространственных направлений, в которых наблюдается размерное квантование. Таким образом, выделяют три класса систем: квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки (рис. 1.4) [35].

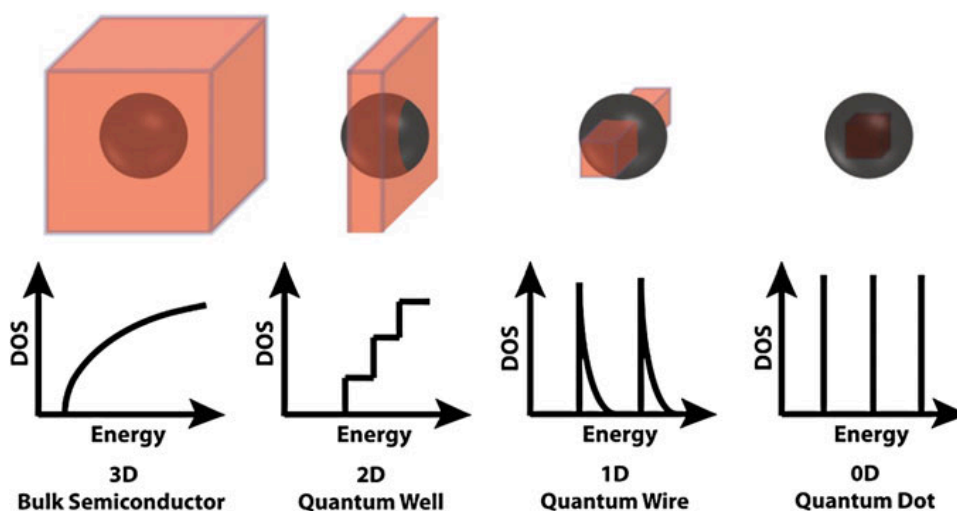


Рис. 1.4. Схематическое изображение энергетического спектра плотности состояний структур пониженной размерности (2D, 1D и 0D означают двумерные, одномерные и нульмерные системы, соответственно). Энергетический спектр объемного (3D) полупроводника приведен для сравнения. Изображена сфера с радиусом равным радиусу Бора экситона. DOS – плотность состояний (density of states) [35].

В настоящее время для обозначения полупроводниковых 0D систем используют термин «квантовая точка», введенный Марком Ридом [36]. Как видно из рисунка 1.4, в квантовых точках движение носителей заряда ограничено по всем трем направлениям, спектр плотности состояний является линейчатым, подобно атомному.

Важным следствием эффекта размерного квантования является зависимость энергетического спектра системы от ее размеров. Аналитически данная задача решается только для конечного числа систем (прямоугольная яма, парабола, треугольник) [37]. В остальных случаях используются методы численного моделирования или модели с какой-либо аппроксимацией. Используя метод эффективной массы и приближение бесконечно высоких потенциальных барьеров, можно качественно решить задачу об энергетическом спектре низкоразмерных систем. В этом приближении решение стационарного уравнения Шредингера для электрона в квантовой точке или нанокристалле будет иметь вид:

$$E_{n,m,l} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n^2}{L_z^2} + \frac{m^2}{L_y^2} + \frac{l^2}{L_x^2} \right), \psi = \phi(z)\phi(y)\phi(x) \quad (7)$$

где n, m, l – квантовые числа, m^* – эффективная масса электрона, L_z, L_y, L_x – линейные размеры системы, ψ – волновая функция электрона.

Предполагая, что линейные размеры нанокристалла одинаковы по трем направлениям, а величина запрещенной зоны соответствующего объемного материала составляет E_g , с учетом (7), можно показать, что расстояние между электронным уровнем i и дырочным уровнем j в системе запишется как

$$E_{ij} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_i^2}{2m_e d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_j^2}{2m_h d^2} \quad (8)$$

где m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки.

Характерный энергетический спектр нанокристалла в сравнении со спектром объемного полупроводника приведен на рисунке 1.5.

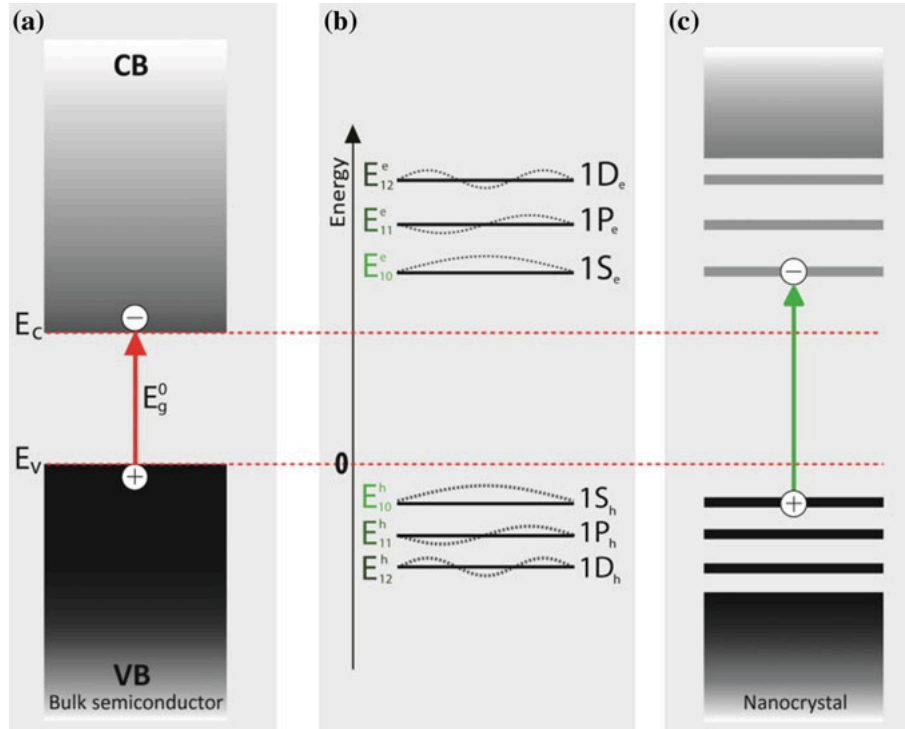


Рис. 1.5. Схематическое изображение энергетического спектра объемного полупроводника и нанокристалла. Стрелками показаны низшие по энергии переходы. Обозначены три низшие по энергии электронные (E_{nl}^e) и дырочные (E_{nl}^h) энергетические уровни в КТ. Соответствующие волновые функции представлены пунктиром [38].

Таким образом, переходам между уровнями в нанокристалле соответствуют строго определенные значения энергий E_{ij} . Это неминуемо сказывается на виде спектров поглощения и люминесценции. При поглощении или люминесценции света в нанокристалле будут происходить электронные переходы между уровнями «валентной зоны» и уровнями «зоны проводимости» [39]. Этим переходам соответствуют строго определенные величины энергии фотонов:

$$\hbar\omega = E_i - E_j \quad (9)$$

где E_i – энергия i -го электронного уровня, E_j – энергия j -го дырочного уровня.

Как видно из (8), разность энергий между нижним электронным и верхним дырочным уровнями оказывается больше ширины запрещенной зоны объемного материала. В результате будет наблюдаться смещение края собственного поглощения в область меньших длин волн, так называемый «голубой сдвиг» [40].

При $T \rightarrow 0\text{ K}$ спектр поглощения и люминесценции нанокристалла стремится к линейчатому виду. Однако при любой достижимой температуре тепловая энергия электронов отлична от нуля, что приводит к размытию линий поглощения и люминесценции. Кроме того в системах двух или более нанокристаллов необходимо учитывать дисперсию по размеру и соответственно по положению энергетических уровней, что также приводит к размытию линий люминесценции и поглощения. Необходимо отметить, что отсутствие ярко выраженного линейчатого спектра также характерно для пограничных ситуаций, когда размер кристаллитов таков, что при сохранении объемных свойств, начинают проявляться квантовые эффекты. В этом случае энергетические уровни отдельных кристаллитов размываются и перекрываются, экспериментально может наблюдаться только сдвиг края поглощения в сторону меньших длин волн.

1.2.2. Легирование

В физике полупроводников под термином «легирование» понимают дозированное введение в полупроводник донорных или акцепторных примесей или структурных дефектов с целью изменения свойств исходного материала. Наличие примесей может приводить к появлению дополнительных полос поглощения, связанных с электронными переходами с участием примесных уровней. Для полупроводника n-типа и донорной примеси увеличение концентрации свободных носителей заряда ведет к смещению края собственного поглощения в коротковолновую область (эффект Бурштейна – Мосса) [41-42].

В случае нанокристалла легирование приводит к искажению энергетических уровней. Замена исходного атома на примесь эквивалентна появлению возмущенного члена в стационарном уравнении Шредингера с жесткой пространственной локализацией последнего в окрестности атома примеси, и быстро убывающего по мере удаления от нее. В первом приближении для атома примеси с зарядом ядра отличным от замещаемого атома на единицу можно записать:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V(r) - \frac{e^2}{\epsilon r}\right)\psi_n(r) = E_n\psi_n(r) \quad (10)$$

где $\frac{e^2}{\epsilon r}$ – водородоподобный потенциал примеси, $V(r)$ – потенциал кристаллической решетки, $\psi_n(r)$ – волновые функции электрона.

Данная задача может быть решена методом огибающих функций в приближении эффективных масс [43-44]. Результирующие спектральные характеристики оказываются локально деформированными в области отвечающей атому примеси – происходит смещение положения и изгиб энергетических уровней, появление уровней примесей, привязанных к энергетическим уровням в нанокристалле. В реальных системах, как правило, имеют дело не с единичным атомом примеси, а со множеством взаимодействующих атомов. В результате образуется сложная энергетическая структура, происходит формирование примесных зон (рис. 1.6).

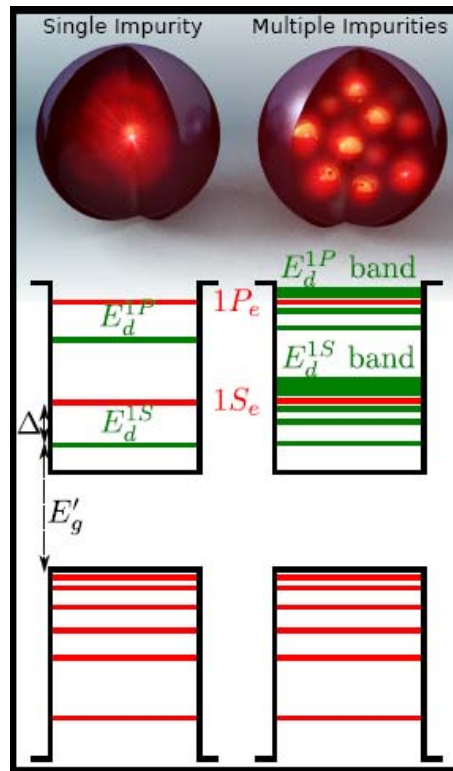


Рис. 1.6. Схема для легированных донорной примесью КТ с дискретными уровнями размерного квантования. Красные и зеленые линии соответствуют энергетическим уровням КТ и примесей, соответственно. Слева: энергетический спектр для одиночного атома примеси, рассчитанный в модели эффективных масс, E'_g - расстояние между нижним электронным и верхним дырочным уровнем в КТ, $1S_e$ и $1P_e$ – электронные уровни в КТ, и E_d^{1P} – энергетические уровни примеси, смещенные по энергии вниз относительно соответствующих уровней КТ на Δ . Справа: Уровни примеси, переходящие в примесные зоны, с ростом числа примесных атомов [45].

Необходимо отметить, что влияние примеси на исходный материал существенно зависит от расположения легирующих атомов в структуре - для нанокристалла вследствие его малых размеров крайне существенны поверхностные эффекты. Внесение примеси приводит к влиянию исходных атомов на примесь и примеси на окружающие атомы, поэтому важно знать, где именно находится атом примеси: на поверхности либо в объеме. Таким

образом, крайне важен детальный контроль процессов легирования в наноструктурах.

В настоящей работе влияние легирования исследовалось на примере наноструктурированной матрицы In_2O_3 с легированием атомами олова (Sn). Для данной структуры можно выделить несколько возможных вариантов расположения примесных атомов.

- Образование одной фазы.
 - Замещение атома олова атомом индия в кристаллической решетке.
 - Внедрение атома олова в междузвье.
- Образование двух фаз.
 - Образование примесных кластеров в структуре исходного соединения. Примесные кластеры характеризуются другой кристаллической структурой.
 - Синтез двух различных структур.

Легирование In_2O_3 оксидом олова (IV) приводит к образованию твердого раствора оксидов индия и олова – ИТО. Атом олова может замещать атом индия в кристаллической решетке или же внедряться в междузвье (рис. 1.7).

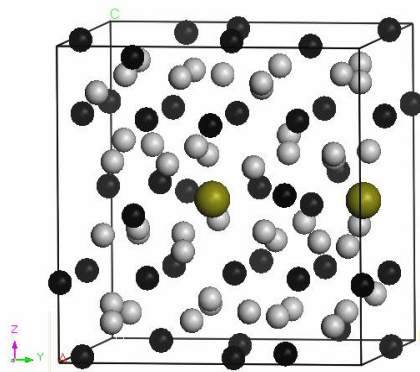


Рис. 1.7. Элементарная ячейка оксида индия In_2O_3 , легированного оловом. Темные шарики - атомы индия, светлые - атомы кислорода, коричневые - атомы олова (замещение).

Оксид индия в нормальных условиях кристаллизуется в кубической структуре типа биксбиита [46]. Замещение иона In^{3+} ионом олова Sn^{4+} приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки оксида индия ($r(\text{In}^{3+})=0,92\text{\AA}$, $r(\text{Sn}^{4+})=0,69\text{\AA}$). Внедрение ионов олова в междузвье приводит к его увеличению. В ряде работ была проведена серия расчетов для определения наиболее вероятного взаиморасположения атомов олова в кристалле ИТО [47-48]. В результате расчетов было установлено, что устойчивый локальный энергетический минимум в системе реализуется, когда атомы олова располагаются таким образом, что расстояние между ними максимально.

Плазмонные эффекты

Легирование может приводить к существенному изменению концентрации свободных носителей заряда. В случае, когда полупроводник является вырожденным или близок к вырождению, существенную роль начинает играть поглощение свободными носителями. Этот механизм поглощения характерен для металлов и хорошо описывается классической моделью Друде (моделью свободных электронов) [49].

В случае массива нанокристаллов находящихся на близких расстояниях друг от друга волновые функции электронов соседних нанокристаллов перекрываются. Для энергетического спектра это приводит к уширению уровней и формированию энергетических минизон. Электрон, находящийся в нанокристалле, при подобных условиях уже не является жестко локализованным, применение модели Друде становится возможным. Характерной границей применимости модели Друде для неупорядоченного массива нанокристаллов является наличие в системе заметного вклада от прыжковой проводимости между минизонами, отвечающими отдельным кристаллитам.

В рамках модели свободных электронов описывается явление плазмонного резонанса [50]. Поверхностный плазмонный резонанс может наблюдаться как для металлов, так и для некоторых их оксидов с достаточной концентрацией свободных носителей заряда [51-52]. При определенных условиях между световыми волнами, направленными на границу раздела между металлом и диэлектриком, и подвижными электронами на поверхности металла возникает резонансное взаимодействие. Электроны начинают колебаться в такт с колебаниями электромагнитного поля над металлом. В результате возникают поверхностные плазмоны – коллективные колебания свободного электронного газа на границе металла с диэлектриком. При этом интенсивность отраженного света заметно уменьшается.

В случае нанокристаллов говорят о локальном поверхностном плазмонном резонансе (ЛППР), так как резонанс происходит на поверхности отдельных нанокристаллов [53]. Локальный плазмонный резонанс наблюдается в случае резонанса частоты падающего на поверхность фотона с частотой коллективных колебаний электронов проводимости поверхности нанокристаллов. В приближении сферических нанокристаллов, размер которых много меньше длины волны падающего света, частота ЛППР ω_{sp} связана с объемной плазменной частотой ω_p выражением [54]:

$$\omega_{sp} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1+2\varepsilon} - \gamma^2} \quad (11)$$

где γ – частота соударений свободных носителей заряда, физический смысл которой – ширина спектральной линии плазмонного резонанса, ω_p – плазменная частота, ε – диэлектрическая проницаемость материала.

Учитывая выражение для плазмонной частоты

$$\omega_p = \sqrt{\frac{q^2 N_q}{m^* \varepsilon_0}} \quad (12)$$

получаем:

$$\omega_{sp} \propto \sqrt{N_q} \quad (13)$$

Отсюда видно, что в полупроводниках существует возможность варьирования величины плазмонной частоты путем изменения концентрации свободных носителей заряда (электронов и дырок) при легировании (рис. 1.8).

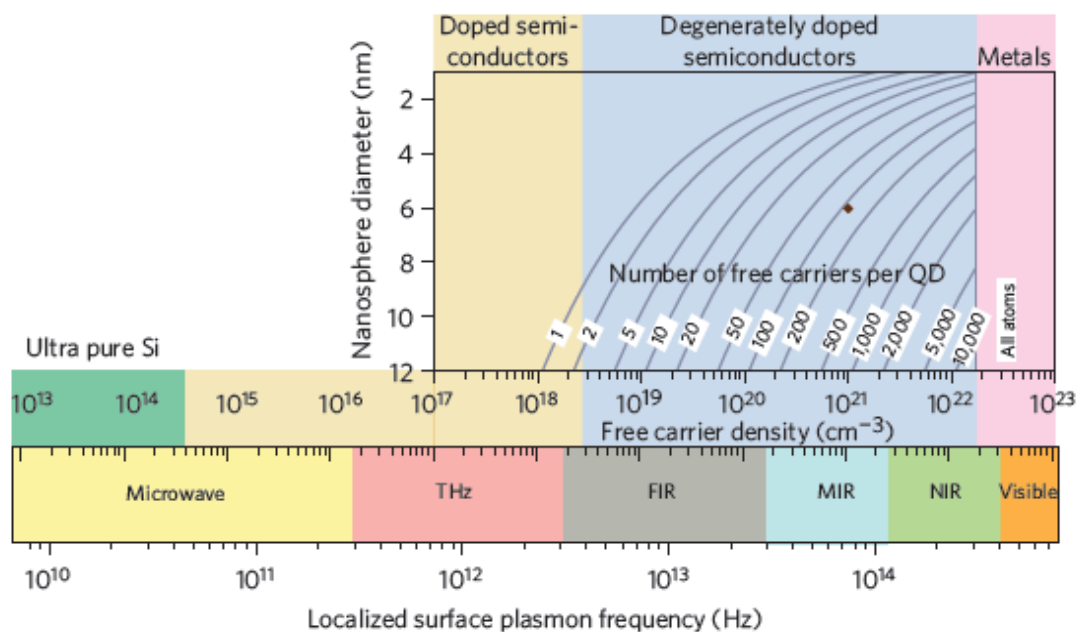


Рис. 1.8. Частота ЛППР (Гц). Нижняя шкала показывает изменение частоты ЛППР ω_{sp} сферических наночастиц при различных концентрациях свободных носителей заряда. Верхняя шкала показывает рассчитанное количество легирующих атомов, необходимых для достижения концентрации свободных носителей заряда в кристаллитах размером 2-12 нм [54].

Как показано в работе [55], на основе модели Друде можно производить теоретические расчёты спектров полупроводников, например, ИТО. На рисунке 1.9 приведен расчет на основе стандартной и модифицированной модели Друде.

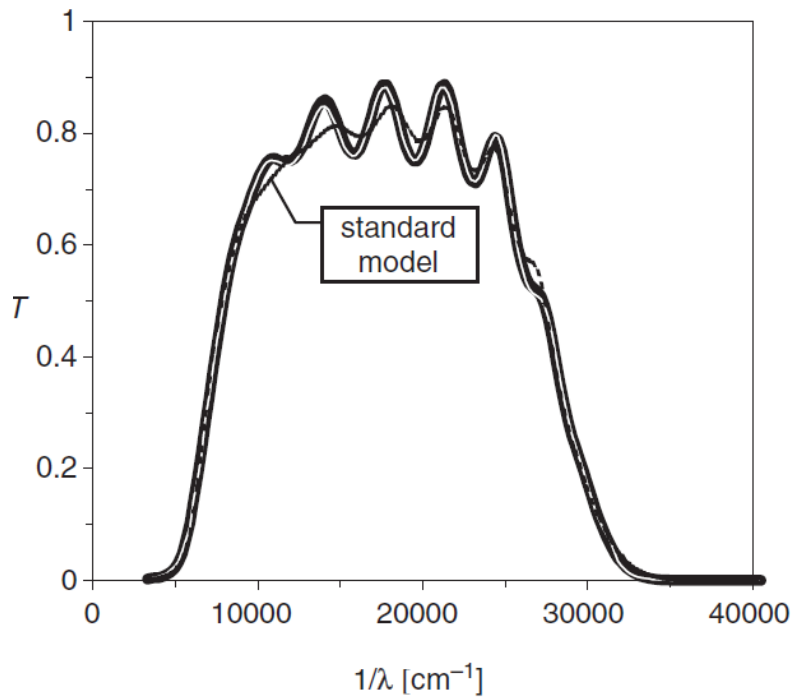


Рис. 1.9. Характерный вид спектра пропускания ИТО пленки полученный с помощью численного расчета в рамках модели Друде [55].

1.2.3. Создание композитных структур

В предыдущих разделах работы было показано, что наноструктурирование и легирование открывают широкие возможности для модификации свойств исходных материалов. Наноструктурирование позволяет управлять энергетическим спектром образца посредством варьирования его размеров, а легирование – значительно повысить концентрацию свободных носителей заряда, что приводит к появлению существенных плазмонных эффектов. Однако в ряде случаев для практического применения необходимо сделать исходную структуру фоточувствительной в конкретном спектральном диапазоне, что не всегда возможно достичь с помощью легирования, поскольку при высоких концентрациях примеси будет происходить существенное дефектообразование. Поэтому разумным подходом представляется создание композитной структуры.

1.2.3.1. Выбор и получение фотосенсибилизаторов

Выбор ФС должен осуществляться исходя из ряда требований. К основным требованиям можно отнести следующие.

- ФС должен образовывать прочные связи с поверхностью оксидной матрицы;
- для обеспечения эффективной инжекции электронов в полупроводник n-типа электронные уровни ФС должны располагаться выше дна зоны проводимости полупроводника, а высший дырочный уровень ФС должен находиться выше края валентной зоной полупроводника;
- ФС должен эффективно поглощать свет в заданной области спектра;
- ФС должен быть стабильным в работе: сочетать химическую стабильность по отношению к анализируемой среде, фотостабильность, термическую устойчивость, стойкость к деградации с течением времени.

Заявленным требованиям отвечают, например, коллоидные КТ и органические модификаторы. В настоящей работе в качестве ФС были выбраны коллоидные КТ CdSe и органические модификаторы – гетероциклические комплексы Ru(II).

Существует несколько методов получения квантовых точек: метод коллоидной химии, метод эпитаксии и метод распада пересыщенного раствора ионов. Преимуществами метода коллоидного синтеза [56-57] являются простота и дешевизна, низкая температура синтеза (около 200-300°C), возможность широкого изменения концентрации полупроводниковых частиц, небольшая концентрация поверхностных дефектов. К недостаткам данного метода можно отнести необходимость эмпирического подбора параметров синтеза, что требует значительного объема работы при синтезе новых соединений.

Метод коллоидного синтеза основывается на существовании мономолекулярной адсорбции. Чтобы ограничить рост частиц раствор химических реагентов, в реакционную смесь вводят растворитель,

содержащий молекулы, взаимодействующие с поверхностью возникающих наночастиц. В итоге нанокристалл оказывается покрытым своеобразной “шубой” из длинноцепочечного стабилизатора, обеспечивающего отсутствие агрегации (т.е. объединения элементов в одну систему). Отсюда следует, что плотность упаковки частиц можно варьировать с помощью концентрации растворителя. Характерные размеры получаемых нанокристаллов находятся в диапазоне от 2 до 8 нм, в зависимости от материала и способа получения (рис. 1.10).

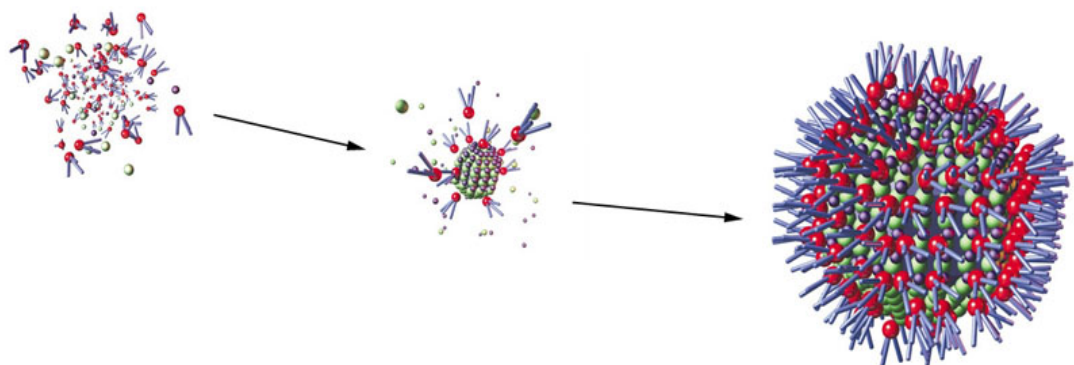


Рис. 1.10. Образование квантовой точки CdSe, происходящее при реакции ионов кадмия (фиолетовые шарики) и селена (зелёные) в присутствии органических молекул (красные с голубыми хвостиками) [58].

Коллоидный синтез позволяет получать нанокристаллы элементов A^2B^6 (например, CdSe) или A^3B^5 (например, InP, GaP, GaAs, InAs) групп Периодической системы элементов, полимеризующихся при комнатной или более низкой температуре. Получаемые нанокристаллы обладают низкой дисперсией по размеру, составляющей менее 5% [59], высокой фотостабильностью и высоким квантовым выходом флюоресценции.

