

# 13

## Влияние наночастиц серебра на фотодетектирующие свойства нанокompозита TiO<sub>2</sub>/оксид графена

© Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев, А.Ж. Жумабеков

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Казахстан

e-mail: genia\_sv@mail.ru, niazibrayev@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2020 г.

В окончательной редакции 30.04.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Изучено влияние наночастиц серебра на оптоэлектронные и фотоэлектрические свойства нанокompозитного материала на основе оксида графена (ОГ) и TiO<sub>2</sub>. Электронной микроскопией и спектроскопией комбинационного рассеяния показано, что при гидротермальном синтезе происходит образование нанокompозитного материала TiO<sub>2</sub>-ОГ. Спектр поглощения нанокompозита сдвинут в длинноволновую область относительно поглощения TiO<sub>2</sub>. Вольт-амперные характеристики фотодетектора на основе пленок нанокompозита TiO<sub>2</sub>-ОГ без наночастиц Ag и с добавлением таковых увеличиваются соответственно в 2 и 7.5 раз относительно чистого диоксида титана. Оптоэлектронные параметры устройств также увеличились, что связано с увеличением подвижности носителей заряда в нанокompозитных пленках.

**Ключевые слова:** нанокompозит, оксид графена, диоксид титана, фотодетектор, наночастицы Ag.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49875.135-20

### Введение

Оксиды переходных металлов открывают большие возможности в оптоэлектронных приложениях, где необходима высокая чувствительность к ультрафиолетовому излучению. Фотоприемники ультрафиолетового излучения могут быть использованы как для гражданских, так и военных целей, включая биологический и химический анализ, мониторинг окружающей среды [1,2]. Ультрафиолетовые фотоприемники обычно изготавливаются из широкозонных полупроводниковых материалов, таких как TiO<sub>2</sub> [3–5], ZnO [6] и ZnS [7].

Диоксид титана TiO<sub>2</sub> является одним из наиболее изученных полупроводников благодаря высокой перспективности его применения в фотокатализе, фотовольтаических элементах и газовых сенсорах [8–10]. Диоксид титана с шириной запрещенной зоны 3.2 eV чувствителен к свету с длинами волн ниже 380 nm. Это позволяет использовать его для изготовления фотодетекторов для УФ диапазона. Многими авторами показано, что при допировании TiO<sub>2</sub> углеродными наноструктурами можно увеличить как чувствительность, так и производительность устройств на его основе. Для этой цели были изучены углеродные материалы различной природы, такие как активированный уголь, сажа, углеродные нити, нанотрубки [11,12].

Однако наиболее перспективным, на наш взгляд, является использование оксида графена (ОГ) и его производных [11–16]. В работе [17] нами было продемонстрировано, что добавление ОГ и восстановленного ОГ в TiO<sub>2</sub> приводит к росту его фотокаталитической активности почти в 10 раз, что является результатом

повышения адсорбционных характеристик, улучшения фотоэлектрических параметров и эффективности светосбора синтезированных нанокompозитов.

В настоящее время в фотодетектирующих устройствах графен и диоксид титана обычно используются в виде слоистой структуры либо в комбинации с наноструктурами полупроводника (наностержни, наносферы, дорожки) [18–20]. Между тем работы по изучению фотодетекторов на основе нанокompозитов TiO<sub>2</sub> и ОГ, распределенного по объему полупроводника, практически отсутствуют. В настоящей работе представлены результаты исследования оптоэлектронных и фотоэлектрических показателей такого фотодетектора. Показано, что, используя широкодоступный и удобный в использовании ОГ, можно значительно повысить показатели УФ детектора на основе TiO<sub>2</sub>.

Внедрение плазмонных наночастиц серебра в нанокompозитные слои позволяет улучшить фотодетектирующие свойства синтезированного материала. Считается, что включение металлических плазмонных наноструктур в графен усиливает взаимодействие свет–вещество [21,22]. Такие наноструктуры были использованы для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния (SERS), спектроскопии одиночных молекул, улучшения фотодетектирования, фотовольтаики и светоизлучающих устройств.

В работах [23–29] было показано, что присутствие плазмонных наночастиц Ag или Au усиливает как фотокаталитические, так и фотовольтаические характеристики нанокompозитов TiO<sub>2</sub>-графен. При этом оптимизация фотореакций в присутствии плазмонов в полупроводниках приписывается росту генерации и разделения

электрон-дырочных пар (ЭДП), а также расширению фотоактивности материала в направлении видимого диапазона света [26–29]. Мы также предприняли попытку использовать плазмонный эффект наночастиц серебра для того, чтобы увеличить оптоэлектронные параметры детекторов на основе нанокompозита  $\text{TiO}_2$ -ОГ.

## Экспериментальная часть

Нанокompозит на основе  $\text{TiO}_2$  и ОГ был синтезирован гидротермальным методом по методике работ [17,30]. Для приготовления был использован ОГ (SLGO, Cheaptubes) и  $\text{TiO}_2$  ( $d > 21$  nm, анатаз, 99.7%, Sigma Aldrich), деионизованная вода (система очистки воды AquaMax), этанол (безводный). Концентрация ОГ в нанокompозите была равна 5 wt% по отношению к  $\text{TiO}_2$ , поскольку ранее было показано, что при указанном соотношении регистрируется наибольшее увеличение зарядо-транспортных параметров и фотокаталитической активности синтезированного нанокompозита [17].

Морфология поверхности и микроструктура полученного композита была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Mira 3MLU (Tescan) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F (Jeol) с ускоряющим напряжением 120 kV.

Наночастицы (НЧ) Ag в этиловом спирте получены абляцией мишени серебра второй гармоникой твердотельного Nd:YAG-лазера (SOLAR LQ215,  $\lambda_{\text{gen}} = 532$  nm,  $\tau = 7$  ns,  $\nu = 20$  Hz) по методике работы [31]. Согласно данным СЭМ, они имеют сферическую форму. Концентрация НЧ серебра в рабочем растворе составила  $C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-10}$  mol/L. Средний диаметр НЧ определен методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Nanosizer 90S (Malvern) и равен  $31 \pm 7$  nm.

