

УДК 621.382.3

**О. Е. Коваленко, В. Г. Гузовский, А. В. Хомченко, д-р физ.-мат. наук****ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР CdSe/ПЭТФ**

Исследованы фотоэлектрические свойства квантово-размерных наноструктур CdSe/ПЭТФ, полученных электронно-лучевым испарением в вакууме. Изучено влияние рекомбинационных центров на фотопроводимость наноструктур. Показана возможность использования данных структур в качестве датчиков газа.

Оптические свойства наноразмерных структур на основе диэлектрических матриц с диспергированными в них наночастицами полупроводника достаточно хорошо изучены [1]. Исследование их фотоэлектрических свойств стало возможным с появлением химических способов синтеза полимерных композиций с высокой концентрацией полупроводниковой фазы [2, 3, 4]. Для достижения высокой фотоэлектрической чувствительности полимерная матрица должна обладать хорошими транспортными свойствами для носителей заряда. Использование фотопроводящих полимеров для этих целей позволило получить достаточно большие значения фотоэлектрической чувствительности при сравнительно низкой концентрации полупроводника [3, 5], например, при объемной концентрации полупроводниковой фазы равной ~5 % в структурах CdSe/МЭН-PPV квантовый выход увеличивался в шесть раз относительно аналогичной величины для чистого полимера (0,014 %) [3]. Рост объемной концентрации полупроводниковой фракции в таких матрицах до 90 % приводил к существенному (до 12 %) росту квантового выхода. Высокая фотоэлектрическая чувствительность отмечалась также в структурах CdS/поливинилпиридин [4]. Использование методов вакуумного осаждения тонкопленочных структур, которые совместимы с технологией микроэлектроники, позволило получить структуры с высоким (до 95 % по объёму) содержанием полупроводниковых наночастиц [2]. В связи с этим, использование электропроводящих полимеров в качестве матрицы является не обязательным и имеются все основания ожидать проявления высокой фотопроводимости в композициях полупроводник/полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

В настоящей работе изложены результаты исследований фотоэлектрических свойств квантово-размерных структур CdSe/ПЭТФ, сформированных электронно-лучевым испарением в вакууме. Для получения указанных структур использованы два варианта их изготовления: совместное и послойное (за 100-500 циклов) осаждение компонент из двух независимых источников. Суммарная толщина полученных пленок изменялась в пределах от 0,5 до 2 мкм. Полупроводниковая фракция представляла собой частицы размером 5...8 нм, который оценивался по величине голубого сдвига ширины запрещенной зоны [6]. Спектры фотопроводимости измерялись на автоматизированной установке, созданной на базе монохроматора МДР-3. Число падающих на образец фотонов не зависело от длины волны света. Использовалась компланарная система напыленных в вакууме индиевых электродов с шириной межэлектродного зазора 1 мм. Измерение дрейфовой подвижности носителей производилось при помощи лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм и длительностью импульса света 10 нс. При изучении оптического гашения фототока и влияния газовой среды на фотопроводимость структуры в качестве источника света применялись полупроводниковые светодиоды с  $\lambda$  от 510 до 635 нм.

Структуры, изготовленные послойным напылением, обладали значительно более высокой фотопроводимостью, чем пленки, полученные совместным испарением с такой же концентрацией CdSe. Фотопроводимость исследованных образцов достигала  $10^{-7}$  См/см при длине волны  $\lambda = 470$  нм и мощности излучения  $P \approx 1$  мВт/см<sup>2</sup>. Отношение фототока к темновому току при этих же условиях приближалось к 100. Типичные значения дрейфовых подвижностей в пленках с высокой концентрацией CdSe для электронов и дырок составляли 30 и 10 см<sup>2</sup>/(В·с) соответственно. Время жизни электронов, оцененное из кривых релаксации фотопроводимости, возбуждаемой прямоугольными импульсами света полупроводникового лазера с  $\lambda = 635$  нм, составляло в среднем 35 мкс, а дырок – 20 мкс. Измерения квантового выхода при данной геометрии электродов не дали корректного результата из-за возникновения объемного заряда, препятствующего распространению носителей тока. Значения квантового выхода для образцов в сэндвич-ячейке достигали 20 %.