Следует отметить, что одной из проблем коллоидных наносистем является наличие оборванных связей на поверхности образцов, которым могут отвечать наборы энергетических уровней. Один из возможных путей

решения этой проблемы – пассивация поверхности образца органическими стабилизаторами [60].

Гетероциклические комплексы Ru(II) интенсивно изучаются как фотосенсибилизаторы для фотохимического и фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии [61-62]. Такие комплексы представляют большой практический интерес благодаря возможности модификации их оптических и электрохимических свойств путем подбора гетероциклических лигандов и относительно легкого синтеза. Основным преимуществом использования металлоорганических комплексов в качестве рецепторной части газового сенсора является возможность реализации их обратимого специфического взаимодействия с анализируемыми газами. Обоснованный выбор центрального катиона и соответствующих лигандов имеет решающее значение для создания эффективного газового сенсора. Центральный катион обеспечивает высокую селективность во взаимодействии с целевыми газами.

1.2.3.2. Механизм переноса носителей заряда в композитных структурах

Все три исследованных в работе матрицы широкозонных оксидов ZnO, SnO₂, In₂O₃ по своим электрофизическим свойствам являются полупроводниками n-типа. Следовательно, для фотосенсибилизации структуры нужно обеспечить эффективный электронный транспорт из ФС в матрицу. Вследствие некоторых существенных различий исследованных в работе композитных систем особенности переноса носителей заряда для нанокристаллов CdSe и металлоорганических соединений Ru-ТТ рассматриваются последовательно.

Как было упомянуто в разделе 1.2.3.1, для пассивации поверхностных связей КТ покрывают органическим стабилизатором. Вследствие этого, нанокристаллы матрицы и КТ оказываются пространственно разделенными. Поэтому основной механизм транспорта фотовозбужденных носителей из КТ в матрицу – туннелирование. Туннелирование электронов из КТ в матрицу будет эффективным, если нижний электронный уровень в КТ будет

расположен выше дна зоны проводимости матрицы. При этом следует помнить о том, что энергетический спектр КТ точки можно подстроить с помощью варьирования ее размера. Как видно из энергетической диаграммы (рис. 1.11), все три исследованные композитные структуры $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ удовлетворяют этому условию при использовании КТ с диаметром меньше 4 нм.

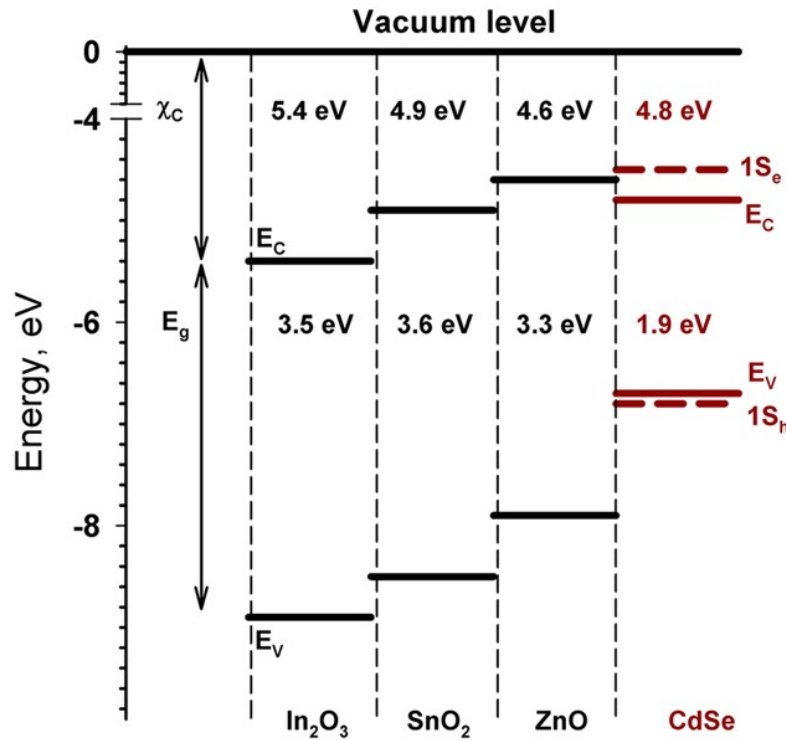


Рис. 1.11. Схема взаимного расположения энергетических уровней для объемных ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и CdSe : зона проводимости E_c , валентная зона E_v , запрещенная зона E_g , электронное сродство χ_c , уровень фотовозбужденного электрона $1S_e$, уровень фотовозбужденной дырки $1S_h$ в нанокристалле CdSe [63].

В то же время энергетический барьер между первым дырочным уровнем в КТ и потолком валентной зоны матрицы в таких системах достаточно велик (порядка 1 эВ). В результате транспорт дырок из КТ в матрицу затруднен, происходит локализация дырок в КТ. В то же время

дырки из матрицы MO_x туннелируют в КТ. Иными словами, КТ выступают в роли ловушек для неосновных носителей заряда.

Таким образом, подсветка структуры $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ с энергией фотонов, превышающей энергетический зазор между нижним электронным и верхним дырочным уровнями в КТ, обеспечивает генерацию электрон-дырочных пар в нанокристаллах с последующей локализацией дырок в квантовых точках и инжекцией электронов из квантовых точек в объем матрицы. В результате концентрация свободных электронов в системе может возрасти на порядки.

Рекомбинация дырок, локализованных в КТ, происходит за счет захвата электронов из объема матрицы в нанокристалл. Из-за того, что энергетический спектр КТ является дискретным, для туннелирования необходимо чтобы электрон обладал энергией, соответствующей свободному от электронов уровню. Таким образом, КТ выступают центрами рекомбинации, а сам процесс представляет собой суперпозицию активационного и туннельного механизмов.

Энергетический спектр органических молекул представляет собой набор (HOMO – the highest occupied molecular orbital) и (LUMO – the lowest unoccupied molecular orbital) уровней, отвечающих высшей занятой молекулярной орбитали и низшей свободной молекулярной орбитали, соответственно [64]. Эти уровни могут быть соотнесены с электронными и дырочными уровнями в полупроводниковых нанокристаллах. При этом сам размер молекулы оказывается существенным и области локализации носителей заряда в молекуле могут находиться на существенном расстоянии от матрицы. В зависимости от положения HOMO и LUMO уровней может наблюдаться ситуация полностью идентичная фотосенсибилизации с помощью КТ, равно как и создание ловушек для электронов, если уровень LUMO лежит ниже края зоны проводимости. Несмотря на существенное различие методов фотосенсибилизации, механизм переноса носителей заряда в целом описывается аналогично структурам с КТ: совокупностью механизмов активации и туннелирования.

Значения НОМО и LUMO для гетероциклического комплекса Ru-TT, были получены методом циклической вольтамперометрии на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Данные представлены на рис. 1.12.

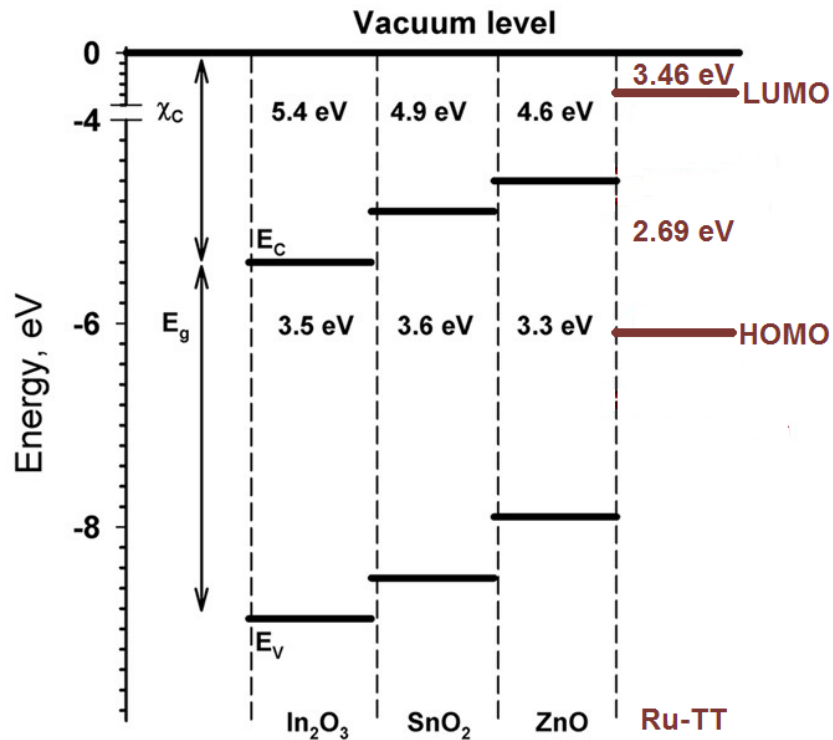


Рис. 1.12. Схема взаимного расположения энергетических уровней для объемных ZnO, SnO₂, In₂O₃ и гетероциклического комплекса Ru-TT: зона проводимости E_c, валентная зона E_v, запрещенная зона E_g, электронное сродство χ_c, высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO).

В работе [24] на примере наноструктурированной композитной структуры ZnO-CdSe рассмотрена роль ФС в процессах генерации и рекомбинации носителей заряда в композитных структурах. Дырки локализованные в ФС могут рекомбинировать с электронами, захваченными акцепторными молекулами на поверхности нанокристаллической матрицы. В результате этого процесса молекулы газа теряют заряд и становятся

физически адсорбированным и слабо связанным. Энергетическая диаграмма процесса представлена на рисунке 1.13.

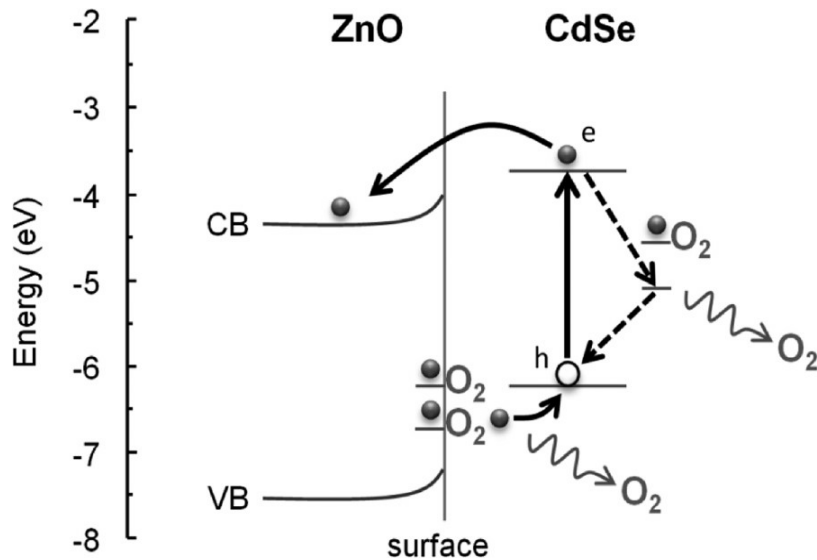


Рис. 1.13. Диаграмма взаимного расположения энергетических уровней, электронного транспорта и десорбции молекул кислорода с поверхности нитевидного нанокристаллического ZnO в композитных структурах с квантовыми точками CdSe [24].

1.3. Проблематика и постановка задачи

Из приведенного литературного обзора следует, что широкозонные оксиды ZnO, SnO₂, In₂O₃ уже несколько десятилетий привлекают внимание исследователей. Интерес исследователей к материалам данного класса обусловлен их большим практическим значением. Широкозонные оксиды являются базовыми материалами для создания различных приборов и устройств, используемых в энергетике (солнечные батареи), мониторинге состава окружающей среды (газовые датчики), прозрачных электродов для оптоэлектронных систем. Каждое из перечисленных направлений предъявляет набор требований к рабочим параметрам соответствующих

устройств. Поэтому важно иметь возможность направленно менять эти параметры, приводя их в соответствие с оптимальными значениями.

Модификация структуры под требования конкретного практического приложения может быть достигнута несколькими способами. Традиционным подходом является легирование примесями. Данный подход позволяет существенно повысить концентрацию основных носителей заряда в материале. Как следствие, возрастает роль плазменных эффектов, материал становится фоточувствительным. Данный метод, несмотря на предоставляемые возможности, имеет ряд существенных ограничений, связанных, в первую очередь, с дефектообразованием в случаях, когда требуется значительное изменение свойств материала. На настоящий момент данный метод может быть дополнен наноструктурированием, а также созданием сложных композитов.

Наноструктурирование не только обеспечивает перестройку энергетического спектра за счет эффекта размерного квантования, но и позволяет существенно повысить отношение доли атомов на поверхности материала к объему. Последний параметр оказывается крайне важным при создании газовых датчиков. Одни из основных характеристик газового датчика – чувствительность и быстродействие, во многом определяются процессами десорбции захваченных на поверхность атомов. Традиционный подход предполагает разогрев структуры до 200-300°C, что порождает ряд неустраняемых проблем, таких как высокое энергопотребление, относительно малый срок эксплуатации и ограниченность миниатюризации вследствие необходимости эффективного отвода тепла.

Одним из наиболее перспективных подходов к решению указанной проблемы является использование излучения видимого диапазона для стимуляции процессов десорбции. Данный подход предполагает создание композитной структуры на основе широкозонных оксидов In_2O_3 , ZnO , SnO_2 с фотосенсибилизатором, чувствительным в данном спектральном диапазоне. Ключевая особенность создания газовых датчиков на подобных структурах

заключается в добавлении дополнительного этапа в технологическую цепочку производства без необходимости модификации остальных этапов.

Необходимо отметить, что процесс десорбции для данной структуры несколько отличается от традиционного. Под воздействие внешнего излучения в фотосенсибилизаторе происходит генерация фотовозбужденной электрон-дырочной пары с последующей инжекцией электрона в матрицу. Десорбция осуществляется благодаря рекомбинации фотовозбужденной дырки с электроном, захваченным адсорбированным атомом или молекулой.

В настоящий момент основным направлением исследований в данной области является оптимизация параметров быстродействия и чувствительности подобной системы. Следует сказать, что это далеко не тривиальная задача. В большинстве работ по фотосенсибилизации и созданию композитов ключевым параметром является эффективность инжекции основных носителей заряда из ФС в матрицу. Это достигается, в том числе, за счет жесткой локализации неосновных носителей в ФС или их захвата на ловушки. В нашем случае эта ситуация неприемлема - процесс десорбции становится существенно затрудненным, как следствие, падает быстродействие газового датчика. Необходимо подобрать подходящий фотосенсибилизатор и провести полную характеристику композитной системы для детального понимания всех процессов. К фотосенсибилизатору следует предъявить следующие требования: высокий коэффициент поглощения в видимом спектральном диапазоне, эффективное пространственное разделение фотовозбужденных заряда и длительные времена рекомбинации, отсутствие дефектов, высокий уровень инжекции электронов из фотосенсибилизатора в матрицу, делокализация фотовозбужденных дырок по всему объему фотосенсибилизатора или локализация их в приповерхностной области.

Таким образом, актуальной является **проблема создания альтернативного газового датчика и детальное исследование процессов,**

обуславливающих его функционирование, для максимальной оптимизации системы.

Задача данной работы состояла в исследовании процессов генерации, рекомбинации и переноса фотовозбужденных носителей заряда, получении спектральных характеристик фотопроводимости и изучении транспорта в композитных структурах на основе широкозонных оксидов In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , фотосенсибилизированных органическими модификаторами и коллоидными нанокристаллами CdSe . Дополнительно ставилась задача исследовать влияние легирования примесью Sn на оптические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического In_2O_3 .

Глава 2. Методика эксперимента и исследованные образцы

В настоящей работе были проведены комплексные исследования, включающие в себя изучение транспортных и оптических свойств нанокристаллических образцов ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и $In_2O_3(Sn)$, фотоэлектрических свойств композитных структур MO_x с ФС, в качестве которых использовались коллоидные квантовые точки $CdSe$ и металлоорганические комплексы $Ru(II)$. Совокупность проведенных в настоящей работе экспериментальных исследований включает:

- Температурные зависимости проводимости нанокристаллических матриц MO_x и композитов на их основе в температурном диапазоне 77 – 300 К.
- Температурные зависимости фотопроводимости нанокристаллических матриц MO_x и композитов на их основе в температурном диапазоне 77 – 300 К.
- Спектроскопия поглощения нанокристаллических матриц MO_x в спектральном диапазоне 400 – 750 нм, $T = 300$ К.
- Спектроскопия поглощения нанокристаллических пленок $In_2O_3(Sn)$ в оптическом ($\lambda = 400 - 750$ нм) и ИК ($\lambda = 1000 - 6000$ нм) спектральных диапазонах, $T = 300$ К.
- Кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллических матриц MO_x , $T = 300$ К.
- Кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллических матриц MO_x фотосенсибилизированных КТ $CdSe$ и металлоорганическими комплексами Ru , $T = 300$ К.
- Спектроскопия фотопроводимости нанокристаллических матриц MO_x фотосенсибилизированных КТ $CdSe$ и металлоорганическими комплексами Ru . Спектральный диапазон: $\lambda = 400 - 750$ нм, $T = 300$ К.

Характеризация исследованных в настоящей работе структур проводилась на Химическом факультете МГУ и включала в себя:

- Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) для нанокристаллических матриц ZnO, SnO₂, In₂O₃.
- Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской дифракции (XRD) для нанокристаллических пленок In₂O₃(Sn).
- Данные просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и оптического поглощения для коллоидных КТ CdSe.
- Данные темнопольной микроскопии (HAADF-STEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для нанокристаллических матриц MO_x, фотосенсибилизированных КТ CdSe.
- Данные сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для нанокристаллических матриц MO_x, фотосенсибилизированных металлоорганическими комплексами Ru.

2.1. Экспериментальные установки

Оптические измерения в УФ, видимой и ближней ИК областях проводились для зольей соответствующих нанокристаллов и пленок, представляющих собой массив неупорядоченных нанокристаллов, осажденных на прозрачных подложках. Для проведения фотоэлектрических измерений высушиванием капли раствора наночастиц на изолирующей подложке формировалась пленка с предварительно нанесенными золотыми контактами. Все измерения проводились в условиях полной экранировки внешнего излучения.

Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости

Для проведения температурных измерений образцы помещались в специальную камеру (рис. 2.1). Внешний кожух этой камеры представляет собой герметичный латунный цилиндр. При этом токонесущие провода (5) поступают в измерительную камеру (6) через «световой ключ» (4), который позволяет избавиться от фонового инфракрасного излучения. Измерительная камера наполнялась газообразным азотом, который играл роль теплообменного газа.

Измерения проводились при температурах от комнатной (~ 300 К) до температуры жидкого азота (77 К). Контроль температуры осуществлялся при помощи калиброванной термопары Cu–Cu+7%Fe с точностью до 0.5 К. Качественной мерой корректно проведенного эксперимента было принято расхождение зависимостей на охлаждении и отопреве не более чем на 5 %. Данная погрешность была оставлена ввиду некоторой температурной инертности системы как единого целого и погрешности определения температуры термопарой.

Для исследования фотопроводимости подсветка исследуемого образца осуществлялась при помощи светодиода. Все измерения осуществлялись псевдо-четырёхконтактным методом. На образец подавалось постоянное напряжение и снимался протекающий через образец ток в двух различных коммутациях. Все зависимости снимались в области линейности вольт-амперных характеристик (ВАХ). Работа измерительной установки была автоматизирована с использованием программы, написанной в среде LabView.

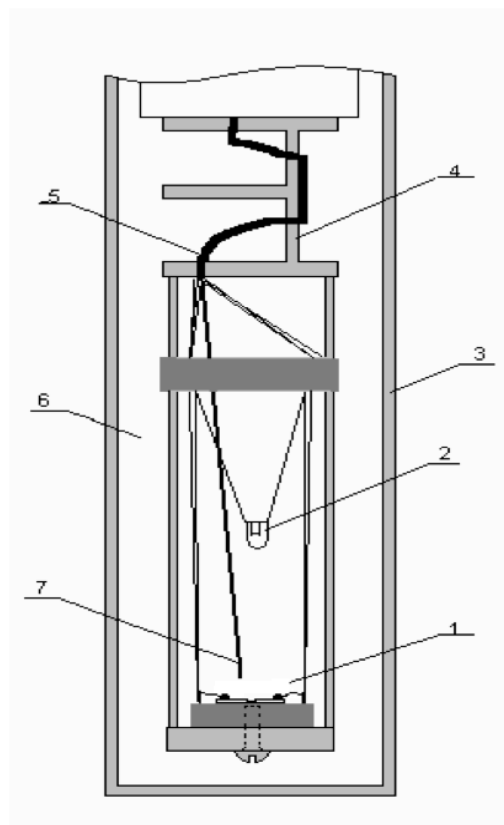


Рис. 2.1. Схема камеры для измерения температурных зависимостей проводимости и кинетики. 1 - исследуемый образец, 2 - источник подсветки, 3 - изолирующий стакан, 4 - световой ключ, 5 - токонесущие провода, 6 - измерительная камера, наполненная парами азота, 7 - спай термопары.

Спектроскопия поглощения в видимой и УФ области

В работе представлены экспериментальные результаты полученные в течении нескольких лет с использованием оптимальных приборов из числа доступных.

Спектры поглощения нанокристаллов MO_x , КТ CdSe и гетероциклических комплексов Ru(II) в диапазоне 200-800 нм были получены на спектрофотометре Varian Cary 50. Измерения проводились для золь-гелей в растворе гексана с оптической плотностью < 1 . Золи нанокристаллов помещались в кварцевые кюветы с оптическим ходом 1 см. Полученные спектры корректировались с учетом поглощения кюветы и

оптически чистого гексана. Для нанокристаллов In_2O_3 по данным спектроскопии поглощения проводился анализ положения края собственного поглощения полупроводниковых нанокристаллов с заданной концентрацией свободных носителей заряда.

Спектры поглощения нанокристаллов MO_x в диапазоне $\lambda = 400\text{-}700$ нм были получены на спектрометре AvaSpec-2048. Измерения проводились для золь-гелей в растворе гексана с оптической плотностью < 1 . Золи помещались в кюветы с оптическим ходом 2.5 см, прозрачные в исследуемом спектральном диапазоне. Полученные спектры корректировались с учетом поглощения кюветы и гексана.

Фурье-спектроскопия в диапазоне от ближнего ИК до дальнего ИК-диапазона

Спектры поглощения нанокристаллического In_2O_3 в диапазоне $\lambda = 1000 - 2600$ нм были получены на УФ-ВИД спектрометре PerkinElmer Lambda 950. Для проведения измерений наночастицы переводились в хлороформ, после чего полученный раствор разводился до оптической плотности < 1 . По полученным данным проводился анализ положения максимума поглощения в ближнем ИК-диапазоне, соответствующего проявлению локального поверхностного плазмонного резонанса.

Для определения оптических свойств нанокристаллических пленок In_2O_3 в ближнем и дальнем ИК-диапазонах электромагнитного излучения в данной работе производились измерения спектров пропускания и поглощения с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра VERTEX 70v фирмы Bruker. В основе работы Фурье-спектрометра лежит интерферометр Майкельсона [65].

Особенностью данного спектрометра является возможность модульной замены источников излучения (NIR, MIR), светоделителей (CaF_2 , KBr, CsI) и детекторов (Si-Diode, InGaAs, Ldtgs), что позволяет проводить измерения в

широком спектральном диапазоне (рис. 2.2).

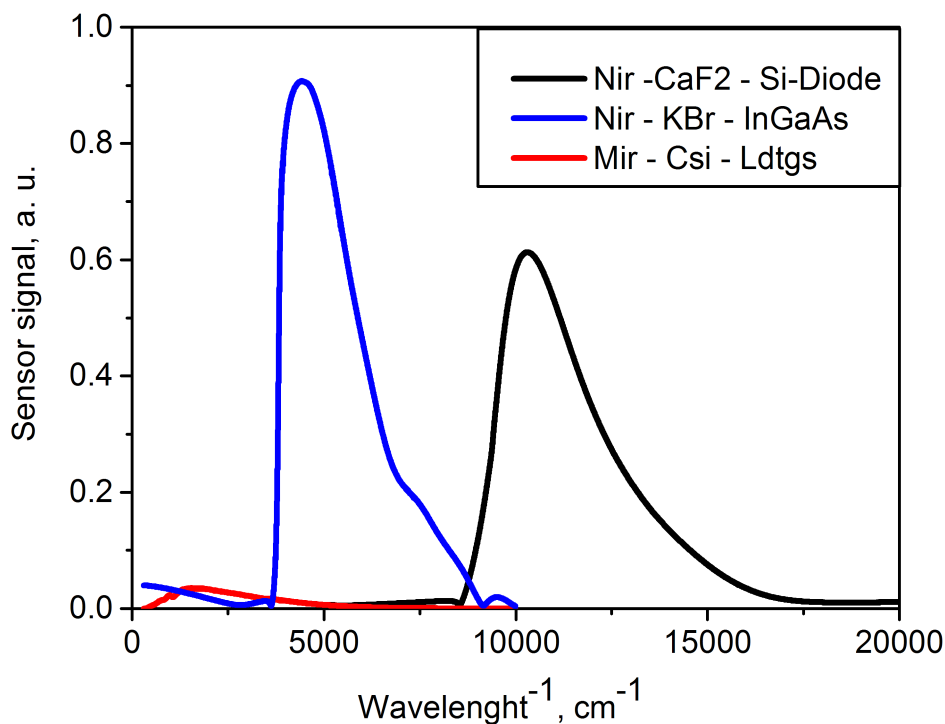


Рис. 2.2. Спектральные зависимости, регистрируемого детекторами сигнала, проходящего через пустую откаченную измерительную камеру Фурье-спектрометра Bruker VERTEX 70v. В рабочем диапазоне регистрируемый на детекторе сигнал должен обладать достаточной интенсивностью. При $1/\lambda > 19000 \text{ см}^{-1}$ регистрируемый детектором сигнал исчезающе мал.

