

06.1;07.2;08.3

## Токовая неустойчивость в гетероструктурах на основе тонких слоев коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{Se}$ и фуллерена $\text{C}_{60}$

© В.С. Гурченко<sup>1</sup>, А.С. Мазинов<sup>1</sup>, А.С. Тютюник<sup>1</sup>, И.Г. Гревцева<sup>2</sup>, М.С. Смирнов<sup>2</sup>,  
С.В. Асланов<sup>2</sup>, О.В. Овчинников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Крымский федеральный университет им В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: mazinovas@cfuv.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2023 г.

В окончательной редакции 4 сентября 2023 г.

Принято к публикации 19 сентября 2023 г.

Представлено исследование электрофизических свойств тонкопленочных слоев коллоидных квантовых точек селенида серебра ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), а также гетероструктуры на основе фуллерена  $\text{C}_{60}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Описаны синтез материалов, методика получения тонких пленок и гетероструктуры. Исследование проводящих свойств осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик. Показано, что тонкие пленки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в системе сандвич-структуры  $\text{Al}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  имеют особые вольт-амперные характеристики, в частности обладают токовой неустойчивостью с инверсией знака протекающего тока. Реализация гетероструктуры в системе  $\text{Al}-\text{C}_{60}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  позволяет стабилизировать и усилить данный эффект.

**Ключевые слова:**  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , тонкопленочные структуры, вольт-амперные характеристики, токовая неустойчивость.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56463.19687

Селенид серебра ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) привлекает внимание исследователей из-за потенциальной возможности его применения в переключающих устройствах. Бинарные и тройные полупроводники являются основными материалами для барьеров Шоттки, солнечных элементов и электронной техники [1–3]. Однако исследование массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в основном было сосредоточено в области термоэлектронных устройств, в которых  $\text{Ag}_2\text{Se}$  применялся при комнатной температуре [4–8]. Коллоидный синтез нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{Se}$  с размером в несколько нанометров, называемых квантовыми точками (КТ), открывает возможность легкой настройки оптических и электронных свойств  $\text{Ag}_2\text{Se}$  для устройств ближнего и среднего [9,10] ИК-диапазона, так как значение ширины запрещенной зоны массивного  $\text{Ag}_2\text{Se}$  составляет 0.15 eV [11–14]. Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  способны поглощать в ближнем и среднем ИК-диапазоне, что важно для создания ИК-датчиков с малыми размерами, весом, энергопотреблением и стоимостью [13,15,16]. Основные исследования КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  направлены на разработку методик получения коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , установление закономерностей в их абсорбционных и люминесцентных свойствах [11,12]. Тем не менее экспериментальных данных о применении коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в качестве активной среды для компонентов оптоэлектроники в настоящее время явно недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию электрофизических свойств тонких пленок КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , а также созданию гетероструктуры на основе фуллерена  $\text{C}_{60}$  и КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Объектами исследований служили коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , полученные с применением водной методи-

ки синтеза, аналогичной разработанной ранее для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [17], где в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (1 mmol, 10 ml), в качестве источника селена — водный раствор  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  (0.1 mmol, 2 ml), а в качестве стабилизирующего агента — водный раствор 2-меркаптопропионовой кислоты (2-MPA) (2 mmol, 50 ml). Данный подход заключался в смешивании водных растворов  $\text{AgNO}_3$ , 2-MPA и  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  при уровне pH=10. Концентрационное соотношение прекурсоров  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  обеспечивает формирование коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  со средним размером  $2.0 \pm 0.5$  nm. Фуллерен  $\text{C}_{60}$  был получен методом распыления графита с чистотой материала 99.5% [18].

