

07

Особенности транспорта электронов и фотопроводимости в слое наноразмерных частиц сульфида свинца

© М.И. Шишкин, М.В. Гавриков, И.Т. Ягудин, А.Г. Роках

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: shishkin1mikhail@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 21 января 2019 г.

Принято к публикации 23 января 2019 г.

В осажденных из спиртовых суспензий слоях на основе наночастиц сульфида свинца анализ вольт-амперных характеристик позволил установить основные закономерности транспорта электронов. Предварительно с помощью оптических измерений в области 3500 nm было показано, что органический компонент в таких слоях практически отсутствует. При воздействии излучения широкого диапазона, соответствующего „окну прозрачности“ атмосферы 8000–14 000 nm, обнаружено изменение тока в нанопорошке PbS, где, как ранее было показано, может происходить поглощение на свободных носителях заряда.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.08.47611.17660

В последние годы интерес к наноразмерным частицам сульфида свинца (PbS), в том числе коллоидным квантовым точкам (КТ) PbS, существенно возрос благодаря их фотоэлектрическим свойствам. Так, наноструктурированный PbS может использоваться для расширения спектрального диапазона в приборах ночного видения [1], фотовольтаике [2], оптических переключателях [3]. Хорошо изучены свойства наноразмерного PbS, в основном в виде пленок, нанесенных на подложку путем напыления и химического осаждения [4]. Что касается коллоидных КТ, остается актуальной проблема получения и сохранения их свойств в структуре самоорганизованного слоя на подложке. На темную проводимость и, в особенности, на фотопроводимость в такой структуре могут влиять не только генерационно-рекомбинационные процессы в отдельных частицах, но и механизмы электронного межзеренного транспорта, когда важны размеры, форма и расположение зерен.

В настоящей работе для изучения этих механизмов исследовались свойства осажденных слоев PbS на основе КТ (размер частиц 4–5 nm), синтезированных методами коллоидной химии [5], и получаемого для коммерческих целей в результате химической реакции гидроксида натрия и нитрата свинца с осаждением сероводородом аморфного нанопорошка (НП) марки „химически чистый для полупроводников“ с размером кристаллитов 15 nm по данным рентгеноструктурного анализа [6]. К находившимся изначально в толуоле наночастицам PbS многократно добавляли этиловый спирт, каждый раз сливая жидкую фазу, и разделяли центрифугированием для улучшения равномерности покрытия при нанесении на подложку. Сухой порошок PbS смешивался с этиловым спиртом в объемном соотношении 1:3. Спиртовые суспензии, содержащие частицы PbS, осаждались на стеклянную подложку со встречно-штыревыми алюминиевыми электродами для исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) в темноте и на свету, а также

фотопроводимости. Морфология слоя на основе КТ PbS, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, показана на рис. 1, *a*. Морфология слоя НП PbS представлена в работе [7]. Уменьшение доли органического компонента, оказывающего влияние на перенос электронов в таком слое, продемонстрировано на рис. 1, *b*, который свидетельствует об уменьшении амплитуды двоянных минимумов, связанных с поглощением в области 3500 nm, характерной для большинства органических соединений [8].

Фотоэлектрические и оптические характеристики исследовались на спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками и турелью с полосовыми светофильтрами. В качестве источников излучения использовались галогеновая лампа (диапазон спектра 350–3500 nm) и глобар (1000–25 000 nm). ВАХ измерялись с помощью зондовой станции РМ-5 Agilent B1500A, туннельные ВАХ — с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoEducator NT-MDT.

Кроме явления гистерезиса, наблюдавшегося на характеристиках таких структур, электрофизические и фотоэлектрические свойства слоев сильно отличались, например, от таковых для стандартного фоторезистора на основе PbS марки ФСА-1 [9], имеющегося в нашем распоряжении. В частности, ВАХ последнего имела линейный характер, а для слоев на основе наноразмерных частиц PbS наблюдалась степенная сверхлинейная зависимость. Токи в слоях с КТ PbS были порядка нескольких наноампер (рис. 2, *a*), причем при воздействии на образец светом от галогеновой лампы ВАХ пересекала ось напряжений не в точке 0, а при напряжении примерно 3 V, что может быть связано с высоковольтной фотоэДС [10]. В НП PbS токи составляли десятки и сотни микроампер при таких же напряжениях (ВАХ не представлена), поэтому влияние света вследствие больших токов не проявлялось. Такое различие токов