Пленки из  $\text{TiO}_2$  или нанокompозита  $\text{TiO}_2$ -ОГ были приготовлены из пасты, полученной при непрерывном перемешивании 150 mg порошка  $\text{TiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ -ОГ с 1 mL этанола в течение 24 h. Нанокompозитные пленки с плазмонными НЧ были получены при добавлении необходимого количества растворов НЧ Ag в подготовленную пасту и их дополнительном перемешивании в течение 24 h. Концентрация НЧ Ag в таких пастах была равна  $10^{-11}$ ,  $10^{-12}$  или  $10^{-13}$  mol/L.

Готовую пасту наносили на поверхность подложек методом „spin-coating“ при скорости вращения 2000 rpm. Средняя толщина пленок, согласно СЭМ, равна 4.2  $\mu\text{m}$ . После нанесения пленку отжигали в Ag атмосфере в течение 2 h при температуре 450°C. Для проведения оптических измерений пленки были сформированы на кварцевых подложках.

Для сборки фотодетектора были использованы стекла с проводящим слоем фторированного оксида олова (FTO,  $\sim 7 \Omega/\text{sq}$ , Sigma Aldrich). На поверхности подложек были вырезаны дорожки встречно-гребенчатого типа (рис. 1) с помощью лазерного скрайбера BLS0503MM (Bodor). Расстояние между дорожками равно 1.5 mm,

длина дорожек — 10 mm. СЭМ-измерения показали, что при скрайбировании формируются дорожки шириной 250–280  $\mu\text{m}$ , при нанесении пасты пленка формируется поверх канала.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) нанокompозитного материала был использован микроскоп Confotec MR520 (Sol Instruments) с лазерным возбуждением на длине волны 632.8 nm.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) приготовленных образцов проводили с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X (Elins) при облучении образцов светом ксеноновой лампы с мощностью 35 mW/cm<sup>2</sup>.

Для исследования времени отклика образцов использовалась установка, схема которой показана на рис. 2, и импульсный лазер LQ215 (SOLAR) с генератором третьей гармоники с  $\lambda_{\text{gen}} = 355$  nm и длительностью импульса 7 ns.

При облучении детектора сигнал фотонапряжения образца подавался на цифровой осциллограф Bordo–211, максимальная чувствительность которого 10 mV/div. При этом к образцу прикладывалось постоянное напряжение, равное 9 V. Измерения проводились в режиме возбуждения одиночными импульсами. Для синхронизации запуска развертки осциллографа с запуском возбуждающего импульса света и обеспечения заданного времени задержки использовалось программное и аппаратное обеспечение на базе Arduino. Значение постоянной RC-цепи измерительной схемы не превышает 1  $\mu\text{s}$ , а экспериментально подобранное время задержки составляло 100  $\mu\text{s}$ .

## Результаты и их обсуждение

При исследовании микроструктуры нанокompозитного материала и его исходных компонентов были получены данные, показанные на рис. 3. Из рисунка видно, что в образце диоксида титана наночастицы агрегированы. На снимке можно различить межчастичные поры. Оксид графена представлен в виде слоистых хлопьев, где листы склонны к формированию „морщин“ и складок из-за кислородсодержащих групп в его структуре. В нанокompозите хорошо различимы тонкие листы ОГ, распределенные на поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ , а также между ними, что видно из ПЭМ. При этом видно, что после гидротермального синтеза частицы  $\text{TiO}_2$  располагаются не просто на поверхности ОГ, они ими „окутаны“. Это позволит частицам  $\text{TiO}_2$  под действием света инжектировать свои фотогенерированные электроны в листы ОГ, обеспечивая их эффективный транспорт к слою FTO и дальнейшую регистрацию [30].

Наночастицы серебра практически неразличимы на изображениях пленок нанокompозита в силу их малой концентрации, поэтому их наличие было подтверждено данными энерго-дисперсионного анализа (ЭДС, рис. 3, e).