Формирование тонких пленок КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и фуллерена  $\text{C}_{60}$  осуществлялось методом полива из раствора на диэлектрические и проводящие подложки [19]. В качестве растворителя для исходного порошкового фуллерена  $\text{C}_{60}$  был использован дихлорметан ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) с концентрацией вещества в растворе 0.5 mg/ml. Объем осажденного раствора фуллерена  $\text{C}_{60}$  составил 1 ml, в свою очередь объем водного раствора КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  составил 0.4 ml. Исследование электрических параметров КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  было реализовано путем формирования сандвич-структуры  $\text{Al}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  (ITO — оксид индия-олова) (рис. 1, a) [20]. Гетероструктура была реализована в системе  $\text{Al}-\text{C}_{60}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  (рис. 2, a). Проводящие подложки алюминия и ITO были получены методом магнетронного напыления. Удельное сопротивление проводящих подложек не превышало  $20 \Omega/\text{sq}$ . Геометри-

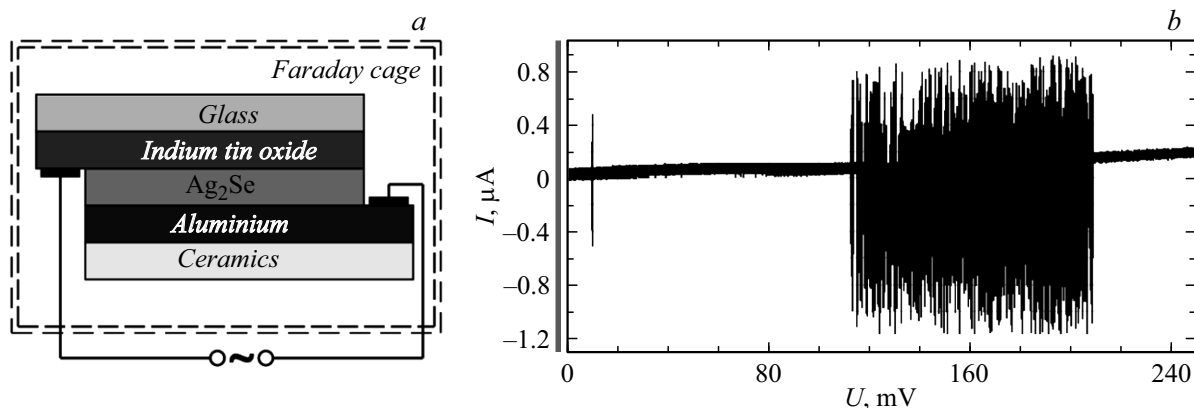


Рис. 1. Сандвич-структура (a) и вольт-амперные характеристики (b) тонких пленок  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

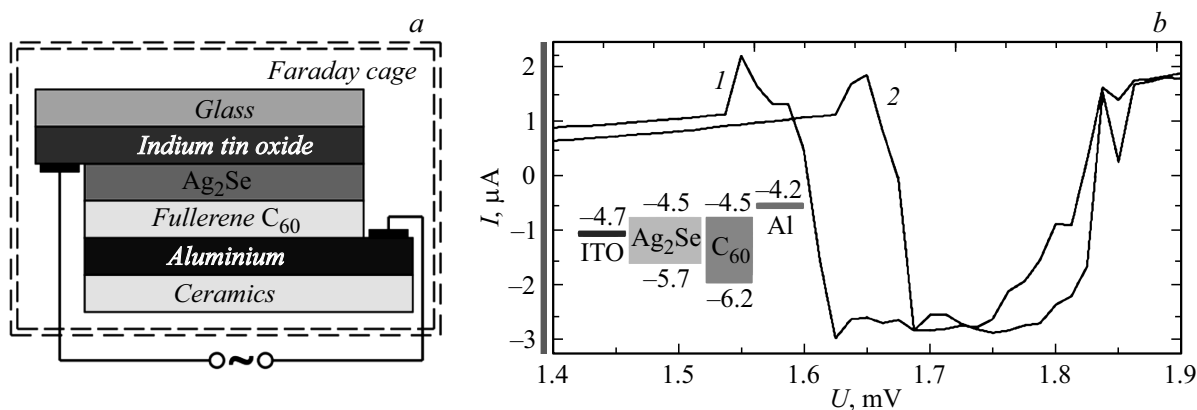


Рис. 2. Сандвич-структура (a) и вольт-амперные характеристики при прямом (1) и обратном (2) смещении (b) гетероструктуры  $\text{C}_{60}\text{-Ag}_2\text{Se}$ . На вставке указаны (в eV) границы запрещенной зоны КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , уровней верхней занятой молекулярной орбитали и нижней свободной молекулярной орбитали для фуллерена, а также работы выхода электродов.

