

Фотопроводимость композитных структур на основе пористого SnO₂, сенсibilизированного нанокристаллами CdSe

© К.А. Дроздов, В.И. Кочнев, А.А. Добровольский, Р.Б. Васильев,
А.В. Бабынина, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов[†]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

(Получена 27 июня 2012 г. Принята к печати 2 июля 2012 г.)

Внедрение в пористую матрицу SnO₂ нанокристаллов (коллоидных квантовых точек) CdSe приводит к появлению фотопроводимости в рассматриваемых структурах. Сенсibilизация является следствием зарядового обмена между квантовой точкой и матрицей. Измерение спектральных зависимостей фотопроводимости показало, что за оптическую активность структуры ответственны внедренные в матрицу нанокристаллы. Фотопроводимость структур, сенсibilизированных квантовыми точками разного размера, исследована в области температур 77–300 К. Показано, что максимальная фотопроводимость достигается при внедрении нанокристаллов минимального размера 2.7 нм. Обсуждаются механизмы переноса носителей заряда в матрице и кинетика зарядового обмена.

1. Введение

Композитные структуры на основе пористых полупроводниковых пленок являются перспективными материалами для создания солнечных батарей, фотодетекторов и газовых сенсоров [1]. Адсорбция молекул в пористых оксидах оказывает существенное влияние на электронные и оптические свойства всей системы. Данным процессом можно управлять, осаждая на поверхность оксида молекулы или нанокристаллы с известными свойствами. При разработке материалов для солнечных батарей на поверхность пористой проводящей матрицы наносят полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки), выполняющие функцию сенсibilизатора [2]. Возможность модификации спектральных характеристик коллоидных квантовых точек при варьировании их формы и размера вследствие размерного квантования в значительной мере упрощает процесс создания фотоэлементов, рассчитанных на поглощение энергии в заданном спектральном диапазоне.

Цель данной работы — определение влияния размера нанокристалла-фотосенсibilизатора на эффективность процессов перехода носителей заряда между нанокристаллом и матрицей. В качестве матрицы были выбраны пористые пленки SnO₂, в качестве нанокристаллов — коллоидные квантовые точки CdSe. Выбор диоксида олова обусловлен его прозрачностью в видимом спектральном диапазоне и низкой концентрацией собственных носителей заряда. Коллоидные квантовые точки CdSe эффективно поглощают в видимом спектральном диапазоне при характерных размерах 2–5 нм. Эффективному пространственному разделению фотовозбужденных носителей заряда в структурах способствует то, что нижний электронный уровень нанокристалла CdSe располагается выше края зоны проводимости SnO₂ [3].

Измерения температурных зависимостей фотопроводимости структур проводились в температурном диапазоне от 77 до 300 К, кинетика фотопроводимости и

спектры поглощения исследованы при комнатной температуре.

2. Исследованные образцы

Матрицы SnO₂ представляли собой пористые пленки толщиной 10–20 мкм. Для исследования их микроструктуры использованы методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Из оценок уширения отражения в рентгенограммах на основе уравнения Шеррера был найден средний размер кристаллитов SnO₂ — 20 нм. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что матрица диоксида олова имеет пористую микроструктуру и состоит из объединений нанокристаллитов в агломераты с характерными размерами 1 мкм (рис. 1).

Коллоидные квантовые точки CdSe размером 2.7, 3.8 и 4.7 нм синтезированы высокотемпературным коллоидным методом с использованием олеиновой кислоты

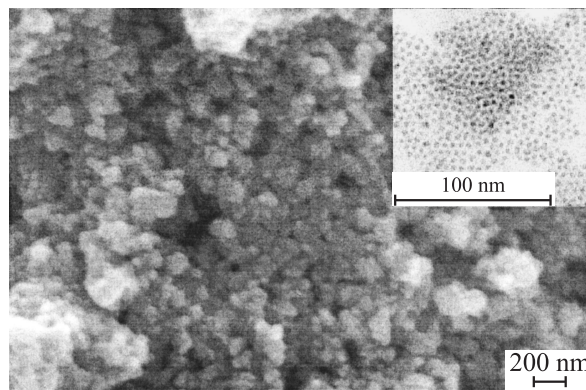


Рис. 1. Изображение поверхности пленки SnO₂, полученное в сканирующем электронном микроскопе. На вставке к рисунку показано изображение коллоидных квантовых точек CdSe, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