Спектроскопия фотопроводимости

Для получения спектральных зависимостей фотопроводимости образцов использовались монохроматор МДР-206, прибор Kietley 2612 либо фемптоамперметр Kietley 6430. Принципиальная измерительная схема приведена на рисунке 2.3.

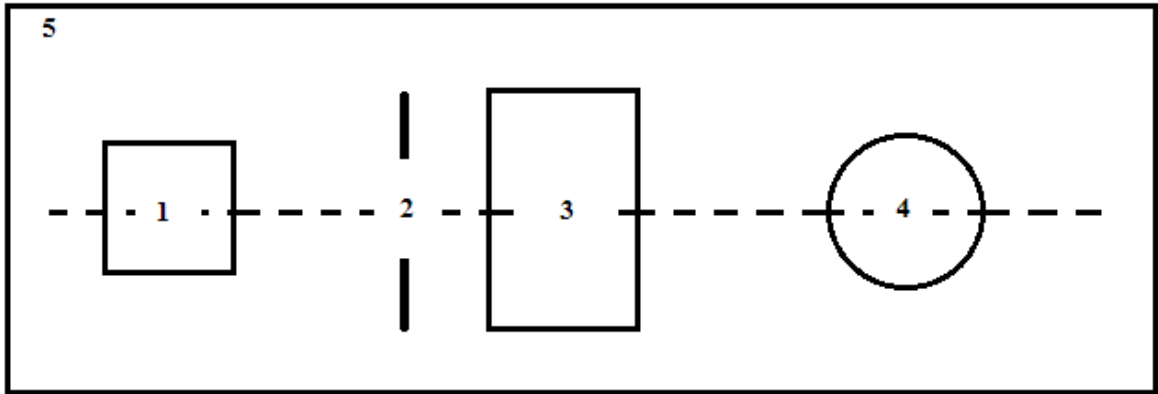


Рис. 2.3. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения спектральных зависимостей фотопроводимости. 1 - источник белого света, 2 - прерыватель светового потока, 3 - монохроматор, 4 - исследуемый образец, 5 – экранировка внешнего излучения.

На оптической доске последовательно размещались источник белого света мощностью 100 Вт/см^2 с известным спектром (рис. 2.4), прерыватель светового потока, монохроматор МДР-206, исследуемый образец.

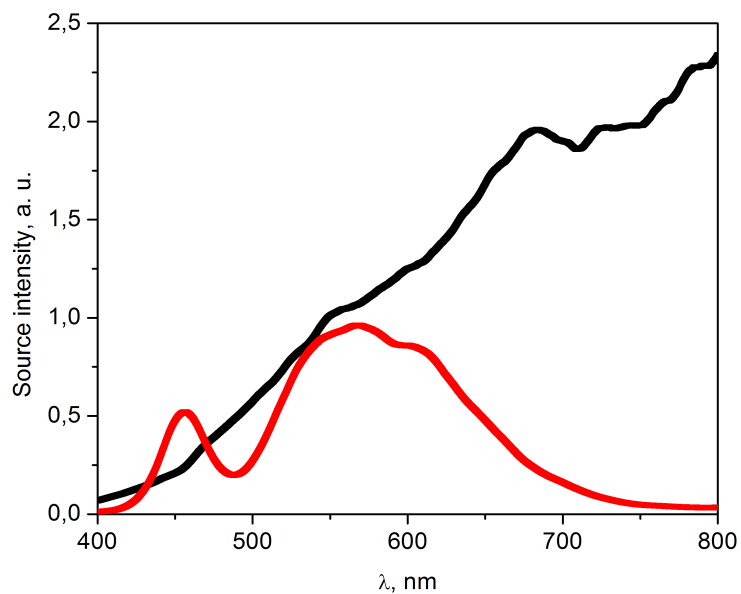


Рис. 2.4. Спектры ламп белого света, использованных в эксперименте.

Вся измерительная схема экранировалась от внешнего фонового излучения. Измерения проводились в условиях стабилизированного напряжения, регистрировался ток в цепи образца. Длина волны источников подсветки варьировалась за счет комбинации лампы и монохроматора.

Длительные кинетики роста и релаксации фотопроводимости

Для проведения измерений длительных кинетик роста и релаксации фотопроводимости использовалась следующая методика. Предварительно образец выдерживался в условиях полной экранировки внешнего излучения до достижения релаксации (не менее 24 часов). Измерения кинетики фотопроводимости проводились также в условиях экранировки внешнего излучения. На образец подавался постоянный вольтаж и снимался протекающий через него ток. Значение рабочего вольтажа лежали в области линейности ВАХ. После установки рабочего напряжения и до начала измерения кинетики выдерживался десятиминутный интервал для теплового разогрева образца. Измерения кинетик проводились в соответствии со следующей процедурой: засветка в течение 60 – 120 минут с последующей релаксацией в течение 60 минут. Измерения проводились как во вставке (рис. 2.1), куда монтировался светодиод, так и на воздухе (рис. 2.3), где в качестве источника использовались либо лампа белого света с известным спектром (рис. 2.4), либо различные светодиоды с известными спектрами ($\lambda_{\text{diode}} = 380, 440, 530 \text{ нм}$).

2.2. Исследованные образцы

2.2.1. Нанокристаллические пленки In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$

Коллоидные нанокристаллы $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ с концентрацией легирующей примеси олова 0-20 ат.% были синтезированы на Химическом факультете МГУ в группе к.х.н. Р. Б. Васильева по методу [66] с использованием в

качестве прекурсоров ацетата индия ($\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 99,99 %, Aldrich), ацетата олова (IV) ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 95%, Aldrich), додеканола-1 и миристиновой кислоты (90%, Aldrich). Смесь ацетатов индия и олова в необходимых пропорциях и эквивалентного количества миристиновой кислоты растворялась в октадецене (90%, Aldrich) и нагревалась при 140°C в токе аргона в течение часа для формирования миристатов индия и олова. Затем температура поднималась до 270°C , в раствор добавлялся додеканол и смесь выдерживалась при данной температуре в течении часа. После проведения синтеза наночастицы осаждались из раствора ацетоном, осадок отделялся на центрифуге и разбавлялся гексаном. Полученный золь подвергался центрифугированию для отделения нерастворимых частиц.

Информация о фазовом составе и структуре нанокристаллов была получена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku с использованием Cu-K_α (длина волны $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) излучения. При подготовке образцов золи нанокристаллов наносили на монокристаллическую кремниевую пластинку, ориентированную по направлению $\langle 100 \rangle$, и высушивали на воздухе. Дифрактограммы снимали на отражение, в диапазоне углов $2 - 60^\circ$ по 2θ с шагом $0,02^\circ$.

Профильный анализ дифрактограмм и идентификацию пиков проводили с использованием программного пакета WinXPOW (STOE&Cie GmbH) и базы данных PDF2 (ICDD, США).

Как видно из представленной на рисунке 2.5 дифрактограммы, введение олова не привело к образованию новой фазы, что можно объяснить образованием твердого раствора на основе оксидов индия и олова.

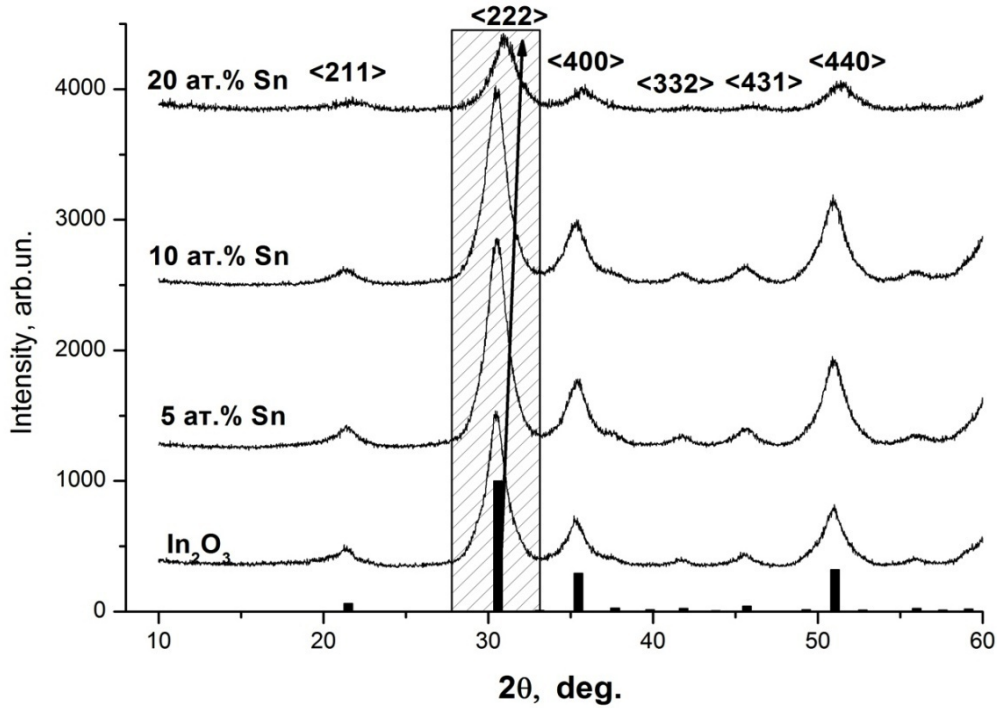


Рис. 2.5. Данные рентгеновской дифракции образцов $In_2O_3(Sn)$ с различным содержанием олова [67].

Таким образом, фазовый анализ устанавливает присутствие в системе одной фазы In_2O_3 – биксбиит. Однако введение большего количества олова приводит к заметному изменению параметра ячейки и смещению дифракционных пиков (рис. 2.5). Это можно объяснить различием в ионных радиусах индия и олова ($r(In^{3+})=0,92\text{\AA}$, $r(Sn^{4+})=0,69\text{\AA}$). Так как при вхождении олова в кристаллическую решетку оксида индия параметр решетки уменьшается, то, исходя из закона Брэгга, происходит сдвиг по углу:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (14)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (брэгговский угол), n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны.

Таблица 2.1. Параметры решетки образцов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ с различным содержанием олова

Образец	a (параметр решетки), Å
In_2O_3	10.117(100)
5 ат.% Sn(IV)	10.111(4)
10 ат.% Sn(IV)	10.102(5)
20 ат.% Sn(IV)	10.043(8)

Информация о размерах и форме нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ была получена из анализа данных ПЭМ. Кроме того, дополнительно были проведены оценки размеров нанокристаллов из данных рентгеновской дифракции и оптического поглощения. Данные о размере нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Средний размер нанокристаллитов в образцах $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ с различным содержанием олова.

Образец	Средний размер частиц (d_{cp}), нм
In_2O_3	$9,8 \pm 0,6$
10 ат.% Sn(II)	$4,3 \pm 0,7$
20 ат.% Sn(II)	$3,4 \pm 0,4$
25 ат.% Sn(II)	$6,1 \pm 0,8$

Исследование образцов методом ПЭМ проводилось на микроскопе

LEO Omega 912AB (разрешение 0.3 нм). Использовались образцы, нанесенные на тонкие графитизированные медные пластинки (диаметром ~ 3 мм), поверхность которых разделена многочисленными рисками на равные квадраты. Образцы наносили на пластинки в виде капли золя анализируемого образца, разведенного до концентрации порядка 10^{14} наночастиц/мл с последующим высушиванием. На основе полученных данных по выборке из 150 – 200 частиц были построены столбчатые гистограммы распределения нанокристаллов по размерам. Распределения по размерам аппроксимировалось функцией Гаусса, в результате чего были получены средние значения линейных размеров нанокристаллов.

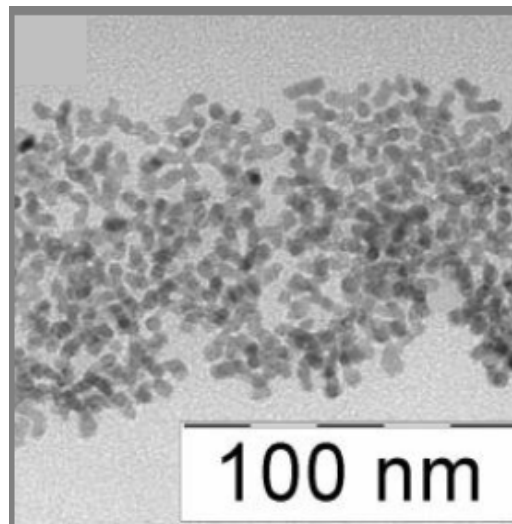


Рис. 2.6. Микрофотография нанокристаллов $In_2O_3(Sn)$ [67].

Метод рентгеновской дифракции наряду с информацией о фазовом составе позволяет получать информацию о среднем размере нанокристаллов по ширине рефлексов на половине высоты с помощью формулы Дебая-Шеррера [68]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

где, d – средний размер нанокристаллов, λ – длина волны используемого излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, θ – дифракционный угол, $k = 0.9$ – геометрический коэффициент для сферических частиц.

В настоящей работе для проведения электрических и фотоэлектрических измерений формировались поликристаллические пленки. Толщина пленки варьировалась в пределах 15 – 20 мкм, толщина зазора между золотыми контактами составляла 2 мм, длина – 5 мм. В качестве подложки с контактами выступала подложка из диэлектрика (корунда) с напыленными золотыми контактами.

2.2.2. Нанокристаллические матрицы MO_x

Исследованные в работе нанокристаллические оксиды металлов ZnO , SnO_2 , In_2O_3 были синтезированы методом осаждения из водных растворов [69-71]. Для проведения фотоэлектрических и сенсорных измерений порошки нанокристаллитов осаждались на диэлектрические подложки в виде пористых пленок, с подводкой контактов Pt. Толстые пленки сушили при 30°C в течение 24 часов и спекали при 300°C в течение 10 часов на воздухе.

Анализ дифрактограмм устанавливает, что все три оксида кристаллизуются в одной соответствующей фазе: SnO_2 – касситерит, ZnO – вюрцит и In_2O_3 – биксбиит (рис. 2.7).

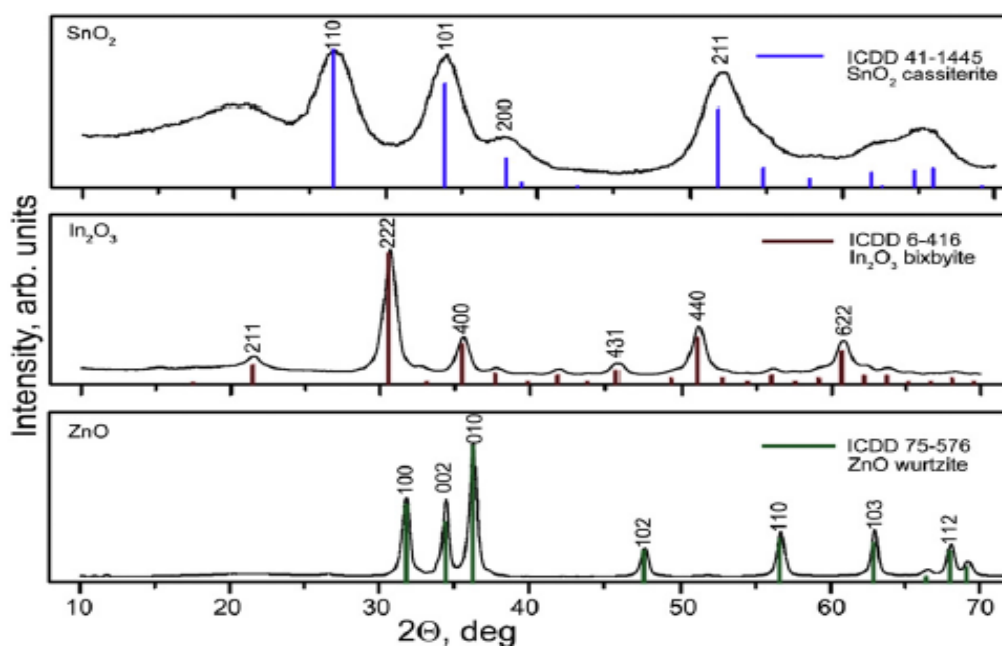


Рис. 2.7. Данные рентгеновской дифракции образцов ZnO , SnO_2 , In_2O_3 [63].

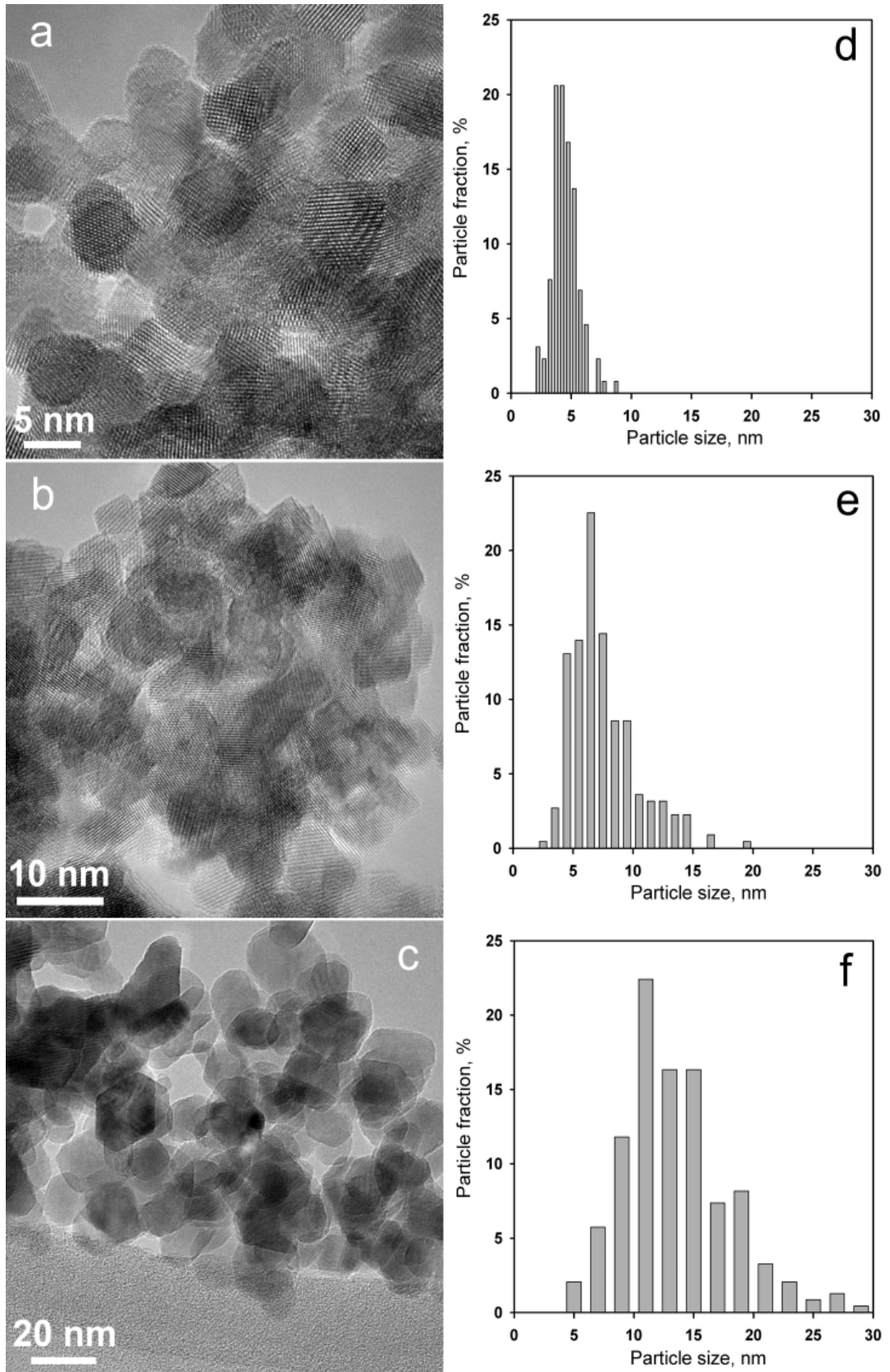


Рис. 2.8. Данные ПЭМ и распределение по размеру кристаллитов матриц SnO_2 (a, d), In_2O_3 (b, e) и ZnO (c, f) [63].

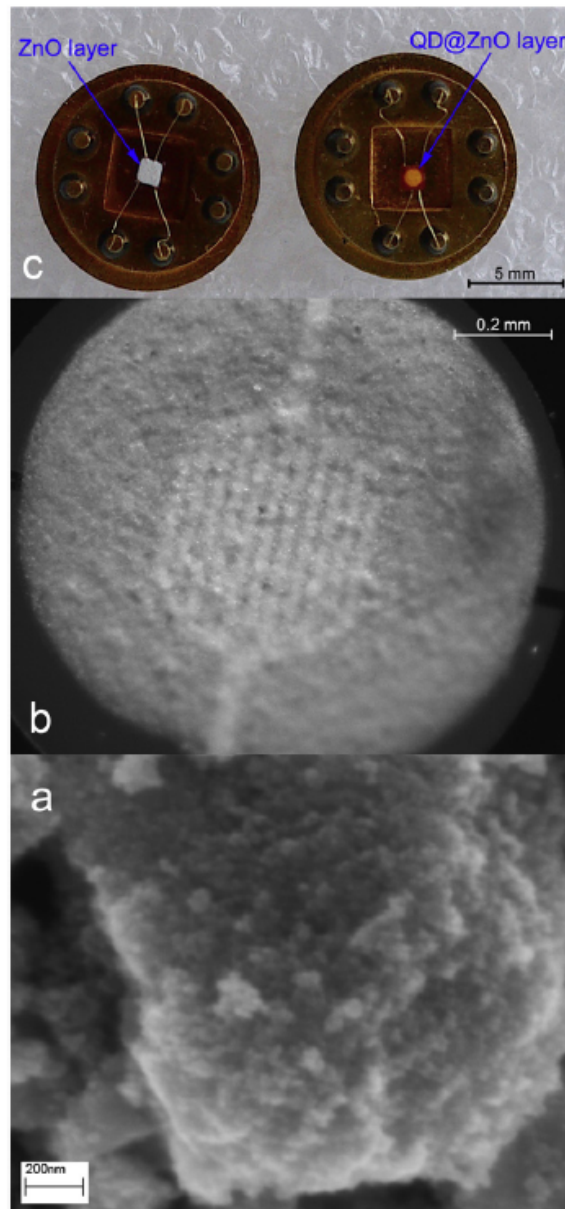


Рис. 2.9. Микрофотографии образцов, нанесенных на подложки: (а) пленка SnO_2 , данные СЭМ; (б) пленка SnO_2 , микрофотография; (с) измерительные чипы, с нанесенными на них ZnO и ZnO-CdSe пленками, фотография [63].

Средние диаметры кристаллитов MO_x , были получены двумя различными методами: из анализа дифрактограмм с помощью формулы Дебая-Шеррера (15) и из данных ПЭМ. Полученные параметры приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3. Данные о размере нанокристаллов MO_x , полученные из данных рентгеновской дифракции (XRD) и с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM).

Образец	d_{XRD} , нм	d_{TEM} , нм
ZnO	15 ± 2	14 ± 6
In_2O_3	7 ± 1	7 ± 2
SnO_2	4 ± 1	4 ± 1

2.2.3. Коллоидные квантовые точки CdSe

Коллоидные КТ CdSe были синтезированы высокотемпературным методом с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора по методике, изложенной в работе [72]. Размеры нанокристаллов CdSe определяли из спектров поглощения и с помощью ПЭМ. Полученные на основе двух независимых методов средние размеры нанокристаллов составили 2.8 нм.

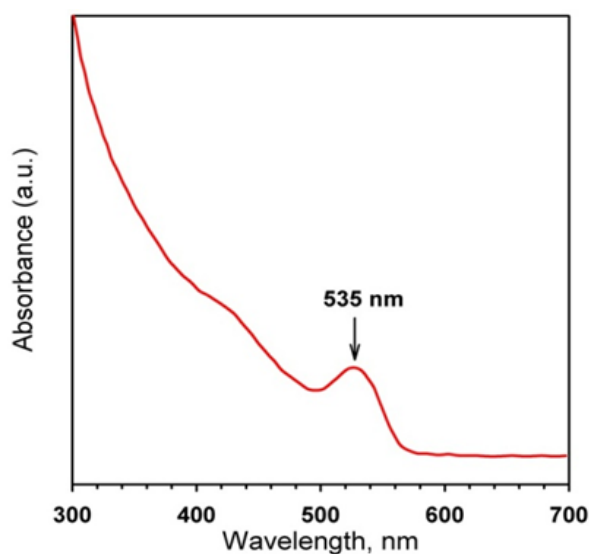


Рис. 2.10. Спектроскопия поглощения для КТ CdSe со средним размером 2.8 нм в гексане [63].

Спектр оптического поглощения КТ CdSe (рис. 2.10) в диапазоне $\lambda = 300 - 800$ нм был получен с помощью Varian Cary 50. По калибровке, приведенной в работе [73] был оценен размер КТ. Данная калибровка была составлена на основе сопоставления данных просвечивающей электронной микроскопии и спектров поглощения нанокристаллов CdSe различного размера. Размер нанокристалла определялся по формуле:

$$d = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57) \quad (16)$$

где d – средний размер нанокристаллов в золе, λ – положение максимума полосы экситонного поглощения.

Кроме того, данные о размере и формы КТ CdSe были получены с помощью ПЭМ, выполненной на микроскопе LEO Omega 912AB. По полученным данным для случайной выборки из 200 частиц строились столбчатые гистограммы распределения по размерам и аппроксимировались функцией Гаусса (рис. 2.11).