ческие параметры проводящих подложек составляли  $10 \times 10 \text{ mm}$ .

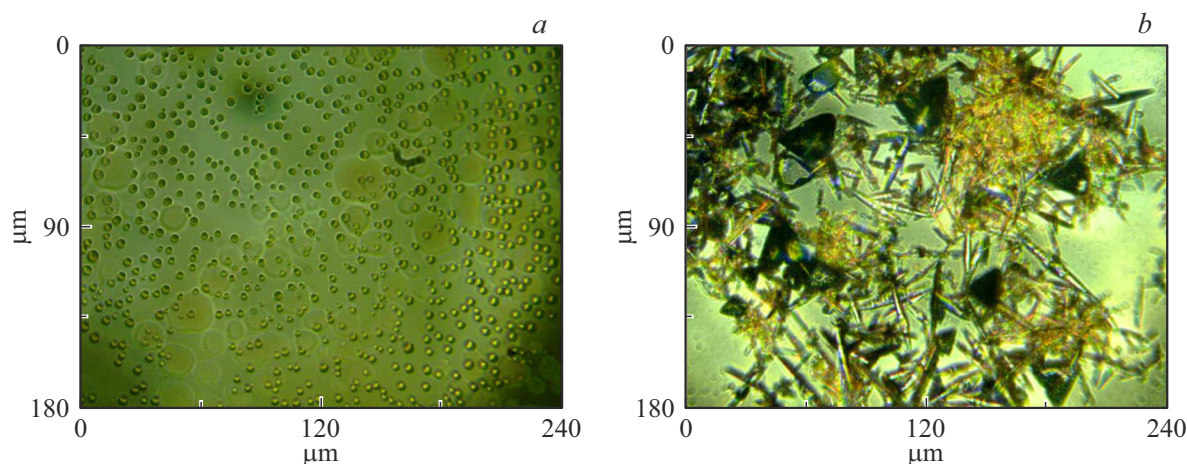
Электрофизические параметры в режиме постоянного тока исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A (Keysight Tech., США). Скорость развертки напряжения для сандвич-структуры  $\text{Al-Ag}_2\text{Se-ITO}$  составляла  $50 \text{ mV/s}$ , тогда как для системы  $\text{Al-C}_{60}\text{-Ag}_2\text{Se-ITO}$  —  $12.5 \text{ mV/s}$ . Морфология поверхности тонких пленок исследовалась методами отражающей и просвечивающей микроскопии на микроинтерферометре МИИ-4М (ЛОМО, Россия). Первичный микрометрический анализ пленок КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  показал относительную однородность и распределение материала по поверхности подложки с толщинами порядка  $1.5\text{--}2 \mu\text{m}$  (рис. 3, a).

Анализ морфологии пленок фуллерена  $\text{C}_{60}$ , полученных с использованием дихлорметана, показал неоднородность поверхности, а также наличие „звездообразных“ структур (рис. 3, b) [18]. Толщина самой пленки составляет примерно  $750 \text{ nm}$ , тогда как на поверхности пленки мы наблюдаем „звездообразные“ формирования, длина отдельных сторон которых достигает  $40 \mu\text{m}$  при

высотах порядка  $2\text{--}3 \mu\text{m}$ . В результате при формировании гетероструктуры получаем объемное соединение исследуемых материалов.