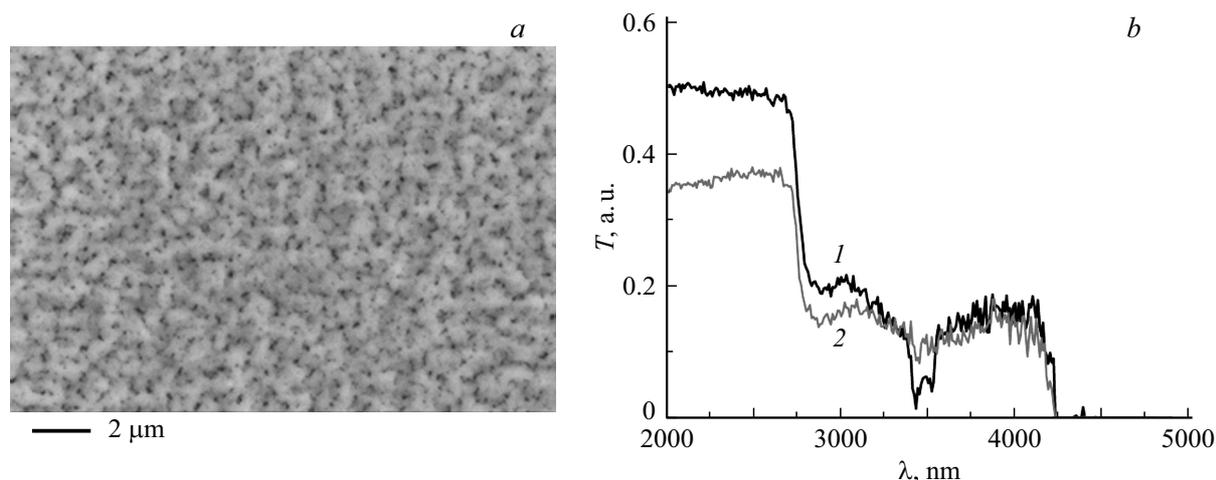


Рис. 1. *a* — морфология слоя КТ PbS, осажденных из этилового спирта; *b* — спектр пропускания слоя КТ PbS, осажденных из толуола (1) и этилового спирта (2) на стеклянную подложку.

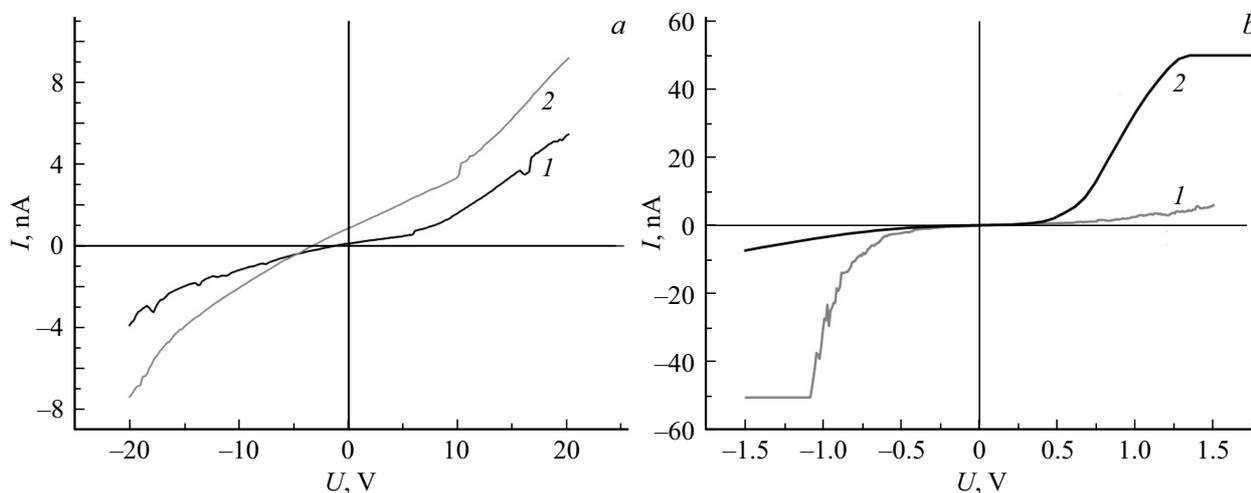


Рис. 2. *a* — ВАХ слоя на основе КТ PbS в темноте (1) и при освещении галогеновой лампой (2); *b* — туннельные ВАХ КТ PbS (1) и НП PbS (2).