При освещении структуры модулированным излучением (рис. 1, а, кривые 1, 2) спектры фотопроводимости тонких образцов подобны их спектрам поглощения [6], и в них также проявляются эффекты размерного квантования. Длинноволновая граница фотоотклика совпадает с краем запрещенной зоны полупроводникового материала.

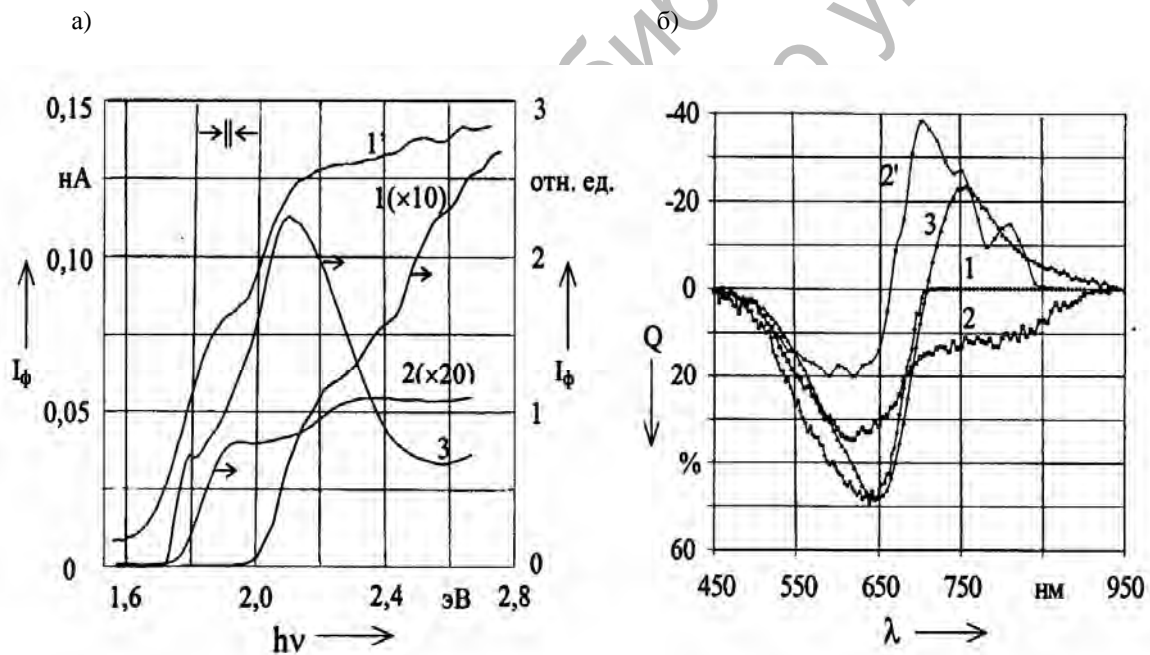


Рис. 1. Спектральные характеристики структур CdSe/ПЭТФ: а – спектры фототока структур, изготовленных послойным напылением, при модулированном (1-3) с частотой 30 Гц и стационарном (1') освещении. Толщина образцов (1-3) равна 0,59; 0,75 и 1,22 мкм соответственно; б – спектральное распределение оптического гашения фототока для структур CdSe/ПЭТФ с различной толщиной одиночного слоя ПЭТФ (1 и 3 – 2,32 нм, 2 и 2' – 1,37 нм) и размером полупроводниковых частиц 7 нм (кривые 1 и 3) и 5 нм (кривая 2 и 2'). Содержание полупроводника – 60 об. %

Наблюдаемое увеличение фотоотклика в коротковолновой области спектра является типичным для пленок толщиной, сравнимой с дебаевской длиной экранирования [7]. С увеличением толщины пленок намечается спад фотопроводимости в коротковолновой части спектра, характерный для массивных полупроводниковых материалов. Все это при соответствующем подборе

геометрических параметров структуры позволяет управлять формой спектрального распределения фотопроводимости.