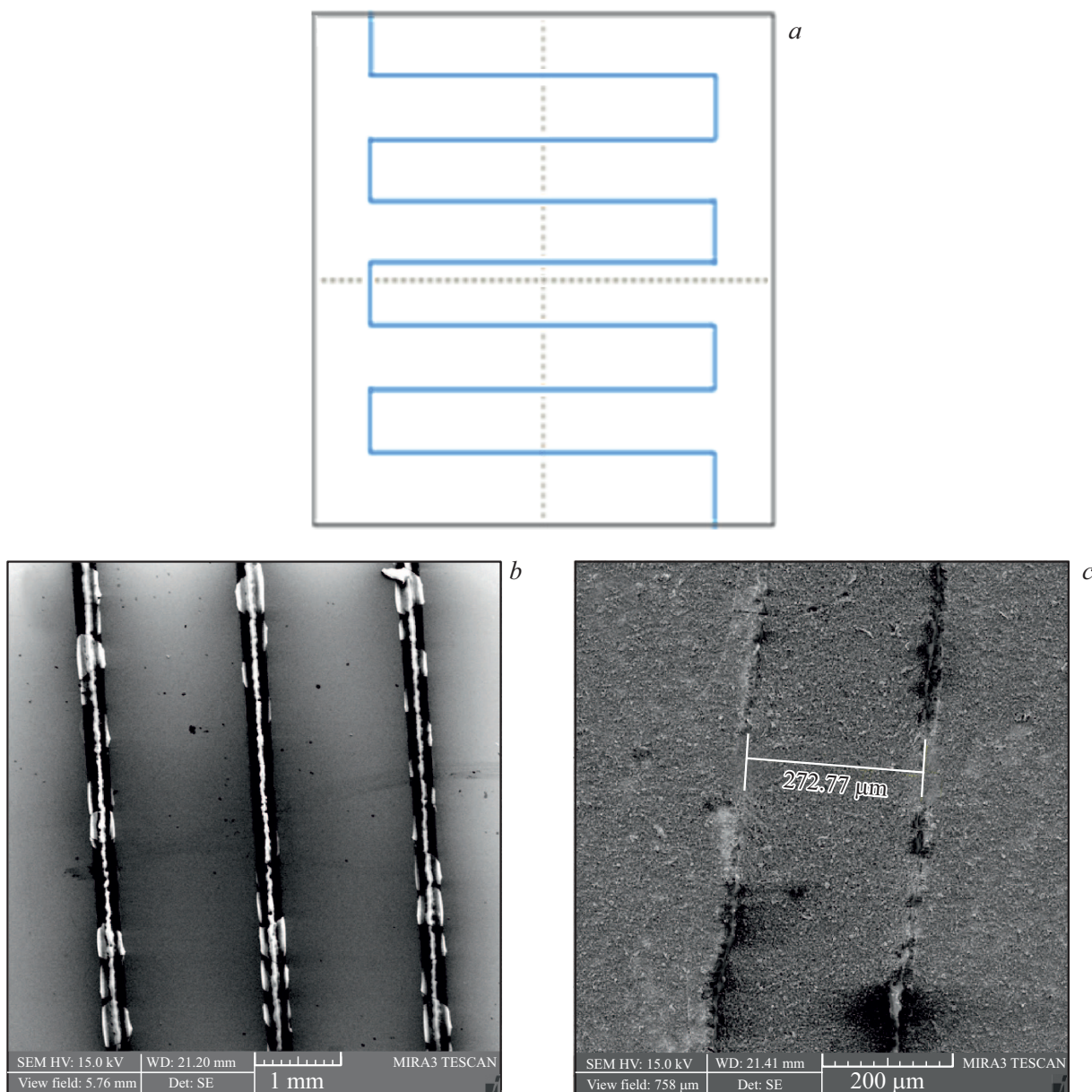


Рис. 1. Схема дорожек (a) и СЭМ-изображения (b, c) дорожек на поверхности FTO и пленки  $\text{TiO}_2$  на поверхности дорожки (c).

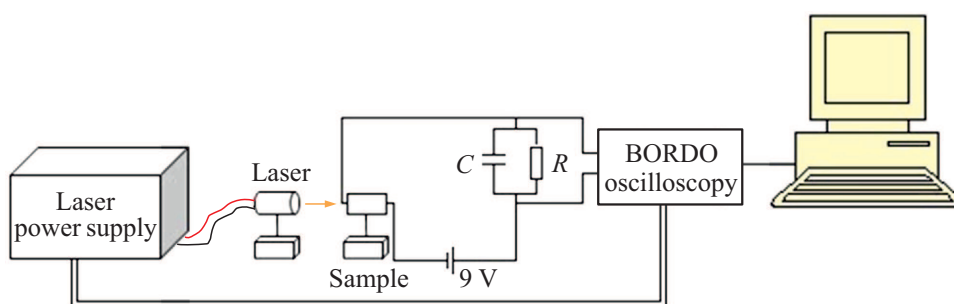


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки для исследования времени отклика.

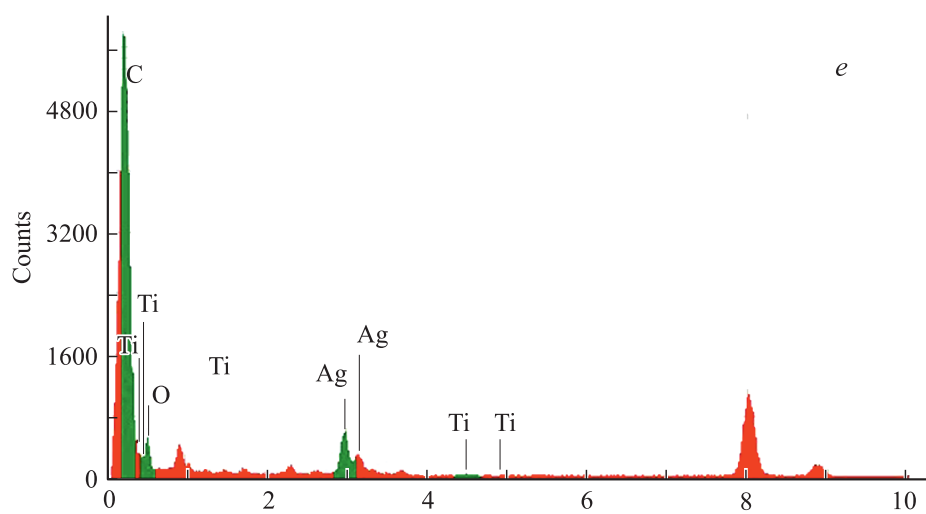
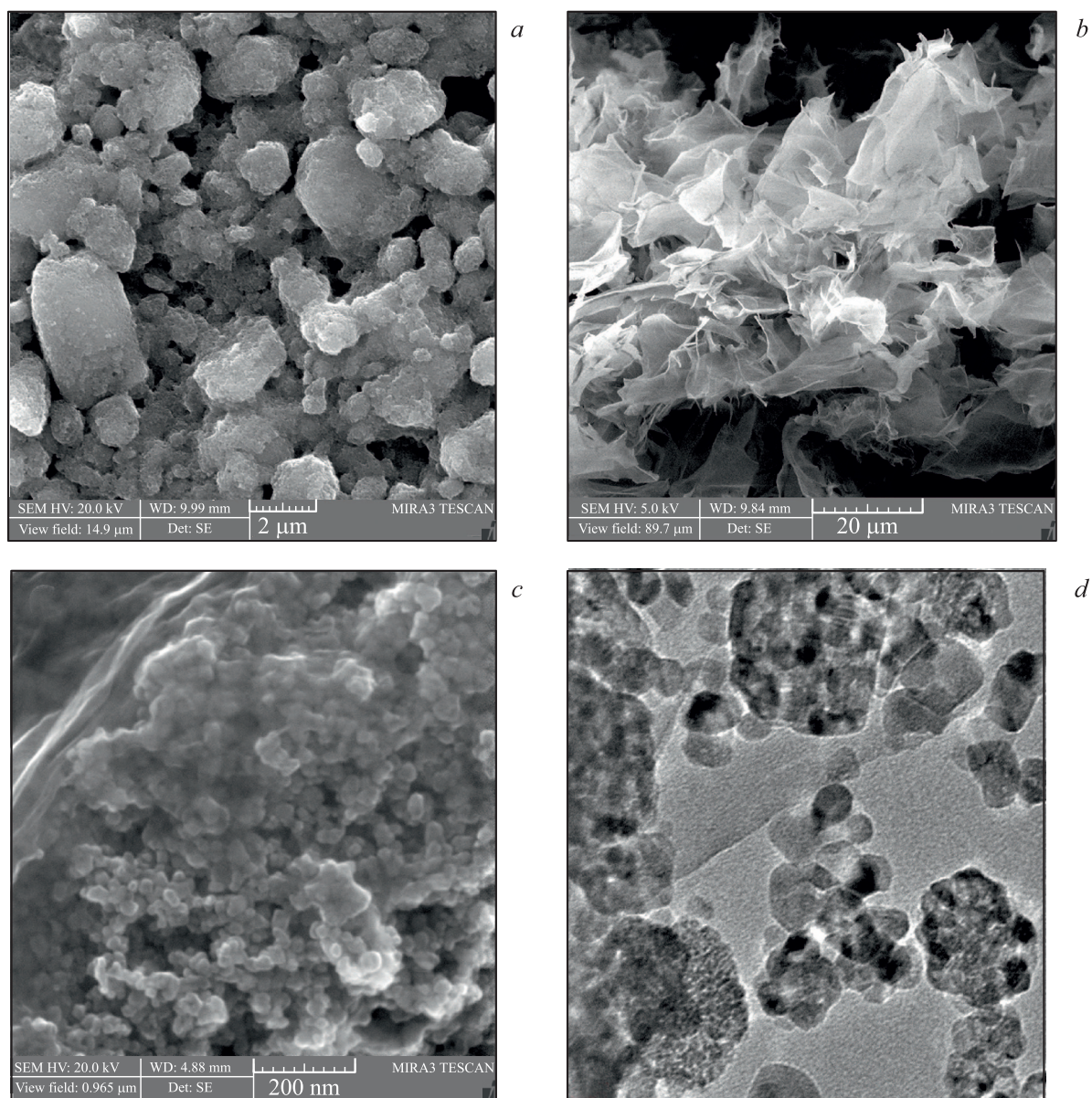
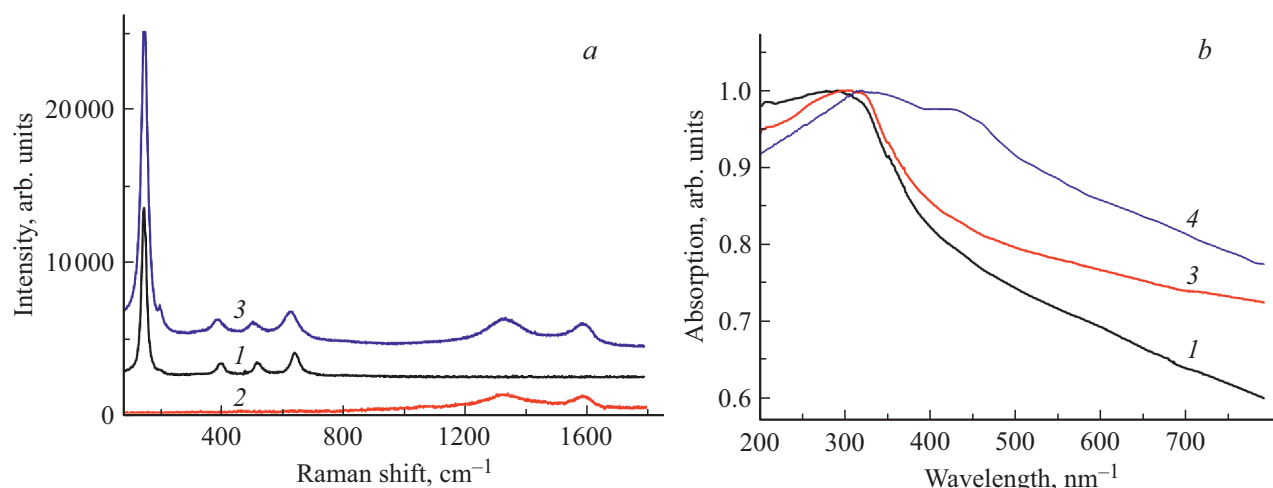