Высокая чувствительность и минимизация внешних воздействий при измерении электрических характеристик были реализованы за счет использования экранирующей камеры („клетка Фарадея“). Оценка проводящих свойств осуществлялась посредством анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ). ВАХ КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  имеет отличительную особенность в диапазоне напряжений  $0.11\text{--}0.21 \text{ V}$  (рис. 1, b). Наблюдается значительное увеличение по току как в положительной, так и в отрицательной области.

При напряжении  $90 \text{ mV}$  значения тока не превышают  $115 \text{ nA}$ , тогда как при достижении напряжения  $110 \text{ mV}$  прослеживается резкое возрастание тока до значений  $0.4\text{--}0.9 \mu\text{A}$  с последующим мгновенным переключением в отрицательную область со значениями тока в диапазоне от  $-0.8$  до  $-1.2 \mu\text{A}$ . Такое поведение ВАХ КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  остается неизменным вплоть до значения напряжения  $210 \text{ mV}$ . Дальнейшее увеличение напряжения



**Рис. 3.** Оптические изображения слоев с КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (a) и структур на основе молекул  $\text{C}_{60}$  (b), полученные на интерференционном микроскопе МИИ-4М.

сопровождается возвращением ВАХ к своему первоначальному виду при токах 190 нА.

Добавление фуллерена  $\text{C}_{60}$  в структуру  $\text{Al}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  позволяет не только стабилизировать данный эффект, но и усилить его (рис. 2, b). На этом рисунке представлена ВАХ с фиксированной областью токовой неустойчивости с инверсией знака протекающего тока. Необходимо отметить, что первоначально область токовой неустойчивости наблюдалась в диапазоне напряжений от 0.5 до 0.6 В при значениях тока  $-2.6 \mu\text{A}$ . Проведение повторных повторяющихся друг за другом измерений ВАХ привело к сдвигу области инверсии по напряжению, а также увеличению по току. На рис. 2, b приведены ВАХ при прямом и обратном смещении при полученных максимальных параметрах данного явления. В частности, отметим, что перестройка характеристики из положительной в отрицательную область по току наблюдается в диапазоне напряжений от 1.60 до 1.85 В при значениях тока от  $-2.5$  до  $-3.0 \mu\text{A}$ . Отметим, что многократные повторные измерения электрических свойств структуры  $\text{Al}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  не влияют на сдвиг области возрастания и переключения ВАХ КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о формировании тонкопленочной сэндвич-структуры  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{C}_{60}$ , обладающей принципиально новыми электрофизическими свойствами. Впервые показано, что коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{Se}$  обладают токовой неустойчивостью с инверсией знака протекающего тока, которая может быть в перспективе использована для первичной генерации сигналов. Полученные отрицательные проводимости в гетероструктуре  $\text{Al}-\text{C}_{60}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ITO}$  позволяют говорить о создании современных генераторов, поддерживающих уровни напряжений транзисторно-транзисторной логики, которые могут быть интегрированы в традиционную полупроводниковую электронику. При этом явным преимуществом исследуемых структур является упрощен-