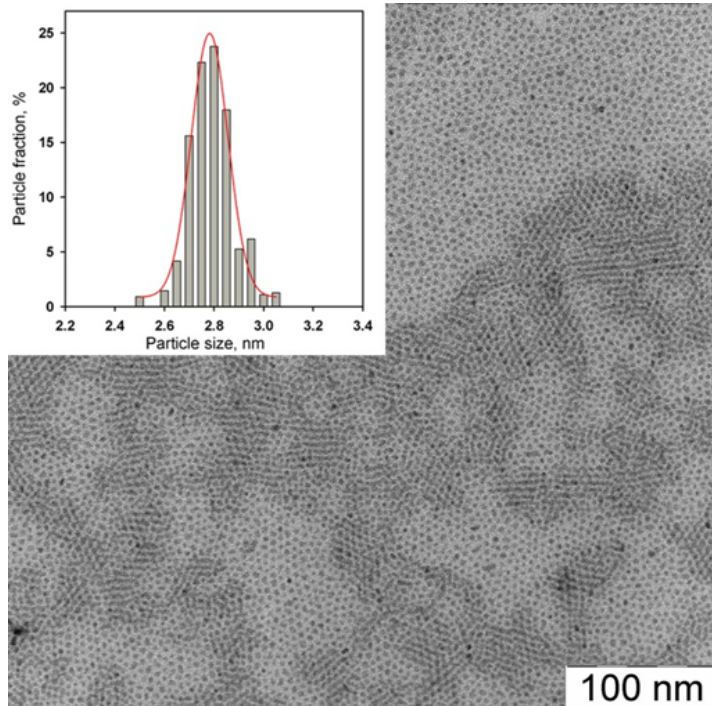


Рис. 2.11. Данные ПЭМ для КТ CdSe со средним размером 2.8 нм [63].

2.2.4. Гетероциклические комплексы Ru(II)

Для фотосенсибилизации исходных нанокристаллических матриц применялся гетероциклический комплекс Ru(II), которому было присвоено внутреннее обозначение Ru-ТТ: бис(2,2'-бипиридин-- k^2N^1, N^1')[2-(2,2'-бифиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-- k^2N^7, N^8)рутений(2⁺) дихлорид. Синтез Ru-ТТ и расчет значений энергий НОМО и LUMO уровней методом циклической вольтамперометрии были проведены в лаборатории гетероатомных соединений кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Органические соединения были синтезированы в соответствии с методиками изложенными в работе [74].

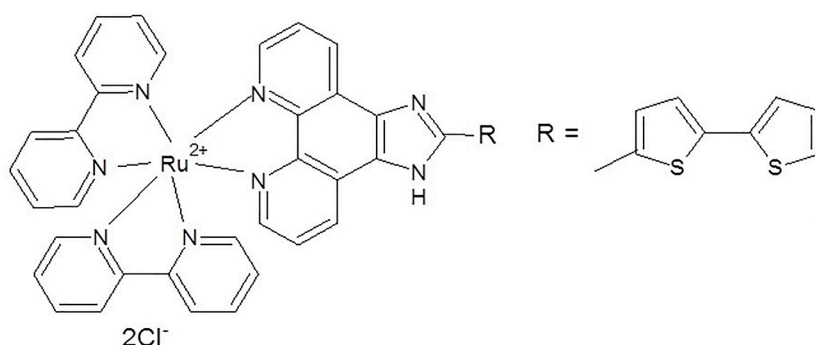


Рис. 2.12. Формула органического гетероциклического комплекса Ru-ТТ, использованного в качестве фотосенсибилизатора [74].

На рисунке 2.13 представлен спектр оптического поглощения фотосенсибилизатора Ru-ТТ. Наблюдается пик поглощения в видимой области спектра (в районе 460 нм) и набор пиков в УФ области. Соединение практически прозрачно в области длин волн 500-800 нм.

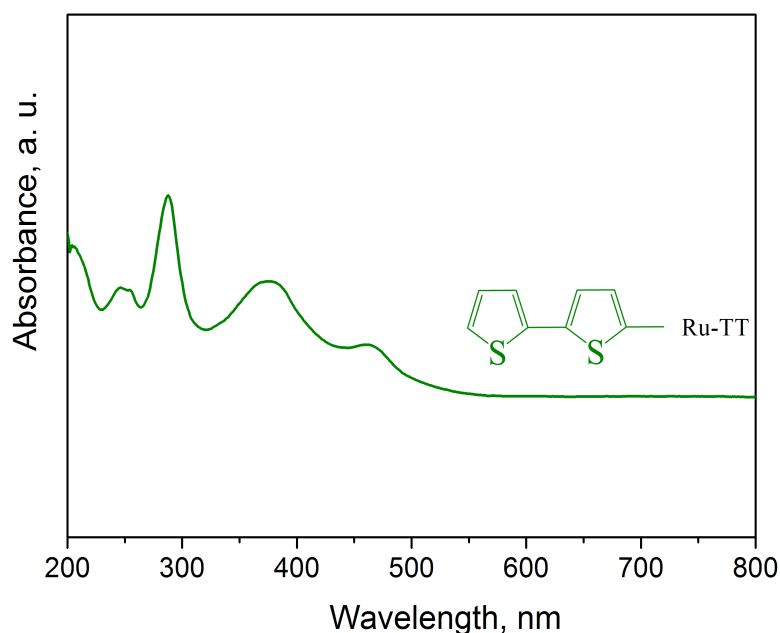


Рис. 2.13. Спектр поглощения органического гетероциклического комплекса Ru-TT, использовавшегося в качестве фотосенсибилизатора [74].

2.2.5. Композитные структуры MO_x -КТ

Сенсибилизация осуществлялась прямым осаждением КТ CdSe на поверхность нанокристаллических матриц MO_x по методу [75]. Матрицы MO_x погружались в раствор квантовых точек CdSe в гексане. Затем MO_x промывались в гексане чтобы удалить неприсоединённые КТ и высушивались на воздухе.

Характеризация композитных структур MO_x -CdSe проводилась методами темнопольной микроскопии (HAADF-STEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и оптического поглощения. Данные HAADF-STEM были получены на электронном микроскопе Titan G3, снабженном зондом коррекции сферической aberrации. Полученные данные подтверждают наличие КТ на поверхности кристаллитов матрицы после выдержки в растворе (рис. 2.14 – 2.16).

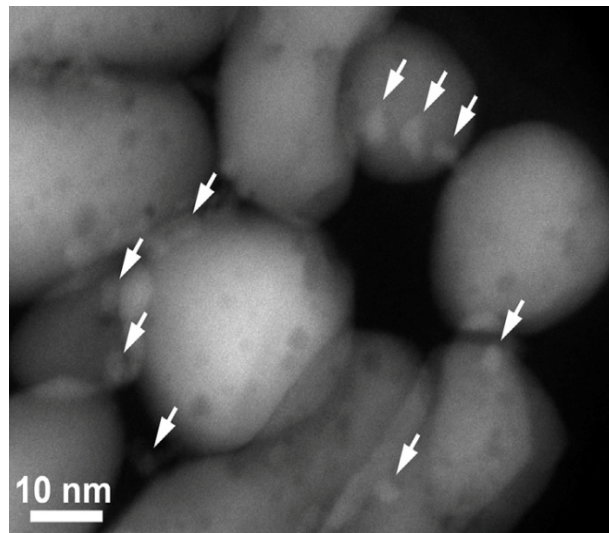


Рис. 2.14. Данные темнопольной микроскопии (HAADF-STEM) для композитных структур ZnO-CdSe. Нанокристаллы CdSe отмечены стрелками [75].

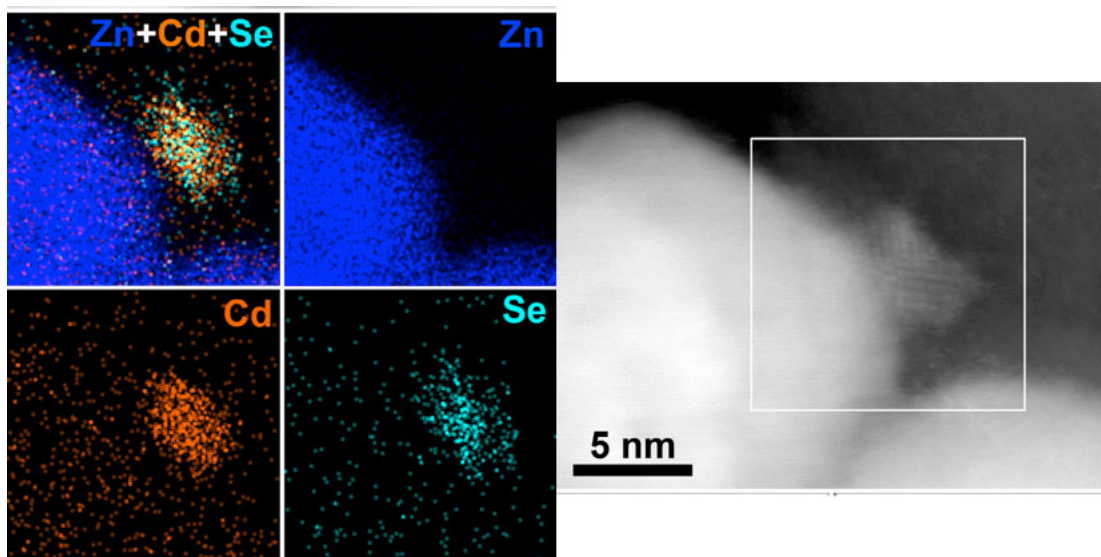


Рис. 2.15. Данные темнопольной микроскопии (HAADF-STEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) для композита ZnO-CdSe. Карта распределения по составу для линий Zn-K, Cd-L и Se-K подтверждает наличие КТ CdSe на поверхности кристаллитов ZnO [75].

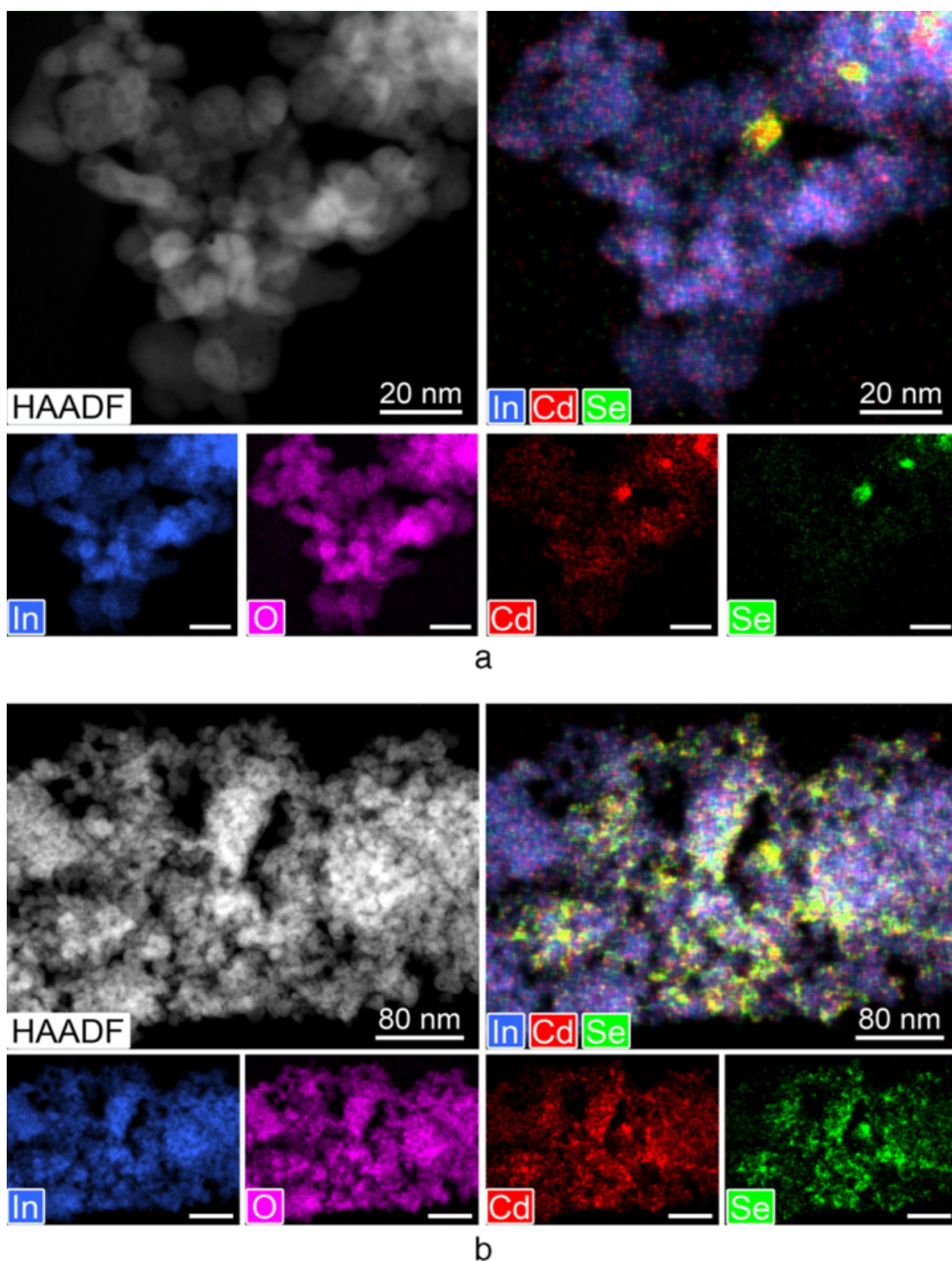


Рис. 2.16. Данные темнопольной микроскопии (HAADF-STEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-STEM) для композита $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdSe}$: (a) увеличение 630 к; (b) увеличение 225 к [63].

2.2.6. Композитные структуры MO_x -(Ru-TT)

Сенсибилизация толстых пленок полупроводниковых оксидов MO_x гетероциклическим комплексом Ru(II) осуществлялась путем нанесения раствора гетероциклического комплекса Ru(II) в метаноле, после чего образцы высушивали в шкафу при 50°C в течение суток [74]. Для проведения фотоэлектрических измерений использовали чипы, состоящие из металлической основы с выводами, в центре которой на тонких проволочках из Pt закреплена диэлектрическая подложка из Al_2O_3 .

На рисунке 2.17 представлены микрофотографии сенсибилизированного композита SnO_2 -(Ru-TT), нанесенного на диэлектрическую подложку измерительного чипа в виде толстой пленки.

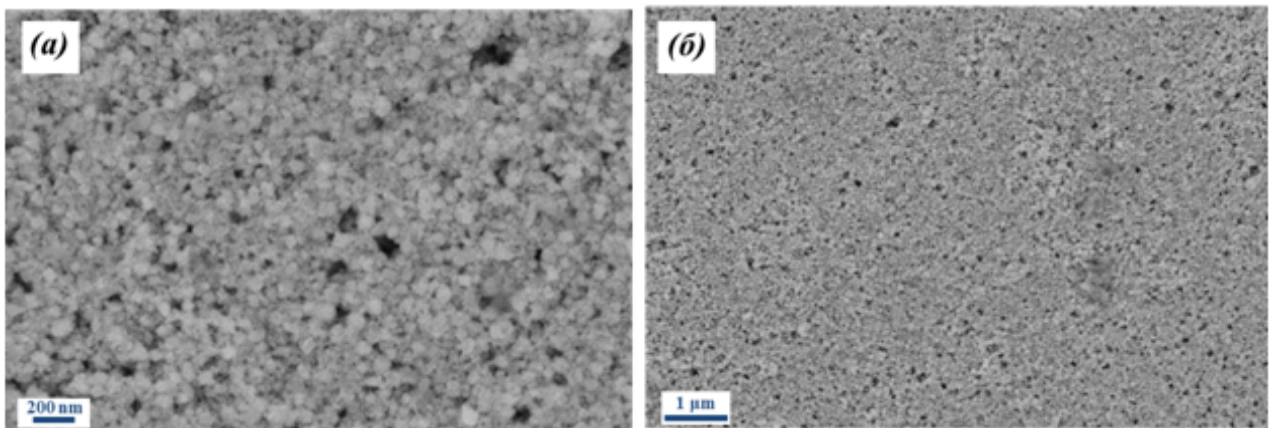


Рис. 2.17. Данные СЭМ для сенсибилизированного композита SnO_2 -(Ru-TT) (а, б) [74].

Толстые пленки являются пористыми, состоят как из отдельных зерен, так и из агломерированных и спекшихся зерен, которые имеют близкую к сферической форму. Наличие молекул гетероциклического комплекса Ru-TT на поверхности исходных матриц было подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Глава 3. Электрофизические и оптические свойства нанокристаллических пленок In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$

3.1. Спектроскопия поглощения $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ в видимой и УФ областях

Спектральная зависимость поглощения зольных нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ с различной концентрацией примеси олова в видимой и ближней УФ области представлена на рисунке 3.1.

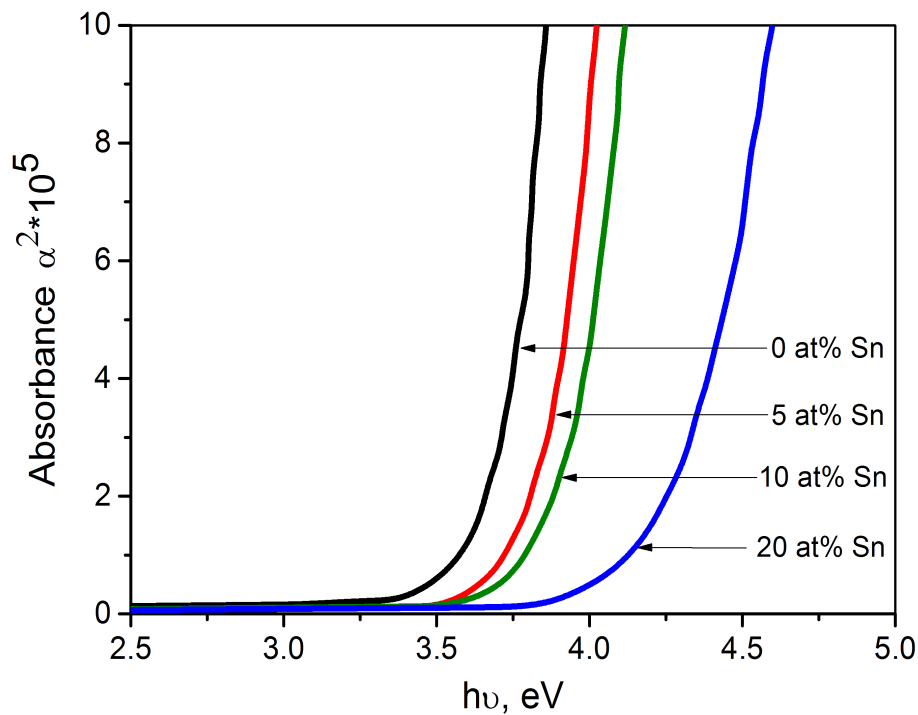


Рис. 3.1. Спектры поглощения в УФ-ВИД области для зольных $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ [67].

Полученные зависимости показывают, что положение края собственного поглощения варьируется в пределах $h\nu = 3.5 - 4.5$ эВ для данной серии образцов. Исследованные образцы характеризуются различной концентрацией олова и различными размерами кристаллитов. Тем не менее, наблюдается четкая корреляция между смещением края собственного поглощения в область больших энергий и увеличением концентрации легирующей примеси олова.

3.2. Спектроскопия поглощения $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ в ближней и средней ИК-областях

На рисунке 3.2 приведены спектры поглощения золь нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ с различной концентрацией примеси олова в ближней ИК-области ($\lambda = 1000 - 2500$ нм). Данные получены с помощью УФ-ВИД спектрометра PerkinElmer Lambda 950.

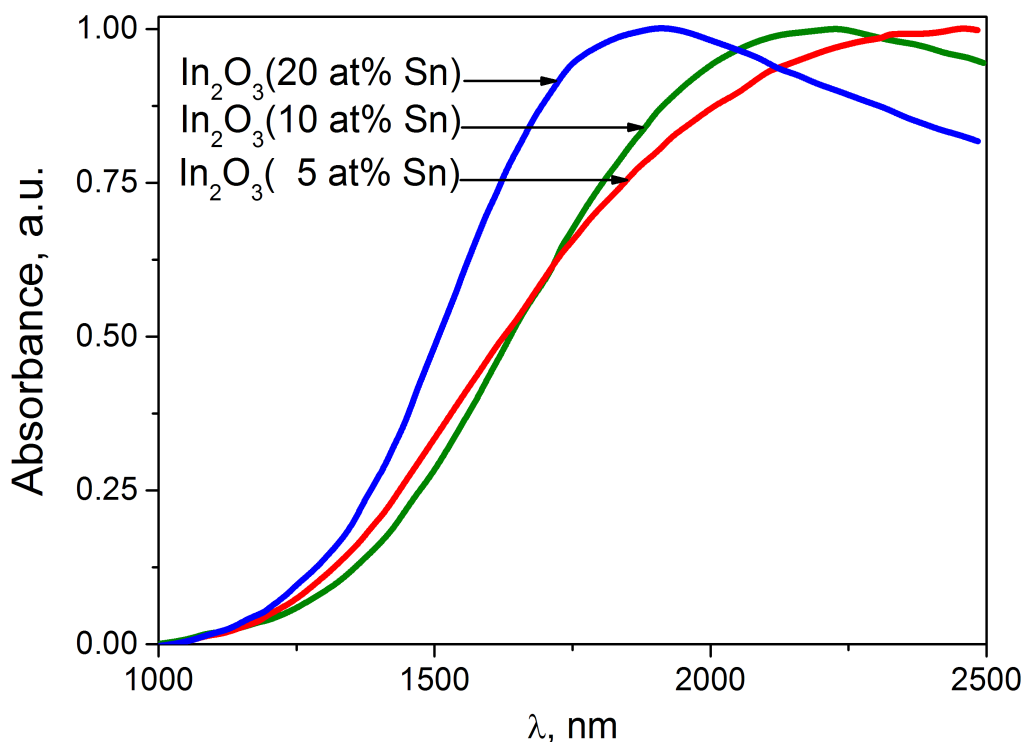


Рис. 3.2. Спектры поглощения золь $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ в ближней ИК-области [67].

Для нелегированного In_2O_3 поглощение в данном спектральном диапазоне практически отсутствует. Введение примеси Sn в In_2O_3 приводит к появлению значительно поглощения с ярко выраженным максимумом в ИК-диапазоне. Увеличение концентрации примеси приводит к смещению положения максимума поглощения в сторону меньших длин волн.

На рисунке 3.3 приведены спектры поглощения для нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ и In_2O_3 , осаждённых на стеклянные подложки, в ближней и средней ИК-области ($\lambda = 1000 - 6000$ нм). Данные получены с помощью Фурье-спектрометра Bruker VERTEX 70v.

Наблюдаемый в районе $\lambda = 3400$ нм пик обусловлен особенностью измерительного оборудования и не связан со свойствами исследованных образцов.

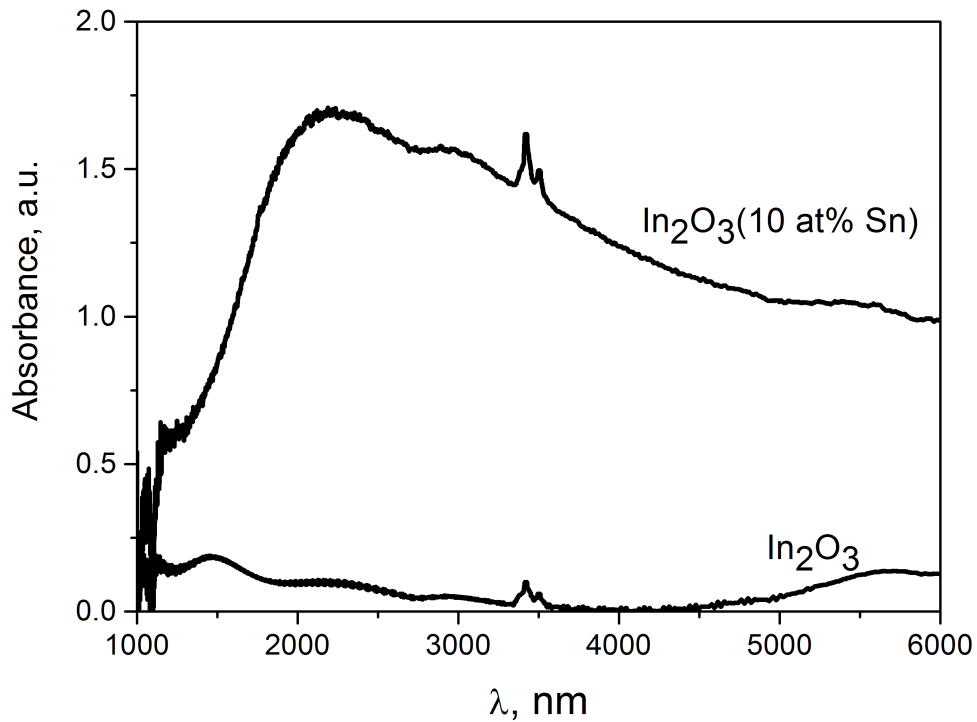


Рис. 3.3. Спектры поглощения в ИК-области для нанокристаллических пленок In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ [67].

В инфракрасной области спектра нелегированный In_2O_3 поглощает крайне слабо. Введение 10 ат% примеси олова приводит к появлению существенного поглощения во всем спектральном диапазоне с ярко выраженным максимумом в районе $\lambda = 2200$ нм.

Следует отметить хорошее соответствие данных, полученных с помощью различных приборов для образцов с одинаковой концентрацией олова в форме золь нанокристаллов $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ (рис. 3.2) и нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ (рис. 3.3).

3.3. Кинетика фотопроводимости

Как следует из анализа поглощения образцов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ видимой и ближней УФ области (рис. 3.1), все исследуемые структуры демонстрируют существенный фотоотклик при засветке с длиной волны $\lambda = 440$ нм.

Измерения длительных кинетик нарастания и спада фотопроводимости проводились в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.1. В качестве источника излучения использовался светодиод с максимумом излучения на длине волны $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм. Типичный вид кинетической кривой $\Delta\sigma(t)/\sigma$ для образцов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ (σ – проводимость в темновых условиях) представлен на рисунке 3.4.