Рис. 3. СЭМ- (*a-c*) и ПЭМ-изображение (*d*) нанокompозита TiO<sub>2</sub> (*a*), ОГ (*b*), TiO<sub>2</sub>-ОГ (*c*, *d*) и ЭДС-анализ (*e*) TiO<sub>2</sub>-ОГ с НЧ Ag.



**Рис. 4.** КР-спектры (а) и спектры поглощения пленок (b): 1 — TiO<sub>2</sub>, 2 — ОГ, 3 — TiO<sub>2</sub>-ОГ, 4 — TiO<sub>2</sub>-ОГ + Ag при  $C_{Ag} = 10^{-11}$  mol/L.

Также нами были зарегистрированы спектры КР исследуемых образцов (рис. 4). Диоксид титана анатазной структуры имеет шесть комбинационно-активных пиков в колебательном спектре [30,32]. Среди них — три пика  $E_g$  около 150, 180 и  $630\text{ cm}^{-1}$ , два пика  $B_{1g}$  при 395 и  $505\text{ cm}^{-1}$ , а также пик  $A_{1g}$  на  $481\text{ cm}^{-1}$ . В спектре ОГ присутствуют две характерные полосы:  $D$ -полоса около  $1350\text{ cm}^{-1}$ , которая характеризует степень дефектности графена, и  $G$ -полоса около  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Отношение интенсивностей  $I_D/I_G$  равно 1.2. КР-спектры нанокompозита представляют собой комбинацию спектров отдельных составляющих. Отношение интенсивностей  $I_D/I_G$  в нанокompозитном материале равно 1.03. Уменьшение данного параметра указывает на процесс восстановления ОГ в ходе синтеза, где может происходить образование углеродных  $sp^2$ -доменов и уменьшение числа кислородсодержащих групп [33].

Измерения оптических свойств исследуемых пленок показали, что в присутствии ОГ наблюдается bathochromный сдвиг края полосы поглощения TiO<sub>2</sub>. В спектре поглощения нанокompозита с НЧ Ag регистрируется очень слабый максимум около 420 nm. При этом в спектрах исходных компонентов таких изменений нет. В частности, край полосы поглощения диоксида титана приходится на 380 nm, а в спектре поглощения ОГ различим максимум около 230 nm [34,35]. Известно, что полоса поглощения на 230 nm сформирована переходами между орбиталями  $\pi\pi^*$ -природы в ароматических связях C—C. Длинноволновый сдвиг края полосы поглощения нанокompозита связан с изменением ширины запрещенной зоны такого материала по сравнению с чистым TiO<sub>2</sub> [30]. Это может привести к более высокой светопоглощающей способности нанокompозита TiO<sub>2</sub>-ОГ.