Кривые нарастания и спада фототока при освещении межэлектродного пространства прямоугольным световым импульсом длительностью 1 мс были не симметричны. Первая из них описывалась гиперболической тангенсоидой, а вторая состояла из двух гипербол с временами релаксации  $\tau_1 < 0,1$  мс и  $\tau_2 > 1$  мс, которые определяют процессы рекомбинации и освобождения глубоких ловушек соответственно. Величина  $\tau_2$  резко возрастала с увеличением толщины одиночного слоя полимера и достигала в ряде случаев нескольких часов.

Люкс-амперные характеристики (ЛАХ), записанные при непрерывном освещении  $I_{\phi} \sim P^{\gamma}$ , имеют наклон  $\gamma \approx 0,5$  при любых уровнях засветки. В случае модулированной засветки они претерпевают излом и имеют два коэффициента наклона: от 1,2 до 2 в области малых интенсивностей света и от 0,6 до 1 при более сильном освещении. Наличие двух участков наклона ЛАХ указывает на то, что рекомбинация неравновесных носителей заряда происходит по двум возможным каналам: через центры быстрой рекомбинации и очувствляющие рекомбинационные центры [7]. Наличие стационарной фотопроводимости при  $h\nu < E_g$  и большие времена релаксации фототока говорят о большой концентрации уровней прилипания в изучаемых структурах. Кроме того, одиночный слой ПЭТФ толщиной 1...2 нм, который функционально уже является сплошным [6], может служить туннельно-прозрачным барьером, с существенно различной прозрачностью для электронов и дырок и пространственно их разделять вследствие того, что эффективная масса электрона на порядок меньше массы дырки в нанокристаллитах CdSe [8].

Оптическое гашение фототока является одним из следствий влияния рекомбинационных уровней на фотоэлектрические свойства структур. В данном случае этот эффект наблюдался при комнатной температуре, что не свойственно селениду кадмия [9]. Уровень гашения Q достигал 50 %. Были измерены зависимости гашения фототока от длины волны света. Типичные спектральные зависимости величины гашения фототока приведены на рис.1, б. Эффект регистрировался при длинах волн, соответствующих энергии оптической ионизации центров, находящихся в запрещенной зоне, и простирался в область фундаментального поглощения. Следует отметить, что гашение наиболее ярко проявляется в образцах с более высокой фотопроводимостью. Максимум оптического гашения наблюдался при энергии фотонов, равной ширине запрещенной зоны полупроводникового материала.

Особый интерес представляет изменение фотопроводимости при энергии фотонов дополнительной подсветки меньшей величины  $E_g$ . При этом все образцы условно можно разделить на три группы, для которых:

- 1) гашение регистрируется в длинноволновой части спектра (в диапазоне длин волн ниже 950 нм (рис. 1, б, кривая 2));
- 2) гашение отсутствует при  $h\nu < E_g$  (рис. 1, б, кривая 1);
- 3) подсветка вызывает увеличение фотопроводимости (рис. 1, б, кривая 3).