для относительно толстых слоев (толщиной $\sim 20 \mu\text{m}$) можно было бы объяснить, например, проявлением кулоновской блокады в КТ, ограничивающей ток [11]. Исследование транспорта электронов в отдельных частицах PbS проводилось с помощью анализа туннельных ВАХ. Для этого пленка КТ PbS формировалась на подложке в ванне Ленгмюра–Блоджетт, а в качестве дисперсионной среды выступало поверхностно-активное вещество (арахиновая кислота). Перед этим толуол в изначальной суспензии КТ PbS испарялся путем нагрева, после чего проводилось взвешивание на весах „сухого вещества“ КТ. Раствор арахидиновой кислоты в деионизованной воде концентрацией 10^{-2} mol/l добавлялся к „сухим“ КТ до получения концентрации КТ 10^{-3} mol/l . НП PbS в виде спиртовой суспензии с помощью пипетки осаждался на подложку. В качестве подложки в обоих случаях использовалось стекло, покрытое ИТО. Полученные туннельные ВАХ для КТ и НП PbS представлены на рис. 2, *b*. Видно,

что поведение прямой и обратной ветвей ВАХ для КТ и НП PbS противоположно. Это свидетельствует о том, что электроны в случае КТ движутся преимущественно от них к зонду, а в кристаллитах НП PbS, наоборот, эмитируются из зонда в образец (при измерении на зонде был нулевой потенциал, а отрицательный и положительный потенциалы создавались на образце).

Принимая во внимание данную особенность, можно предположить, что в слоях на основе КТ PbS электроны между КТ переносятся в основном через органическую составляющую, а в НП — через сами кристаллиты PbS и аморфную фазу того же состава. КТ PbS могут хорошо испускать электроны, препятствуя их движению в обратном направлении, т. е. генерация электронов происходит внутри самих КТ, а в НП PbS электроны в основном лишь проникают внутрь кристаллитов, инжектируясь из электродов. Испаряясь, этиловый спирт оставляет КТ PbS без связующего, и поэтому, несмотря на то что

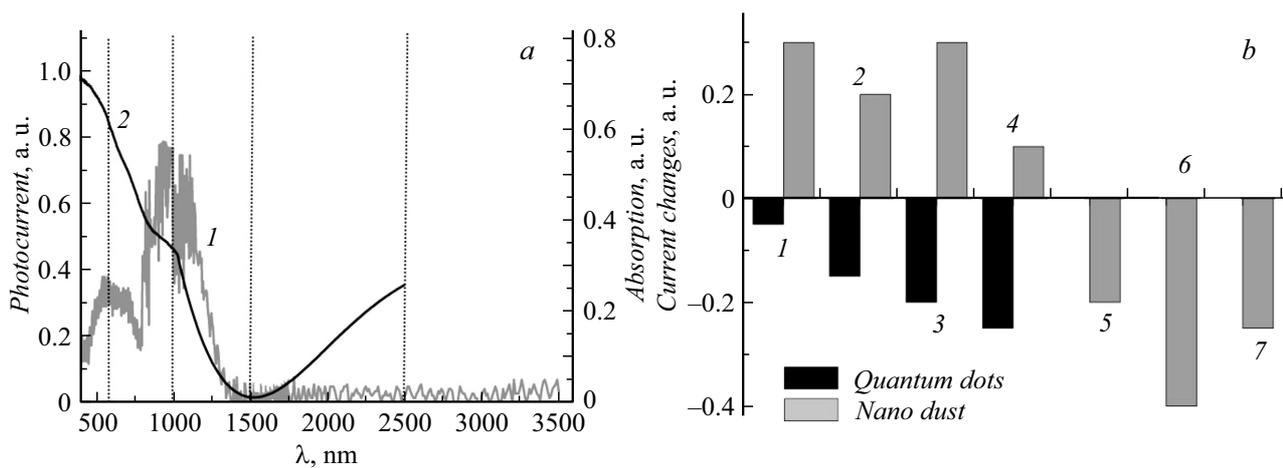


Рис. 3. *a* — спектры фототока слоя на основе КТ PbS (1) и поглощения (2). *b* — относительное изменение тока при переключении светофильтров в КТ и НП PbS. Цифры соответствуют переключениям светофильтров на длинах волн 600 (1), 1000 (2), 1500 (3), 2500 (4), 3500 (5), 5000 (6) и 9000 nm (7).

носители заряда могут свободно выходить из одной КТ, пройти через другие КТ им затруднительно. Это обуславливает высокое сопротивление, но при этом достаточно заметный фототок (рис. 3, *a*) в таких слоях. Слой на основе НП PbS имеет низкое сопротивление, так как электроны преимущественно переносятся через частицы PbS под действием приложенного напряжения, и вклад генерируемых внутри самих кристаллитов электронов на этом фоне незначителен.