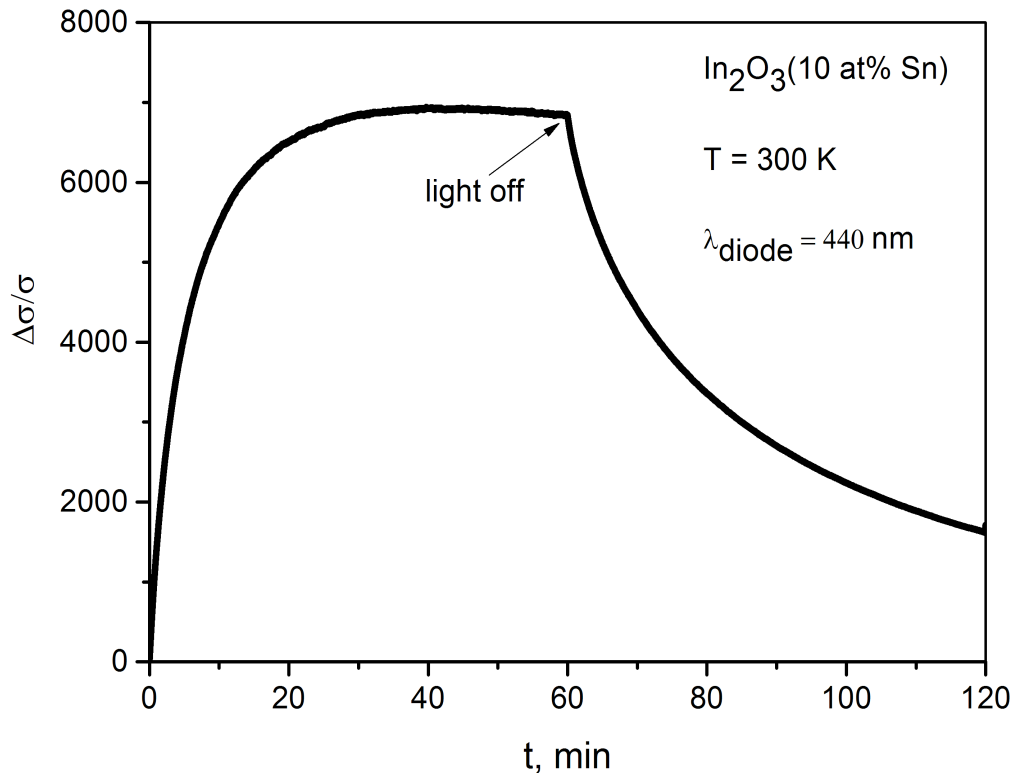


Рис. 3.4. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma$ нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ [67].

Фотопроводимость достигает насыщения за время $t_s \sim 60$ минут, при этом величина $\Delta\sigma(t)/\sigma$ достигает $\sim 10^4$ раз (σ меняется от $6 \cdot 10^{-9}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1}$). После выключения подсветки наблюдается задержанная

фотопроводимость, характеризующаяся неэкспоненциальным процессом спада сигнала.

3.4. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости

Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости для нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ были получены в диапазоне от 300 до 77 К. Для снятия температурной зависимости фотопроводимости образец предварительно засвечивался при комнатной температуре до достижения квазиравновесного состояния. Последующие температурные измерения проводились при непрерывной подсветке. В качестве источника излучения использовался светодиод с максимумом излучения на длине волны $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм.

Полученные температурные зависимости проводимости и фотопроводимости для нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ представлены на рисунке 3.5.

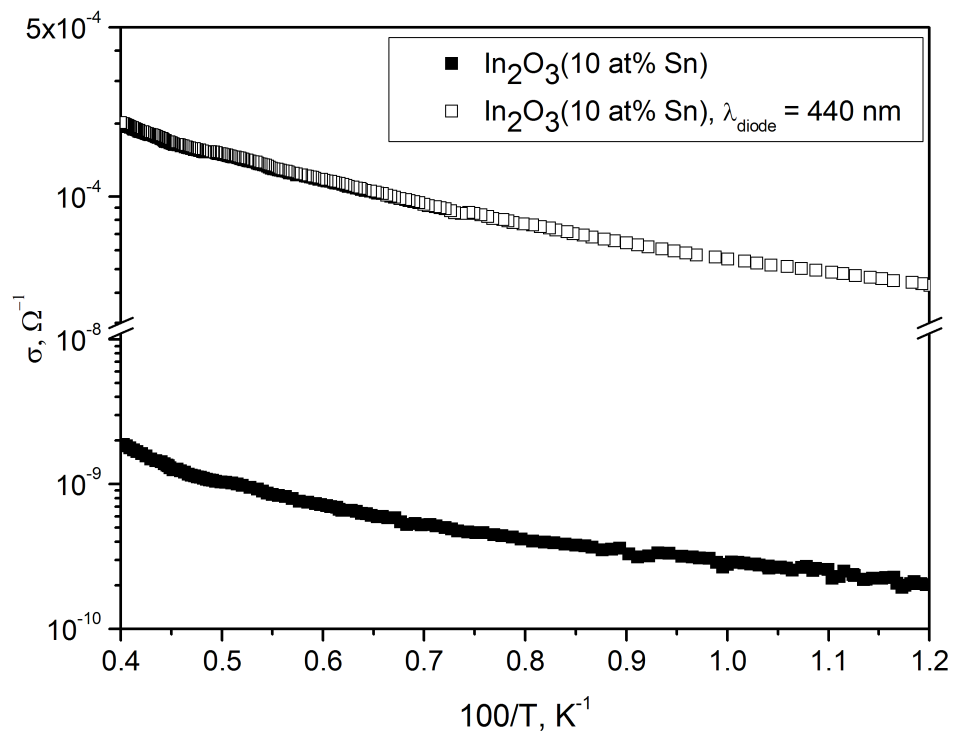


Рис. 3.5. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости для нанокристаллической пленки $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$.

Как видно из представленных экспериментальных данных, кривые температурной зависимости проводимости и фотопроводимости имеют общий характерный вид, при этом величина регистрируемого сигнала в условиях подсветки больше темновых значений на 4 порядка во всем температурном диапазоне.

Обсуждение результатов

Как показано в разделе 1.1.1, для нанокристаллических пленок MO_x , могут наблюдаться несколько характерных механизмов проводимости. Для исследованных в настоящей работе структур при относительно высоких температурах ($T = 200 - 300 \text{ K}$) наблюдается преобладание активационного механизма (рис. 3.6). При температурах ниже 200 K в системе доминирует прыжковый механизм проводимости, отвечающий 3D-транспорту (4) (рис. 3.7).

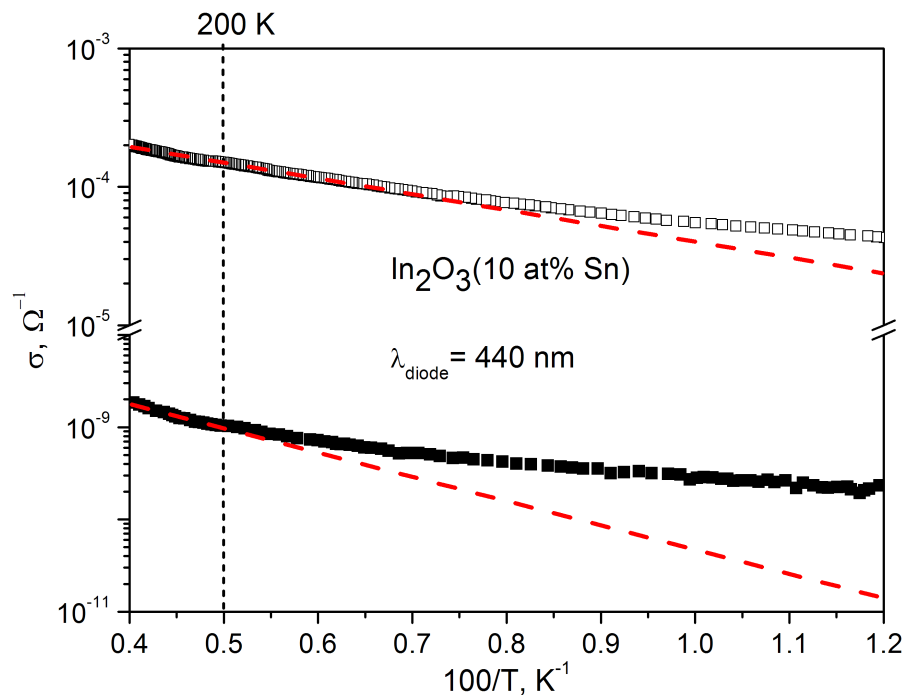


Рис. 3.6. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости для нанокристаллической пленки In_2O_3 (10 at % Sn) в условиях экранировки внешнего излучения и при постоянной подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda_{diode} = 440 \text{ нм}$, соответственно.

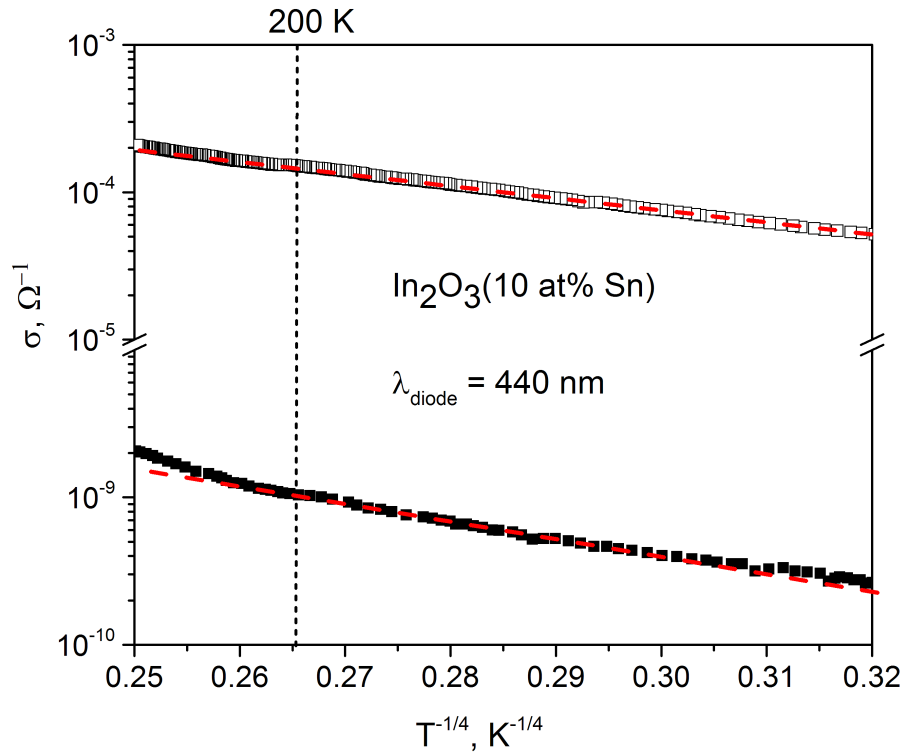


Рис. 3.7. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости нанокристаллической пленки In_2O_3 (10 at% Sn) в координатах Мотта в условиях экранировки внешнего излучения и при постоянной подсветке светодиода с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм, соответственно.

Наличие двух участков на температурных кривых, отвечающих различным механизмам проводимости, можно объяснить следующим образом. Доминирование в системе активационного либо прыжкового механизма проводимости определяется соотношением тепловой энергии электронов $k_B T$ и высоты энергетических барьеров на границе кристаллитов. При температурах выше 200 К вклад в проводимость от носителей, тепловая энергия $k_B T$ которых достаточна для активации на порог подвижности оказывается решающим [76]. При понижении температуры до 200 К тепловая энергия электронов уменьшается, доминирующим оказывается процесс туннелирования носителей. При этом следует подчеркнуть, что во всем температурном диапазоне в системе сохраняются оба механизма, однако, вклад одного из них оказывается доминирующим в зависимости от температурной области.

Температурные области, в которых доминирует активационный тип проводимости, несколько различаются для температурных кривых проводимости и фотопроводимости In_2O_3 (10 at % Sn): 300 – 200 К для темновой кривой, 300 – 150 К для кривой фотопроводимости. При этом сам ход кривых проводимости и фотопроводимости сохраняет характерный вид.

Из анализа температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости были получены значения параметра T_0 и энергий активации E_A (см. раздел 1.1.1) для исследованных образцов In_2O_3 (10 at% Sn) в темновых условиях и при подсветке. По формуле (5) была произведена оценка плотностей состояний вблизи уровня Ферми N_F . Радиусы локализации α принимались равными линейным размерам кристаллитов в каждом из образцов. Полученные данные представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Значения энергий активации и параметров Мотта для нанокристаллических пленок In_2O_3 (10 at% Sn), полученные из анализа температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости.

Образец	α , нм	T_0 , К	N_F , $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$	E_A , мэВ
In_2O_3 (10 at % Sn)	4	$4.84 \cdot 10^5$	$5.99 \cdot 10^{18}$	56
In_2O_3 (10 at % Sn), $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм	4	$1.47 \cdot 10^5$	$1.97 \cdot 10^{19}$	26

В работе [77] для нанокристаллических пленок In_2O_3 с размерами нанокристаллов 7 – 8 нм была оценена плотность состояний вблизи уровня Ферми N_F . Она составила $0.49 \cdot 10^{18}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$. Можно говорить о том, что введение примеси Sn приводит к значительному росту N_F (на порядок).

Подсветка образца In_2O_3 (10 at % Sn) приводит к уменьшению энергии активации E_A примерно в два раза и значительному возрастанию N_F .

Полученные данные можно объяснить следующим образом. Включение подсветки приводит к росту концентрации фотовозбужденных носителей заряда, которому соответствует смещение квазиуровня Ферми вверх и уменьшение энергии активации.

Положение края поглощения в наноструктурированных образцах $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ (рис. 3.1) определяется свойствами исходного материала и квантово-размерными эффектами. Последнее приводит к смещению края поглощения в сторону больших энергий при уменьшении размера нанокристаллов d . Для исследованной в настоящей работе серии образцов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ варьируемым параметром являлся не только размер нанокристаллитов, но и состав частиц. Обобщенная информация представлена в Таблице 3.2.

Таблица 3.2. Собственное поглощение нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ в зависимости от концентрации Sn и размера кристаллитов.

Sn, ат%	Размер d , нм	E , эВ
0	$4,7 \pm 0,6$	3.8
5	$4,3 \pm 0,7$	4.0
10	$3,4 \pm 0,4$	4.1
20	$6,1 \pm 0,8$	4.5

С увеличением концентрации примеси наблюдается монотонный рост энергии E , отвечающей краю собственного поглощения, несмотря на немонотонное изменение параметра d . Таким образом, можно полагать, что для исследованной в настоящей работе серии образцов доминирующим фактором, определяющим край собственного поглощения $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, является именно концентрация примеси олова.

Поглощение в ИК области для всех образцов In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ (рис. 3.3) можно объяснить следующим образом. Наличие прыжковой проводимости в структурах указывает на перекрытие волновых функций соседних нанокристаллов. Это неизбежно приводит к уширению энергетических уровней размерного квантования до минизон и снимает жесткую локализацию электронов на уровнях в нанокристаллах. Наличие минизон позволяет говорить о квазисвободных электронах и использовать для анализа квазиклассическую модель Друде [53]. Для нелегированного In_2O_3 наблюдается крайне слабое поглощение в ИК области, поскольку по сравнению с легированными образцами концентрация свободных носителей в нем на порядок меньше [77].

На рисунке 3.8 представлен спектр пропускания для $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$. Измерения проводились при комнатной температуре.

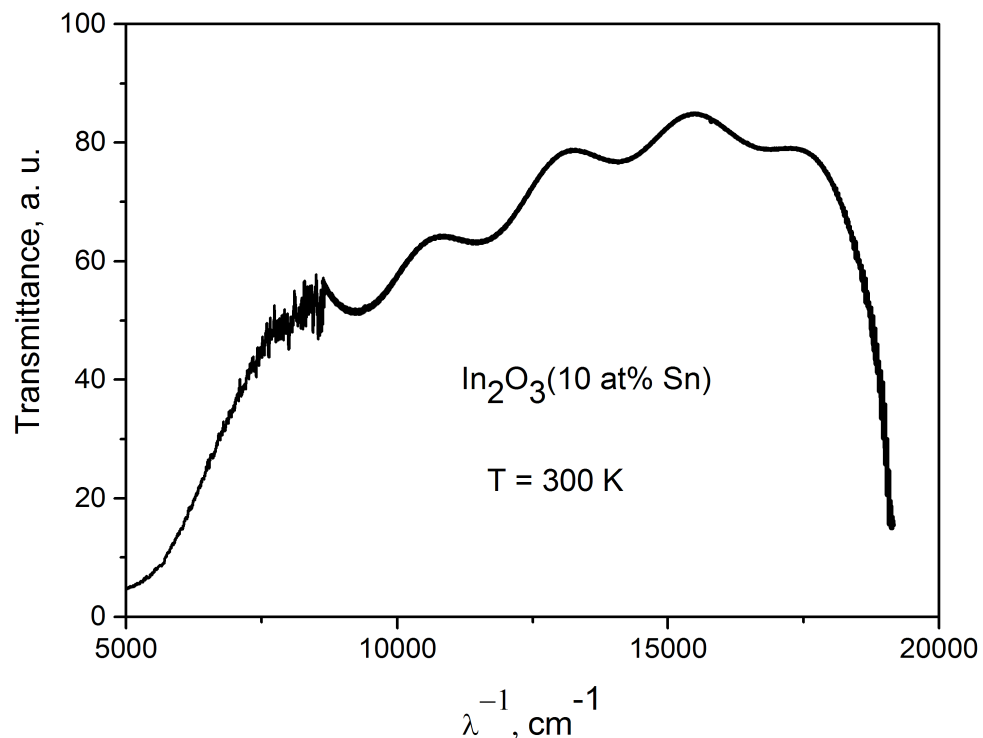


Рис. 3.8. Спектр пропускания в ИК области для нанокристаллической пленки $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ [67].

Периодичность локальных максимумов на шкале λ^{-1} соответствует интерференции в тонких пленках. Из периодичности интерференционных

максимумов была проведена оценка толщины пленок $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ [78]. Показатель преломления $n = 2.05$ был взят из литературы [79]. Полученная оценка для толщины пленок составила ~ 1 мкм, что в целом отвечает типичным значениям для экспериментальных образцов.

Наличие ярко выраженного локального максимума в широком диапазоне волновых чисел хорошо согласуется с приведенной на рис. 1.9 теоретической зависимостью для ЛППР, рассчитанной на основе модели Друде [55], с учетом того, что положение максимума ЛППР зависит от концентрации носителей заряда в образце.

Наблюдаемое смещение максимума поглощения в область меньших длин волн с ростом концентрации примеси (рис. 3.2) также хорошо объясняется в рамках модели Друде. Зная частоту плазмонного резонанса можно оценить концентрацию свободных носителей заряда N_e (см. раздел 1.2.2). В Таблице 3.3 представлены основные параметры, рассчитанные исходя из положения максимумов поглощения для образцов данных составов. λ_{max} соответствует положению максимума поглощения. Величины плазмонных частот и концентрация свободных электронов в единице объема были рассчитаны по формулам, приведенным в разделе 1.2.2.

Таблица 3.3. Параметры, рассчитанные из положения максимумов поглощения ЛППР.

Sn, at%	λ_{max} , нм	Ω_p , с ⁻¹	N_e , см ⁻³
5	2472	$3,5 \cdot 10^{14}$	$1,54 \cdot 10^{19}$
10	2180	$4,01 \cdot 10^{14}$	$2,02 \cdot 10^{19}$
20	1890	$4,63 \cdot 10^{14}$	$2,7 \cdot 10^{19}$

Из литературных данных [77] известно, что концентрация свободных носителей заряда N_e в поликристаллических образцах In_2O_3 составляет $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оценка положения плазмонного максимума для нелегированного образца дает значения в районе $\lambda = 6000 - 7000 \text{ нм}$, что соответствует экспериментальным данным, полученным в настоящей работе (рис. 3.3).

Для нанокристаллических пленок $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ процессы нарастания и спада фотопроводимости при внешней подсветке в видимом и УФ спектральном диапазоне имеют долговременный характер. Фотопроводимость вычислялась по формуле:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma(\lambda) - \sigma}{\sigma} \quad (16)$$

где $\sigma(\lambda)$ – проводимость образца при подсветке с длиной волны λ , σ – проводимость образца в темновых условиях.

Для исследуемых нанокристаллических матриц характерен модулированный зонный рельеф (рис. 3.9).

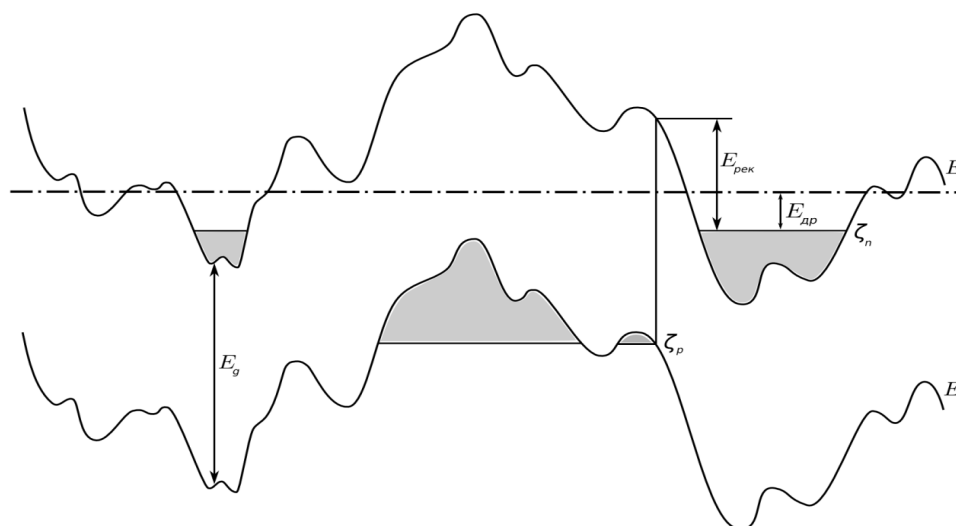


Рис. 3.9. Модулированный зонный рельеф [80]. Заштрихованные области содержат квазиравновесные электроны и дырки.

Длительный выход фотопроводимости на насыщение с тем, что процесс накопления неравновесных носителей в системе происходит медленно. Установление избыточной концентрации неравновесных носителей заряда происходит как по отдельным кристаллам, так и по матрице в целом.

Подсветка пленки $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ на длине волны $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм, соответствующей собственному поглощению, приводит к росту проводимости образца на 4 порядка (рис. 3.4). Наличие поглощения начиная с $\lambda = 440$ нм связано со сложной зонной структурой In_2O_3 , наличием непрямых межзонных переходов (см. раздел 1.1.2).

Модулированный зонный рельеф структуры (рис. 3.9) обеспечивает пространственное разделение фотовозбужденных носителей. В результате неравновесным электронам для попадания в область пространства, содержащую дырки необходимо преодолеть рекомбинационный барьер, времена жизни неравновесных носителей очень высоки. После выключения подсветки для всех исследованных структур наблюдается задержанная фотопроводимость, характеризующаяся неэкспоненциальным процессом спада сигнала. Время релаксации в этом случае не является постоянной величиной и для описания кинетики релаксации можно ввести мгновенные времена жизни фотовозбужденных носителей

$$\tau = \frac{\sigma_s}{|d\sigma/dt|} \quad (17)$$

где σ_s – проводимость в стационарном состоянии.

На рисунке 3.10 представлена эволюция мгновенных времени жизни неравновесных носителей в образе $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ после отключения внешней подсветки.

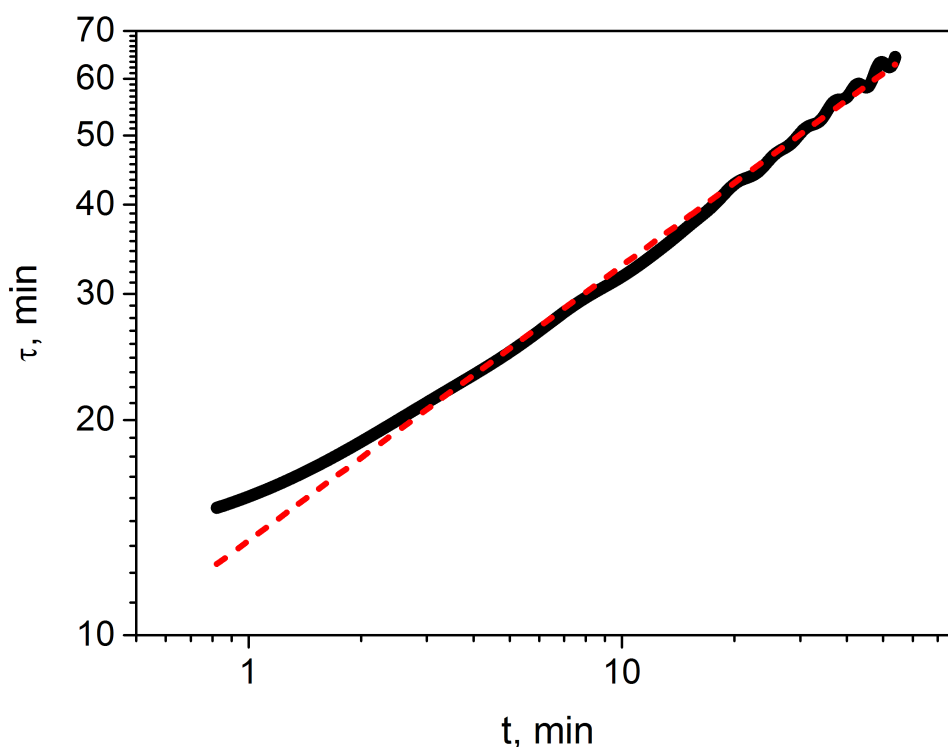


Рис. 3.10. Зависимость мгновенных времен жизни неравновесных носителей заряда τ от времени в нанокристаллических пленках $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ после выключения подсветки светодиодам с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 440$ нм [67].