Вольт-амперные характеристики измеренных образцов, а также некоторые из их оптоэлектронных параметров показаны на рис. 5, а и в табл. 1. Вольт-амперные характеристики были измерены как при по-

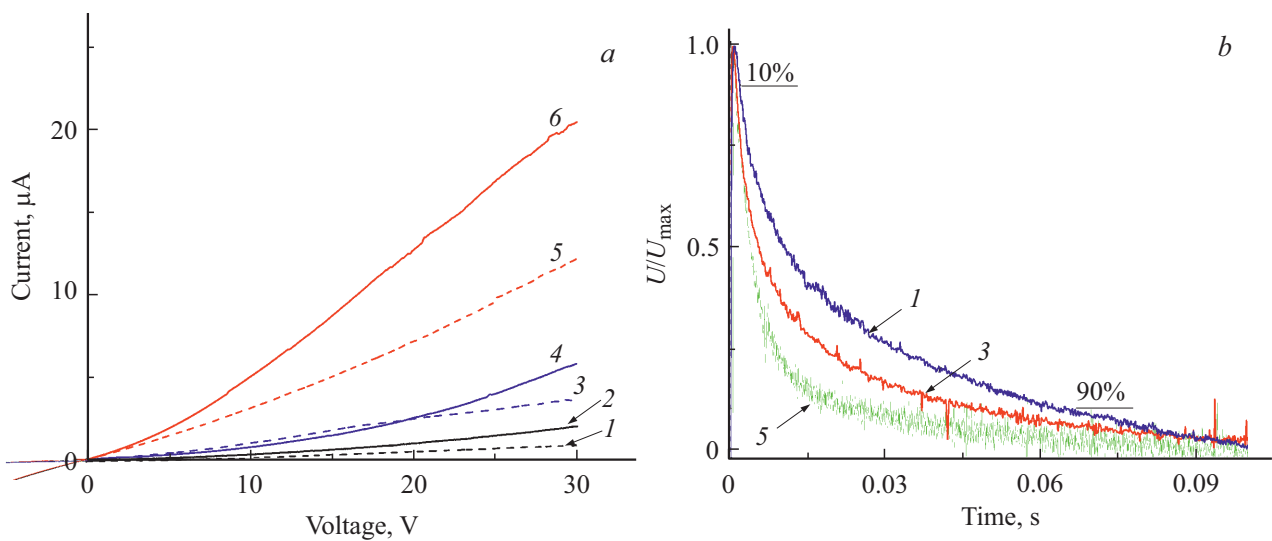
**Таблица 1.** Оптоэлектронные параметры пленок на основе TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ОГ и нанокompозитов с добавлением НЧ Ag

Образец	$I_{ph}$ , $\mu\text{A}$ при +30 V	$R$ , A/W	$D^*$ , Jones
TiO <sub>2</sub>	1.10	$31.0 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^7$
TiO <sub>2</sub> -ОГ	1.98	$56.0 \cdot 10^{-6}$	$6.2 \cdot 10^7$
TiO <sub>2</sub> -ОГ + Ag ( $10^{-13}$ )	8.30	$237.0 \cdot 10^{-6}$	$12.0 \cdot 10^7$
TiO <sub>2</sub> -ОГ + Ag ( $10^{-12}$ )	0.78	$22.3 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \cdot 10^7$
TiO <sub>2</sub> -ОГ + Ag ( $10^{-11}$ )	0.40	$11.4 \cdot 10^{-6}$	$0.1 \cdot 10^7$

ложительному смещению напряжения (до +30 V), так и при отрицательных значениях — до  $-5\text{ V}$ . Кривые зависимости  $I(U)$  имеют нелинейную форму. При этом даже в отсутствие освещения образцов регистрируются большие значения тока.

При фотооблучении образцов TiO<sub>2</sub> было зарегистрировано максимальное значение тока, равное  $2\text{ }\mu\text{A}$ . Значения генерируемого фототока  $I_{ph}$  детектора, вычисленные по разнице темновых и световых значений  $I$ , показаны в табл. 1. Из рисунка видно, что значения  $I_{ph}$  для пленок на основе TiO<sub>2</sub>-ОГ почти в 3 раза выше, однако из-за большого значения темнового тока величина  $I_{ph}$  такого фотодетектора по сравнению с чистым TiO<sub>2</sub> увеличивается лишь в 1.8 раза. Для фотодетекторов с плазмонными НЧ значения фототока возросли только при концентрации Ag, равной  $10^{-13}$  mol/L. При этом видно, что и темновые, и световые токи увеличились почти пропорционально. В дальнейшем при упоминании параметров фотодетектора TiO<sub>2</sub>-ОГ + Ag будет подразумеваться именно эта концентрация НЧ серебра.

Усиление фототока детектора  $I_{ph}$  на основе трехкомпонентной пленки составило 4.2 раза относительно пленок TiO<sub>2</sub>-ОГ и 7.5 раз относительно чистого диоксида титана. При дальнейшем добавлении НЧ Ag в



**Рис. 5.** Темновые (1, 3, 5) и световые (2, 4, 6) вольт-амперные характеристики (а) и кинетики генерации и затухания носителей заряда (b) пленок на основе: 1, 2 —  $\text{TiO}_2$ , 3, 4 —  $\text{TiO}_2\text{-OG}$ , 5, 6 —  $\text{TiO}_2\text{-OG} + \text{Ag}$  при  $C_{\text{Ag}} = 10^{-13}$  mol/L.

**Таблица 2.** Временные характеристики пленок на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-OG}$  и нанокompозитов с добавлением НЧ Ag

Образец	$t_{\text{grow}}, \text{ s}$	$t_1, \text{ s}$	$t_2, \text{ s}$
$\text{TiO}_2$	$40.5 \cdot 10^{-3}$	0.95	1.9
$\text{TiO}_2\text{-OG}$	$27.7 \cdot 10^{-3}$	0.45	1.84
$\text{TiO}_2\text{-OG-Ag} (10^{-13})$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	$0.25 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiO}_2\text{-OG-Ag} (10^{-12})$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$0.14 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{TiO}_2\text{-OG-Ag} (10^{-11})$	$49.0 \cdot 10^{-6}$	$0.85 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$

пленку нанокompозита регистрируется уменьшение  $I_{\text{ph}}$ , что связано с малыми значениями как темнового, так и светового тока. В частности, значения  $I_{\text{dark}}$  составили 12.14, 0.38 и 0.78  $\mu\text{A}$  соответственно для концентраций серебра от  $10^{-13}$  до  $10^{-11}$  mol/L. Как видно, линейной зависимости  $I_{\text{dark}}$  от концентрации НЧ Ag нет. Однако известно, что плотность дрейфового тока прямо пропорциональна удельной проводимости полупроводника. Поэтому можно сделать вывод, что при малых концентрациях НЧ Ag этот показатель увеличивается. В то же время проводимость зависит и от дрейфовой скорости или подвижности носителей заряда.