ный технологический цикл на основе коллоидной химии, позволяющий получать дешевые активные элементы.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-10007 и региона Крым.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Z. Zhang, Y. Yang, J. Gao, S. Xiao, C. Zhou, D. Pan, G. Liu, X. Guo, *Mater. Today Energy*, **7**, 27 (2018). DOI: 10.1016/j.mtener.2017.11.005
- [2] Y. Yang, D. Pan, Z. Zhang, T. Chen, H. Xie, J. Gao, X. Guo, *J. Alloys Compd.*, **766**, 925 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.022
- [3] J. Ma, M. Chen, S. Qiao, J. Chang, G. Fu, S. Wang, *ACS Photon.*, **9** (6), 2160 (2022). DOI: 10.1021/acsphotonics.2c00474
- [4] J. Gao, L. Miao, H. Lai, S. Zhu, Y. Peng, X. Wang, K. Koumoto, H. Cai, *iScience*, **23** (1), 100753 (2019). DOI: 10.1016/j.isci.2019.100753
- [5] K.H. Lim, K.W. Wong, Y. Liu, Y. Zhang, D. Cadavid, A. Cabot, K.M. Ng, *J. Mater. Chem. C*, **7** (9), 2646 (2019). DOI: 10.1039/C9TC00163H
- [6] J. Niu, T. Chen, G. Liang, H. Ma, X. Zhang, P. Fan, Z. Zheng, *Mater. Lett.*, **312**, 131662 (2022). DOI: 10.1016/j.matlet.2022.131662
- [7] P. Jood, R. Chetty, M. Ohta, *J. Mater. Chem. A*, **8** (26), 13024 (2020). DOI: 10.1039/D0TA02614J
- [8] C. Jiang, Y. Ding, K. Cai, L. Tong, Y. Lu, W. Zhao, P. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (8), 9646 (2020). DOI: 10.1021/acsami.9b21069
- [9] J.-J. Ma, M.-X. Yu, Z. Zhang, W.-G. Cai, Z.-L. Zhang, H.-L. Zhu, Q.-Y. Cheng, Z.-Q. Tian, D.-W. Pang, *Nanoscale*, **10** (22), 10699 (2018). DOI: 10.1039/C8NR02017E

- [10] M. Park, D. Choi, Y. Choi, H. Shin, K.S. Jeong, *ACS Photon.*, **5** (5), 1907 (2018). DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00291
- [11] C.F. Pereira, I.M.A. Viegas, I.G. Souza Sobrinha, G. Pereira, G.A.L. Pereira, P. Krebs, B. Mizaikoff, *J. Mater. Chem. C*, **8** (30), 10448 (2020). DOI: 10.1039/D0TC02653K
- [12] R. Bera, D. Choi, Y.S. Jung, H. Song, K.S. Jeong, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13** (26), 6138 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c01179
- [13] S.B. Hafiz, M. Scimeca, P. Zhao, I.J. Paredes, A. Sahu, D.-K. Ko, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2** (3), 1631 (2019). DOI: 10.1021/acsnm.9b00069
- [14] Y. Ding, Y. Qiu, K. Cai, Q. Yao, S. Chen, L. Chen, J. He, *Nat. Commun.*, **10** (1), 841 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-08835-5
- [15] J. Qu, N. Goubet, C. Livache, B. Martinez, D. Amelot, C. Gréboval, A. Chu, J. Ramade, H. Cruguel, S. Ithurria, M.G. Silly, E. Lhuillier, *J. Phys. Chem. C*, **122** (31), 18161 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05699
- [16] W.-Y. Lee, S. Ha, H. Lee, J.-H. Bae, B. Jang, H.-J. Kwon, Y. Yun, S. Lee, *J. Jang, Adv. Opt. Mater.*, **7** (22), 1900812 (2019). DOI: 10.1002/adom.201900812
- [17] O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, S.V. Aslanov, V.U. Khokhlov, E.P. Tatyana, A.S. Matsukovich, *Opt. Quantum Electron.*, **52** (4), 198 (2020). DOI: 10.1007/s11082-020-02314-8
- [18] А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, *Прикладная физика*, № 2, 64 (2020).
- [19] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, И.Ш. Фитаев, В.С. Гурченко, Е.В. Брага, *ЖТФ*, **91** (1), 89 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50278.120-20 [A.N. Gusev, A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, I.Sh. Fitaev, V.S. Gurchenko, E.V. Braga, *Tech. Phys.*, **66**, 84 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221010102].
- [20] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, Е.В. Брага, *Письма в ЖТФ*, **47** (8), 3 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.08.50843.18617 [A.N. Gusev, A.S. Mazinov, V.S. Gurchenko, A.S. Tyutyunik, E.V. Braga, *Tech. Phys. Lett.*, **47**, 377 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021040180].