

06.2;0.7

©1994

АНОМАЛЬНЫЙ ФОТООТКЛИК УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Б.Ш.Галямов, С.А.Завьялов

Суперлинейная фотопроводимость (СФ) полупроводников является необычным явлением и проявляется как увеличение фототока по степенному закону с показателем большим единицы с ростом интенсивности освещения. СФ объясняется наличием рекомбинационных центров двух типов со специфическими требованиями к сечениям захвата основных и неосновных носителей заряда или единственного, но мультивалентного дефекта [1,2].

В настоящей работе сообщается об обнаружении СФ и отрицательного фотоэффекта в неоднородном материале, представляющем собой полупроводниковую матрицу ShO_2 с диспергированными в ней оксидно-титановыми частицами (ОТЧ) нанометрового размера, и предлагается модель, связывающая СФ наногетерогенных систем не с рекомбинационными процессами, а с кооперативными процессами перезарядки в ансамбле взаимодействующих наночастиц.

Образцы были приготовлены золь-гель методом из смешанных растворов хлоридных комплексов соответствующих металлов и представляли собой тонкие (порядка 100 нм) прозрачные пленки на диэлектрической подложке. Согласно прецезионному рентгеновскому анализу, характерные размеры ОТЧ не превышали 10 нм. Измерения электропроводности σ на постоянном токе пленок различного состава показали, что при увеличении содержания оксидно-титановой компоненты от 5 до 10 мол.% в системе имеет место концентрационный переход типа полупроводник-диэлектрик. На полупроводниковой стороне перехода электропроводность является омической и близка к σ пленки SnO_2 , равной $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Концентрация свободных носителей, соответствующая этому значению, не превышает 10^{17} см^{-3} [3]. Электропроводность пленки состава 10 мол.% TiO_2 — 90 мол.% SnO_2 (далее TS) меньше на шесть порядков и является омической.

Освещение образцов осуществлялось лампой ДРШ — 500 с набором стандартных фильтров. На рис. 1 представлена киветика фотоотклика пленки TS. Левая стрелка соответствует выключению УФ излучения. Образец облада-

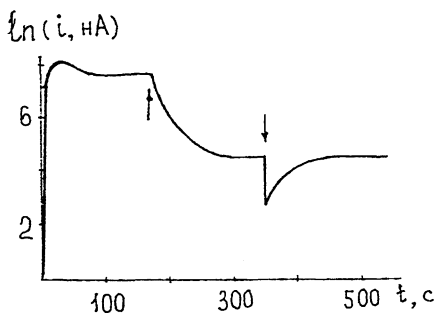


Рис. 1. Кинетика наногетерогенной системы TS. Стрелками указаны моменты включения или выключения света.

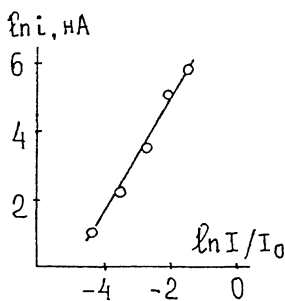


Рис. 2. Зависимость фототока в пленке TS от интенсивности УФ-света.

I_0 — интенсивность неколлимированного излучения.

ет чрезвычайно высокой фоточувствительностью в ближнем УФ диапазоне: отношение фотопроводимости к темновой проводимости $\Delta\sigma_{ph}/\sigma \approx 10^6$. Зависимость фототока от интенсивности света является суперлинейной с показателем степени, близким к 1.8 (рис. 2) и совпадающим с критическим индексом электропроводности случайной трехмерной сетки сопротивлений в теории протекания [4]. Это позволяет говорить, что при УФ освещении в системе TS имеет место перколяционный переход диэлектрик-полупроводник с параметром порядка, характеризующим отклонение системы от порога протекания, пропорциональным интенсивности света.

После выключения освещения система релаксирует в новое устойчивое состояние с омической проводимостью, близкой к проводимости SnO_2 . При освещении пленки TS в полупроводниковом состоянии светом из ближнего ИК диапазона наблюдается еще одно необычное явление — от-

рицательный фотоэффект, проявляющийся как обратимое уменьшение электропроводности образца при его освещении (рис. 1); правая стрелка соответствует включению ИК излучения.