В слое на основе КТ PbS присутствовала положительная (рост тока при освещении) фотопроводимость (ФП) в диапазоне 500–1400 nm (рис. 3, *a*), причем проводимые с интервалом в несколько дней измерения показали существенное уменьшение величины фоточувствительности со временем. Спектр ФП содержал два максимума при 600 и 1000 nm, что может свидетельствовать о разных процессах фотовозбуждения в таких слоях. Из спектра поглощения слоя видно, что максимум ФП в коротковолновой области соответствует наибольшему поглощению, а максимум ФП в длинноволновой области отвечает спаду поглощения в слое КТ PbS.

При довольно слабом полезном сигнале ФП токовая нестабильность может сильно исказить результаты измерений, поэтому для изучения влияния света на транспорт электронов в КТ и, особенно, в НП PbS было исследовано изменение величины и знака фототока при переключении полосовых светофильтров. На рис. 3, *a* пунктирными вертикальными линиями показаны максимальные длины волн светофильтров для этого спектрального диапазона, их переключение осуществлялось автоматическим поворотом турели. Дополнительно в инфракрасной области использовались фильтры с пропусканием в диапазонах 2500–3500, 3500–5000, 5000–9000 и 9000–16 000 nm. Излучение этого диапазона создавалось глобаром и было довольно слабым. Поэтому, чтобы оценить его влияние, например, на токи в низкоомном НП PbS, где в области 7000–8000 nm

наблюдалось поглощение, связанное с кислородом, а в области 10 000–15 000 nm присутствовало поглощение, связанное со свободными носителями [7], образец освещался глобаром непосредственно через соответствующий светофильтр.

На рис. 3, *b* показано соотношение изменений сигналов для КТ и НП PbS при переключении указанных выше светофильтров. Отсутствие данных по КТ PbS для фильтров 5–7 означает, что изменения сигнала при смене этих фильтров зафиксировано не было (что связано, по всей видимости, с падением сигнала до нуля). В то же время в НП PbS ток продолжает изменяться при смене всех светофильтров, что может свидетельствовать о влиянии соответствующего излучения на проводимость образца. Несмотря на то что в целом эти соотношения весьма приблизительны и, безусловно, нуждаются в дополнительном уточнении, возможное влияние излучения в области „окна прозрачности атмосферы“ (8000–14 000 nm), соответствующее фильтру с пропусканием более 9000 nm, на проводимость в НП PbS при комнатной температуре является заслуживающим внимания результатом.

Таким образом, в неупорядоченных слоях на основе наночастиц PbS процессы переноса носителей заряда и связанные с этим физические явления, такие как темновая и фотопроводимость, а также эмиссия электронов, могут иметь существенно различный характер. Это различие еще ярче проявилось при сравнении воздействия на исследуемые образцы излучения широкого спектрального диапазона: в образце, имеющем значительно более низкое сопротивление, изменения тока регистрировались вплоть до длинноволновой инфракрасной области спектра.

Исследование поддержано средствами Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-37-00085 мол_а.

Список литературы

- [1] Буткевич В.Г., Бочков В.Д., Глобус Е.Р. // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 61–66.
- [2] Slonopas A., Alijabbari N., Saltonstall C., Globus T., Norris P. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 151. P. 140–149.
- [3] Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. В. 5. С. 474–500.
- [4] Марков В.Ф., Форостяная Н.А., Ермаков А.Н., Маскаева Л.Н. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27. № 16. С. 56–61.
- [5] Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Ловыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. // Рос. нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5-6. С. 54–59.
- [6] Шишкин М.И., Роках А.Г., Уткин Д.М. Структура и оптические свойства наноразмерного PbS // Взаимодействие СВЧ, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. Саратов: Саратовский источник, 2018. С. 53–56.
- [7] Жуков Н.Д., Роках А.Г., Шишкин М.И. // ФТП. 2018. Т. 52. В. 6. С. 608–613.
- [8] Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
- [9] Бараночников М.Л. Приемники и детекторы излучений. Справочник. М.: ДМК Пресс, 2012. 640 с.
- [10] Вайткус Ю.Ю., Юлдашев Н.Х., Отажонов С.М. // Физ. инженерия поверхности. 2005. Т. 3. № 3-4. С. 219–227.
- [11] Romero H.E., Drndic M.V. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. N 15. P. 156801.