На основании полученных данных пока сложно сделать вывод, какой механизм является доминирующим в увеличении фототока детектора на основе нанокompозита с добавлением плазмонных НЧ, в связи с чем далее была изучена кинетика генерации и транспорта носителей заряда в приготовленных фотодетекторах (рис. 5, b). Из кинетических данных видно, что время нарастания фотонапряжения во всех пленках значительно меньше времени затухания. Полная кинетика затухания напряжения в исследуемых пленках может быть описана с помощью биэкспоненциального уравнения.

Из кинетических данных были определены характерные времена (табл. 2): время нарастания  $t_{\text{grow}}$  и времена жизни носителей заряда  $t_1$  и  $t_2$ .

Из рисунка видно, что времена релаксации фотопроводимости в детекторе на основе  $\text{TiO}_2$  больше, чем для нанокompозитных образцов. Для фотодетекторов с OG было зарегистрировано уменьшение времени нарастания кинетики напряжения по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$  на 46%, времена жизни носителей заряда также уменьшились. Можно сделать вывод, что в образцах  $\text{TiO}_2\text{-OG}$  генерация и разделение носителей заряда происходит за меньшие времена. При этом в присутствии НЧ Ag происходит дальнейшее уменьшение значений как  $t_{\text{grow}}$ , так и  $t_1$  и  $t_2$ .

Далее было определено время пролета  $t_{\text{tr}}$ , которое соответствовало моменту выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда, а также определена их подвижность по методике, предложенной в работе [36]. Для этого строился двойной логарифмический график временной зависимости напряжения фотогенерации. Точка перегиба кривой принималась за время выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда  $t_{\text{tr}}$ . Для образцов  $\text{TiO}_2$  это время равно 5.9  $\mu\text{s}$  и 5.1 и 2.5  $\mu\text{s}$  для  $\text{TiO}_2\text{-OG}$  и  $\text{TiO}_2\text{-OG} + \text{Ag}$  соответственно. Подвижность носителей заряда  $\mu_d$  была оценена из выражения

$$\mu_d = \frac{d}{t_{\text{tr}} E},$$

где  $d$  — толщина пленки,  $E$  — прикладываемое напряжение к образцу (9 V).

Для пленки диоксида титана значение  $\mu_d$  равно  $7.9 \cdot 10^{-2}$  m/V · s. Тогда как для пленки на основе  $\text{TiO}_2\text{-OG}$  это значение увеличилось до  $9.1 \cdot 10^{-2}$  m/V · s или в 1.15 раза, а при добавлении НЧ Ag — в 2.35 раза

или до  $18.6 \cdot 10^{-2} \text{ m/V} \cdot \text{s}$ . Таким образом, видно, что подвижность носителей заряда в фотодетекторах с ОГ увеличилась. Дальнейший рост  $\mu_d$  наблюдается и при добавлении НЧ Ag в полупроводниковые пленки.

При оценке оптоэлектронных параметров приготовленных образцов была выполнена оценка чувствительности  $R$ , удельная детектирующая способность  $D^*$  и время фотоотклика детекторов. Чувствительность  $R$  фотодетекторов была вычислена с помощью формулы  $R = I_{\text{ph}}/P$ , где  $P$  — мощность падающего излучения. Из табл. 1 видно, что чувствительность композитных пленок в 1.8 раза выше, чем у пленок чистого TiO<sub>2</sub>. Наилучшая чувствительность фотодетектора наблюдается для пленок с добавлением НЧ Ag той же концентрации, что и для значений фототока. При этом чувствительность такой пленки составляет  $\sim 0.24 \text{ mA/W}$ , что в 4.2 раза выше, чем у пленок без добавления НЧ.

Далее была оценена удельная детектирующая способность приготовленных образцов  $D^*$ , которая определяет способность устройства детектировать слабые световые сигналы и может быть определена [37,38] из выражения

$$D^* = \frac{RA^{1/2}}{\sqrt{2eI_{\text{dark}}}},$$

где  $R$  — чувствительность пленок,  $A$  — освещаемая площадь образца,  $e$  — заряд электрона по модулю,  $I_{\text{dark}}$  — значение темнового тока. Полученные значения как для чистого TiO<sub>2</sub>, так и для TiO<sub>2</sub>-ОГ равны  $\sim 6 \cdot 10^7$  Jones. При минимальном содержании НЧ Ag в пленке детектирующая способность фотодетектора увеличилась почти в 2 раза. Этот факт указывает на то, что увеличение данного параметра связано со значительным ростом генерируемого фототока, несмотря на значительную величину  $I_{\text{dark}}$ , как это наблюдается в системе без плазмонов.

Сравнивая полученные значения фототока,  $R$  и  $D^*$  с данными других авторов [39,40], можно отметить, что пленки TiO<sub>2</sub>-ОГ не уступают по показателям образцам на основе чистого графена, и даже превышают значения генерируемого  $I_{\text{ph}}$ .

Время фотоотклика детекторов (или время включения) было определено из кинетических данных как временной промежуток, в течение которого фотонапряжение или ток изменяются от 10 до 90% от своего максимального значения (рис. 5, b), по методике работ [37,40]. Для образца TiO<sub>2</sub> этот параметр равен  $58 \mu\text{s}$ . Для пленок с ОГ и ОГ + Ag время фотоотклика уменьшается до 39 и  $9.5 \mu\text{s}$  соответственно. Таким образом, время включения полупроводникового детектора на основе TiO<sub>2</sub> может быть сокращено при добавлении ОГ или ОГ и плазмонных НЧ в  $\sim 1.5$  и 6.1 раза соответственно. Стоит отметить, что полученные в настоящей работе значения времени фотоотклика меньше, чем для TiO<sub>2</sub>-детектора с электродами Ni ( $11.43 \text{ s}$ ) [41], а также для детекторов на основе слоистых структур TiO<sub>2</sub>-графен ( $1.1 \text{ s}$ ) [37] и графен-восстановленный ОГ ( $114 \mu\text{s}$ ) [42].

Коэффициент выпрямления фотодетектора, определенный из темновых характеристик по отношению  $I_{1V}/I_{-1V}$  [40], был равен 0.92, 3.03 и 0.85 для пленок на основе чистого TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ОГ и TiO<sub>2</sub>-ОГ + Ag соответственно. Видно, что исследуемые детекторы обладают слабыми выпрямляющими свойствами.