Мгновенные времена релаксации τ , характеризующие спад проводимости, могут быть описаны степенной зависимостью

$$\tau(t) \propto t^\alpha \quad (18)$$

где параметр α для образца $\text{In}_2\text{O}_3(10 \text{ at\% Sn})$ принимает значения 0.38. Из литературных данных [80] известно, что рекомбинации на центрах захвата в неоднородных полупроводниках характеризуется значениями α близкими 1. Отличие параметра α от 1 указывает на наличие центров прилипания носителей заряда. В качестве таких центров могут выступать примесные центры и поверхностные состояния. При $t < 5$ мин наблюдается отклонение от степенной зависимости. Это может быть связано с тем, что сразу после выключения подсветки фотостимулированная десорбция на поверхности образца прекращается, в результате интенсивной адсорбции молекул из атмосферы происходит формирование обедненного слоя на поверхности нанокристаллов матрицы. Этот процесс приводит к резкому снижению

концентрации носителей заряда в начальные моменты релаксации и росту мгновенных времен жизни носителей.

Таким образом, введение примеси Sn в In_2O_3 приводит к появлению существенного поглощения в ИК области спектра, при этом увеличение концентрации Sn приводит к смещению максимума поглощения в область меньших длин волн. При концентрациях Sn 20 ат% и менее, связанное с плазмонным эффектом поглощение не приходится на видимый диапазон. Можно сделать вывод, что легированию позволяет изменять свойства исходной структуры, влияя на чувствительность и быстродействие сенсора. Однако при таком способе модификации не представляется возможным создание структуры чувствительной в видимом спектральном диапазоне.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [67].

Глава 4. Электрофизические, фотоэлектрические и сенсорные свойства композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$

Все три исследованные в работе нанокристаллических оксида ZnO , SnO_2 , In_2O_3 синтезировались по аналогичным методикам, и в целом обладают схожими свойствами. Благодаря этому ряд явлений, связанных с созданием композитных структур на их основе возможно исследовать на одной серии образцов и обобщить для всех рассматриваемых структур.

4.1. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости

Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости для нанокристаллической пленки SnO_2 и для полученной на ее основе композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ представлены на рисунке 4.1.

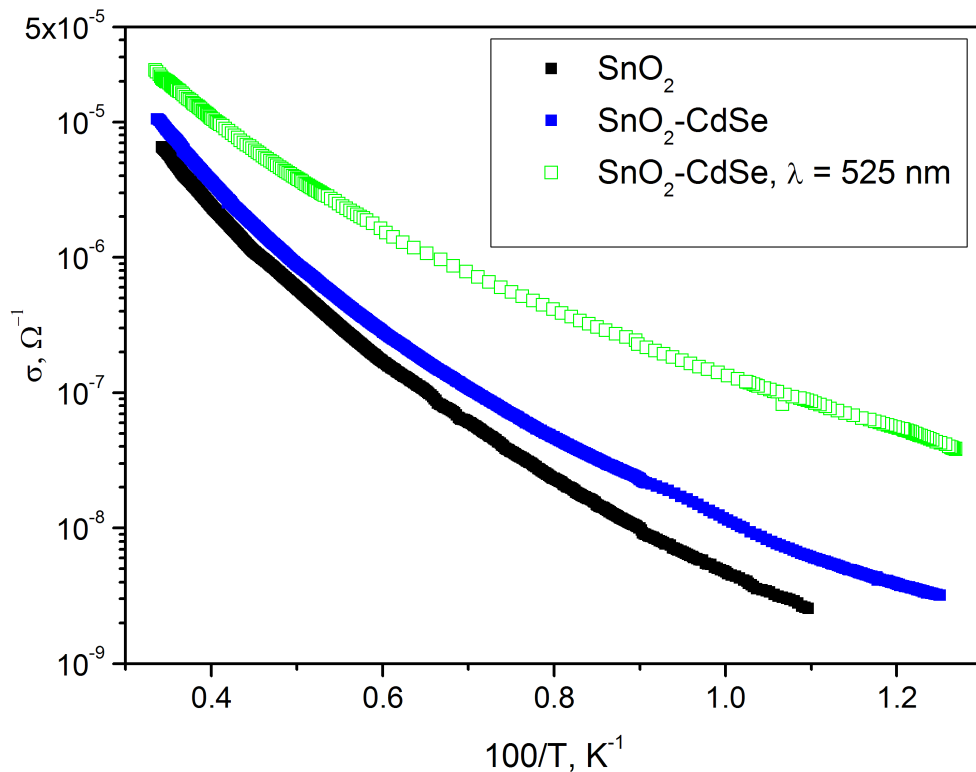


Рис. 4.1. Температурные зависимости проводимости нанокристаллической пленки SnO_2 , композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ и фотопроводимости композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ при подсветке светодиода с длиной волны $\lambda_{diode} = 525 \text{ nm}$.

Для образцов SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ форма температурных кривых в темновых условиях имеет общий характерный вид. При этом проводимость матрицы SnO_2 несколько выше проводимости композита, полученного на ее основе. Это может быть связано с адсорбцией молекул газа из атмосферы, особенностями синтеза и некоторым отличием толщины пленок. Таким образом, в темновых условиях КТ слабо влияют на проводимость нанокристаллической пленки SnO_2 . Засветка SnO_2 на длине волны $\lambda_{\text{diode}} = 525$ нм не влияет на его проводимость. При длительной засветке композита $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ светодиодом, с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 525$ нм, отвечающей поглощению КТ и отсутствию поглощения исходной матрицы, проводимость возрастает более чем в два раза, при этом сохраняется характерный вид температурной зависимости.

4.2. Кинетики фотопроводимости композитных структур

Измерения кривых нарастания и спада фотопроводимости композита ZnO-CdSe проводились в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.1. Характерные зависимости кинетики относительного сигнала фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma$ для структур с квантовыми точками при подсветке, отвечающей собственному поглощению нанокристаллической матрицы ZnO и поглощению КТ приведены на рисунках 4.2 и 4.3, соответственно. В качестве источников излучения использовались светодиоды с максимумами излучения на длинах волн $\lambda_{\text{diode1}} = 380$ нм и $\lambda_{\text{diode2}} = 530$ нм (энергии фотонов 3.26 и 2.34 эВ, соответственно). Выбор светодиодов был обусловлен межзонным поглощением ZnO (рис. 1.11) и поглощением КТ CdSe (рис. 2.10)

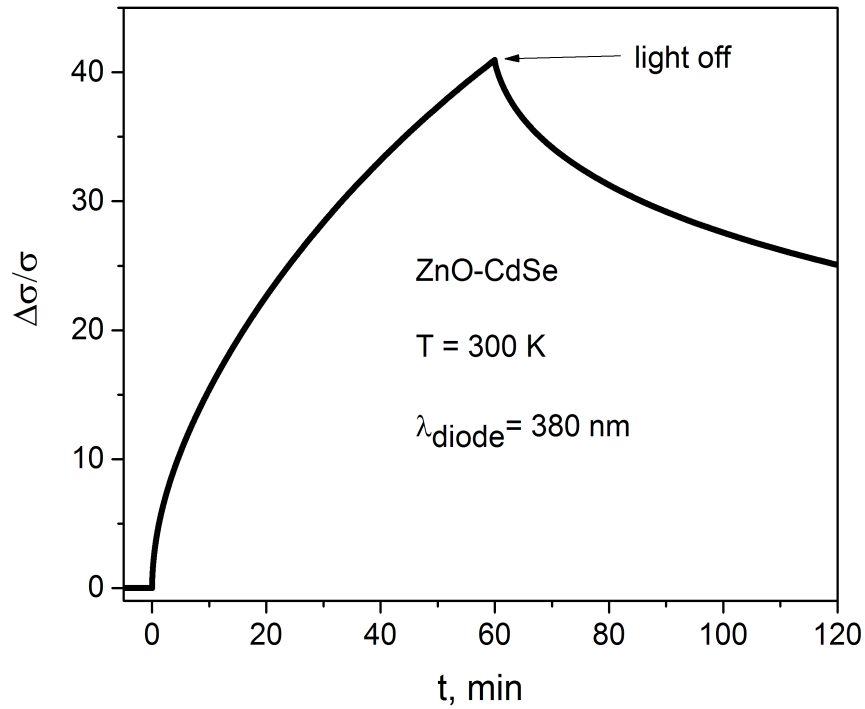


Рис. 4.2. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma$ композитной структуры ZnO-CdSe при подсветке светодионом с длиной волны $\lambda_{\text{diode1}} = 380 \text{ нм}$ [81].

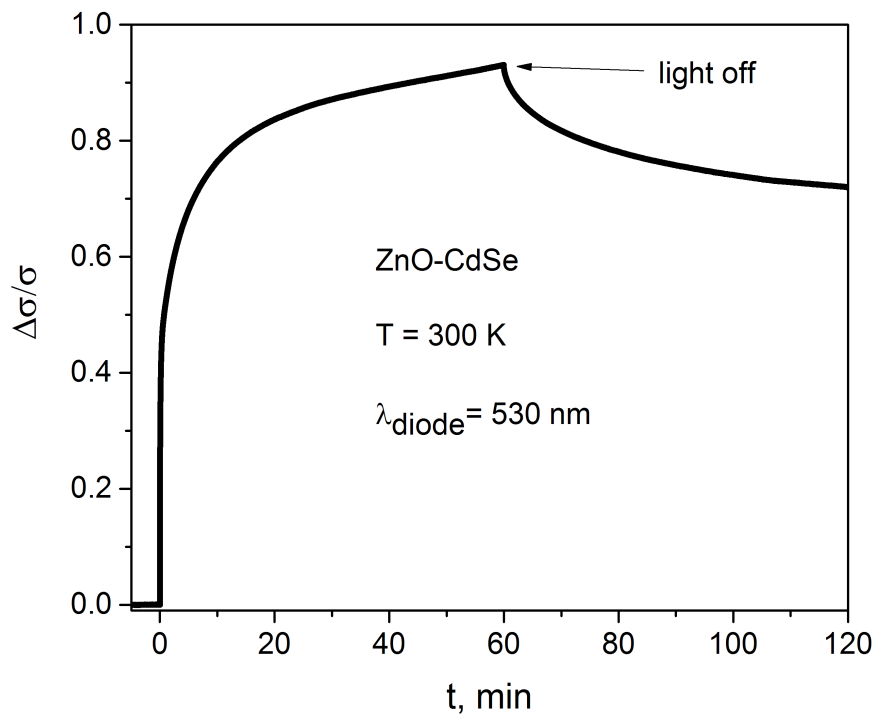


Рис. 4.3. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma$ композитной структуры ZnO-CdSe при подсветке светодионом с длиной волны $\lambda_{\text{diode2}} = 530 \text{ нм}$ [81].

В обоих случаях фотопроводимость не успевает достигнуть насыщения за время $t_s \sim 60$ минут. В случае подсветки светодиодом с длиной волны $\lambda_{\text{diode1}} = 380$ нм величина $\Delta\sigma(t)/\sigma$ возрастает до значений ~ 40 , тогда как при подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda_{\text{diode2}} = 530$ нм величина $\Delta\sigma(t)/\sigma$ до 1, что на порядок меньше. После выключения подсветки в обоих случаях наблюдается задержанная фотопроводимость, характеризующаяся неэкспоненциальным процессом спада сигнала.

4.3. Спектры фотопроводимости композитных структур

Поскольку фотопроводимость нанокристаллических матриц MO_x и композитов с КТ CdSe характеризуется длительными временами релаксации, для получения спектральных зависимостей фотопроводимости была использована следующая методика. Засветка образца проводилась в течение 20 секунд, с интервалом между двумя последовательными измерениями 60 мин. Экспериментальные значения корректировались с учетом интенсивности излучения источника на данной длине волны.

Спектры фотопроводимости композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ и их сопоставление с данными поглощения соответствующих порошковых структур представлены на рисунке 4.4.

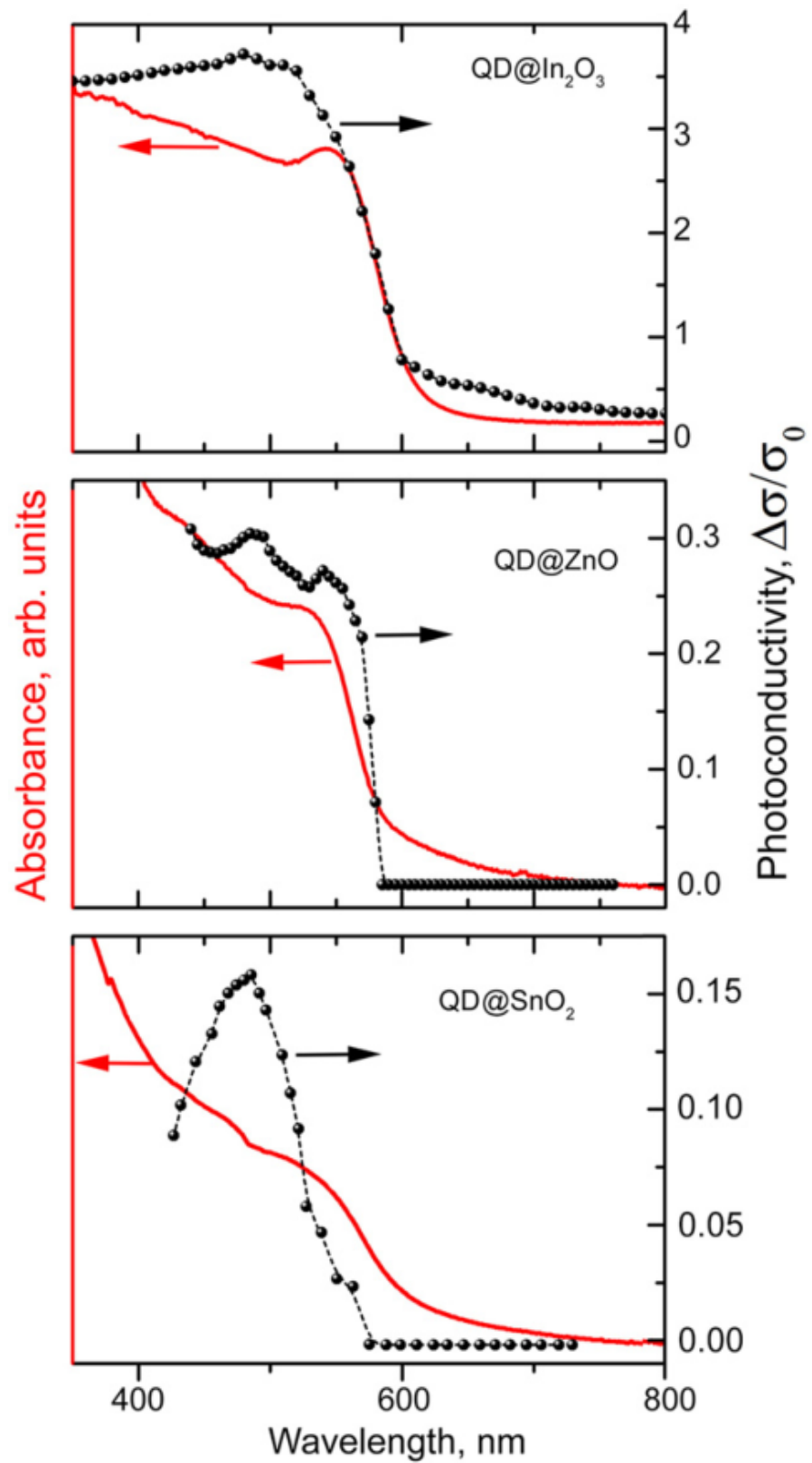


Рис. 4.4. Спектры поглощения и фотопроводимости композитных структур MO_x -CdSe [63].

Все исследованные в работе матрицы широкозонных оксидов MO_x характеризуются крайне слабым собственным поглощением в видимой области спектра. Для трех композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ наблюдается существенное оптическое поглощение в диапазоне $\lambda = 350 - 600$ нм. В спектрах поглощения композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ воспроизводятся особенности отвечающие поглощению исходных матриц MO_x и КТ. Для трех композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ наблюдается положительный отклик фотопроводимости при $\lambda < 600$ нм и явная корреляция между спектрами поглощения и фотопроводимости.

Обсуждение результатов

Как показано ранее в Главе 3 на примере $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, для нанокристаллических пленок MO_x , характерными являются два механизма проводимости: активационный и прыжковый. Причем активационный механизм доминирует при высоких температурах ($T = 200 - 300$ К), а при температурах ниже 200 К в системе доминирует прыжковый механизм проводимости. Подобные зависимости наблюдаются в нанокристаллических пленках SnO_2 , и композитах $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$. Область доминирования активационного механизма выделена на рисунке 4.5.

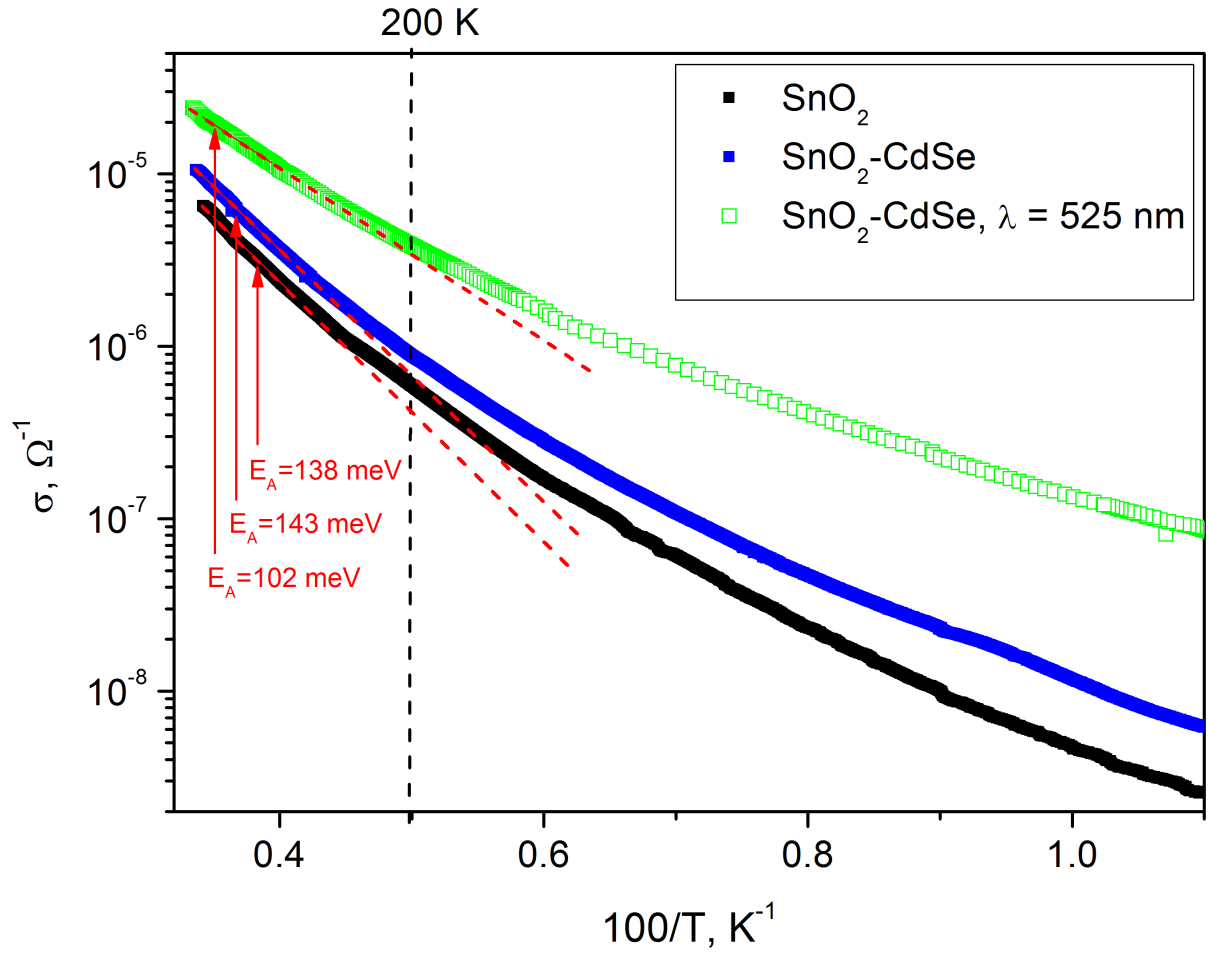


Рис. 4.5. Температурная зависимость проводимости нанокристаллической пленки SnO_2 , композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ и фотопроводимости композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ при подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 525 \text{ нм}$. Стрелками указаны соответствующие энергии активации.

На рисунке 4.6. приведены температурные зависимости проводимости и фотопроводимости в координатах Мотта для нанокристаллической пленки SnO_2 , и композита $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$, соответственно.

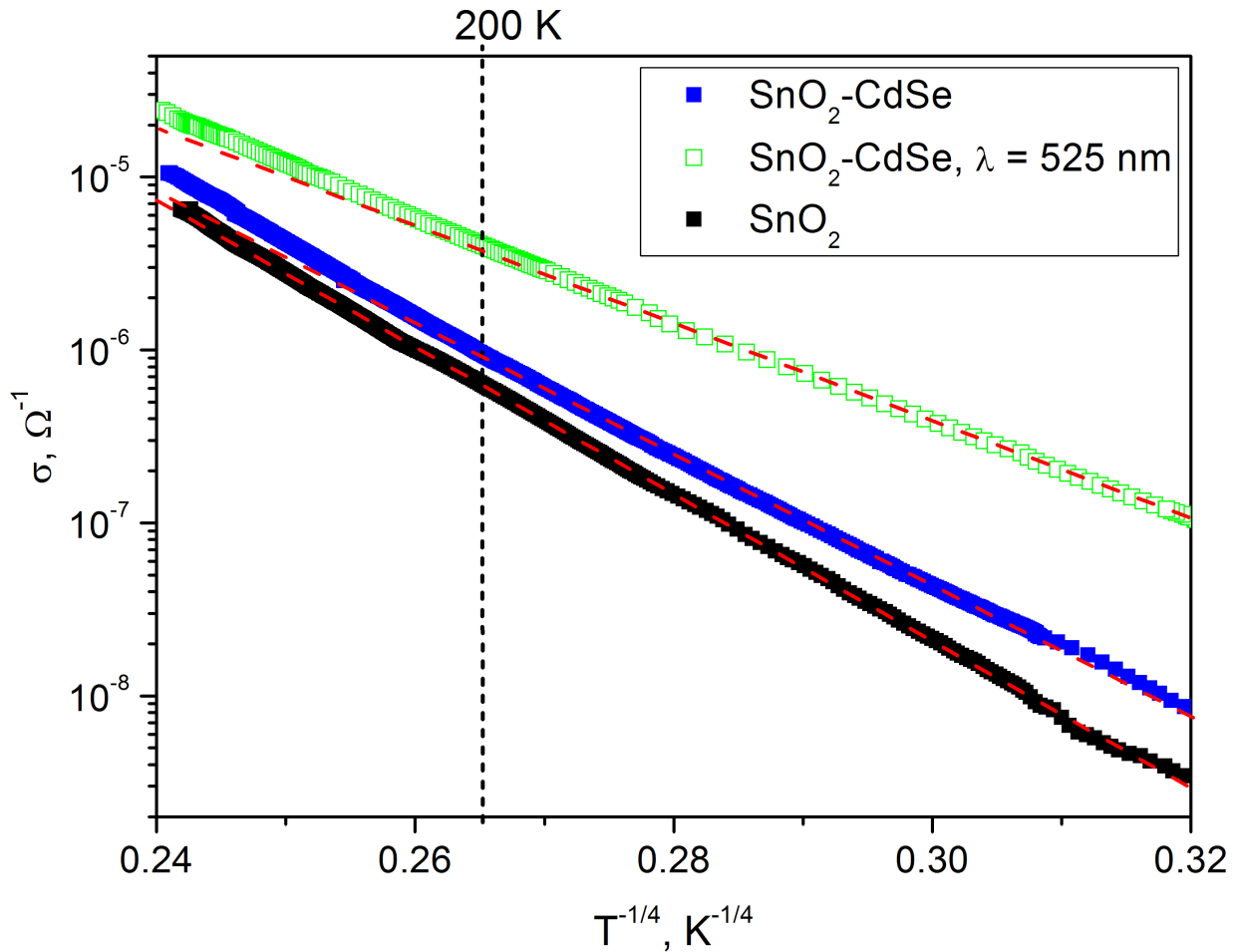


Рис. 4.6. Температурная зависимость проводимости нанокристаллической пленки SnO_2 , композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ и фотопроводимости композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ при подсветке светодионом с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 525 \text{ нм}$ в координатах Мотта.

Из анализа температурных зависимостей проводимости (по наклону прямых) были получены значения параметра T_0 для исследованных образцов. По формуле (5) была произведена оценка плотностей состояний на уровне Ферми N_F . Для проводимой оценки радиусы локализации a принимались равными линейным размерам кристаллитов в каждом из образцов. Полученные данные представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Значения энергий активации проводимости и параметров Мотта для нанокристаллической матрицы SnO₂ и композита SnO₂-CdSe при подсветке светодиодом с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 525$ нм, полученные из анализа температурных зависимостей.

Образец	α , нм	T_0 , К	N_F , эВ ⁻¹ см ⁻³	E_A , мэВ
SnO ₂	4	$8.73 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^{16}$	138
SnO ₂ -CdSe	4	$0.51 \cdot 10^8$	$0.6 \cdot 10^{16}$	143
SnO ₂ -CdSe $\lambda_{\text{diode}} = 525$ нм	4	$0.16 \cdot 10^8$	$1.8 \cdot 10^{16}$	102

Из полученных данных видно, что в темновых условиях энергия активации проводимости композита SnO₂-CdSe на 5 мэВ выше энергии активации соответствующей матрицы SnO₂. Погрешности определения величины E_A не превышают 0.5 мэВ. Рост энергии активации в композитной структуре связан с тем, что в темновых условиях КТ CdSe выступают центрами захвата электронов проводимости. Это приводит к сдвигу квазиуровня Ферми вниз и, как следствие, увеличению энергии активации.