[†] E-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

в качестве стабилизатора [4]. Размер квантовых точек определен двумя независимыми методами: с помощью просвечивающей электронной микроскопии (см. вставку к рис. 1) и из данных спектроскопии видимого поглощения по калибровке, приведенной в работе [5]. Дисперсия по размеру составила менее 8%. Для пассивации поверхностных состояний квантовые точки покрывались органическим стабилизатором — олеиновой кислотой.

Для нанесения квантовых точек на поверхность матрицы пленки SnO₂ выдерживались в течение 24 ч в растворе соответствующих коллоидных точек в гексане с концентрацией ~ 2 мкмоль, после чего промывались чистым гексаном и высушивались. Ширина пленок SnO₂ составляла 4 мм. На поверхность структур напылялись золотые контакты, расстояние между которыми составляло 0.1 мм. Все структуры, так же как и матрица SnO₂, имели электронную проводимость.

3. Результаты измерений

Типичные зависимости кинетики нарастания и спада относительного сигнала фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma_0$

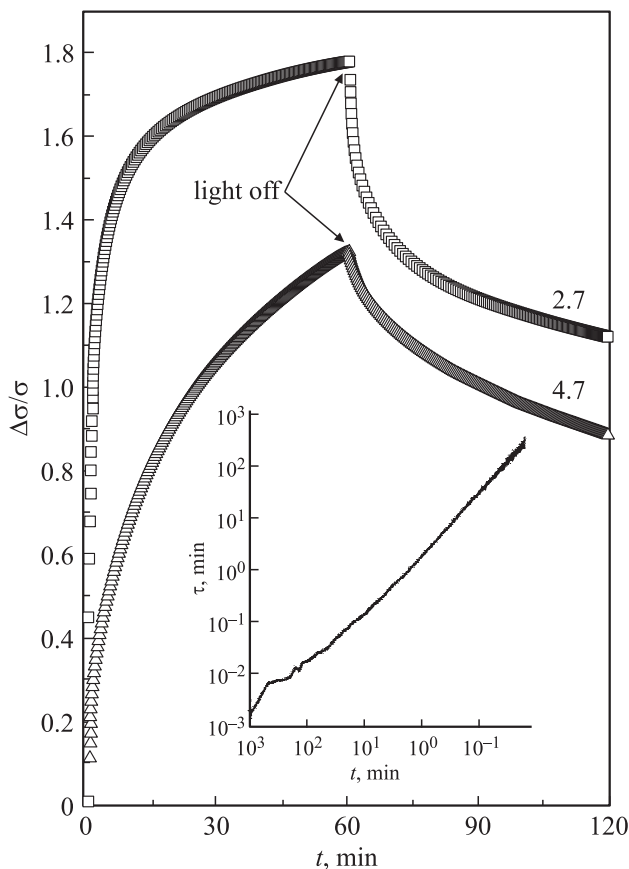


Рис. 2. Кинетика фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma_0$ структур SnO₂–CdSe. Размер нанокристаллов в нм указан у кривых. На вставке к рисунку представлена кинетика изменения мгновенного времени жизни τ , характеризующего спад фотопроводимости после выключения подсветки. $T = 300$ К.