Как указано в работах [17,38], улучшение фотоэлектрических параметров пленок TiO<sub>2</sub>-ОГ является результатом улучшения зарядо-транспортных характеристик синтезированных пленок, а также ускорения процесса разделения зарядов в пленке. При этом листы графена служат транспортными „каналами“ для передачи носителей заряда к электроду съема. Действительно, при оценке сопротивления фотодетектора, вычисленного по закону Ома с использованием значений падения напряжения из кинетических данных, было обнаружено, что для детектора на основе TiO<sub>2</sub> сопротивление равно  $154.5 \text{ Ohm}$ , тогда как для пленок TiO<sub>2</sub>-ОГ эта величина равна  $32 \text{ Ohm}$ . С добавлением НЧ Ag сопротивление образцов уменьшилось до  $20 \text{ Ohm}$ .

Таким образом видно, что добавление ОГ в TiO<sub>2</sub> позволяет понизить значения сопротивления пленки полупроводника в несколько раз, что согласуется с данными авторов работ [17,37], где было показано, что это достигается за счет перемещения электронов через листы ОГ. В присутствии НЧ Ag наблюдается дополнительное уменьшение сопротивления нанокompозита транспорту электронов. Увеличение фотопроводимости пленок диоксида титана в присутствии ОГ также подтверждается ростом подвижности носителей заряда в нанокompозитах как с НЧ Ag, так и без таковых.

## Заключение

Исследования показали, что при использовании нанокompозитного материала на основе TiO<sub>2</sub> и ОГ возможно улучшение токовых и оптоэлектронных параметров фотодетектора. При добавлении НЧ Ag эти параметры могут быть улучшены.

При исследовании вольт-амперных характеристик фотодетектора было показано, что в присутствии ОГ фототок устройства увеличивается в 1.8 раза. Для фотодетекторов с плазмонными НЧ значения фототока возросли только при концентрации Ag, равной  $10^{-13} \text{ mol/L}$ . При этом увеличение фототока для трехкомпонентной пленки составило 4.2 раза относительно пленок TiO<sub>2</sub>-ОГ и 7.5 раз относительно чистого диоксида титана. Чувствительность  $R$  и удельная детектирующая способность фотодетекторов с плазмонными НЧ также увеличиваются.

Показано, что рост фототока детектора связан преимущественно с ростом подвижности носителей заряда, как это следует из данных кинетики фотопроводимости. Сравнивая подвижности носителей заряда в TiO<sub>2</sub> ( $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  [43]) и графене

( $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  [44]), можно отметить, что зарядо-транспортные свойства нанокompозита улучшились благодаря высокой подвижности заряда в графеновой компоненте.

Кроме того, в синтезированных пленках при добавлении как ОГ, так и НЧ Ag происходит уменьшение сопротивления транспорту электронов, что, конечно, говорит о росте зарядо-транспортных показателей синтезированных пленок. Это согласуется с ранее полученными нами результатами для нанокompозита на основе  $\text{TiO}_2$  и восстановленного ОГ [30].

Усиление фототока в гибридных устройствах на основе графена и наночастиц серебра можно объяснить как усилением электрического поля вблизи НЧ Ag [45,46], так и рассеянием света НЧ серебра. Это поле может увеличивать поглощение нанокompозита в видимой области спектра [46], а также приводить к повышению подвижности носителей заряда внутри графеновой компоненты нанокompозита [47].

### Финансирование работы

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательского гранта AP05132443, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан.

### Благодарности

Авторы благодарят Д.А. Афанасьева за консультации при проведении импульсных измерений и обсуждении полученных результатов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