Подсветка светодиодом с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 525$ нм обеспечивает генерацию электрон-дырочных пар в КТ CdSe и инжекцию электронов в объем матрицы SnO₂. В результате концентрация основных носителей заряда

в структуре возрастает, квазиуровень Ферми сдвигается вверх, энергия активации уменьшается до 102 мэВ.

Для композитных структур ZnO-CdSe (рис. 4.2 – 4.3), как и для поликристаллических матриц In_2O_3 , процессы нарастания и спада фотопроводимости при внешней подсветке в видимом и УФ спектральном диапазоне имеют долговременный характер. Длительное время выхода на квазистационарное состояние при межзонной генерации можно связать с эффективными рекомбинационными процессами и длительными временами достижения равновесного состояния из-за модуляции зонного рельефа. Установление избыточной концентрации неравновесных носителей заряда происходит по отдельным кристаллам и матрице в целом.

Анализ вклада фотосенсибилизатора в кинетику фотопроводимости проводился из сопоставления хода кривых при засветке на разных длинах волн. Исходная поликристаллическая матрица ZnO нефоточувствительна на длине волны $\lambda_{\text{diode2}} = 530$ нм, следовательно кинетику фотопроводимости, полученную при подсветке композита ZnO-CdSe в данном диапазоне (рис. 4.3) можно однозначно соотнести со вкладом от КТ CdSe. Подсветка композита в коротковолновой области светодиодам $\lambda = 380$ нм приводит к увеличению амплитуды фотоотклика более чем на порядок и существенному увеличению времени достижения квазистационарного состояния (рис. 4.2). При этом амплитуда поглощения КТ CdSe на длинах волн 380 и 530 нм отличается менее чем в 2 раза (рис. 2.10). Совокупность данных факторов позволяет утверждать, что кинетика фотопроводимости при подсветке композита ZnO-CdSe на длине волны $\lambda_{\text{diode1}} = 380$ нм в основном обусловлена процессами межзонной генерации и рекомбинации в матрице ZnO.

Ввиду того, что релаксация фотопроводимости композита ZnO-CdSe носит неэкспоненциальный характер, для описания процессов релаксации использовались мгновенные времена жизни фотовозбужденных носителей τ (17). Анализ процессов релаксации проводился по той же методике что и в

Главе 3. На рисунках 4.7 – 4.8 приведена эволюция мгновенных времен жизни фотовозбужденных носителей заряда после выключения подсветки.

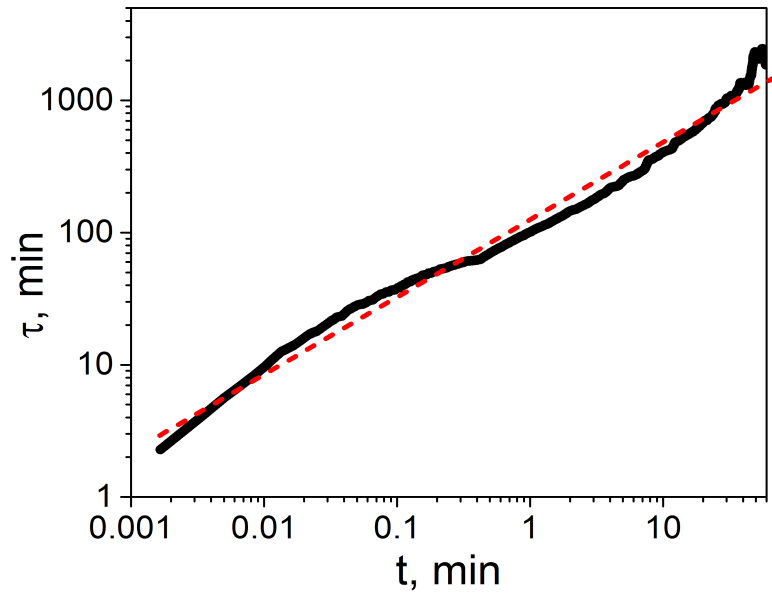


Рис. 4.7. Кинетика изменения мгновенных времен жизни неравновесных носителей заряда τ в композитных структурах ZnO-CdSe после выключения подсветки светодиодом с длиной волны $\lambda_{diode2} = 530$ нм [81].

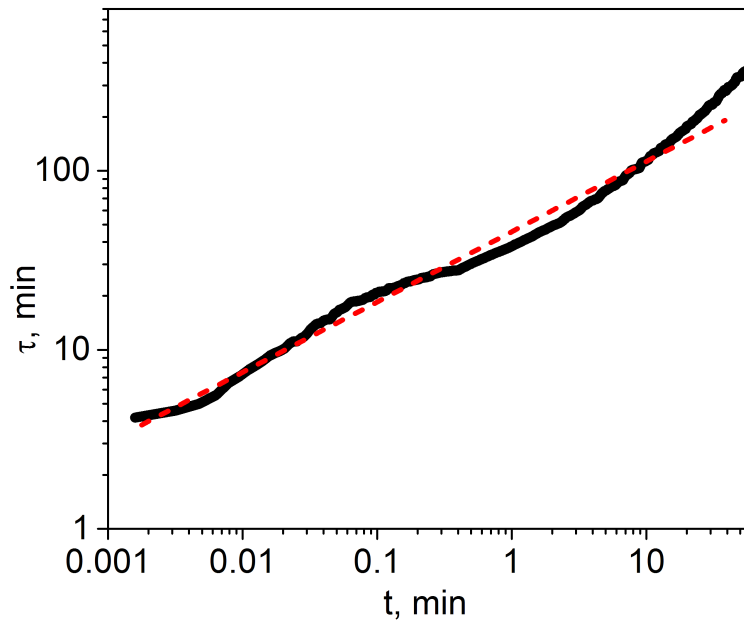


Рис. 4.8. Кинетика изменения мгновенных времен жизни неравновесных носителей заряда τ в композитных структурах ZnO-CdSe после выключения подсветки светодиодом с длиной волны $\lambda_{diode1} = 380$ нм [81].

Для композитных структур ZnO-CdSe параметр α (18) принимает значения 0.38 и 0.27 для рекомбинации в нанокристаллах CdSe (рис. 4.7) и межзонной рекомбинации (рис. 4.8) соответственно.

Как известно из литературных данных [80], рекомбинации на центрах захвата в неоднородных полупроводниках характеризуется значениями α близкими 1. При рекомбинации в нанокристаллах CdSe отличие α от 1 может быть обусловлено сложным механизмом захвата фотовозбужденных электронов из матрицы в квантовую точку (комбинация активационного и туннельного механизмов). Для межзонной рекомбинации в ZnO – пространственным разделением фотовозбужденных носителей заряда, в том числе за счет захвата и локализации дырок в КТ CdSe.

В спектрах оптического поглощения композитных структур MO_x -CdSe (рис. 4.4) имеются особенности, отвечающие поглощению КТ CdSe и исходной матрицы MO_x . Данные особенности прослеживаются также в спектральных зависимостях фотопроводимости композитных структур MO_x -CdSe (рис. 4.4). Наблюдаемые зависимости говорят о том, что в структурах MO_x -CdSe осуществляется зарядовый обмен между КТ и нанокристаллическими матрицами оксидов.

В совместной работе с коллегами с Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова были проведены исследования сенсорных свойств исследованных в работе композитных структур.

На примере нанокристаллической матрицы ZnO была проведена проверка корректности предложенной модели генерации и рекомбинации носителей заряда в композитных структурах MO_x -CdSe и было показано, как внедрение КТ CdSe позволяет повысить чувствительность и быстродействие сенсора [63, 83]. На рисунке 4.9 приведена зависимость проводимости структур ZnO и ZnO-CdSe в присутствии NO_2 в темновых условиях и при подсветке. Измерения проводились при комнатной температуре.

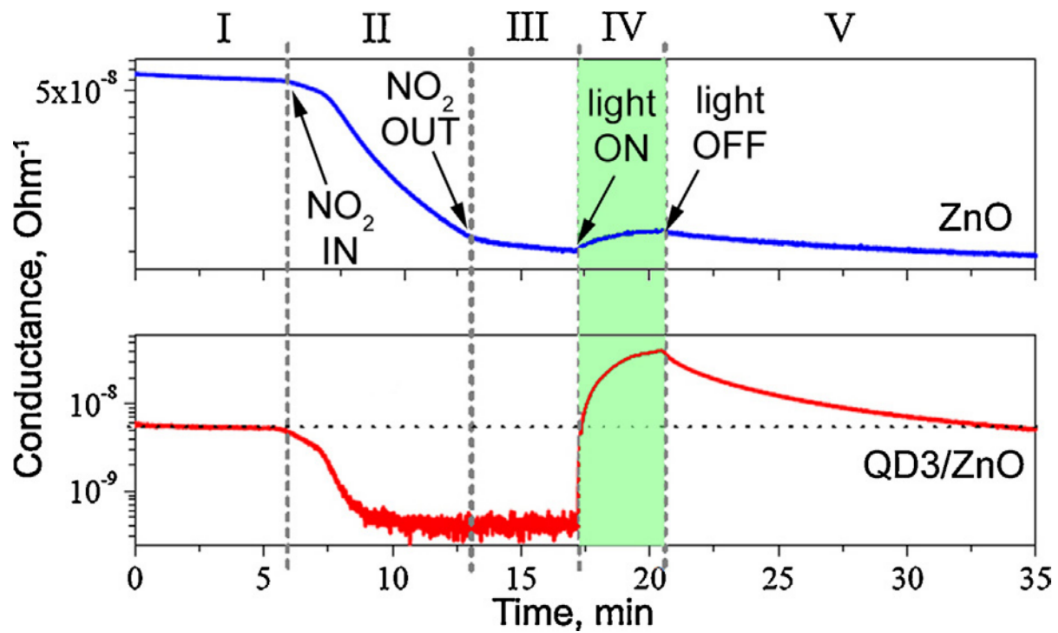


Рис. 4.9. Изменение проводимости нанокристаллической матрицы ZnO и композитной структуры ZnO-CdSe в присутствии газа NO₂ (1 ppm) в темновых условиях и при подсветке светодионом с длиной волны ($\lambda_{max} = 535$ нм) [63].

В темновых условиях сухого воздуха проводимость обоих образцов постоянна, а затем резко уменьшается при появлении газа NO₂ за счет адсорбции акцепторных молекул газа с высоким сродством к электрону (сродство к электрону молекулы NO₂ 2,27 эВ, что значительно выше, чем у молекулы кислорода 0,44 эВ). Достигнутые значения проводимости остаются почти постоянным после прекращения подачи газа NO₂. Таким образом, если образцы выдерживали при комнатной температуре в темноте, десорбции NO₂ не происходит. Освещение зеленым светом приводит к резкому увеличению проводимости композита. Это указывает на полную десорбцию акцепторных молекул NO₂ с поверхности ZnO. Поскольку при стимулированной десорбции с поверхности матрицы помимо молекул NO₂ также удаляется кислород, достигается значение проводимости выше, чем в темных условиях.

Включение света приводит к медленному уменьшению проводимости до равновесного темнового значения.

На рисунке 4.10. представлены зависимости сенсорного сигнала в зависимости от концентрации NO_2 (0.2-1.6 ppm) в сухом воздухе при периодическом освещении зеленым светом с использованием светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 535$ нм) для нанокристаллических матриц In_2O_3 , ZnO , SnO_2 и композитов на их основе. Сенсорный сигнал рассчитывался как изменение сопротивления образца при помещении в анализируемую газовую среду в темновых условиях и подсветке:

$$S_{\text{dark}} = \frac{R(\text{dark})}{R_0(\text{dark})} \quad (19)$$

$$S_{\lambda} = \frac{R(\lambda)}{R_0(\lambda)} \quad (20)$$

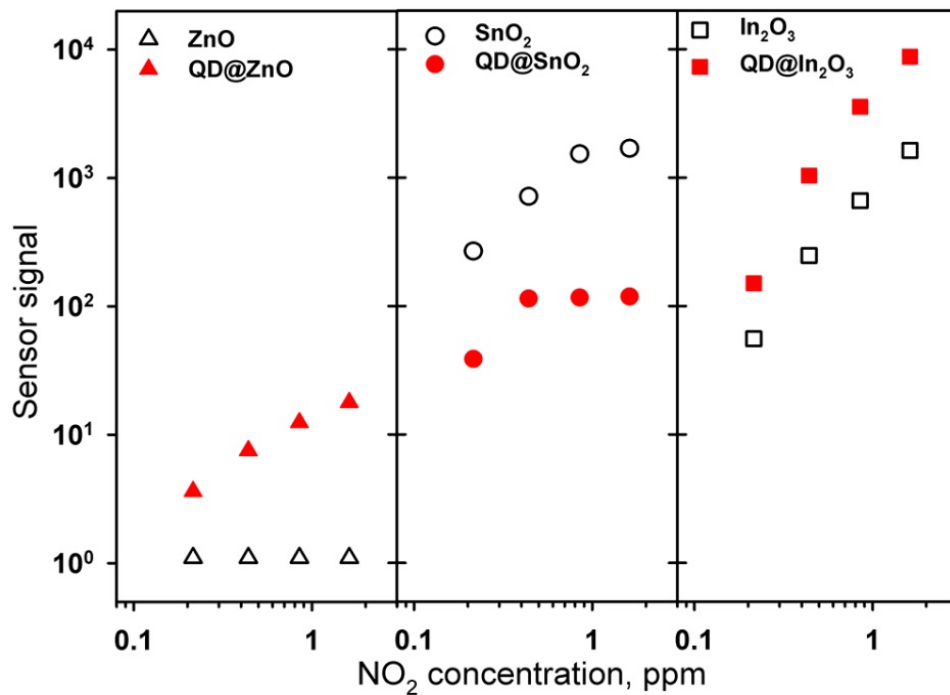


Рис. 4.10. Зависимость сенсорного сигнала S_{dark} от концентрации диоксида азота NO_2 для трех матриц MO_x (пустые символы) и S_{λ} трех соответствующих композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ (закрашенные символы) при периодической подсветке зеленым светом [63].

Среди немодифицированных матриц MO_x максимальный сенсорный сигнал был получен для нанокристаллического SnO_2 , который обладает максимальной эффективной поверхностью. Наибольшая эффективная фотосенсибилизация наблюдается для композита $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdSe}$. Для этой комбинации различие в положении уровня энергии фотовозбужденного электрона в КТ CdSe и дна зоны проводимости полупроводниковой матрицы максимально (рис. 1.11), что определяет темп инжекции электронов в зону проводимости матрицы [82]. Представленные зависимости показывают, что нанокристаллические полупроводниковые оксиды могут быть использованы для детектирования NO_2 в условиях освещения в видимом диапазоне при комнатной температуре без какого-либо теплового нагрева.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [63, 75, 81, 83, 84].

Глава 5. Фотоэлектрические свойства композитных структур $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$

В качестве фотосенсибилизаторов в настоящей работе использовались не только КТ, но и металлоорганические комплексы Ru-TT. В разделе 2.2.4. была приведена характеристика гетероциклического комплекса Ru-TT, показано, что он поглощает в видимой области спектра. Данный раздел посвящен исследованию фотоэлектрических свойств композитов на основе нанокристаллических матриц In_2O_3 и SnO_2 фотосенсибилизированных Ru-TT.

5.1. Кинетики фотопроводимости композитных структур

Снятие кривых нарастания и спада фотопроводимости композита $\text{SnO}_2\text{-(Ru-TT)}$ проводилось в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.1. Полученная кинетика относительного сигнала фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma$ при подсветке, отвечающей собственному поглощению ФС Ru-TT, представлена на рисунке 5.1.

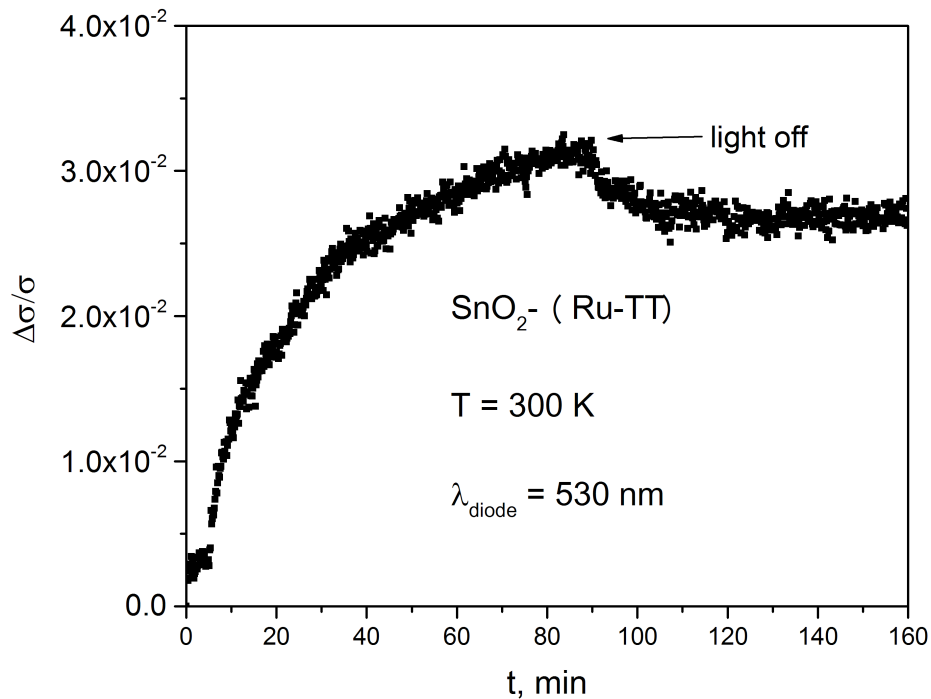


Рис. 5.1. Кинетика нарастания и спада фотопроводимости $\Delta\sigma(t)/\sigma$ композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-(Ru-TT)}$ при подсветке светодиодам с длиной волны $\lambda_{\text{diode}} = 530 \text{ nm}$.

Как видно из графика, фотопроводимость не успевает достигнуть насыщения за время $t_s \sim 80$ минут. Величина $\Delta\sigma(t)/\sigma$ возрастает до значений ~ 0.03 . После выключения подсветки наблюдается задержанная фотопроводимость, характеризующаяся неэкспоненциальным процессом спада сигнала. Спустя ~ 10 минут после выключения подсветки фотопроводимость выходит на стационарное значение, релаксация становится крайне слабой.

5.2. Спектры фотопроводимости композитных структур

Ввиду длительных времен выхода на насыщение и задержанной релаксации фотопроводимости, для получения спектральных зависимостей фотопроводимости композитов $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$ применялась та же методика что и для композитов $\text{MO}_x\text{-КТ}$ (раздел 4.3). На рисунках 5.2 – 5.3 представлены спектры фотопроводимости композитных структур на основе матриц SnO_2 и In_2O_3 фотосенсибилизированных металлорганическим комплексом Ru-TT.

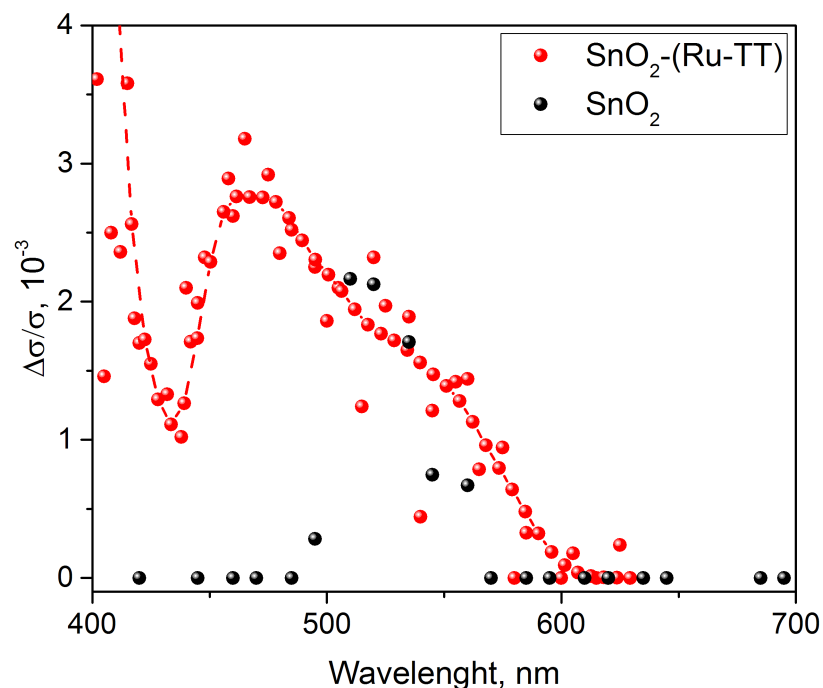


Рис. 5.2. Спектры фотопроводимости нанокристаллической матрицы SnO_2 и композитной структуры $\text{SnO}_2\text{-(Ru-TT)}$ [74].

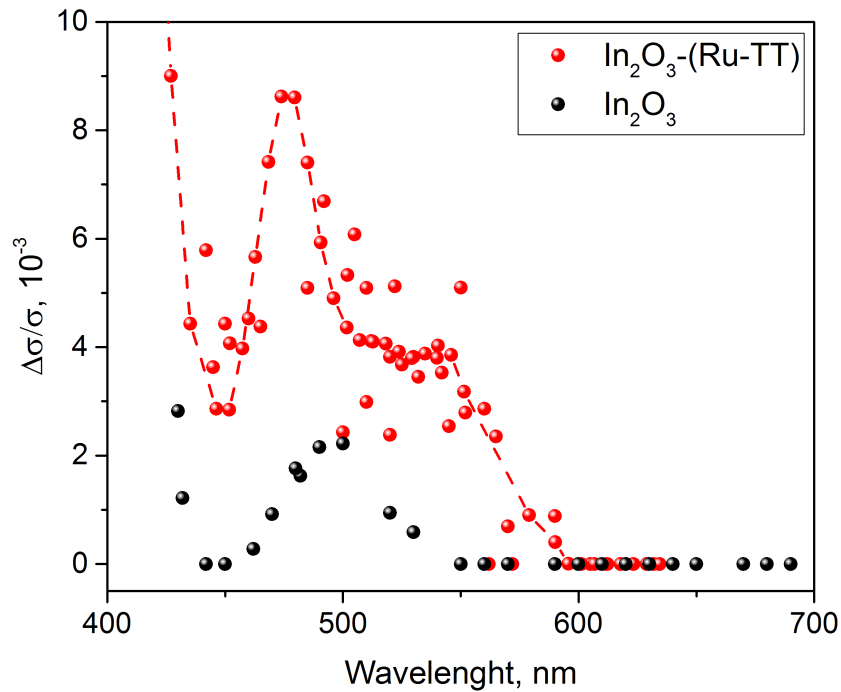


Рис. 5.3. Спектры фотопроводимости нанокристаллической матрицы In_2O_3 и композитной структуры In_2O_3 -(Ru-TT) [74].

Для обоих композитных структур In_2O_3 -(Ru-TT) и SnO_2 -(Ru-TT) наблюдается положительный отклик фотопроводимости в диапазоне $\lambda = 400 - 600$ нм. Некоторый отклик фотопроводимости наблюдается и для чистых нанокристаллических матриц оксидов SnO_2 и In_2O_3 в районе $\lambda = 450 - 550$ нм.

Обсуждение результатов

Релаксация фотопроводимости композита SnO_2 -(Ru-TT) (рис. 5.1) носит неэкспоненциальный характер, поэтому для описания процессов релаксации использовались мгновенные времена жизни фотовозбужденных носителей τ (17). Анализ процессов релаксации проводился по той же методике что и в Главе 3. На рисунке 5.4 приведена эволюция мгновенных времен жизни фотовозбужденных носителей заряда в образце SnO_2 -(Ru-TT) после выключения подсветки.

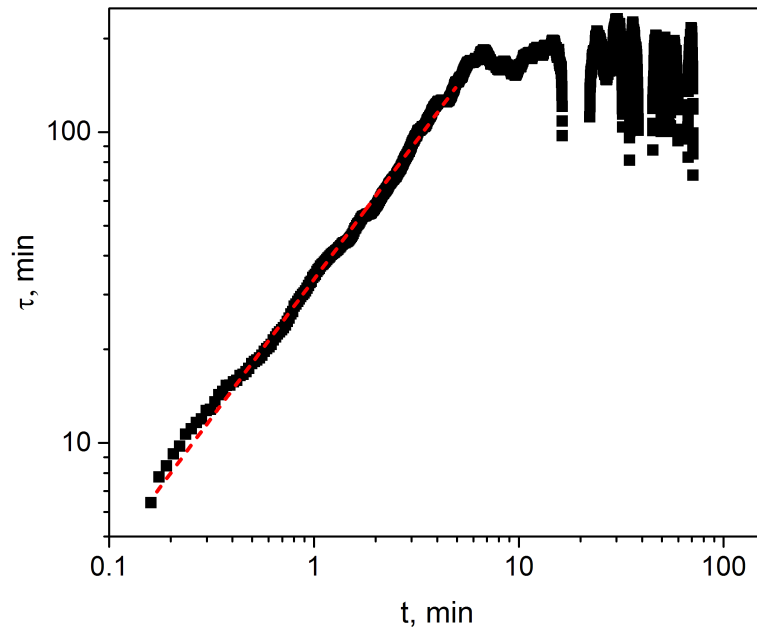


Рис. 5.4. Эволюция мгновенных времен жизни фотовозбужденных носителей заряда τ в композитных структурах $\text{SnO}_2\text{-(Ru-TT)}$ после выключения подсветки светодиодом с длиной волны $\lambda_{diode} = 530$ нм.