Образцы последней группы при низких частотах модуляции возбуждающего света встречались крайне редко. Однако при более высокой частоте модуляции света увеличение фотопроводимости при дополнительной подсветке было обнаружено и в образцах первой группы. Так, для образца, представленного на рис. 1, б кривой 2, эффект гашения исчезал и регистрировалось увеличение фотопроводимости при частоте модуляции возбуждающего света выше 70 Гц (рис. 1, б, кривая 2'). Последнее может быть объяснено тем, что измерение фотопроводимости при модуляции светового потока с более высокой частотой  $f$  не позволяет регистрировать медленные ловушки, времена обмена носителями которых с

разрешенными зонами  $\tau > 1/f$ . Именно такими ловушками, вероятно, и являются уровни, ответственные за гашение фотопроводимости. Подтверждением этому может служить тот факт, что при помещении образца в атмосферу паров аммиака фотопроводимость образца значительно возросла, а эффект гашения фототока исчезал. Вероятно, молекулы аммиака, обладающие донорными свойствами [10], блокируют уровни рекомбинационных центров, ответственных за механизмы оптического гашения [11]. И, как следует из экспериментов, эффект гашения маскировал эффект увеличения фотопроводимости, который оказался более динамичным. Из рис. 1, б (кривая 2') отчетливо видно, что увеличение фотопроводимости в данном случае осуществляется при помощи трех уровней, расположенных в запрещенной зоне на уровне 1,77, 1,65 и 1,53 эВ.

Обнаруженная при исследованиях оптического гашения фототока чувствительность структур к парам аммиака стала предметом дальнейших исследований. Оказалось, что структуры чувствительны не только к примесям паров водного раствора аммиака, но и к парам воды в окружающей среде. Появление газовой примеси в атмосфере приводит к изменению свойств пленки, что обуславливает изменение фототока структуры.

Исследованы фотоэлектрические свойства тонкопленочных структур в зависимости от содержания в окружающей среде примеси аммиака, паров водного раствора аммиака и воды. В качестве источника  $\text{NH}_3$  использовался 10-процентный водный раствор аммиака. Температура в анализируемом объеме во всех случаях поддерживалась постоянной  $\sim 20^\circ\text{C}$ . При этом было обнаружено, что пары аммиака изменяют не только ток фотопроводимости, но и темновой ток в структуре. Так, если в камеру поместить образец, представляющий собой пленку ПЭТФ (без полупроводника) с напыленными индиевыми электродами, то при появлении в камере паров аммиака образец становился проводящим. Увеличение темновой проводимости, вероятно, связано с образованием на поверхности образца адсорбированного проводящего слоя. Поэтому для исключения темновой составляющей проводимости, измерения проводились при облучении образца модулированным излучением при частоте модуляции света равной 20 Гц. Результаты исследования зависимости изменения тока фотопроводимости структуры CdSe/ПЭТФ от концентрации детектируемого газа приведены на рис. 2, где  $\Delta I = I - I_0$ , а  $I$  и  $I_0$  модулированный ток в присутствии газовой примеси в анализируемом объеме и в атмосфере сухого воздуха соответственно. Как видно из рисунка, регистрируемый сигнал претерпевает значительные изменения, что позволяет рассматривать подобную структуру как датчик газовых примесей. Наибольшей чувствительностью такая структура обладала по отношению к примесям аммиака (рис. 2, кривые 1-3). Регистрируемый при этом ток фотопроводимости был на один-два порядка выше в сравнении с результатами измерений, полученных при использовании других примесей (рис. 2, кривая 4), а диапазон регистрируемых примесей составлял 0,25...25 об. %.

Чувствительность структуры и диапазон регистрируемых концентраций можно изменять, варьируя соотношение компонентов полупроводник/диэлектрик в процессе изготовления квантово-размерной структуры. Уменьшение объемной концентрации полупроводниковой фракции приводило к увеличению регистрируемого сигнала (см. рис. 2, кривые 1, 2, 3), при этом уменьшался диапазон регистрируемых концентраций. Насыщение тока фотопроводимости наблюдалось при меньших концентрациях газовых примесей также для образцов, имеющих более низкое содержание полупроводниковой фракции. Так как исследуемые образцы имели различную концентрацию полупроводниковой фракции, то и относительное

количество генерируемых неравновесных носителей было большим для структур с меньшей концентрацией полупроводника, что приводило к большему относительному изменению фотопроводимости структуры.