### Список литературы

- [1] Yu X., Zhao Z., Zhang J., Guo W., Qiu J., Li D., Li Z., Mou X., Li L., Li A., Liu H. // *Small*. 2011. V. 12. N 20. P. 2759. doi 10.1002/smll.201503388
- [2] Peng M., Liu Y., Yu A., Zhang Y., Liu C., Liu J., Wu W., Zhang K., Shi X., Kou J., Zhai J., Wang Z.L. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. N 1. P. 1572. doi 10.1021/acsnano.5b07217
- [3] Wang Q., Li J.J., Gu C.Z. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 32. P. 16864. doi 10.1021/jp304193z
- [4] Han Y., Wu G., Li H., Wang M., Chen H. // *Nanotechnol.* 2010. V. 21. N 18. P. 185708. doi 10.1088/0957-4484/21/18/185708
- [5] Wang L.B., Yang W.Y., Chong H.N., Wang L., Gao F.M., Tian L.H., Yang Z.B. // *RSC Adv*. 2015. V. 5. N 65. P. 52388. doi 10.1039/C5RA05861A
- [6] Xue H.L., Kong X.Z., Liu Z.R., Liu C.X., Zhou J.R., Chen W.Y., Ruan S.P., Xu Q.T. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. N 20. P. 201118. doi 10.1063/1.2741128
- [7] Liang Y., Liang H., Xiao X.D., Hark S.K. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 3. P. 1199. doi 10.1039/c1jm13903g
- [8] Jang H.D., Kim S.K., Chang H., Jo E.H., Roh K.M., Choi J.-H., Choi J.-W. // *Aerosol Sci. Technol.* 2015. V. 49. N 7. P. 538. doi 10.1080/02786826.2015.1050086
- [9] Molina-Mendoza A., Moya A., Frisenda R., Svatek S.A., Gant P., Gonzalez-Abad S., Antolin E., Agrait N., Bollinger G.R., Perez de Lara D., Vilatela J., Castellanos-Gomez A. // *J. Mat. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 10707. doi 10.1039/C6TC02344Da
- [10] Ibrayev N., Seliverstova E., Omarova G. // *Mat. Today: Procecd.* 2020. V. 25. N 1. P. 39. doi 10.1016/j.matpr.2019.11.016
- [11] Leary R., Westwood A. // *Carbon*. 2011. V. 49. N 3. P.741. doi 10.1016/j.carbon.2010.10.010
- [12] Takeda N., Iwata N., Torimoto T., Yoneyama H. // *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 240. doi 10.1006/jcat.1998.2117
- [13] Ng Y.H., Lightcap I.V., Goodwin K., Matsumura M., Kamat P.V. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 2222. doi 10.1021/jz100728z
- [14] Li Q., Guo B.D., Yu J.G., Ran J.R., Zhang B.H., Yan H.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 28. P. 10878. doi 10.1021/ja2025454
- [15] Zhang H., Lv X.J., Li Y.M., Wang Y., Li J.H. // *ACS Nano*. 2010. V. 4. N 1. P. 380. doi 10.1021/nn901221k
- [16] Zhou Y., Bao Q.L., Tang L.A.L., Zhang Y.L., Loh K.P. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. N 13. P. 2950. doi 10.1021/cm9006603
- [17] Ibrayev N., Zhumabekov A., Ghyngazov S., Lysenko E. // *Mat. Res. Expr.* 2019. V. 6. N 12. P. 125036. doi 10.1088/2053-1591/ab51a3
- [18] Zhang D., Jing F., Gao F., Shen L., Sun D., Zhou J., Chen Y., Ruan S. // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 83795(1). doi 10.1039/C5RA17023K.
- [19] Yu X., Li Y., Hu X., Zhang D., Tao Y., Liu Z., He Y., Azimul Haque Md., Liu Zh., Wu T., Wang Q.L. // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 4299. doi 10.1038/s41467-018-06776-z
- [20] Wang M.Zh., Liang F.X., Nie B., Zeng L.H., Xia Zheng L., P. Lv, Yong Qiang Yu, Ch. Xie, Ya. Yang Li, Lu L.B. // *Part. Part. Syst. Charact.* 2013. V. 30. N 7. P. 630. doi 10.1002/ppsc.201300040
- [21] Ozbay E. // *Science*. 2006. V. 311. P. 189. doi 10.1126/science.1114849
- [22] Liu W.L., Lin F.C., Yang Y.C., Huang C.H., Gwo S., Huang M.H., Huang J. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 7953. doi 10.1039/C3NR02800C
- [23] Wang T., Tang T., Gao Y., Chen Q., Zhang Zh., Bian H. // *Physica E*. 2019. V. 112. P. 128. doi 10.1016/j.physe.2018.10.033
- [24] Fu N., Ren X., Wan J.-X. // *J. Nanomater.* 2019. N 8175803. P. 1. doi 10.1155/2019/8175803
- [25] Vasilaki E., Georgaki I., Vernardou D., Vamvakaki M., Katsarakis N. // *J. Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 353. N 30. P. 865. doi 10.1016/j.apsusc.2015.07.056
- [26] Lee J.-H., Kim I.-K., Cho D., Y. J.-I., K. Y.-J., Oh H.-J. // *Carbon Lett.* 2015. V. 16. N 4. P. 247. doi 10.5714/CL.2015.16.4.247
- [27] Tian H., Wan Ch., Xue X., Hu X., Wang X. // *Catalysts*. 2017. V. 7. N 156. P. 1. doi 10.3390/catal7050156
- [28] Gao W., Wang M., Ran Ch., Yao X., Yang H., Liu J., He D., Bai J. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 5498. doi 10.1039/C3NR05466G
- [29] Afanasyev D.A., Ibrayev N.Kh., Serikov T.M., Zeinidenov A.K. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. N 6. P. 833. doi 10.1134/S0036024416040026



- [30] Zhumabekov A.Zh., Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V. // *Theor. Exp. Chem.* 2020. V. 55. N 6. P. 398. doi 10.1007/s11237-020-09632-8
- [31] Ibrayev N., Ishchenko A., Afanasyev D., Zhumabay N. // *Appl. Phys. B.* 2019. V. 125. N 182. P. 1. doi 10.1007/s00340-019-7292-y
- [32] Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., Caruso R.A., Shchukin D.G., Muddle B.C. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 184302. doi 10.1103/PhysRevB.71.184302
- [33] Jorio A., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems.* Berlin: Wiley-VCH, 2011. 368 p.
- [34] Dzhanabekova R.Kh., Seliverstova E.V., Zhumabekov A.Zh., Ibrayev N.Kh. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. N 2. P. 338. doi 10.1134/S0036024419020092
- [35] Dzhanabekova R.Kh., Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. P. 1761. doi 10.1134/S003602441709028X
- [36] Kokil A., Yang K., Kumar J. // *J. Polym. Sci. Part B.* 2012. V. 50. P. 1130. doi 10.1002/polb.23103
- [37] Li Sh., Tao D., Zhang Ya., Li Y., Yin W., Chen Q., Liu Z. // *Nanophot.* 2019. V. 8. N 5. P. 899. doi 10.1515/nanoph-2019-0060
- [38] De Sanctis A., Mehew J.D., Craciun M.F., Russo S. // *Materials.* 2018. V. 11. N 9. P. 1762. doi 10.3390/ma11091762
- [39] Patil V., Capone A., Strauf S., Yang E.H. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2791. doi 10.1038/srep02791
- [40] He T., Zhao Y., Zhang X., Lin W., Fu K., Sun C., Shi F., Ding X., Yu G., Zhang K., Lu Sh., Zhang X., Zhang B. // *Nanophotonics.* 2018. V. 7. N 9. P. 1557. doi 10.1515/nanoph-2018-0061
- [41] Kong X., Liu C., Dong W., Zhang X., Tao Ch., Shen L., Zhou L., Fei Y., Ruan Sh. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 123502. doi 10.1063/1.3103288
- [42] Ahmad H., Tajdidzadeh M., Thambiratnam K., Yasin M. // *Laser Phys.* 2018. V. 28. P. 066204. doi 10.1088/1555-6611/aab451
- [43] Thomas S., Sakho E.H.M., Kalarikkal N., Oluwafemi O.S., Wu J. *Nanomaterials for Solar Cell Applications.* Amsterdam: Elsevier, 2019. 534 p.
- [44] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science.* 2004. V. 306. N 56996. P. 666. doi 10.1126/science.1102896.
- [45] Maiti R., Sinha T. K., Mukherjee S., Adhikari B., Ray S.K. // *Plasmonics.* 2016. V. 11. P. 1297. doi 10.1007/s11468-015-0175-0
- [46] Liu Y., Cheng R., Liao L., Zhou H., Bai J., Liu G., Liu L., Huang Y., Duan X. // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. P. 579. doi 10.1038/ncomms1589
- [47] Echtermeyer T.J., Britnell L., Jasnos P.K., Lombardo A., Gorbachev R.V., Grigorenko A.N., Geim A.K., Ferrari A.C., Novoselov K.S. // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. P. 458. doi 10.1038/ncomms1464