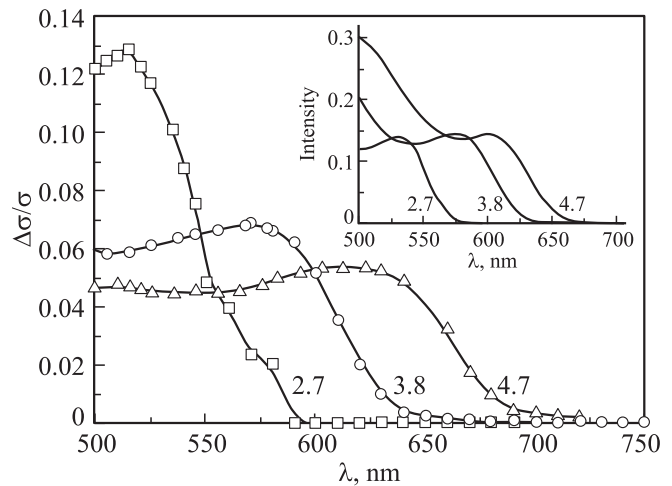


Рис. 3. Спектры фотопроводимости для структур SnO₂–CdSe с квантовыми точками CdSe. Размер нанокристаллов в нм указан у кривых. На вставке к рисунку показаны спектры поглощения тех же нанокристаллов в гексане. $T = 300$ К.

(σ_0 — проводимость в темновых условиях) для структур с квантовыми точками минимального (2.7 нм) и максимального (4.7 нм) размера показаны на рис. 2. Для подсветки образцов был использован светодиод с максимумом излучения на длине волны $\lambda = 430$ нм. Матрицы SnO₂ без квантовых точек в исследованном спектральном диапазоне практически нефоточувствительны. С увеличением размера нанокристаллов величина относительного фотоотклика уменьшается, а характерные времена выхода кривых на насыщение увеличиваются. Релаксация проводимости к равновесному значению после выключения подсветки имеет задержанный характер. Мгновенные времена релаксации $\tau = \sigma_s / |d\sigma/dt|$ (σ_s — проводимость в стационарном состоянии), характеризующие спад проводимости, линейно зависят от времени и практически не отличаются для рассматриваемых структур (см. вставку к рис. 2).

Поскольку фотопроводимость структур характеризуется длительными временами установления равновесия, регистрация спектров фотопроводимости проводилась в соответствии с определенной процедурой. Образец засвечивался в течение 15 с, а временной интервал между двумя последовательными измерениями составлял 60 мин. Полученные данные представлены на рис. 3. На вставке показаны спектральные зависимости поглощения квантовых точек того же размера, растворенных в гексане. Спектры фотопроводимости структур и спектры поглощения квантовых точек в растворе характеризуются общей тенденцией: уменьшение размера нанокристаллов сопровождается смещением максимума поглощения в области более коротких волн. Однако необходимо отметить, что положение максимумов в спектрах поглощения квантовых точек в гексане и в спектрах фотопроводимости для структур SnO₂–CdSe с квантовыми точками такого же размера несколько отличаются.

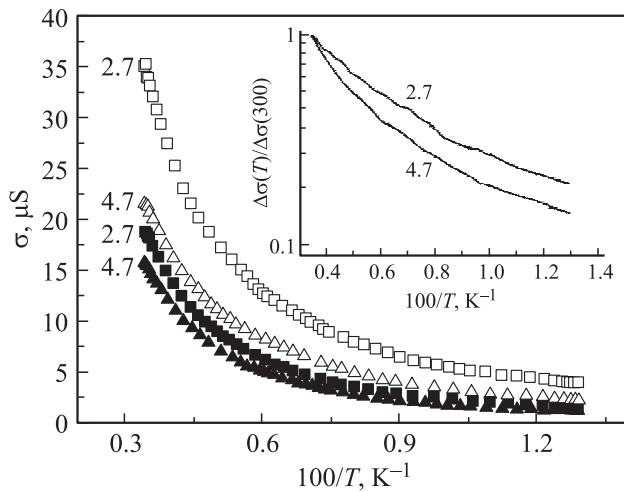


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости σ для структур $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ с квантовыми точками CdSe в темновых условиях (сплошные символы) и в условиях подсветки (открытые символы). Размер нанокристаллов в нм указан у кривых. На вставке к рисунку представлена температурная зависимость относительной фотопроводимости $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{300}$ для тех же структур.