Так как в основном все ионы титана участвуют в образовании ОТЧ, концентрация наночастиц в TS составляет 10^7 см^{-3} при среднем расстоянии между ними 20 нм. Согласно перколяционной задаче сфер на случайных узлах [4], этого недостаточно для образования бесконечного кластера из касающихся друг друга частиц, поэтому маршруты электронного переноса в TS обязательно пролегают через матрицу SnO_2 . Очень низкое значение σ_{TS} свидетельствует о существенном отличии свойств пленки SnO_2 до и после диспергирования в ней ОТЧ. Объясняется это захватом всех свободных электронов из зоны проводимости SnO_2 на наночастицы — концентрации их для этого вполне достаточно. Переход электронов на ОТЧ приводит к их заряджению, но в отсутствие подвижных носителей в матрице обычное экранирование заряженных центров оказывается невозможным. Это означает, что термодинамическое равновесие по электронам в начальном состоянии TS достигается не экранированием заряда отдельных ОТЧ, а образованием ансамбля взаимодействующих между собой наночастиц. При средних расстояниях между ОТЧ намного меньших длины экранирования в матрице все частицы оказываются связанными между собой электростатическими силами притяжения или отталкивания, параметры которых будут определяться размером и пространственным положением всех частиц, участвующих в образовании этого ансамбля. Впервые подобная модель ансамбля ультрамалых металлических частиц была рассмотрена в работе [5], в которой взаимодействие между частицами возникало вследствие специфического кооперативного эффекта — взаимного заряджения металлических частиц различного размера. В наногетерогенной системе TS заряджение наночастиц осуществляется путем захвата электрона из полупроводниковой матрицы.

Благодаря опустошению зоны проводимости матрицы электрохимический потенциал T “отвязывается” от краев ее зон и закрепляется вблизи уровня нормального состояния электронов в ОТЧ. А так как при переходе электрона на наночастицу его энергия изменяется на $\Delta E = e^2/2\epsilon r$ (здесь ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, r — радиус частицы) [5], для ОТЧ размером 10 нм $\Delta E \simeq \simeq 0.3-0.4 \text{ эВ}$, и, следовательно, на такую же величину опускается и электрохимический потенциал в TS относительно его положения в пленке SnO_2 . Соответственно концентрация свободных электронов в зоне проводимости матрицы уменьшается в $\exp(\Delta E/kT) \simeq 10^6$ раз, что хорошо согласу-

ется с понижением электропроводности TS по сравнению с σSnO_2 на шесть порядков.

При УФ освещении электрон-дырочные пары могут генерироваться как в матрице, так и в ОТЧ. Однако, если в матрице эта пара эффективно разделяется электростатическими полями между частицами, в ОТЧ вследствие пространственной локализованности имеет место рекомбинация неравновесной пары. Неравновесные дырки матрицы, мигрируя вдоль случайных полей между частицами, достигают гетерограницы с ОТЧ и рекомбинируют с электронами, локализованными в наночастицах. Следствием этого является возрастание времени жизни неравновесных электронов в матрице, что может быть причиной СФ [1,2]. Но оказывается, что в рассматриваемой системе может иметь место и другой, более эффективный механизм СФ. Вследствие того что заброс электронов на наночастицы приводит к увеличению их энергии, начальное равновесие в фотостимулированном обмене электронами между ОТЧ и матрицей смещается в сторону инжекции электрона из частицы в матрицу. Освобождающиеся электроны экранируют электростатические поля между ОТЧ, тем самым иницируя дальнейшее разрушение ансамбля и появления в матрице новых подвижных носителей и т.д. В конечном итоге оказывается, что в генерации фототока в TS при УФ освещении участвуют как фотоэлектроны, так и электроны, освобожденные при разрушении ансамбля ОТЧ, что в сумме и определяет суперлинейность фотопроводимости и ее высокое значение.

После полного разрушения ансамбля система TS оказывается подобной SnO_2 с электрически нейтральными нановключениями другой фазы. Равновесие может быть нарушено при ИК освещении вследствие заброса на ОТЧ электронов матрицы при поглощении ими фотонов с энергией больше ΔE . Это приводит к уменьшению электронов в зоне проводимости, а следовательно, и понижению σ , что и проявляется как отрицательный фотоэффект.

В оптимальном образом организованных по составу и структуре наногетерогенных системах ансамбль взаимодействующих частиц может заполнять весь объем образца. В результате обусловленное внешним воздействием изменение параметров даже небольшого числа наночастиц может привести к существенному изменению макроскопических свойств всего образца, что может быть использовано для конструирования новых высокочувствительных детекторов различных процессов.

Список литературы

- [1] *Rose A.* Основы теории фотопроводимости. М.: Мир. 1966. (Rose A. Concepts in photoconductivity and allied problems. New York-London. 1963).
- [2] *Bube R.H.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 5138-5143.
- [3] *Ippomatsu M., Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. N 8. P. 8368-8374.
- [4] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. 1979. С. 416.
- [5] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49-124.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л.Я.Карпова

Поступило в Редакцию
17 июня 1994 г.