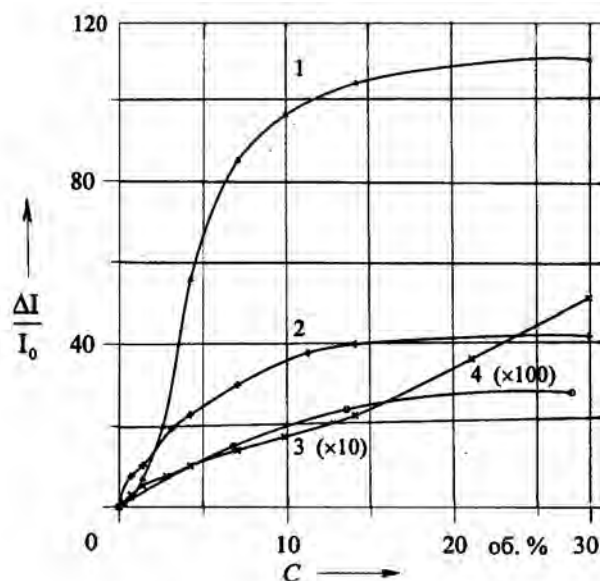


Рис. 2. Зависимость относительного изменения тока фотопроводимости от концентрации аммиака для структур с содержанием полупроводника 20, 50 и 90 об. % (кривые 1, 2, 3 соответственно) и концентрации паров воды для структуры с содержанием полупроводника 50 об. % (кривая 4)

Таким образом, представленные результаты показывают, что рассмотренные композиционные материалы являются перспективными как для создания различных фотоприемных регистрирующих устройств с заданной спектральной характеристикой, так и для создания оптоэлектронных газовых датчиков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гапоненко, С. В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллах (квантовых точках) / С. В. Гапоненко // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 577-619.
2. Vossmeier, T. CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift / T. Vossmeier [etc.] // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – P. 7665-7673.
3. Greenham, N.C. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity / N. C. Greenham [etc.] // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 24. – P. 17628-17637.
4. Акимов, И. А. Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице - новые оптические среды / И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т. 72, № 4. – С. 1026-1032.
5. Winiarz, J. G. Photogeneration, charge transport, and photoconductivity of a novel PVK/CdS-nanocrystal polymer composite / J. G. Winiarz [etc.] // Chemical Physics. – 1999. – Vol. 245. – P. 417-428.
6. Борбицкий, А. С. Квантово-размерные структуры селенид кадмия/полимер, изготовленные методом вакуумного испарения / А. С. Борбицкий, А. И. Войтенков, В. П. Редько // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22, № 13. – С.1-5.
7. Палатник, Л. С. Основы пленочного полупроводникового материаловедения / Л. С. Палатник, В. К. Сорокин. – М.: Энергия, 1973. – 314 с.

8. **Krauss, T. D.** Electronic properties of single semiconductor nanocrystals: optical and electrostatic force microscopy measurements / T. D. Krauss [etc.] // Materials Science and Engineering B. – 2000. – № 69-70. – P. 289-294.

9. **Бьюб, Р.** Фотопроводимость твердых тел / Р. Бьюб. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 560 с.

10. **Глинка, Н. Л.** Общая химия / Н. Л. Глинка. - Л. : Химия, 1973. – 728 с.

11. **Лашкарев, В. Е.** Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – Киев : Наукова думка, 1981. – 356 с.

Институт технологии металлов НАН Беларуси  
Белорусско-Российский университет  
Материал поступил 26.02.2006

**O. E. Kovalenko, V. G. Huzouski,**

**A. V. Khomchenko**

**Photoelectrical properties of quantum-sized  
CdSe/PETP structures**

Institute of Technology of Metals NASB  
Belarusian-Russian University

Photoelectrical properties of quantum-sized CdSe/PETP structures obtained by electron-beam evaporation were investigated. The influence of recombination centers on photoconductivity of nanostructures has been studied. It was demonstrated what this structures can be used as a gas sensors.