Температурные зависимости проводимости исследованных структур измерены как в условиях экранирования от фонового излучения, так и в условиях подсветки светодиодом. После включения светодиода образец выдерживался при комнатной температуре время, достаточное для достижения стационарного состояния. Затем структуру охлаждали при включенной подсветке. На рис. 4 представлены данные для структур с квантовыми точками размером 2.7 и 4.7 нм. При температурах $T > 200$ К на всех зависимостях наблюдается активационный участок. Подсветка приводит не только к увеличению проводимости структур, но и к изменению энергии активации проводимости. Структуры с квантовыми точками минимального размера характеризуются более высокой фоточувствительностью. Это отчетливо видно на температурных зависимостях относительной фотопроводимости $\Delta\sigma/\sigma_{300}$, показанных на вставке к рис. 4 ($\Delta\sigma_{300}$ — фотопроводимость при $T = 300$ К).

4. Обсуждение результатов

Транспорт носителей в пористых пленках SnO_2 определяется модуляцией зонного рельефа неоднородной полупроводниковой матрицы и наличием рекомбинационного и дрейфового барьеров в энергетическом спектре [6]. Активационный тип проводимости, связанный с дрейфовым барьером, обусловлен возбуждением носителей на порог подвижности. Задержанный характер спада фотопроводимости определяется рекомбинационным барьером.

Подсветка структур $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$ обеспечивает инжекцию носителей из квантовой точки в объем матрицы.

На скорость установления равновесия при включении подсветки оказывает влияние наличие органической оболочки у квантовых точек; накопление неравновесных носителей заряда в матрице происходит медленно (см. рис. 2). Процесс задержанной рекомбинации инжектированных в матрицу носителей имеет ряд особенностей по сравнению с рекомбинационными процессами на точечных дефектах решетки. Поскольку энергетический спектр квантовой точки имеет дискретную структуру, захват носителей может включать суперпозицию активационного и туннельного процессов. Для туннелирования в квантовую точку необходимо, чтобы носитель приобрел энергию, соответствующую свободному от электронов уровню квантовой точки. Тем не менее мгновенные времена жизни неравновесных носителей изменяются в соответствии с зависимостью $\tau(t) \propto t^\alpha$, где α близко к 1 (см. вставку к рис. 2), характерной для рекомбинации на центрах захвата в неоднородных полупроводниках.

Энергии активации проводимости E_A рассчитывались из соотношения $\sigma(T) \propto \exp(-E_A/kT)$. В темноте для всех структур величина E_A имеет близкие значения ~ 45 мэВ. В условиях подсветки концентрация основных носителей возрастает, квазиуровень Ферми приближается к уровню протекания и энергия активации на порог подвижности уменьшается, достигая ~ 40 мэВ в структурах с квантовыми точками размером 2.7 нм и ~ 43 мэВ в структурах с квантовыми точками размером 4.7 нм.

Поскольку матрица SnO_2 нефоточувствительна в исследуемом спектральном диапазоне, спектры фотопроводимости, представленные на рис. 3, обусловлены поглощением внедренных нанокристаллов. Согласно имеющимся литературным данным, внедрение квантовых точек в пористые матрицы может приводить к спектральному сдвигу особенностей спектров, отвечающих квантовым точкам, как в сторону больших, так и в сторону меньших длин волн [8–10]. Подобный эффект наблюдается в данной работе. Как видно из рис. 3, длина волны, соответствующая максимуму поглощения квантовых точек в гексане, несколько смещена относительно длины волны максимума фотопроводимости структур $\text{SnO}_2\text{-CdSe}$. В структурах с квантовыми точками минимального размера, 2.7 нм, этот сдвиг наиболее заметен и достигает ~ 20 нм. В структурах с квантовыми точками большего размера величина сдвига уменьшается. Этот сдвиг может быть обусловлен двумя факторами: влиянием матрицы на исходный энергетический спектр квантовых точек и уменьшением эффективного размера точек вследствие окисления их поверхности. Первый фактор приводит к смещению положений максимумов в сторону больших длин волн и слабо зависит от размера нанокристаллов, в то время как второй фактор приводит к смещению положений максимумов в противоположную сторону и оказывает тем большее влияние, чем меньше исходный размер нанокристаллов.