Анализируя полученную зависимость $\tau(t)$, получаем, что параметр α , определяющий наклон прямой в двойном логарифмическом масштабе (18), принимает значения 0.89 при $t < 7$ мин. Значение параметра α близкое к 1 характерно для рекомбинации на центрах захвата в неоднородных полупроводниках [80]. Сразу после выключения подсветки прекращается фотостимулированная десорбция на поверхности образца. В результате адсорбции акцепторных молекул из атмосферы происходит захват электронов проводимости из структуры и формирование обедненного слоя [85-86]. Время формирования обедненного слоя можно соотнести с линейным участком на графике $\tau(t)$ (рис. 5.4). При $t > 7$ мин наблюдается крайне слабое изменение мгновенных времен жизни. При этом значение проводимости также выходит на стационарное значение (рис. 5.1). В системе реализуется ситуация, когда рекомбинация неравновесных носителей заряда происходит крайне медленно. Можно предположить, что процесс, ответственный за перенос электронов из матрицы в ФС затруднен. Анализ

энергетической диаграммы композита (рис. 1.12) показывает, что для фотовозбужденных в ФС дырок существует высокий энергетический барьер, в результате они оказываются локализованными в ФС. В то же время LUMO уровень в ФС существенно выше дна зоны проводимости в матрице, в результате туннелирование электронов в ФС и их последующая рекомбинация оказывается крайне затруднена.

В спектрах фотопроводимости композитных структур с органическим комплексом MO_x -(Ru-TT) и в спектрах исходных матриц MO_x наблюдаются положительные отклики в видимой области (рис. 5.2-5.3). Поглощение чистых матриц в районе $\lambda = 500 - 530$ нм можно соотнести с поверхностными состояниями. В главах 3 и 4 ввиду существенно большей амплитуды отклика фотопроводимости, связанного с модификацией композитных структур, данное поглощение можно было не учитывать.

Сопоставление спектров фотопроводимости композитных структур MO_x -(Ru-TT) со спектрами оптического поглощения чистых матриц, ФС и соответствующих композитов представлены на рисунках 5.5 – 5.6. Исходные данные оптического поглощения Ru-TT приведены на рис. 2.13.

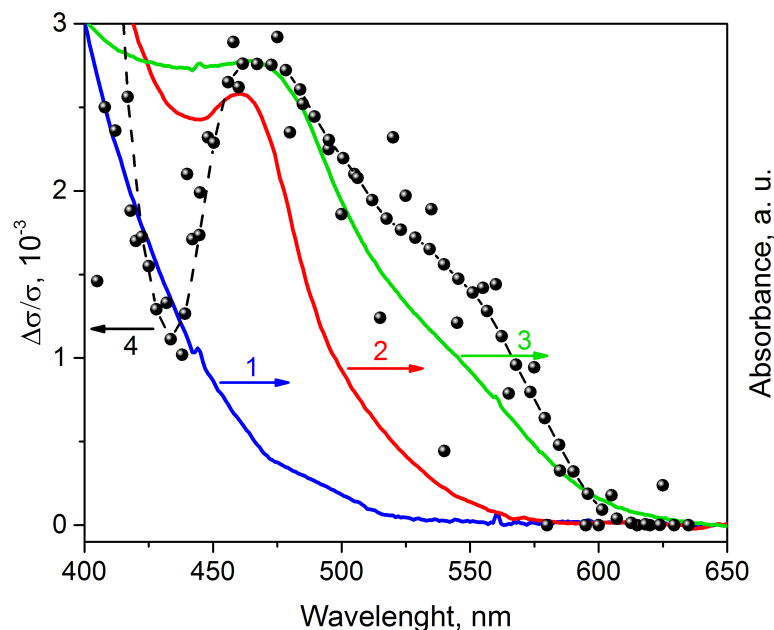


Рис. 5.5. Спектры оптического поглощения нанокристаллической матрицы SnO_2 (1), металлоорганического комплекса Ru-TT (2), композита SnO_2 -(Ru-TT) (3) и спектр фотопроводимости SnO_2 -(Ru-TT) (4) [74].

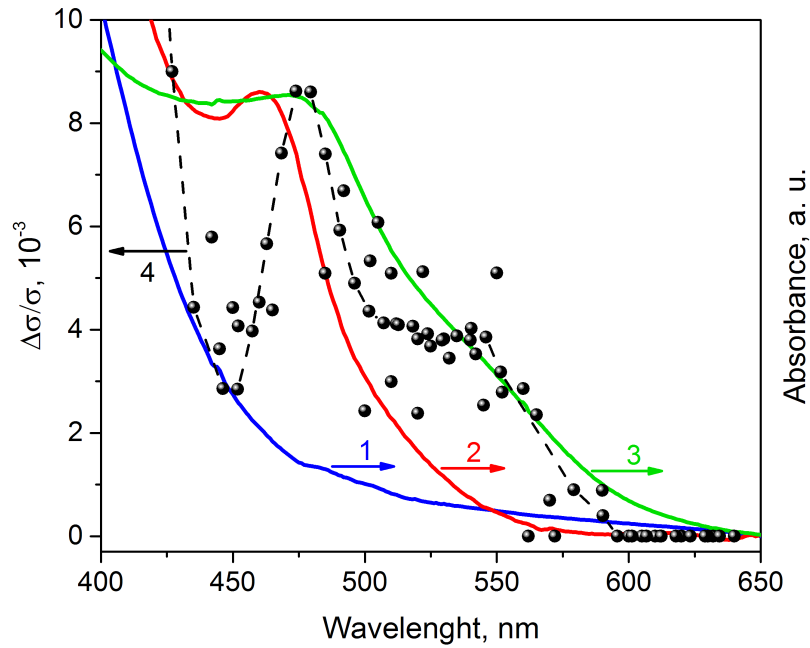


Рис. 5.6. Спектры оптического поглощения нанокристаллической матрицы In_2O_3 (1), металлоорганического комплекса Ru-TT (2), композита In_2O_3 -(Ru-TT) (3) и спектр фотопроводимости In_2O_3 -(Ru-TT) (4) [74].

Наибольшее влияние металлоорганического комплекса Ru-TT на оптические свойства композитов MO_x -(Ru-TT) наблюдается в видимом спектральном диапазоне. Для обоих композитов характерно интенсивное поглощение в видимой области с максимумом $\lambda_{max} = 472$ нм, обусловленное наличием ФС. По сравнению со спектром поглощения комплекса Ru-TT максимум поглощения оказывается сдвинут в длинноволновую область. Величина сдвига может быть оценена по положениям локальных максимумов поглощения ФС и композитов, она составляет приблизительно 10 нм. Данный сдвиг может быть связан с эффектом стабилизации возбужденных состояний молекул гетероциклического комплекса Ru-TT твердой фазой полупроводникового оксида. Несмотря на то, что исходные матрицы и ФС не имеют полос поглощения при $\lambda > 500$ нм, в спектрах фотосенсибилизированных материалов наблюдается заметное поглощение в области $\lambda = 510 - 620$ нм. Оно может быть вызвано агрегацией молекул Ru-TT на поверхности полупроводниковых оксидов [87].

В спектрах фотопроводимости композитов SnO_2 -(Ru-TT) (рис. 5.2) и In_2O_3 -(Ru-TT) (рис. 5.3) в видимой области наблюдается положительный отклик фотопроводимости при $\lambda < 600$ нм, достигающий максимума при $\lambda = 480 - 500$ нм. Наблюдаемые особенности в целом отвечают форме спектра оптического поглощения соответствующих композитных структур (рис. 5.5 - 5.6). Анализируя вклад ФС в фотопроводимость композитов MO_x -(Ru-TT) можно сделать следующий вывод. Наличие особенностей, отвечающих ФС, на спектрах фотопроводимости указывает на существование зарядового обмена между ФС и исходными матрицами оксидов.

Таким образом, экспериментально показано, что гетероциклический комплекс Ru-TT фотосенсибилизирует исходные матрицы MO_x , делая их фоточувствительными в видимом спектральном диапазоне. Однако характерное относительное изменение проводимости композита SnO_2 -(Ru-TT) при длительной подсветке с длиной волны, отвечающей поглощению ФС, составило всего 3%. Как показано в Главе 4, для композитных структур MO_x -КТ относительное изменение проводимости при длительной подсветке той же интенсивности, отвечающей поглощению ФС, составило 90%, то есть на порядок больше. КТ CdSe имеют намного большую эффективность в качестве ФС. Существенно более слабый фотоотклик в структурах MO_x -(Ru-TT) может быть связан с туннельным механизмом инжекции электронов – в огромной органической молекуле фотовозбужденные электроны могут быть локализованы далеко от матрицы MO_x . Возможным путем решения данной проблемы представляется подбор оптимальных металлоорганических комплексов.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [74].

Основные результаты и выводы

1. Показано, что введение примеси Sn в нанокристаллическую матрицу In_2O_3 позволяет направленно изменять концентрацию носителей заряда и смещать край собственного поглощения в УФ область спектра.
2. В нанокристаллических матрицах $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ обнаружено значительное поглощения в ИК-области спектра ($\lambda = 1000 - 6000$ нм). Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен локальным поверхностным плазмонным резонансом.
3. Установлено, что в нанокристаллических матрицах ZnO, SnO_2 , In_2O_3 и композитных структурах $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ температурные зависимости проводимости в интервале 77 – 200 К следуют закону Мотта. В температурном интервале 200 – 300 К определяющую роль начинает играть активационный механизм. Воздействие подсветки, отвечающей областям чувствительности как ФС, так и широкозонных оксидов, не приводит к изменению механизмов проводимости.
4. Обнаружено, что спектры фотопроводимости композитных структур $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ и $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$ содержат особенности, отвечающие как ФС, так и исходным матрицам MO_x . Сравнительный анализ спектральных зависимостей оптического поглощения и фотопроводимости всех компонентов системы указывает на наличие зарядового обмена в структурах $\text{MO}_x\text{-ФС}$.
5. Установлено, что в композитных структурах $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ и $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$ фотосенсибилизаторы выступают центрами инжекции электронов и ловушками для дырок. Показано, что подсветка на длине волны, отвечающая поглощению ФС, приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда в MO_x за счет инжекции из ФС и фотостимулированной десорбции молекул на поверхности.
6. В композитах $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ и $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$ фотосенсибилизаторы выступают в роли центров рекомбинации фотовозбужденных носителей. Релаксация

фотопроводимости во всех исследованных структурах имеет задержанный характер.

7. Предложена физическая модель, описывающая процессы генерации и рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в композитных структурах $\text{MO}_x\text{-CdSe}$ и $\text{MO}_x\text{-(Ru-TT)}$. Корректность модели подтверждена дополнительной серией экспериментов.

Список цитируемой литературы

1. K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors // *Science* – 2003. – 300. – P. 1269.
2. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki. Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO // *Nature Materials* – 2005. – 4. – P. 42.
3. Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang. Nanobelts of Semiconducting Oxides // *Science*. - 2001. – 291 – P. 1947-1949.
4. Y. Li, Y. Bando, and D. Golberg. Single-Crystalline In₂O₃ Nanotubes Filled with In // *Adv. Mater.* – 2003. – 15. – P. 581.
5. D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou. Detection of NO₂ down to ppb levels using individual and multiple In₂O₃ nanowire devices // *Nano Letters*. – 2004. – 4. – P. 1919.
6. Ryu, M.-K., Park, K., Seon, J.-B., Lee, S.Y. Solution-processed oxide semiconductors for low-cost and high-performance thin-film transistors and fabrication of organic light-emitting-diode displays // *Journal of the Society for Information Display*. – 2010. - V18. – 10. – P. 734-744.
7. Hiromichi Ohta, Kenichi Kawamura, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, Nobuhiko Sarukura and Hideo Hosono. Current injection emission from a transparent p–n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – 77. – P. 475.
8. K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt. 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2002. – 73. – P. 51.
9. Р.Б.Васильев, Л.И.Рябова, М.Н.Румянцева, А.М.Гаськов. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. // *Успехи химии (Uspekhi Khimii)* – 2004. - 73(10). – P. 1019.

10. David E Williams. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – 57. – P. 1-16.
11. A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld, K. S. Goto. Solid-State Gas Sensors: A Review // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139 – 12. – P. 3690-3704.
12. R. H. Bari, P. P. Patil, Sh. B. Patil, A. R. Bari Detection of H₂S gas at lower operating temperature using sprayed nanostructured In₂O₃ thin films // *Bull. Mater. Sci.* – 2013. – 36. – P. 967–972.
13. M. A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors // *Springer Science+Business Media*. – 2013. – P. 15-17.
14. I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, and V. M. Vinokur. Rev. Granular electronic systems // *Mod. Phys.* – 2007. – 79. – P. 469–518.
15. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с пространственным разделением носителей заряда: рост и оптические свойства // *Успехи химии (Uspekhi Khimii)* – 2011. - 80(12). – P. 1190.
16. Кульбачинский В. А. Полупроводниковые квантовые точки // *Соросовский Образовательный Журнал*. - 2001. - № 7. - С. 98 - 104.
17. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish. Semiconducting Transparent Thin Films // *Institute of Physics, Bristol*. - 1995.
18. P.K.Clifford, D.T.Tuma. Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response // *Sensors and Actuators*. – 3. - 1982–1983. – P. 233-254.
19. J. Saura. Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to UV radiation // *Sensors Actuators B Chem.* – 1994. - 17 – P. 211–214.
20. T.-Y. Yang, H.-M. Lin, B.-Y. Wei, C.-Y. Wu, C.-K. Lin. UV enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO₂ // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. - 4 – P. 48–54.

21. S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi. Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation // *Sensors Actuators B Chem.* – 2004. - 97 – P. 387–390.
22. C. Ge, C. Xie, M. Hu, Y. Gui, Z. Bai, D. Zeng. Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2007. - 141 – P. 43–48.
23. C.Y. Wang, R.W. Becker, T. Passow, W. Pletsche, K. Kohler, V. Cimalla, O. Ambacher. Photon-stimulated sensor based on indium oxide nanoparticles I: wide-concentration-range ozone monitoring in air // *Sensors Actuators B Chem.* – 2011. - 152 – P. 235–240.
24. D. Hou, A. Dev, K. Frank, A. Rosenauer, T. Voss. Oxygen-controlled photoconductivity in ZnO nanowires functionalized with colloidal CdSe quantum dots // *J.Phys. Chem. C.* – 2012. - 116 – P. 19604–19610.
25. Зенгуил Э. Физика поверхности // Мир, Москва. – 1990.
26. N. F. Mott. Conduction in glasses containing transition metal ions // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1968. - V1. – P. 1-17.
27. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. // М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы. – 1979. – С. 416.
28. N. F. Mott, E.A. Devis. *Electronic Properties in Non-crystalline Materials* // Clarendon Press, Oxford. – 1971.
29. K. Reimann and M. Steube. Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂ // *Solid State Communications.* – 1998. - V105. – 10. – P. 649-652.
30. P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, and C. F. McConville. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃ // *Physical Review B.* – 2009. – 79. – P. 205211.

31. V. Srikant and D. R. Clarke On the optical band gap of zinc oxide // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – 83. – P. 5447.
32. Yiming Mi et al. Electronic Structures and Optical Properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃ // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1999. – **38** – P. 3453.
33. Aron Walsh, Juarez L.F.Da Silva, Su-Huai Wei, C.Korber, A.Klein, L.F.J.Piper, Alex DeMasi, Kevin E.Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, and R.G. Egdell. Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy // *PRL*. – 2008. – 100. – P. 167402.
34. A. Klein. Electronic properties of In₂O₃ surfaces // *App. Phys. Lett.* – 2009. - V.77. - P. 2009 – 2011.
35. Alivisatos, A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – 100. – P. 13226–13239.
36. M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, and A. E. Wetsel. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – 60. – P. 535.
37. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. // М.: Наука – 1989 – С. 768.
38. Groeneveld, E. Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals // Ph.D. Thesis, Utrecht University, Utrecht. – 2012.
39. A. Smith and S. Nie. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. // *Acc Chem Res.* - 2010. - 16. - 43(2). – P. 190–200.
40. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *ФТП*. – 1982. - 16 – С. 1209.
41. Burstein E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb // *Phys. Rev.* – 1954. – V. 93. – P. 632 – 633.
42. Moss T.S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide // *Proc. Phys. Soc. Lond. B.* – 1954. – V. 67. – P. 775 – 782.
43. Baimuratov, A.S. et al. Level Anticrossing of Impurity States in Semiconductor Nanocrystals // *Sci. Rep.* – 2014. – 4. – P. 6917.

44. Shu-Shen Li and Jian-Bai Xia. Electronic structure and binding energy of a hydrogenic impurity in a hierarchically self-assembled GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum dot // *Journal of Applied Physics*. – 2006. 100. – P. 083714.
45. David Mocatta, Guy Cohen, Jonathan Schattner, Oded Millo, Eran Rabani and Uri Banin. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. – 2011. – 332. – P. 77-81.
46. Marezio M. Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelengths // *Acta Crystallographica*. – 1966. – 20. – P. 723–728.
47. Frank, G., Kostlin H. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers // *Appl. Phys. A*. – 1982. - V.27. – P. 197 – 206.
48. Gabriela B. González. Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques // *Materials*. – 2012. – 5. – P. 818-850.
49. Drude Paul. Zur Elektronentheorie der Metalle // *Annalen der Physik*. – 1900. - 306 (3). – P. 566.
50. S. A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications // New York: Springer-Verlag. – 2007. – P.21–34.
51. Kanehara, M., Koike, H., Yoshinaga, T. and Teranishi. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. - V.131. - P. 17736 – 17737.
52. Edward Sachet, Mark D. Losego, Joshua Guske, Stefan Franzen and Jon-Paul Maria. Mid-infrared surface plasmon resonance in zinc oxide semiconductor thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – 102. – P. 051-111.
53. K.A. Willets, R.P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2007. – 58. – P.267–297.
54. Joseph M. Luther, Prashant K. Jain, Trevor Ewers, Paul Alivisatos. Localized surface Plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // *Nature materials*. – 2011. - V.10. - P.361 – 366.

55. D Mergel and Z Qiao. Dielectric modelling of optical spectra of thin In_2O_3 : Sn films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2002. – 35. – P. 794–801.
56. Кульбачинский В.А. Полупроводниковые квантовые точки // *Соросовский Образовательный Журнал.* – 2001. - № 7. - С. 98-104.
57. A. P. Alivisatos. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // *Science.* – 1996. - Vol. 271. - P. 933 – 937.
58. Lieber C. M. The Incredible Shrinking Circuit // *Scientific American.* – 2001. – P. 46.
59. Р. Васильев, Д. Дирин. Квантовые точки: синтез, свойства, применение // М. МГУ. – ФНМ – 2007.
60. B. Fritzing, K. Capek, K. Lambert, J. Martins, Z. Hens. Utilizing self-exchange to address the binding of carboxylic acid ligands to CdSe quantum dots // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. – P. 10195-10201.
61. Kalyanasundaram K., Grätzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – 177. – P. 347–414.
62. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues // *Coord. Chem. Rev.* – 1982. – 46. – P. 159–244.
63. Chizhov A., Rumyantseva M., Vasiliev R., Filatova D., Drozdov K., Krylov I., Marchevsky A., Karakulina O., Abakumov A., Gaskov A. Visible light activation of room temperature NO_2 gas sensors based on ZnO , SnO_2 and In_2O_3 sensitized with CdSe quantum dots // *Thin Solid Films.* – 2016. – Vol. 618. – P. 253-262.
64. O. Ostroverkhova. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications // *Chem. Rev.* – 2016. – 116. – P. 13279–13412.
65. Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю. В. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии. Методическое пособие. // Красноярск, Институт физики СОРАН. – 2005.

66. A. Narayanaswamy, H. Xu, N. Pradhan, M. Kim, X. Peng. J. Am. Chem. Soc. Formation of nearly monodisperse In_2O_3 nanodots and oriented-attached nanoflowers: hydrolysis and alcoholysis vs pyrolysis // Chem. Soc. – 2006. – 128. – P. 10310.
67. K. A. Drozdov, I. V. Krylov, A. A. Irkhina, R. B. Vasiliev, M. N. Rummyantseva, A. M. Gaskov, L. I. Ryabova, and D. R. Khokhlov. Effect of the Tin Impurity on the Energy Spectrum and Photoelectric Properties of Nanostructured In_2O_3 Films // Semiconductors. – 2014. - Vol. 48. - No. 4. – P. 451–454.
68. R. Jenkins, R.L. Snyder. Introduction to X-ray Powder Diffractometry // John Wiley & Sons Inc. – 1996. – P. 89-91.
69. N. Vorobyeva, M. Rummyantseva, D. Filatova, E. Konstantinova, D. Grishina, A. Abakumov, S. Turner, A. Gaskov. Nanocrystalline $\text{ZnO}(\text{Ga})$: paramagnetic centers, surface acidity and gas sensor properties // Sensors Actuators B Chem. – 2013. – 182. – P. 555–564.
70. E.A. Forsh, A.M. Abakumov, V.B. Zaytsev, E.A. Konstantinova, P.A. Forsh, M.N. Rummyantseva, A.M. Gaskov, P.K. Kashkarov. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains // Thin Solid Films. – 2015. - 595. – P. 25–31.
71. M.N. Rummyantseva, A.M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J.R. Morante. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO_2 prepared by wet chemical methods: correlations with the gas sensors performances // Chem. Mater. – 2005. – 17. – P. 893–901.
72. R. Vasiliev, A. Babynina, O. Maslova, M. Rummyantseva, L. Ryabova, A. Dobrovolsky, K. Drozdov, D. Khokhlov, A. Abakumov, A. Gaskov. Photoconductivity of nanocrystalline SnO_2 sensitized with colloidal CdSe quantum dots // J. Mater. Chem. – 2013. - C 1. – P. 1005–1010.
73. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. – 2004. – 16. – P. 60.

74. Rumyantseva M., Nasriddinov A., Vladimirova S., Fedorova O., Tokarev S., Krylov I., Drozdov K., Baranchikov A., and Gaskov A. Photosensitive organic-inorganic hybrid materials for room temperature gas sensor applications. *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8. – No. 9. – P. 671–1–671–16.
75. Chizhov A., Rumyantseva M., Vasiliev R., Filatova D., Drozdov K., Krylov I., Abakumov A., Gaskov A. Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – 205. – P. 305-312.
76. R. Vasiliev, S. Dorofeev, M. Rumyantseva, L. Ryabova, and A. Gaskov. Impedance spectroscopy of ultrafine-grain SnO₂ ceramics with a variable grain size // *Semiconductors*. - 2006. - 40(1). – P. 104-107.
77. Forsh E.A., Marikutsa A.V., Martyshov M.N., Forsh P.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Kashkarov P.K. Charge carrier transport mechanisms in nanocrystalline indium oxide // *Thin Solid Films*. - 2014. - 558. - P. 320–325.
78. Ландсберг Г.С. Оптика. // М.: Наука. – 1976.
79. W. Wohlmuth, I. Adesida. Properties of R.F. magnetron sputtered cadmium-tin-oxide and indium-tin-oxide thin films // *Thin Solid Films*. – 2005. – 479. - P. 223.
80. Н.К. Шейнкман, А.Я. Шик. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // *ФТП*. – 1976. – 10. – С. 209.
81. Drozdov K.A., Krylov I.V., Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Modification of Photoconductivity Spectra in ZnO-CdSe Quantum-Dot Composites upon Exposure to Additional Photoexcitation // *Semiconductors*. – 2018. – Vol. 52. – № 7. – P. 902-906.
82. I. Robel, M. Kuno, P.V. Kamat. Size-dependent electron injection from excited CdSe Quantum Dots into TiO₂ nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129. – P. 4136–4667.
83. Chizhov A.S., Mordvinova N.E., Rumyantsevaa M.N., Krylov I.V., Drozdov K.A., Li X., Gaskov A.M. The Effect of CdSe and InP Quantum Dots on the

Interaction of ZnO with NO₂ under Visible Light Irradiation // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2018. - Vol. 63. - № 4. - P. 512-518.

84. Крылов И.В., Дроздов К.А., Чижев А.С., Румянцева М.Н., Васильев Р.Б., Хохлов Д.Р., Филатова Д.Г., Абакумов А.М., Гаськов А.М. Газовые сенсоры на основе наноструктурированного ZnO с квантовыми точками CdSe // Физическое образование в ВУЗах. – 2015. - Том 21. - № 1С. - С. 9.
85. E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro, and A. G. de Oliveira. Photoluminescence and High-Temperature Persistent Photoconductivity Experiments in SnO₂ Nanobelts // J. Phys. Chem. C. – 2013. - 117(15). – P. 7844–7849.
86. V. Brinzari. Mechanism of band gap persistent photoconductivity (PPC) in SnO₂ nanocrystalline films: Nature of local states, simulation of PPC and comparison with experiment // Applied Surface Science. – 2017. – 411. P. 437-448.
87. Sivalingam Y., Martinelli E., Catini A., Magna G., Pomarico G., Basoli F., Paolesse R., Di Natale C. Gas-Sensitive Photoconductivity of Porphyrin-Functionalized ZnO Nanorods // J. Phys. Chem. – 2012. - 116. – P. 9151–9157.

Благодарности

В заключение хочу выразить искреннюю благодарность своим научным руководителям профессору, д.ф.-м.н. Дмитрию Ремовичу Хохлову и к.ф.-м.н. Константину Андреевичу Дроздову за чуткое руководство, постоянную помощь в выполнении экспериментальных исследований и при написании работы. Благодарю профессора кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д. х. н. Марину Николаевну Румянцеву и сотрудников ее научной группы за предоставленные образцы и плодотворное сотрудничество. Большое спасибо д.ф.-м.н. Евгению Владимировичу Богданову за ценные замечания в процессе работы над диссертацией. Благодарю профессора, д.ф.-м.н Людмилу Ивановну Рябову за ценные замечания и обсуждение моей работы. Кроме того, считаю своим долгом поблагодарить весь коллектив лаборатории физики полупроводников кафедры общей физики и физики конденсированного состояния за неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований, обсуждение результатов и доброжелательное отношение.