Зависимость амплитуды фотопроводимости от размера квантовых точек может быть обусловлена как различием в эффективности перехода заряда между кван-

товой точкой CdSe и матрицей SnO₂, так и различной концентрацией нанокристаллов в матрице. Разделить вклады этих факторов пока не представляется возможным. Однако, как видно из данных, представленных на рис. 4, максимальная фотопроводимость достигается при внедрении в матрицу квантовых точек минимального размера.

5. Заключение

Исследованы спектральные зависимости поглощения квантовых точек CdSe размером 2.7, 3.8, 4.7 нм в структурах SnO₂–CdSe с этими квантовыми точками при комнатной температуре в спектральном диапазоне 450–750 нм, а также кинетика задержанной фотопроводимости структур SnO₂–CdSe и температурные зависимости фотопроводимости в диапазоне температур 77–300 К.

Полученные данные показывают, что внедренные в матрицу SnO₂ квантовые точки CdSe ответственны за процессы генерации и рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда. Квантовые точки CdSe являются центрами инжекции, обеспечивающими фотосенсибилизацию структур.

Работа выполнена при частичной поддержке программы развития МГУ.

Список литературы

- [1] D.V. Talapin, J-S Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko. *Chem. Rev.*, **110**, 389 (2010).
- [2] D. Cahen, M. Graetzel, J.F. Guillemoles, G. Hodes. *Electrochem. Nanomater.*, **1**, 201 (2001).
- [3] K. Tvrđy, P.A. Frantsuzov, P.V. Kamat. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 29 (2011).
- [4] R.B. Vasiliev, S.G. Dorofeev, D.N. Dirin, D.A. Belov, T.A. Kuznetsova. *Mendeleev Commun.*, **14** (4), 169 (2004).
- [5] Liping Liu, Zhongbin Zhuang, Ting Xie, Yang-Gang Wang, Jun Li, Qing Peng, Yadong Li. *Chem. Soc.*, **131** (45), 16 423 (2009).
- [6] R.B. Vasiliev, S.G. Dorofeev, M.N. Rumyantseva, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov. *Semiconductors*, **40** (1), 104 (2006).
- [7] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП*, **10**, 209 (1976).
- [8] A. Dobrovolsky, R. Vasiliev, K. Drozdov, O. Maslova, M. Rumyantseva, A. Gaskov, L. Ryabova, D. Khokhlov. *Phys. Status Solidi C*, **7** (3–4), 972 (2010).
- [9] Mora-Sero, J. Bisquert, Th. Dittrich, A. Balaidi, A.S. Susha, A.L. Rogach. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14 889 (2007).
- [10] T. Lopez-Luke, A. Wolcott, L. Xu, S. Chen, Z. Wen, J. Li, E. De La Rosa, J.Z. Zhang. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1282 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

Photoconductivity in SnO₂–CdSe structures, photosensitized with CdSe quantum dots

K.A. Drozdov, V.I. Kochnev, A.A. Dobrovolsky, R.B. Vasiliev, A.V. Babinina, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov

Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Introduction of CdSe nanocrystals (colloidal quantum dots) into a porous SnO₂ matrix results in appearance of photoconductivity in the resulting structures. Photosensitization arises from the charge transfer between the quantum dot and the matrix. Photoconductivity spectra show that CdSe nanocrystals are responsible for the optical activity of resulting composite systems. Photoconductivity of the structures, photosensitized with CdSe quantum dots of different size, was measured in the temperature interval 77–300 K. It is shown, that highest photoconductivity is achieved for structures with CdSe nanocrystals of smallest size (2.7 nm). Possible mechanisms of charge transport in matrix and kinetics of charge transfer are discussed.